МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

V БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ

4 — 10 июля 2025

Улан-Удэ — оз. Байкал (с. Горячинск)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Сибирское отделение РАН
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН»
Уфимский университет науки и технологий

МАТЕРИАЛЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
с международным участием

«V БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ»
4–10 июля 2025 г., Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Горячинск)

Улан-Удэ
Издательство ИМБТ СО РАН
2025

УДК 54
ББК 24
М 341



Маркс Васильевич Мохосоев
(1932–1990)
доктор химических наук,
член-корреспондент АН СССР

Ответственный редактор
д-р хим. наук, проф. *Е. Г. Хайкина*

М 341 **Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», 4–10 июля 2025 г., Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Горячинск)**: электронное издание. – Улан-Удэ: Изд-во ИМБТ СО РАН, 2025. – 542 с.

ISBN 978-5-7925-0672-5
DOI 10.30792/978-5-7925-0672-5-2025-4-533

УДК 54
ББК 24

© Коллектив авторов, 2025
© Министерство науки и высшего образования РФ, 2025
© РАН, 2025
© БИП СО РАН, 2025
© Изд-во ИМБТ СО РАН, 2025

ISBN 978-5-7925-0672-5

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Е. В. Антипов
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Сколковский институт науки и технологий, Москва
evgeny.antipov@gmail.com

Бурный прогресс в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для крупных электрохимических источников энергии (стационарных накопителей в энергетике, в электромобилях) диктует необходимость интенсификации исследований в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые наряду с очевидным недостатком (меньшей величиной удельной энергии) в сравнении с ЛИА обладают целым рядом важных преимуществ, включая более низкую стоимость, большую удельную мощность, возможность использования алюминиевых токосъемников на обоих электродах и др.

Удельные энергетические характеристики НИА, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. В настоящее время основное внимание уделяется двум типам катодных материалов: сложным оксидам и полианионным соединениям. Последние демонстрируют более широкое структурное разнообразие, что открывает большие возможности для дизайна новых материалов, которые демонстрируют лучшую циклическую и термическую стабильность в сравнении с оксидными материалами.

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов и результаты наших исследований новых электродных материалов ($NaNbV(PO_4)_3$, $NaVPO_4F$, $NaVP_2O_7$ и др.) для аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

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

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ 3D- И 4D-ПЕЧАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В. Ф. Бурдуковский[1], Б. Ч. Холхоев[1], К. Н. Бардакова[2], З. А. Матвеев[1], О. С. Коркунова[1], А. Н. Никишина[1], П. С. Тимашев[2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*
[2] *Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (Сеченовский университет)*
burdvit@mail.ru

Одними из наиболее доступных методов 3D-печати являются методы фотополимеризации в ванне, основанные на направленном послойном отверждении жидкой фотополимерной композиции (ФПК) в соответствии с компьютерной моделью. В результате могут формироваться трехмерные изделия сложной геометрической формы с заданной архитектоникой и разрешением от десятков микрон. Для этого метода разработано большое количество коммерческих ФПК, в основном использующих (мет)акрилатные алифатические производные. Изделия, сформированные на основе таких композиций, не могут применяться в экстремальных условиях эксплуатации (например, при действии агрессивных сред, при повышенных температурах и т.п.), что существенно ограничивает применение этих методов.

В докладе обобщены результаты работ [1–3] по созданию ФПК, которые в процессе отверждения под действием УФ-излучения при 405 нм коммерческих 3D-принтеров (SLA, DLP, LCD) образуют трехмерные сетчатые структуры с повышенной термо-, тепло-, износо-, химической, радиационной стойкостью, а некоторые из них способные обладать эффектом памяти формы. Для таких ФПК разработаны кросс-линкеры – ароматические полиамиды и полибензимидазолы с привитыми аллильными группами, а также ароматические олигомерные амиды и имиды различного строения с концевыми реакционноспособными (мет)акриламидными группами. Впервые для получения ФПК осуществлялась тиол-еновая клик-реакция аллилированных полиарилатов, полиамидов,

полибензимидазолов с различными ди- и тетратиолами, что позволило при использовании малых мощностей излучения быстро получать изделия с низкой степенью усадки.

Показано, что добавление в разработанные ФПК небольшого количества термостойкого полимера (полиарамида, полибензимидазола, полиимида, полиэфирсульфона и др.) приводит к существенному улучшению эксплуатационных характеристик. Очевидно, это связано с образованием полу-ВПС в процессе отверждения реакционноспособных компонентов ФПК.

Изделия, полученные на основе разработанных ФПК, по комплексу эксплуатационных свойств практически не отличаются от изделий, изготовленных традиционными методами (литьем, прессованием и др.). Так термостойкость полученных материалов достигает 450°C, прочность на разрыв – 92–164 МПа, удлинение при разрыве – 6.5–10.1 %. Методом ДМА установлено, что температура стеклования составляет 148–180°C. Некоторые материалы демонстрируют высокотемпературный эффект памяти формы: коэффициент фиксации формы 98–99 %, а коэффициент восстановления формы достигает 99.9 % при температуре 168–210°C. Показано также, что некоторые из разработанных материалов способны сохранять высокие термические и физико-механические характеристики после γ-облучения дозой до 106 Гр.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (FWSU-2021-0007).

Литература

1. *Bardakova K.N., Kholkhoev B.Ch., Farion I.A. et al.* // Adv. Mater. Technol. 2022. Vol. 7, № 1. P. 2100790. https://doi.org/10.1002/admt.202100790
2. *Kholkhoev B.Ch., Bardakova K.N., Nikishina A.N. et al.* // Appl. Mater. Today. 2024. Vol. 36. P. 102022. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.102022
3. *Kholkhoev B.Ch., Nikishina A.N., Bardakova K.N. et al.* // Polym. 2024. Vol. 299. P. 126978. https://doi.org/10.1016/j. polymer.2024.126978

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ – РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПОДБОР УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ

В. И. Бухтияров
ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
vib@catalysis.ru

Одним из способов повышения эффективности работы (активность, селективность, стабильность) монометаллических нанесенных катализаторов, использующихся в огромном числе промышленных химических процессов, является введение второго компонента (модификатора), который обеспечивает появление бифункциональности.

В традиционном понимании бифункциональными являются катализаторы, в составе которых содержатся два типа активных центров, различающихся по своим функциям. Бифункциональные катализаторы применяются в том случае, если реакция протекает в две элементарные стадии, и эти стадии катализируются на активных центрах разного типа.

Вместе с тем бифункциональность может проявляться и в биметаллических катализаторах при условии, что каждый вид металла выполняет различную функцию в механизме реакции. При этом в биметаллических катализаторах возможно возникновение синергетических эффектов, при которых активация молекул – участников каталитического процесса, происходит на различных металлах.

При этом важным направлением в разработке биметаллических катализаторов является введение неактивного металла, который позволяет либо модифицировать свойства активного металла, либо изменять геометрию активных центров, состоящих из каталитически активного металла, вплоть до формирования моноцентровых катализаторов.

Некоторые примеры исследований из опыта работ Института катализа, иллюстрирующие эффективность обозначенных подходов к повышению эффективности работы биметаллических катализаторов, будут представлены в докладе. Одним из выводов представленных исследований является утверждение, что при этом важно не только разработать адекватные методы синтеза данных катализаторов, но и подобрать условия активации, приводящие к созданию нужной структуры активных центров. Это еще раз подчеркивает необходимость проведения каталитических исследований

в режимах *in situ* или даже *operando*. Ввод в эксплуатацию источника синхротронного излучения ЦКП «СКИФ», создаваемого в настоящий момент в наукограде Кольцово Новосибирской области, многократно увеличит возможности таких исследований.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Р. З. Валиев
Уфимский университет науки и технологий
ruslan.valiev@ugatu.su

В последнее десятилетие большой интерес вызывает наноструктурирование методами интенсивной пластической деформации (ИПД), что позволяет значительно повысить механические и функциональные свойства металлов и сплавов. Методы ИПД не только дают возможность формировать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, но и влияют на развитие фазовых превращений, вызывая образование различных наноструктурных особенностей – нанодисперсных частиц вторых фаз, нанодвойников, сегрегации легирующих элементов на границах зерен и т.д., которые приводят к существенному изменению свойств материалов [1]. В настоящем докладе представлены результаты недавних разработок для улучшения свойств ряда Ti, Mg и Zn сплавов, перспективных для изготовления медицинских имплантатов улучшенной конструкции и с повышенной остеоинтеграцией [2].

На основе данных компьютерного моделирования определены термомеханические условия для проведения ИПД обработки заготовок из исследуемых сплавов. Выполнено экспериментальное их деформирование, изучена структура полученных заготовок в виде прутков и лент. Показано, что предложенная обработка позволила сформировать УМЗ структуру с размером около 100 нм и образование наноразмерных частиц вторых фаз, а также сегрегаций легирующих элементов на границах зерен. На основе выполненных комплексных исследований рассмотрены физическая природа и механизмы упрочнения полученных наноматериалов. Обсуждаются возможности и перспективы их практического применения.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-43-20015).

Литература

1. *Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Kawasaki M., Langdon T.G.* Ultrafine-Grained Materials. Springer. 2024. 177 p.
2. *Valiev R.Z., Zheng Y., Edalati K.* // J. Mater. Sci. 2024. Vol. 59. P. 5681.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, А. С. Гнеденков, А. К. Цветников, В. М. Бузник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток
svg21@hotmail.com

Процессы разрушения металлов и сплавов в природных условиях и технологических процессах ставят перед материаловедами всего мира сложные задачи по защите конструкционных и функциональных материалов от коррозионной деградации и механических повреждений. В Белой книге по материаловедению (European White Book on Fundamental Research in Material Science), опубликованной в конце прошлого тысячелетия ведущими материаловедами мира, указано, что наряду с необходимостью разработки новых материалов, появление которых диктуется техническими и технологическими потребностями цивилизации, необходимо уделять особое внимание разработке новых способов модификации поверхности ранее разработанных материалов для расширения области их практического использования.

Системные и комплексные исследования процессов модификации поверхности металлов и сплавов, проводимые в Институте химии ДВО РАН, позволили разработать новое научное

направление, связанное с формированием функциональных композиционных полимерсодержащих материалов и покрытий нового типа. С использованием оригинальной технологии термоградиентного синтеза и знакопеременной импульсной поляризации, реализуемой в процессе плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), были разработаны новые способы формирования гибридных структур, содержащих в поверхностном пористом слое покрытия наноразмерные порошки различных низкомолекулярных фракций политетрафторэтилена, что существенным образом расширяет область практического использования обрабатываемых материалов.

Нанесение на металлы и сплавы функциональных композиционных слоев и гибридных фторполимерных покрытий, обладающих антикоррозионными, антинакипными, антифрикционными, биоактивными, биоинертными, гидрофобными и антиобледенительными свойствами, существенным образом расширяет арсенал методов модификации поверхности различных материалов. Внедрение в пористую поверхностную часть ПЭО-покрытия ингибиторов коррозии и использование биоразлагаемых биосовместимых полимеров, ограничивающих выход ингибиторов в коррозионную среду, открывает принципиально новые возможности по созданию самозалечивающихся покрытий на металлах и сплавах для различных областей науки и техники, включая имплантационную хирургию. На основе полученных в Институте химии ДВО РАН результатов разработаны промышленные технологии, внедренные на ряде ведущих заводов судоремонтного и судостроительного профиля РФ. Так, на АО «ДВЗ «Звезда» внедрена технология формирования композиционных полимерсодержащих функциональных покрытий, разработанная в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности ИХ ДВО РАН. Найден способ восстановления титановых плунжерных пар для судовых энергетических установок, пришедших в негодность в результате эксплуатации. Установлен механизм физико-химических процессов, происходящих на границе раздела агрессивная среда / композиционное покрытие / сплав и определяющих свойства функциональных слоев на титановых, магниевых, алюминиевых сплавах, в том числе полученных по аддитивной технологии лазерной порошковой наплавки. Полученные научные результаты ориентированы на внедрение новых материалов и технологий в судостроительную, судоремонтную, ракетно-космическую, автомобильную промышленность, приборостроение и медицину.

Материалы исследований опубликованы в одиннадцати монографиях, в частности, в [1, 2] и более чем в пятистах статьях высокорейтинговых отечественных и международных журналов, по этой тематике защищено четыре докторских и девять кандидатских диссертаций.

Изучение электрохимических свойств проведено при поддержке гранта РНФ (проект № 24-73-10008). Установление химического состава проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWFN(0205)-2025-0001).

Литература

1. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И.* Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
2. *Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В.* Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / под. ред. Гнеденкова С.В. М.: Техносфера, 2022. 424 с.

ФАКТОРЫ СТАБИЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Р. Оганов[1], М. Костенко[1], Д. Новоселов[1], Сяо Дун[2]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
[2] Нанкайский университет, Тяньцзинь, Китай
a.oganov@skoltech.ru

Почему элементы образуют химические соединения? Какие факторы определяют их устойчивость и реакционную способность? Традиционные концепции электроотрицательности и кислотно-основных взаимодействий дают лишь приблизительные ответы на эти вопросы, оставляя необъясненными многие аномалии, такие, как отсутствие стабильных соединений во многих системах (например, Pb–C) или необычное поведение веществ при высоких давлениях. В докладе будут

рассмотрены три ключевых исследования, предлагающих новые подходы к пониманию химической стабильности:

1. *Электроотрицательность при высоких давлениях*

Разработана первая физически обоснованная шкала электроотрицательности и химической жесткости элементов для условий высокого давления. Это потребовало модификации классического определения Малликена (применимого только при нормальных условиях) и позволило объяснить аномалии химии высоких давлений, а также предсказать новые эффекты [1].

2. *Механизмы образования сложных соединений*

На примере сложных оксидов предложена новая модель, объясняющая движущие силы образования многокомпонентных соединений из более простых [2].

3. *Универсальная модель предсказания стабильности*

Разработана простая, но эффективная модель для оценки возможности образования стабильных соединений заданных элементов. Модель использует два параметра:

- Классическую электроотрицательность (X) по Полингу.
- Дополнительный параметр — «фактор нестабильности» (Y).

Являясь крайним упрощением модели Миедемы, эта модель демонстрирует высокую точность предсказаний и универсальность, и была использована для решения практических задач [3].

Литература

1. *Dong X., Oganov A.R. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2022. Vol. 119, № 10. P. e2117416119.
2. *Novoselov D., Oganov A.R. et al.* // J. Chem. Phys. 2025. Vol. 162. P. 204106.
3. *Oganov A.R., Kostenko M.G.* // Nat. Commun. (Under review). 2025.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ С НЕСКОЛЬКИМИ ОСНОВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Г. А. Салищев

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

salishchev_g@bsuedu.ru

В отличие от традиционных сплавов, содержащих обычно один основной элемент и дополнительно другие, улучшающие определенные характеристики, в последние два десятилетия разрабатываются сплавы с несколькими основными элементами [1]. Это сплавы, состоящие из пяти или более элементов, взятых в приблизительно эквиатомных пропорциях, которые довольно неожиданно в ряде случаев сохраняли структуру твердого раствора, а не образовывали интерметаллидные фазы. Первоначально им было дано название «высокоэнтропийные», исходя из предполагаемого высокого уровня конфигурационной энтропии и, соответственно, ее влияния на предпочтительное образование твердых растворов в таких многокомпонентных сплавах. Однако, ярко выраженного влияния обнаружено не было, очевидно, из-за больших на порядок величин энтальпии образования интерметаллидных фаз.

Между тем интерес к таким системам сохранился, так как подобного рода сплавы по элементному составу находятся в малоизученных центральных областях многокомпонентных фазовых диаграмм и могут обладать неожиданными структурами и свойствами. В частности, известны сплавы с относительно стабильной однофазной структурой на основе твердого раствора. Важнейшая их особенность в том, что каждый атом какого-либо элемента окружен чужеродными атомами других элементов. Возникающая из-за этого дисторсия кристаллической решетки влияет как на механические, так и электрические, оптические и химические свойства. С другой стороны, созданное искажениями поле упругих напряжений воздействует на развитие диффузионно-контролируемых фазовых превращений, тормозя диффузию, и влияя на зарождение, рост, распределение и морфологию фаз, повышая их стабильность при высоких температурах [2]. И еще одно качество, характерное для них, получившее название «коктейль» эффект [3], проявляющееся в том, что взаимодействие компонентов в образующемся неупорядоченном твердом растворе может оказывать более сильное влияние на макроскопические свойства, чем только их сумма.

Вместе с тем многие сплавы имеют значительно более сложную структуру, включая одну или несколько упорядоченных (интерметаллидных) фаз. Предложена их классификация по химическому и фазовому составу. В соответствии с [4] по химическому составу были выделены основные группы сплавов – на основе 3*d*-переходных (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V) и тугоплавких

(Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr) металлов. Среди подобных сплавов можно выделить две наиболее изученные композиции, а именно CoCrFeMnNi и HfNbTaTiZr с однофазной структурой на основе ГЦК и ОЦК твердых растворов, соответственно. Редкоземельные элементы Dy, Gd, Ho, Tb, Y и другие образуют еще одну группу с однофазной ГПУ структурой. По фазовому составу были выделены сплавы со структурой твердого раствора замещения, дисперсно- и дисперсионноупрочненные сплавы, сплавы с мартенситным превращением, многофазные сплавы, одно- и двухфазные сплавы на интерметаллидной основе. Подобный подход позволяет вписать такие многокомпонентные системы в существующую классификацию металлических материалов.

Одной из главных особенностей сплавов с несколькими основными элементами являются их выдающиеся механические свойства, которые зачастую превышают характеристики промышленных сплавов, что делает их привлекательными материалами для потенциальных конструкционных применений, как для повышенных, так и для пониженных (криогенных) температур [5]. Для криогенных применений обычно рассматриваются сплавы на основе 3*d*-переходных металлов, которые имеют преимущественно однофазную ГЦК структуру. Они обладают высокой прочностью, пластичностью и выдающейся вязкостью разрушения, K_{1C}, при криогенных температурах.

Наиболее перспективными для высокотемпературных применений являются сплавы на основе тугоплавких металлов, которые для снижения плотности легируют алюминием [6]. Структура представлена ОЦК или B2 однофазным твердым раствором с возможным присутствием интерметаллидных фаз, среди которых фаза Лавеса, B2 фаза и / или различные алюминиды.

Очевидно, что широкие возможности по управлению химическим составом и структурой таких сплавов могут позволить разработать материалы с улучшенными характеристиками коэффициента трения и износа.

В последние годы все большее внимание уделяется возможности их использования для функциональных применений. Одним из таких применений может быть запасание водорода для энергетики. Так, в работе [7] для ОЦК сплава TiVZrNbHf было обнаружено высокое соотношение H / M (соотношение числа атомов металла и водорода в гидриде MH_x) – 2.5, значительно превышающее типичные значения для гидридов на основе переходных металлов. С точки зрения потенциального практического применения наибольший интерес вызывают сплавы с низкой плотностью, например, недавно предложенные на основе TiMgLi с плотностью ниже 3 г/см^3, способные запасать 2.62 вес. % водорода при 50°C.

Показана возможность создания магнитомягких сплавов на основе системы CoFeNi, сочетающих низкую коэрцитивность (менее 1 Oe) с высокими значениями прочности и пластичности (предел текучести – 1336 МПа, относительное удлинение – 54 %) [8]. Уникальные свойства сплавов связаны с выделением в ГЦК матрице когерентных $L1_2$ наночастиц, способствующих упрочнению, но не препятствующих движению стенок магнитных доменов. Такие материалы могут найти применение в электротранспорте. Также известны и магнитотвердые сплавы с отличными свойствами, например, сплав $Fe_2CoNiAlCu_{0.4}Ti_{0.4}$ (коэрцитивность около 900 Oe).

Многие сплавы показывают высокую радиационную стойкость [8]. При этом она существенно зависит от состава и кристаллической структуры. Ряд ОЦК сплавов ожидаемо демонстрируют радиационную стойкость заметно большую, чем ГЦК сплавы. Радиационная стойкость сплавов, содержащих две или три ОЦК фазы, выше, чем ОЦК и ГЦК и выше, чем две ГЦК фазы. При уменьшении количества элементов, например, при переходе от сплава CoCrFeMnNi к CoCrFeNi и CoCrNi радиационная стойкость повышается. Она существенно улучшалась при легировании некоторых сплавов C, Ti, Al и Be.

Рассматривается применение сплавов и для катализа [9]. Они эффективны в реакциях выделения водорода и кислорода, реакциях восстановления кислорода и углекислого газа, разложения аммиака. Необходимо отметить, что при исследовании сплавов как катализаторов остро встают вопросы технологий получения материалов с развитой удельной поверхностью. Кроме того, для всех перечисленных функциональных применений актуально использование вычислительных подходов для определения наиболее перспективных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 19-79-30066) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы» НИУ БелГУ.

Литература

1. *Yeh J. W.* // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 299. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
2. *Yan X.* // Scripta Mater. 2020. Vol. 187. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.017

3. *Ranganathan S.* // Curr. Sci. 2003. Vol. 85. P. 1404.
4. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // Acta Mater. 2017. Vol. 122. P. 448. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
5. *Gludovatz B., Hohenwarter A., Thurston K.V.S. et al.* // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 10602. https://doi.org/10.1038/ncomms10602
6. *Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J. et al.* // J. Mater. Res. 2018. Vol. 33. P. 3092. http://doi.org/10.1557/jmr.2018.153
7. *Sahlberg M., Karlsson D., Zlotea K. et al.* // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 36770. http://doi.org/10.1038/srep36770
8. *Cheng Z., Sun J., Gao X. et al.* // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 930. P. 166768. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166768
9. *Li K., Chen W.* // Mater. Today Energy. 2021. Vol. 20. P. 100638. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100638.

НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ: ПЕРСПЕКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

И. А. Стенина[1], А. Б. Ярославцев[1, 2]
[1] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва
[2] АО «ТВЭЛ», Москва
yaroslav@igic.ras.ru

Борьба мирового сообщества за улучшение экологической ситуации приводит к бурному развитию технологий, связанных с возобновляемыми источниками энергии. Большинство исследователей полагает, что именно они станут основным источником энергии уже в этом веке. Однако энергия солнца или ветра не может обеспечить постоянного надежного энергоснабжения без накопителей энергии. В зависимости от периода времени между накоплением и расходованием энергии эту нишу должны занять металл-ионные аккумуляторы или водородный цикл. Уже в течение 2025 года ГК «Росатом» будут построены две гигафабрики для изготовления литий-ионных аккумуляторов в России с начальным объемом производства по 4 ГВт/ч, причем если в течение первого года производство будет обеспечиваться с использованием импортных материалов, то в последующие годы планируется импортозамещение. Для этого ООО «Рэнера» не только создает свои исследовательские центры, но и рассчитывает на тесное научное сотрудничество с российскими научными организациями. Для успеха этой масштабной работы мы должны не воспроизводить то, что создано мировым сообществом, а идти вперед, развивая новые технологии. Для этого, в свою очередь, необходимо представлять основные тенденции развития металл-ионных аккумуляторов.

Очевидно, что во главе угла стоят две основные тенденции – повышение энергоемкости и стабильности работы аккумуляторов. Первая отражает стремление к повышению мощности беспроводного инструмента, автомобилей и создания еще более компактной электроники. Так, в планах ООО «Рэнера» обозначено повышение удельной энергии серийных ячеек, которая к 2030 году должна увеличиться до 500 Вт·ч/кг. Вторая тенденция не менее очевидна – человеку нужны надежные, безопасные устройства, и хочется, чтобы они работали дольше. В этом плане мы стремимся получать все более емкие катодные материалы, которые во многом определяют мощность аккумулятора в целом. В настоящее время это приводит к использованию смешанных оксидов никеля-марганца-кобальта. Ставя на этом месте многоточие, можно отметить, что китайские предприятия, которые становятся основными производителями литий- ионных аккумуляторов, все больше уделяют внимание фосфату лития-железа. Несмотря на меньшую удельную емкость, его низкое расширение в ходе интеркаляции лития и химическая природа этого материала делают его более надежным и привлекательным. Электрохимические свойства фосфата лития-железа удается существенно улучшить с помощью гетеровалентного замещения или текстурирования материала [1].

Среди анодных материалов пока доминируют углеродные структуры, в то же время существенное внимание привлекает кремний, который имеет на порядок большую емкость. Однако даже формирование существенно более стабильных композитов с углеродными материалами, демпфирующими огромное изменение объема кремния при интеркаляции лития, пока не приводит к созданию стабильных структур, что препятствует широкой коммерциализации этих материалов. В этой связи наблюдается резкое повышение интереса к литиевым анодам, от которых в свое время отказались именно из-за стремления обеспечить безопасность аккумуляторов. Но их стабильная работа

в стандартной на сегодняшний день конфигурации невозможна из-за взаимодействия с растворителями жидкого электролита. Поэтому весьма популярными стали работы, посвященные созданию твердых электролитов и так называемых полностью твердотельных литиевых аккумуляторов [2]. Среди них доминируют неорганические и полимерные электролиты, к преимуществам которых можно отнести соответственно высокую ионную униполярную проводимость и хороший контакт с электродными материалами. Но преимущества одних являются недостатками других, вследствие чего все большую популярность приобретают композиционные электролиты, которые, как полагают, смогут совместить их достоинства.

Учитывая нарастающие потребности в накопителях большой энергетики, нельзя не обращаться к вопросу об ограниченных запасах лития. Для создания накопителей большой мощности лития на Земле явно будет недостаточно. Рассматривая перспективы замены лития, часто говорят о магниевых, алюминиевых и других типах аккумуляторов. Но их создание не является перспективой ближайших лет, а реальной заменой могут стать натриевые аккумуляторы, поскольку этот металл по свойствам близок к литию, но его запасы в земной коре на три порядка больше. Стоит заметить, что емкость натриевых аккумуляторов на сегодняшний день заметно уступает литиевым в силу большей массы натрия и меньшей проводимости его соединений, которые могут стать основой катодных и анодных материалов. В то же время для накопителей в большой энергетике, которые будут стационарными, это вряд ли будет большой проблемой.

В 2020 году была принята программа развития водородной энергетики в России. В рамках этой программы существенное внимание уделяется получению водорода и электрохимическим технологиям, среди которых основным направлением стало создание установок и разработка материалов для электролизеров и топливных элементов [3]. В настоящее время около 90 % мировых продаж относится к топливным элементам на основе протонообменных мембран. При этом для обеспечения стабильности таких устройств в них преимущественно используются наиболее стабильные перфторированные мембраны типа Nafion или их аналоги, потребность в восстановлении производства которых в России резко возрастает. Вместе с тем активно ведутся поисковые работы, связанные с синтезом альтернативных типов мембран. Так, прививочная полимеризация позволяет получить мембраны с проводимостью и селективностью, не уступающими мембранам Nafion [4]. Не менее важны и исследования в области создания новых каталитических материалов, которые ведутся в ряде научных центров России [5]. В России также активно проводятся исследования, посвященные разработке твердооксидных топливных элементов и электролизеров, эксплуатация которых может быть весьма востребованной при совмещении с ядерными реакторами, что позволит обеспечить использование тепловой энергии последних [6, 7].

Несмотря на имеющиеся в российских организациях успехи, существует необходимость активизации работ в области разработки материалов для накопителей энергии, для успешного развития работ по созданию отечественных накопителей энергии и топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-43-00138, https://rscf.ru/project/23-43-00138/).

Литература

1. *Stenina I., Kulova T., Yaroslavtsev A.* // Mater. Today Chem. 2024. Vol. 39. P. 102160. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102160
2. *Voropaeva D.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2024. Vol. 93. RCR5126. https://doi.org/10.59761/RCR5126
3. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2024. Vol. 6. P. 15. https://doi.org/10.1134/S2517751624010050
4. *Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2022. Vol. 4. P. 398. https://doi.org/10.1134/S2517751622060026
5. *Pavlets A., Pankov I., Moguchikh E. et al.* // Power Sources. 2024. Vol. 613. P. 234898. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234898.
6. *Tsipis E.V., Matveev D.V., Sharafutdinov A.U. et al.* // Fuel. 2024. Vol. 358. P. 130129. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130129
7. *Kasyanova A.V., Rudenko A.O., Lyagaeva Y.G. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2021. Vol. 3. P. 73. https://doi.org/10.1134/S2517751621020050

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ АРКТИКИ: НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ

И. Г. Тананаев
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская обл.
i.tananaev@ksc.ru

Темпы и масштабы социально-экономического развития Российской Федерации определяются рядом ключевых факторов, среди которых особое место занимает освоение и опережающее развитие Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ), где сосредоточены все ресурсные, технологические, военно-политические основы будущего нашего государства. На территории АЗРФ добывается более 90 % металлов платиновой группы, никеля, кобальта, меди, 80 % газа и 60 % нефти. Ожидаемый прирост валового продукта от арктических проектов к 2035 г. составит до 30 трлн рублей.

ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН), 95-летие которого будет отмечаться в текущем году, является единственным подразделением Российской академии наук, расположенным за Полярным кругом. Он был создан для освоения российской арктической территории, а сегодня направляет свои усилия на достижения гарантированного научно-технологического суверенитета в развитии минерально-сырьевой базы АЗРФ. Мы проводим широкие исследования в области развития химической технологии для создания новых материалов в различных сегментах развития Арктики.

В сегменте недропользования для переданного в периметр ГК «Росатом» Ловозерского ГОКа, ИППЭС КНЦ РАН на промышленной площадке «Карнасурт» разработал технологический режим закрепления пылящих поверхностей хвостохранилища, спроектировал и установил границы санитарно-защитной зоны, создал систему учета отходов производства с определением основных загрязняющих веществ. Центр наноматериаловедения КНЦ РАН в рамках выполнения крупного научного проекта «Основы прорывных химических технологий переработки редкометалльного сырья» проводит углубленный анализ геохимической и минералообразующей роли бериллия в щелочных массивах Кольского полуострова с целью развития новых методов его извлечения из минерального сырья в отсутствие отечественных источников получения бериллиевых концентратов и его химических соединений. Были проведены структурные исследования новых перспективных слоистых соединений бериллия материалов семейств гибридных органо-неорганических фторбериллатов [1]. В сегменте развития инфраструктуры Северного морского пути основные научные разработки были направлены в пользу обеспечения гарантированного навигационного сопровождения судов за счет развития «малой» атомной энергетики в регионе с применением электротехнических устройств – радиоизотопных термоэлектрических генераторов тока (РИТЭГов). С целью обеспечения безопасного использования автономных закрытых источников излучения (РИТ-90) нами были проведены исследования в области разработки новых перспективных недиспергируемых, механически прочных матриц активных зон, обеспечивающих полную безопасность даже в случае аварии с последующим помещением в объекты окружающей среды, в том числе в морскую воду. Для решения этой задачи проведено систематическое фундаментальное исследование, ориентированное на поиск новых недиспергируемых, механически прочных матриц для активных зон РИТ на основе ^{90}Sr, обладающих низкими факторами скорости их выщелачивания под воздействием пресной и морской воды, полученных перспективным методом импульсного плазменного спекания (ИПС). Впервые по технологии реакционного ИПС проведена консолидация реакционных порошковых смесей оксидов ($SrO–WO_3$, $SrO–Al_2O_3–SiO_2$, $SrO–TiO_2$, $SrO–MoO_3$) [2]. Были синтезированы минералоподобные керамики со структурами шеелита ($SrWO_4$), полевого шпата ($SrAl_2Si_2O_8$), перовскита ($SrTiO_3$) и повеллита ($SrMoO_4$). Выявлено, что их фазовый состав зависит от температуры спекания, величина которой определяет наличие непрореагировавших оксидов (WO_3 и TiO_2 для шеелита и перовскита при $<900°C$), промежуточных соединений ($SrSiO_3$ и $SrAl_2O_4$для полевого шпата при $<1200°C$) и продуктов деструкции основных фаз ($SrMoO_4$ для повеллита при возгонке оксида молибдена при $>1100°C$). Показано, что структура реакционных порошковых смесей и керамики эволюционирует при повышении температуры ИПС от поликристаллической и пористой до монолитной. Для уточнения фазообразования в процессах получения упомянутых материалов был применен передовой метод дифракции синхротронного рентгеновского излучения, включающий фазы циркония и титаната пирохлора. Установлено, что образцы керамики характеризуются высокой гидролитической стойкостью, так как имеют низкую скорость выщелачивания стронция, в пределах до 10^{-7} г/см^2·сутки. При сравнительном анализе выявлено, что эксплуатационные характеристики полученных

содержащих стронций-90 минералоподобных керамических матриц соответствуют требованиям ГОСТ Р 50926-96 в части гидролитической устойчивости, а по механическим характеристикам превышают до 6 раз. По сравнению с известными аналогами, такими как боросиликатное стекло, портландцемент, NZP-керамика, клиноптиолит, U-SAP, стеклокерамика и геополимеры, полученные твердотельные матрицы имеют очевидное преимущество в части механической прочности, гомогенности и плотности.

В сегменте обеспечения гарантированной радиоэкологической безопасности российской Арктики Центр наноматериаловедения наладил малотоннажное производство минералоподобных сорбционных материалов для извлечения из техногенных и радиоактивных отходов токсичных и радиоактивных элементов. В пользу «Атомфлота» ГК «Росатом» запатентован ряд титансодержащих сорбентов на основе иванюкита, линтисита, зорита и других минералов для локализации радиоцезия и радиостронция из жидких радиоактивных отходов с последующим их отверждением в керамическую матрицу типа СИНРОК [3].

В сегменте освоения северных территорий Кольскими химиками разработаны технологии получения нанопористых кремнеземистых и титаносиликатных добавок на основе отходов горно-металлургического производства. Применение упомянутых добавок ускоряет гидратацию цемента, способствует формированию компактной и плотной структуры цементного камня, что обеспечивает более высокие технико-эксплуатационные показатели бетона вплоть до марки М650, который можно применять при строительстве пирсов, плотин и даже взлетно-посадочных полос. Получены также уникальные материалы для строительной индустрии, представляющие собой геополимер состава золы ТЭЦ с 10 % добавкой карбонатных минералов кальцита или доломита. Установлена эффективность введения модифицирующих добавок – золошлаковая смесь, зола уноса, мел строительный, гипс и др., способствующих улучшению технических характеристик изделий в результате упорядочивания их поровой структуры. Полученные пеноматериалы соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к строительным теплоизоляционным материалам и изделиям, рекомендованным к использованию при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий и сооружений, особенно для строительства на арктических территориях [4]. Полученные материалы перспективны для строительства объектов, в том числе, для ГК «Росатом», на Крайнем Севере в связи с наличием карбонатного минерального сырья на Кольском полуострове.

В сегменте новых проектов ГК «Росатом» в Центре наноматериаловедения в рамках междисциплинарного проекта РНФ проводится работа по созданию прототипа изотопного генератора с применением упомянутых выше минералоподобных сорбционных материалов в пользу Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Ожидаемым результатом станет получение радиофармпрепаратов высокочистого передового радионуклида иттрия-90 для современных технологий диагностики и тераностики различных заболеваний. На Кольской АЭС по технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН запущена установка по производству борной кислоты марки «А» из высокосолевых отходов производства производительностью до 70 тонн в год. Неотъемлемым компонентом в продовольственной корзине ИХТРЭМС КНЦ РАН выступают дисперсные порошки металлов. Так, по нашим исходным данным и технологиям на Чепецком механическом заводе Топливной компании ТВЭЛ ГК «Росатом» создана промышленная установка по производству осколочных порошков тантала, а на ПО «Маяк» (ядерный оружейный комплекс ГК «Росатом») внедрено и поддерживается уникальное производство пирофорных порошков циркония. Кольские химики также создали и внедрили перспективные технологии получения и глубокого рафинирования стратегически важных металлов из минерального сырья Кольского полуострова: тантала, ниобия, гафния, циркония и скандия методами высокотемпературной электрохимии в солевых расплавах. Полученные металлы обладают высокой чистотой вплоть до 99.996 % и могут быть применены в различных технологиях ГК «Росатом».

Литература

1. *Charkin D.O., Kireev V.E., Dmitriev D.N. et al.* // Molecules. 2024. Vol. 29, № 22. P. 5372. https://doi.org/10.3390/molecules29225372
2. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Coatings. 2024. Vol. 13, № 12. P. 2027. https://doi.org/10.3390/coatings13122027
3. *Тананаев И.Г.* // XXIII Всеросс. научно-практическая конференция «Дни науки – 2023»: Сборник статей. (Озерск, 19–21.04.2023) – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2023. С. 146.
4. *Manakova N.K., Suvorova O.V.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2024. Vol. 15, №. 4. P. 978.

УМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

П. С. Тимашев
Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (Сеченовский университет)
timashev_p_s@staff.sechenov.ru

Современная парадигма тканевой инженерии предполагает применение комплексных подходов к созданию биоэквивалентов, включая использование «умных» биоматериалов, клеточного секрета, клеточных сфероидов и органоидов. В последние годы в регенеративной медицине наметилась тенденция к замене биоинертных тканеинженерных конструкций на биоактивные, которые функционализированы для стимулирования ремоделирования тканей и успешной интеграции имплантируемой конструкции. Такие материалы могут играть ключевую роль в морфогенезе тканей.

В докладе будут представлены подходы к созданию термочувствительных полимеров, используемых в качестве мембран для имплантации конструктов при проведении отоларингологических операций. Расширение функциональных возможностей таких мембран связанно с разработкой технологии направленной сборки белков, которая позволила получать механически прочные биодеградируемые материалы на основе коллагена. Совмещение разработанных мембран с технологиями трехмерного биопринтинга позволило осуществить функциональное замещение тканей в дерматологии и ортопедии. Следующий этап развития клеточных технологий связан с разработкой контроля качества производимых биоэквивалентов. Существующие методы визуализации, используемые для этих задач, часто связаны с разрушением биомедицинской конструкции. Решением этой проблемы могут стать новые методы в области биофотоники, которые, в частности, обеспечивают мгновенную визуализацию микроструктуры биологических тканей с помощью ультрафиолетового излучения. Новые методы в области биофотоники, такие как ультрафиолетовая микроскопия поверхностного возбуждения, обеспечивают мгновенную визуализацию микроструктуры биологических тканей и могут быть интегрированы в оптические системы для микроскопии и микрофлюидные чипы. Эти разработки открывают перспективы для быстрой оценки биомедицинских клеточных продуктов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-15-00481).

DIVERSE MAGNETIC CHAINS IN INORGANIC COMPOUNDS

L. V. Shvanskaya, A. N. Vasiliev
Lomonosov Moscow State University
vasil@lt.phys.msu.ru

In both inorganic and metal-organic compounds, transition metals surrounded by ligands form regular or distorted polyhedra, which can be either isolated or interconnected. Distortion of the polyhedron can be caused by the degeneracy in population of atomic or molecular orbitals, which can be removed by the cooperative Jahn-Teller effect. This effect is often accompanied by the formation of low-dimensional magnetic structures, of which we will consider only chain, or quasi-one-dimensional, magnetic compounds variety. Magnetic chains are formed when transition metal polyhedra bond through a vertex, edge, or face. Moreover, the magnetic entities can be coupled through various non-magnetic units like NO_3, SiO_4, PnO_3 or PnO_4, ChO_3 or ChO_4, where *Pn* is the pnictide and *Ch* is the chalcogen. In most cases, the local environment of the transition metal is represented by the oxygen and/or halogens. The prevailing number of chain systems is based on 3*d* transition metals, albeit 4*d* and 5*d* systems attract more and more attention. Mixed 3*d*–4*f* single chain magnets became the popular objects in metal-organic chemistry.

Exchange interactions in quasi-one-dimensional systems can differ in sign, but no long-range magnetic order, either ferromagnetic or antiferromagnetic, can be achieved at finite temperatures due to fundamental limitations formulated in the early stages of the development of quantum mechanics. These limitations are summarized in a Mermin-Wagner theorem, which states that no continuous symmetries can be spontaneously broken at finite temperature in systems with sufficiently short-range interactions in dimensions $d \leq 2$. This means that long-range fluctuations can be created at little energy cost, and they are favored since they increase the entropy. The theorem does not apply to discrete symmetries that

can be seen in the two-dimensional Ising model, in which the long-range order occurs at the temperatures comparable to exchange interaction energy. The long-range magnetic order being not the intrinsic property of the chains can appear only due to the interchain interactions if not precluded by the spin gap. The very concept of the spin gap plays a key role in the field of low-dimensional magnetism. All research objects in this area can be subdivided into gapped and gapless ones. The amazing variety of manifestations of quasi-one-dimensional magnetism is due to the fact that the chains themselves can differ in a number of parameters. They can be homogeneous or alternating in terms of intrachain exchange interaction. The next-nearest-neighbor exchanges in the chains may compete with the nearest-neighbor exchanges. The chains can be organized by transition metal ions with integer or half-integer spins and they can be constituted by different spins of the same element or by spins of different magnetic species. The chains can be cut to form the magnetic clusters, e.g. dimers or trimers, and they may pair up to form the spin ladders or group up to form the spin tubes.

Understanding the behavior of low-dimensional magnetic systems is of fundamental importance in terms of the formation of quantum ground states of matter. Many new chain magnetic materials have appeared recently due to improvements in synthetic procedures. Each such compound highlights new facets of low-dimensional magnetism, going in some cases beyond the limits of magnetism towards superconductivity, ferroelectricity and multiferroic phenomena. For a long time, the low-dimensional magnetism was considered only as a playground for the development of elaborated theoretical models. The impetus to experimental research was given by the discovery of high-temperature superconductivity in cuprates, for which two-dimensional antiferromagnetic correlations turned out to be important. It was found, that many features bring together low-dimensional magnetism and superconductivity. The concept of spin liquid itself has proven productive for the development of modern theory of superconductivity. In particular, the magnetic skyrmions have much in common with the vortices in type-II superconductors. Independent of superconductivity, the low-dimensional magnetism in insulators is of utmost interest since it allows to unravel the fine interactions responsible for the formation of the ground states of matter. The purpose of this review was to demonstrate how versatile are the manifestations of low-dimensional magnetism using the example of quasi-one-dimensional compounds.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

СЛОИСТЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А. М. Абакумов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
a.abakumov@skoltech.ru

Сложные оксиды на основе структуры типа хлорида натрия с послойным упорядочением катионов лития и переходных металлов являются одним из трех основных типов индустриальных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Благодаря рекордной практической энергоемкости, слоистые оксиды $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$ (NMC) с высоким содержанием никеля ($x \geq 0.6$) рассматриваются в качестве основы для производства ЛИА с высокой удельной энергией для применения в электротранспорте, в том числе в Российской Федерации. Функциональные свойства катодного материала на основе слоистых оксидов (удельная емкость, энергоемкость и мощностные характеристики) зависят от свойств элементов, входящих в их состав, характера химической связи, кристаллической и электронной структуры. Однако, кроме этого, свойства материала зависят от природы и количества дефектов, свойств межзеренных границ, морфологии частиц, строения и устойчивости разных типов поверхностей к паразитным реакциям. Помимо дефектов и морфологических особенностей, формирующихся при синтезе материала, необходимо принимать во внимание их образование и эволюцию в процессе заряда и разряда аккумулятора. В таком контексте катодный материал представляет собой сложную иерархическую систему, оптимизация свойств которой представляет собой крайне трудоемкую многопараметрическую задачу, но в то же время создает возможности реализовать многообразие направлений разработки новых материалов и технологий их производства. В настоящем докладе на основе сравнения сложных оксидов и халькогенидов будут обсуждаться кристаллохимические аспекты (де)интеркаляции катионов лития и компенсации заряда за счет окислительно-восстановительных процессов в катионной и анионной подрешетках, проблемы стабилизации окисленных анионных форм, влияния ковалентности связи металл-анион на обратимость окисления анионной подрешетки. Будут проведены параллели между слоистыми катодными материалами и их аналогами с неупорядоченной структурой хлорида натрия и с туннельными структурами и показаны возможные причины таких электрохимических явлений, как падение разрядного напряжения и гистерезис зарядного и разрядного напряжений и их связь с эволюцией кристаллической и электронной структуры. Также будет обсуждаться химия точечных дефектов в NMC, ее зависимость от условий синтеза, методы анализа и влияние на электрохимическое поведение катодных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-30003).

ИОНООБМЕННЫЕ И МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ТИТАНО- И ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

С. М. Аксенов
ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская обл.
aks.crys@gmail.com

Микропористые титаносиликаты семейства гетерофиллосиликатов с общей формулой $A_k[M_{(3n+1)}Ø_{2n}(Ti_2O_2\{Si_{2n}O_{(5n+2)}\}_2O_m)]$ [1] состоят из трехслойных *HOH*-модулей, где центральный *O*-слой образован реберносвязанными *M*-октаэдрами, а внешние *H*-слои представлены сеткой из SiO_4-тетраэдров и $Ti\varphi_6$-октаэдров, характеризуются наличием систем широких пересекающихся (группа перротита; $n = 1$) или параллельных [надгруппа астрофиллита ($n = 2$), группа нафертисита ($n = 3$), вебленит ($n = 1$; $n = 4$)] каналов. Такие соединения представляют интерес как перспективные материалы, обладающие сорбционными и ионообменными свойствами [2]. Ранее было показано, что в надкритических условиях (в температурном интервале 400–600°C, при давлении 1000 кг/см^2) астрофиллит проявляет ионообменные свойства. В частности, при этих условиях могут быть реализованы процессы замещения K^+ ионами Na^+, Rb^+ и Cs^+.

По данным теоретического топологического анализа установлено, что каркасные представители надгруппы астрофиллита обладают одномерными каналами проводимости ионов Na^+, K^+, Ag^+, Pb^{2+} и Rb^+ вдоль направления (100), тогда как ион Cs^+ слишком крупный и не может мигрировать вдоль канала [3]. Аналогичный характер проводимости установлен также и для структурного типа нафертисита, что подтверждается экспериментальными данными [4]. Характер ионной проводимости изменяется с одномерного на двумерный при использовании ионов Li^+, так как благодаря малому радиусу возможна их миграция между соседними каналами. В кристаллической структуре вебленита присутствуют два типа каналов: узкий и широкий. В узком канале возможна миграция ионов достаточно малого радиуса, например, Na^+, но с увеличением радиуса иона его ширина становится недостаточной, в то время как эффективные размеры широкого канала в структуре вебленита позволяют обеспечить ионный обмен во встречных потоках для всех ионов, включая крупный Cs^+.

Анализ возможных путей миграции ионов Na^+ в цирконосиликатах группы эвдиалита показал, что все возможные типы каркасов эвдиалитового типа пригодны при значении *Rad*(min) = 1.85 Å [5]. В восьми типах каркасов эвдиалитового типа миграция ионов Na^+ возможна при нормальных температурах и давлениях [*Rad*(min) = 2.0 Å]. Анализ базовой сетки эвдиалитового типа показал, что ионы Na^+ мигрируют через шести- и семичленные кольца, в то время как остальные являются слишком узкими. Данные расчеты находятся в согласии с наблюдаемыми сростками минералов группы эвдиалита, для которых характерно концентрически-зональное строение. При этом минералы контактируют друг с другом по четким границам, и находятся в гомоосевых взаимоотношениях, что фиксируется по их одновременному погасанию.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНВО РФ (проект КНП 075-15-2024-534).

Литература

1. *Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М. и др.* // Журн. струк. химии. 2023. Т. 64, № 10. 117102.
2. *Ferraris G., Bloise A., Cadoni M.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. Vol. 107. P. 108.
3. *Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Чуканов Н.В. и др.* // Жур. струк. химии. 2022. Т. 63, № 2. С. 224.
4. *Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. Vol. 312. P. 110776.
5. *Aksenov S.M., Kabanova A.A., Chukanov N.V. et al.* // Acta Cryst. B. 2022. Vol. 78. P. 80.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

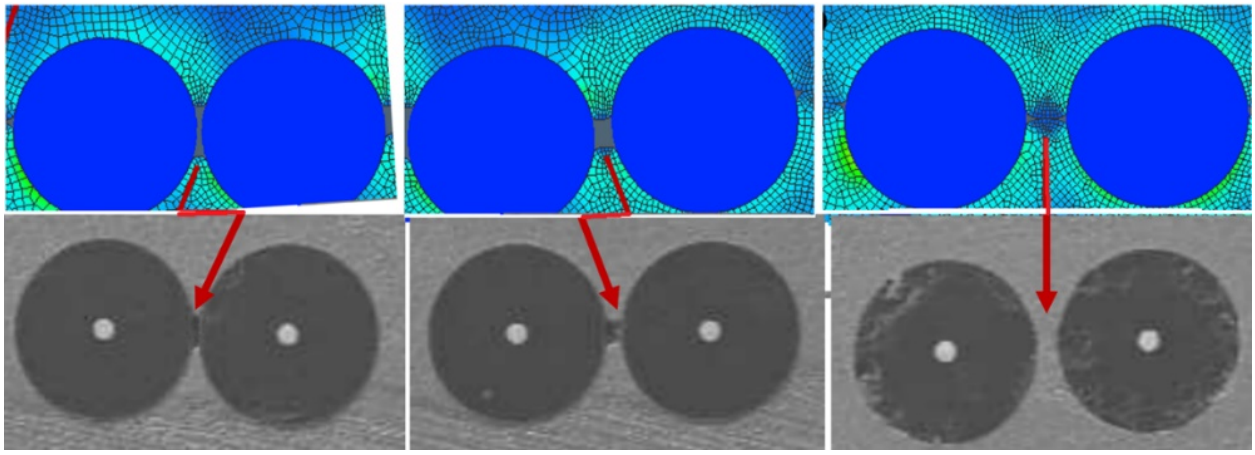
В. В. Астанин, М. Е. Климов
Уфимский университет науки и технологий
vvastanin@yandex.ru

Сверхпластичность (СП) – явление, привлекательное с точки зрения деформационных технологий, что заключается в способности к большим однородным деформациям, и к растеканию в тонких слоях при относительно низких приложенных напряжениях. Ограничения СП связаны с низкой скоростью деформации и необходимостью подготовки мелкозернистой или ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Эти ограничения мало приемлемы для серийной технологии объемной штамповки, но для процессов, сочетающих деформацию листовых заготовок с диффузионной сваркой, применение СП оказалось рентабельным. Подготовка структуры в этом случае может быть совмещена с изготовлением листа, а упомянутые процессы допускают длительное время обработки. Здесь речь идет о получении металломатричных композитов по технологии «фольга – волокно – фольга» методом изотермического прессования. Ранние попытки получить композит с матрицей из сплава ВТ6 (размер зерна 3…5 мкм), армированного борным волокном, не увенчались успехом. При типичной температуре СП (≈900 С) [1] в волокнах произошла рекристаллизация, на поверхности раздела образовалась грубая реакционная зона, не удалось заполнить тонкие (≈20 мкм) зазоры между волокнами. Последнее связано с «масштабным фактором» – СП исчезает, если в одном из размеров деформируемого тела оказывается менее десяти зерен [2]. Низкотемпературная СП (НТСП) устраняет перечисленные проблемы.

Листы сплава ВТ6 толщиной 0.25 мм с размером зерна 0.16 мкм были изготовлены методом многоосной ковки с изотермической прокаткой при конечной температуре 560 С. Характеристики НТСП: σ_{max} = 85 МПа; m = 0.45; δ = 600 % при t = 650°С и скорости деформации $5\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$. Волокна бора ∅140 мкм были в виде сетки, переплетенной вольфрамовой проволокой с различным расстоянием

между волокнами. Компактирование пакетов осуществляли в вакуумном контейнере с соблюдением указанной температуры и скорости НТСП. Компьютерное моделирование процесса выполнено в программе Deform (PC SFTS License. Key No. 9190/Ufa, Russia).

Установлено, что сплав ВТ6 с УМЗ структурой в режиме НТСП легко проникает в тонкие зазоры между волокнами, снимая проблему масштабного фактора (рис.). Окончательное заполнение зазора с диффузионной сваркой слоев происходит при величине зазора <20 мкм, что соответствует объемному наполнению ≈ 50 %. Реакционной зоны на поверхности матрица – волокно не обнаружено, прочность композита на изгиб при 35 % наполнения составила 1945 ± 5 МПа.



Результаты компьютерного моделирования и натурного эксперимента по компактированию композита в режиме НТСП.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-19-00819, https://rscf.ru/project/24-19-00819/) в центре коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Литература

1. *Кайбышев О.А.* Сверхпластичность промышленных сплавов М.: Металлургия, 1984. 280 с.
2. *Astanin V.V., Padmanabhan K.A., Bhattacharya S.S.* // Mater. Sci. Technol. 1996. Vol. 12, № 7. P. 545.

OPTIMIZING SUPERCELL STRUCTURES FOR HEISENBERG EXCHANGE INTERACTION CALCULATIONS

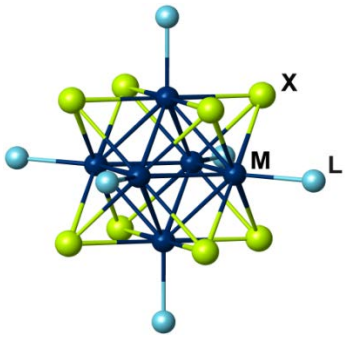
Mojtaba Alaei[1, 2], A. R. Oganov[1]
[1] Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
[2] Department of Physics, Isfahan University of Technology, Iran
m.alaei@skoltech.ru, m.alaei@iut.ac.ir

In this paper, we introduce an efficient, linear algebra-based method for optimizing supercell selection to determine Heisenberg exchange parameters from DFT calculations. A widely used approach for deriving these parameters involves mapping DFT energies from various magnetic configurations within a supercell to the Heisenberg Hamiltonian. However, periodic boundary conditions in crystals limit the number of exchange parameters that can be extracted. To identify supercells that allow for more exchange parameters, we generate all possible supercell sizes within a specified range and apply null space analysis to the coefficient matrix derived from mapping DFT results to the Heisenberg Hamiltonian. By selecting optimal supercells, we significantly reduce computational time and resource consumption. This method, which involves generating and analyzing supercells before performing DFT calculations, has demonstrated a reduction in computational costs by 1–2 orders of magnitude in many cases.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

К. А. Брылев
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
brylev@niic.nsc.ru

Октаэдрические металлокластерные комплексы, описываемые общими формулами $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ и $[\{Re_6Q_8\}L_6]^m$ (X = Cl, Br или I; Q = S или Se; L = апикальные неорганические или органические лиганды) (рис.), гармонично сочетают перспективные для различных приложений химические и физические свойства [1–3]. В частности, такие комплексы демонстрируют высокую химическую и фотостабильность кластерных ядер $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, которые ответственны за триплетную возбужденное состояние люминесценции. Соединения на основе данных кластеров характеризуются широкими спектрами люминесценции, простирающимися в красной/ближней инфракрасной области (от ~550 до более 950 нм), впечатляющими для неорганических фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода, причем люминесценция может быть индуцирована как светом, так и рентгеновским излучением.



Строение кластерного комплекса $[\{M_6X_8\}L_6]^n$.

Различные исследовательские группы подтвердили биосовместимость и низкую токсичность различных октаэдрических металлокластерных комплексов. Все вместе эти свойства делают октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения привлекательными объектами для создания люминесцентных материалов, для использования в фотокатализе, сенсорике и в биомедицинских приложениях, например, в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и люминесцентных маркеров для биовизуализации.

Некоторые подробности о синтезе, строении, люминесцентных и биологических свойствах различных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе будут представлены в докладе.

Данная работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-73-20196-П).

Литература

1. *Cordier S., Grasset F., Molard Y. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2015. Vol. 25, № 2. P. 189. https://doi.org/10.1007/s10904-014-0112-2
2. *Cordier S., Molard Y., Brylev K.A. et al.* // J. Cluster Sci. 2015. Vol. 26, № 1. P. 53. https://doi.org/10.1007/s10876-014-0734-0
3. *Mikhaylov M.A., Sokolov M.N.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 39–40. P. 4181. https://doi.org/10.1002/ejic.201900630

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОПОЛИЭРИЧЕСКИМИ АНИОННЫМИ ГРУППАМИ

Р. С. Бубнова[1, 2], М. Г. Кржижановская[1, 2], С. К. Филатов[2]
[1] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
[2] Санкт-Петербургский государственный университет
rimma_bubnova@mail.ru

В данном докладе на основе систематики кислородных соединений по С.К. Филатову [1] исследована зависимость термических свойств (объемного термического расширения и температуры плавления) от «внешнего» остаточного заряда аниона Z, приходящегося на один полиэдр и характеризующего степень полимеризации анионных полиэдров. Варьируя два параметра – величину заряда центрального атома T анионной группы и степень полимеризации этих групп, характеризуемой отношением O/T, – можно определить остаточный заряд Z на один полиэдр анионного комплекса.

Обобщены данные по термическому расширению 200 кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими анионными группами [2]. Подход распространен на смешанные группы – разнозарядные тетраэдрические – алюминатные или боратные с зарядом центрального *T* атома (+3) и силикатные (+4). Соответственно, в алюмо- и боросиликатах средний остаточный заряд *Z*, приходящийся на один тетраэдр, например, в структурах с изолированными тетраэдрами учитывался как +3.5 вместо заряда кремния +4, что объясняет повышение термического расширения вследствие ослабления связей анионного комплекса. Впервые разработан подход для гетерополиэдрических анионных групп (кислородные треугольники и тетраэдры в боратах и боросиликатах), на его основе рассмотрены в зависимости от *Z* термические свойства этих соединений, отвечающие за их прочность – термическое расширение и температура плавления.

Основная закономерность – повышение термического расширения сохраняется для всех рассмотренных классов кислородных соединений с треугольными (бораты, карбонаты, нитраты), тетраэдрическими (бораты, боро- и алюмосиликаты, силикаты, сульфаты) и смешанными (треугольники и тетраэдры в боратах и боросиликатах) анионными группами: по мере уменьшения «внешнего» остаточного заряда *Z*, рассчитанного на один полиэдр, ослабляются прочностные свойства, что приводит к повышению термического расширения, а также понижению температуры плавления. Используя выявленные тенденции, можно прогнозировать поиск новых фаз с заданным термическим расширением, в том числе нулевым и отрицательным.

В целом термическое расширение кристалла – интегральная характеристика, на его величину и характер влияют помимо остаточного заряда *Z* размер и заряд катионов, их смещения и тепловые вибрации, кооперативные движения атомных группировок, симметрия и другие факторы. Показано, что по мере понижения остаточного заряда *Z* и уменьшения прочности связей вне аниона возрастает влияние других параметров.

К прочностным свойствам можно отнести температуру плавления или разложения вещества [1]: «Мерой прочности соединения может служить, например, прочность химических связей, которые разрываются в первую очередь при разрушении соединения, т. е. наименее прочных связей». В кислородных соединениях наименее прочными являются «внешние» связи анионных группировок. Температуры плавления щелочноземельных [3] и щелочных боратов понижаются с уменьшением *Z*.

Среди изученных групп соединений средним минимальным объемным расширением обладают соединения с тетраэдрами (бораты $<\alpha_V>_3 = 22$, боро- $<\alpha_V>_{27} = 29$ и алюмосиликаты $<\alpha_V>_{27} = 28$, силикаты $<\alpha_V>_{34} = 27\times10^{-6}$ °C^{-1}), промежуточные значения проявляют соединения с группами [TO_3] (бораты $<\alpha_V>_{32} = 41$, карбонаты $<\alpha_V>_{10} = 40\times10^{-6}$ °C^{-1}) и бораты со смешанными анионами ($<\alpha_V>_{40} = 43\times10^{-6}$ °C^{-1}); максимально расширяются сульфаты с изолированными тетраэдрами [SO_4] ($<\alpha_V>_{21} = 90\times10^{-6}$ °C^{-1}) и нитраты с изолированными группами [NO_3] ($<\alpha_V>_5 = 132\times10^{-6}$ °C^{-1}), что обусловлено наиболее прочными связями S–O и N–O внутри обеих групп и более слабыми связями вне групп.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Литература

1. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
2. *Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* // Кристаллография. 2025. Т. 70, № 2. С. 256.
3. *Bubnova R., Yukhno V., Krzhizhanovskaya M. et al.* // Crystals. 2024. Vol. 14. P. 600.
4. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука. Изд-во РАН, 2008. 760 с.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Б. Г. Вайнер
Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
boris-stmt@yandex.ru

Поиск скрытых закономерностей при изучении взаимодействия молекул газа с твердотельными поверхностями, в том числе содержащими микро- и наноразмерные включения, поры и другие

неоднородности, представляет значительный научно-практический интерес. О поверхностных физико-химических свойствах твердого тела можно судить, в частности, из того, по какому сценарию здесь разыгрываются и развиваются адсорбционно-десорбционные, хемосорбционные процессы и/или протекают каталитические реакции. Важным, но пока еще недостаточно изученным объектом исследования в этой области являются высокодисперсные (порошкообразные) материалы. Это определяет актуальность разработки новых высокоинформативных экспериментальных методов, направленных на определение физических характеристик таких систем.

Недавно нами было всесторонне и наглядно продемонстрировано [1, 2], что современный тепловизионный метод [3] (матричная инфракрасная термография) является высокоинформативной измерительной технологией, позволяющей решать подобные задачи. Одним из инновационных подходов при этом может служить количественный анализ быстрой (порядка миллисекунд) кинетики тепловых процессов, отражающих взаимодействие молекул газа с твердой поверхностью на ранних стадиях фазовых превращений (адсорбция / конденсация, десорбция / испарение), когда доля «чужих» (сорбированных) молекул составляет всего лишь единицы или даже часть одного монослоя [3, 4].

Изучать сорбционные свойства высокодисперсных и пористых материалов актуально не только в интересах задач академической науки, но и с целью совершенствования ряда промышленных технологий. Здесь можно упомянуть задачи поиска оптимальных адсорбентов, специализированных для охлаждения солнечных панелей в атмосферных условиях путем десорбции поглощенной воды, создание оптимальных катализаторов (адсорбция представляет собой начальную стадию катализа). Исследование каталитического окисления CO до CO_2 на наночастицах благородных металлов может приблизить людей к решению проблемы «холодного старта» двигателей автомобилей, что будет способствовать улучшению экологической обстановки, в особенности, в больших городах. Интересные тепловизионные данные были нами получены также и в этих направлениях [1, 5, 6].

В представленном докладе систематизированы и наглядно продемонстрированы оригинальные научные результаты, доказывающие, что метод современной инфракрасной термографии (матричное тепловидение) открывает широкие перспективы для всестороннего и более глубокого изучения сорбционных и каталитических свойств поверхности твердых тел разного химического состава и пространственной организации (морфологии).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (тема № FWGW-2025-0014).

Литература

1. *Vainer B.G.* // ChemPlusChem. 2020. Vol. 85, № 7. P. 1438. https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cplu.202000202
2. *Vainer B.G., Volodin A.M., Shepelin A.V.* // Thermochim. Acta. 2021. Vol. 706. P. 179066. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179066
3. *Vainer B.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41, № 6. P. 065102. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/065102
4. *Vainer B.G.* // QIRT J. 2008. Vol. 5, № 2. P. 175. https://doi.org/10.3166/qirt.5.175–193
5. *Vainer B.G., Fast S.S., Pyrjaev P.A., Moroz B.L.* // XXI Intern. Conf. Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT–2017). Abstracts. Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. P. 318.
6. *Вайнер Б.Г., Мороз Б.Л.* // Приоритетные направления развития науки и технологий: докл. XXVIII Межд. науч.-практ. конф.; под общ. ред. В.М. Панарина. Тула: Инновационные технологии, 2020. С. 119.

ХИРАЛЬНЫЕ АТОМАРНО-ТОНКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ $A^{II}B^{VI}$: СИНТЕЗ, САМОСБОРКА И ХИРОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2*D* ЭКСИТОНОВ

Р. Б. Васильев, Д. А. Куртина, М. Ю. Скрыпник, А. И. Лебедев
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
romvas@inorg.chem.msu.ru

Парадигма хиральности существует в различных научных областях, начиная с биологии, химии и биохимии, фармакологии, и далее к последним достижениям в области хиральных фононов, топологических систем и магнито-хиральных материалов. Хиральность, достаточно простое свойство симметрии объектов, которые не могут быть наложены на их зеркальное изображение, в приложении

к полупроводниковым наноструктурам привело к обнаружению очень богатой химии и физики хиральных наноструктур, что сдвинуло эту тему на передний план междисциплинарных исследований в области науки о конденсированном состоянии. Хиральные полупроводниковые наноструктуры сильно взаимодействуют с циркулярно поляризованным светом, поглощая или испуская лево- или право-поляризованные фотоны, что обуславливает спектр приложений для фотоники и спинтроники, включая спиновые диоды, поляризаторы, хиральные сенсоры [1]. В докладе рассмотрен новый тип хиральных полупроводниковых наноструктур – атомарно-тонкие (менее 1 нм) халькогениды кадмия и цинка, выращенные в коллоидных системах, с прецизионно заданной толщиной на уровне единиц атомных плоскостей [2], гибридизованные с энантиомерными молекулами.

Атомарно-тонкие (менее 1 нм) наноструктуры халькогенидов кадмия и цинка выращены в коллоидных системах [3, 4]. Для гибридизации наноструктур с хиральными лигандами разработан протокол замены нативного лиганда олеиновой кислоты на стереоизомеры ряда хиральных лигандов *L*-/*D*-цистеина, N-ацетил-*L*-/*D*-цистеина, *L*-/*D*-ментил тиогликолята. Детальное исследование наноструктур с использованием методов HRTEM, HAADF-STEM, SAED, XRD показало структуру цинковой обманки для CdTe и CdSe и структуру вюрцита для ZnSe с составом $[M_{n+1}E_nL_2]$ (*M*–цинк или кадмий, *E*–халькоген, *L* – органический лиганд, *n* – число атомных плоскостей). По результатам ПЭМ наблюдались четко ограненные листы наноструктур с латеральными размерами до 500 нм. Более того, проанализирована спонтанная самосборка хиральных наноструктур в растворах, что приводило к формированию протяженных многослойных стеков.

Рекордно узкие (ширина 4–10 нм при комнатной температуре) экситонные переходы тяжелой дырки *HH*, легкой дырки *LH* и спин-орбитальной дырки *SO* наблюдались в спектрах поглощения наноструктур ZnSe, CdTe и CdSe. Анализ хироптических свойств хиральных наноструктур продемонстрировал знакочередующиеся переходы в спектрах кругового дихроизма, коррелирующие с экситонными переходами *HH*, *LH* и *SO* в спектрах поглощения, и меняющие зеркально знак при изменении *L*-энантиомера на *D*-энантиомер. Наиболее интенсивные полосы кругового дихроизма соответствуют экситону *HH* и по сравнению с лигандом *N*-ацетил-*L*-цистеина, полосы КД для *L*-(−)-ментил тиогликолята имеют противоположный знак. Для всех исследованных наноструктур присоединение тиолатной группы приводило к батохромному спектральному сдвигу, что является проявлением увеличения толщины наноструктур в результате присоединения двух плоскостей серы из тиолатной группы к базальным катионным плоскостям, увеличивающих толщину наноструктур ровно на один монослой. Продемонстрирован подход к модификации нейтральных базальных плоскостей наноструктур на основе селенида цинка путем присоединения лиганда Z-типа $ZnCl_2$, что позволяет изменять состав поверхности наноструктур. Предложен подход к модификации оптических и хироптичеких свойств атомарно тонких наноструктур за счет эффекта диэлектрического экранирования. Впервые установлено влияние диэлектрической проницаемости растворителя на фактор диссимметрии за счет эффекта диэлектрического экранирования экситонов. При уменьшении диэлектрической проницаемости от 170 до 20 фактор диссиметрии возрастает на порядок и достигает 0.02, что является рекордным значением для хиральных полупроводников. Для объяснения наблюдающихся полос кругового дихроизма предложена модель, базирующаяся на геликоидальном (торсионном) искажении кристаллической решетки в двумерных наноструктурах и диполь-дипольном взаимодействии экситонов и молекулярных диполей. Предложена схема расщепления уровней *HH*, *LH* и *SO* в результате спиновой поляризации, соответствующего наблюдаемому в эксперименте знакочередующемуся поведению спектра кругового дихроизма. Измерения кругового дихроизма дополнены измерениями магнитного кругового дихроизма, вращения плоскости поляризации и моделированием из первых принципов. Представленные результаты анализа оптических и хироптических свойств демонстрируют большой потенциал данных полупроводниковых наноструктур для приложений в фотонике и оптоэлектронике.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-13-00416).

Литература

1. *Dong J., Liu Y., Cui Y.* // Nat. Chem. 2024. Vol. 16. P. 1398. https://doi.org/10.1038/s41557-024-01595-w
2. *Kurtina D.A., Garshev A.V., Vasil'eva I.S. et al.* // Chem. Mater. 2019. Vol. 31, № 23. P. 9652. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02927
3. *Kurtina D.A., Grafova V.P., Kurtina D.A. et al.* // Materials. 2023. Vol. 16, № 3. P. 1073. https://doi.org/10.3390/ma16031073
4. *Kurtina D.A., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B.* // Materials. 2024. Vol. 17, № 1. P. 237. https://doi.org/10.3390/ma17010237

ПОЛИМЕРЫ С ПЕРЕМЕННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ: УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ ПУТЕМ ВНЕДРЕНИЯ ДИСКРЕТНЫХ РЕДОКС-ЦЕНТРОВ

А. И. Волков, А. С. Конев, О. В. Левин
Санкт-Петербургский государственный университет
o.levin@spbu.ru

Материалы, которые могут изменять свои характеристики в ответ на внешние воздействия, играют ключевую роль во многих сенсорных и исполнительных устройствах. В контексте литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) особое значение приобретают материалы с изменяемой электропроводностью. Они помогают предотвратить перегрев и взрыв батареи при перезаряде или коротком замыкании.

Недавно был предложен перспективный подход к защите ЛИА с использованием сопряженных проводящих полимеров [1]. Эти полимеры переходят в непроводящее состояние при достижении опасного значения электродного потенциала. Ключевое свойство, определяющее защитные характеристики таких материалов – колоколообразная зависимость их проводимости от приложенного потенциала. Авторы предлагают использовать термин «потенциорезистивность» для описания этого эффекта по аналогии с «терморезистивностью».

На данный момент применение потенциорезистивной защиты ограничено диапазоном проводимости известных проводящих полимеров. Однако существует возможность фундаментального варьирования окна проводимости потенциорезистивных материалов. Это может быть использовано для создания материалов с различными конфигурациями ЛИА.

В докладе обсуждается возможность разработки потенциорезистивных материалов с заранее определенными параметрами окна проводимости на основе композитов проводящих полимеров с редокс-добавками. Один из подходов к созданию таких материалов основан на использовании сополимеров поли-3,4-этилендиокситиофенов и хинонов. Эти соединения обладают хорошими проводящими свойствами, а соотношения компонентов могут быть модифицированы путем изменения условий полимеризации, что позволяет точно настроить параметры окна проводимости и получить материалы, подходящие для конкретных приложений.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00204).

Литература

1. *Beletskii E.V., Alekseeva E.V., Levin O.V.* // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol. 91, № 3. https://doi.org/10.1070/RCR5030

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Ln_2NiO_{4+\delta}$ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ПО *A*- И *B*-ПОДРЕШЕТКАМ КАК КАТОДЫ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

А. Р. Гилев, Е. А. Киселев, К. С. Суханов, М. Е. Соболь, В. А. Черепанов
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
v.a.cherepanov@urfu.ru

Среди известных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) никелаты лантаноидов $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (*Ln* = La, Nd, Pr) рассматриваются, главным образом, как альтернатива кобальтсодержащим перовскитам. Несмотря на несколько меньшую электрохимическую активность, они обладают умеренными коэффициентами термического расширения, устойчивы в широком интервале парциальных давлений кислорода и способны обеспечить длительную стабильную работу топливной ячейки при умеренно высоких температурах [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, коэффициентов термического расширения, общей электропроводности, кислород-ионного транспорта и электрохимического импеданса допированных никелатов лантана $La_{2-x}A_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ (*A* = Ca, Sr, Ba, Pr; *Me* = Mn, Fe, Co, Cu).

Все изученные оксиды имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. *I*4/*mmm*). При частичном замещении лантана щелочноземельными металлами или празеодимом объем элементарной ячейки уменьшается, тогда как допирование в *B*-подрешетку вышеперечисленными 3*d*-металлами приводит к его возрастанию. Большинство исследованных оксидов имеет избыток

по кислороду, который уменьшается в присутствии допантов акцепторного типа (Ca, Sr, Ba, Cu) и возрастает при введении допантов донорного типа (Mn, Fe, Co). Коэффициенты термического расширения исследованных оксидов варьируются в интервале $12–16 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ при 700°C. Общая электропроводность этих материалов возрастает при допировании в *A*-подрешетку щелочноземельными металлами и празеодимом и снижается при допировании 3*d*-металлами в *B*-подрешетку. Комплексный анализ транспортных свойств данных фаз указывает на то, что электронные дырки (основные носители заряда) могут сосуществовать в локализованном и квази-делокализованном состояниях, при этом в первом случае образуется Ni^{3+} в высокоспиновом состоянии, а во втором случае Ni^{3+} в низкоспиновом состоянии. Подвижность во втором случае значительно больше. Соотношение катионов Ni^{3+} в низко- и высокоспиновом состояниях зависит от температуры, а также от природы и концентрации допантов.

Исследования кислородопроницаемости $La_{2-x}A_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ показывают, что одновременное допирование в *A*- и *B*-подрешетку позволяет уменьшить поверхностные затруднения, характерные для недопированного никелата лантана. Значительное увеличение скорости поверхностного обмена наблюдалось в системах $La_{2-x}A_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ (*A* = Sr; *Me* = Fe, Co, Mn) и, как показывают исследования поверхности и кислородной нестехиометрии, связано оно с влиянием допантов на среднюю степень окисления 3*d*-металлов и на размер и ориентацию кристаллитов.

На примере $La_{1.4}(Ca/Sr/Ba)_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+\delta}$ и $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ показано, что электрохимическая активность данных материалов определяется, главным образом, скоростью диффузии кислорода, ее увеличение приводит к снижению поляризационного сопротивления материала. В случае $La_{1.4}(Ca/Sr/Ba)_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+\delta}$ наименьшее поляризационное сопротивление было получено для $La_{1.4}Ba_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+\delta}$ и составило $0.4\ \Omega\ см^2$ при 800°C. Среди всех исследованных систем наименьшие значения поляризационного сопротивления были получены для образцов в системе $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$, однако для них наблюдалась фазовая нестабильность при умеренно высоких температурах в случае высоких концентраций празеодима. Для стабильных составов в системе $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ поляризационное сопротивление составило $\approx 0.07\ \Omega\ см^2$ при 800°C. Исследования свойств в сухой и влажной атмосфере показали, что оксиды из обеих вышеупомянутых систем способны к гидратации и, вероятно, обладают протонной проводимостью, то есть могут быть применены как катоды и в протонпроводящих ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 123031300049-8).

Литература

1. *Escudero M.J., Fuerte A., Daza L.* // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 7245. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.068

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ КАК ПУТЬ К СОЗДАНИЮ НОВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

В. Е. Гутерман[1, 2], К. О. Паперж[1, 2], И. В. Канцыпа[1], Э. А. Зайцева[1], А. В. Худолей[1]
[1] Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
[2] ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону
guter@sfedu.ru

Скорость токогенерирующих реакций электроокисления водорода и электровосстановления кислорода в кислой среде на платиновом электроде намного больше, чем на других платиноидах и во много раз больше, чем на всех остальных металлах. Поэтому наноструктурированные платиноуглеродные катализаторы являются важнейшим компонентом мембранно-электродных блоков электролизеров и водородо-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной. Функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов определяются их составом и микроструктурой, которые во многом зависят от условий и методов получения.

Технологии жидкофазного синтеза, в основе которых лежит химическое восстановление платиносодержащих прекурсоров из их растворов или суспензий, широко используются как в лабораторном, так и в коммерческом производстве платиносодержащих катализаторов. Выход за пределы метода проб и ошибок при поиске оптимальных технологий синтеза невозможен без знаний

о кинетике и механизме сложных процессов образования, роста и агрегации наночастиц, протекающих при жидкофазном синтезе.

Нами разработана простая и информативная методика *in situ* контроля кинетики превращений, происходящих при образовании наночастиц благородных металлов и их сплавов в растворах и суспензиях [1]. В основе методики – сочетание непрерывного измерения трех компонент окраски и редокс потенциала реакционной среды. Важно, что методика может быть использована в технологических условиях, т.е. при высоких концентрациях реагентов, газопропускании и интенсивном перемешивании реакционной среды.

В докладе проанализированы закономерности превращения Pt(IV) в наночастицы платины в условиях полиольного синтеза Pt/C катализаторов в широком диапазоне значений pH, а также при использовании в качестве восстановителей аскорбиновой, лимонной и муравьиной кислот, при получении биметаллических PtPd наночастиц и электрокатализаторов на их основе. Установлен характер влияния температуры, pH среды, природы и концентрации восстановителя и некоторых других факторов на общую продолжительность синтеза, продолжительность индукционного периода и стадии нуклеации металлических наночастиц, время начала нуклеации.

Изучены микроструктура синтезированных электрокатализаторов, их электрохимическое поведение, устойчивость к деградации и активность в реакции электровосстановления кислорода – ключевой реакции, протекающей в топливных элементах с протонообменной мембраной. Лучшие из полученных электрокатализаторов превзошли зарубежные коммерческие аналоги по функциональным характеристикам [1].

Важно, что разработанная методика «кинетического контроля» может быть использована не только для анализа изменений, происходящих в многокомпонентной реакционной среде в ходе синтеза, но и для оптимизации условий и результата последовательного многошагового синтеза биметаллических наночастиц и содержащих их наноструктурных материалов.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

Литература

1. *Guterman V., Paperzh K., Novomlinskaya I. et al.* // Catalysts. 2024. Vol. 14, № 10. P. 728.

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ИСКАЖЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТЕНКИ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ПОДЛОЖКЕ ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВОЙ НАПЛАВКОЙ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

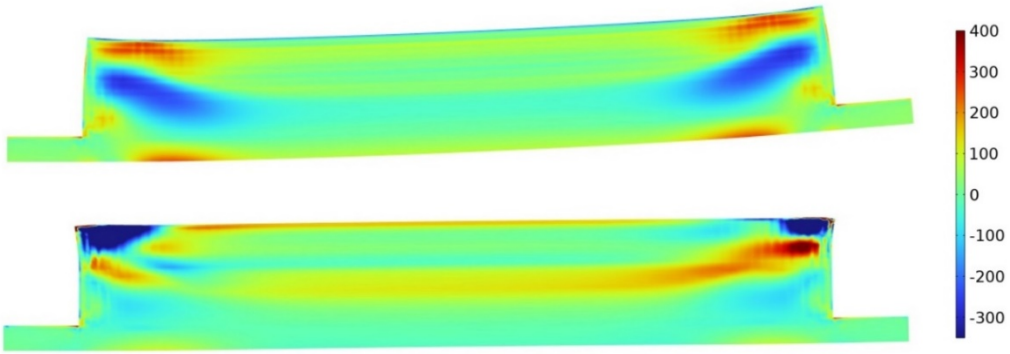
И. Э. Келлер[1], Н. К. Салихова[1], Д. С. Дудин[1], Д. Н. Трушников[2], Г. Л. Пермяков[2]
[1] Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь
[2] Пермский национальный исследовательский политехнический университет
kie@icmm.ru

Аддитивное производство проволочно-дуговой наплавкой позволяет создавать металлические изделия сложной формы при значительной экономии материала. В настоящее время эта технология обеспечивает синтез практически сплошного металла, однако его дендритная структура не позволяет достичь прочностных характеристик катаного металла. Для получения однородной зеренной структуры материала практикуются гибридные технологии производства изделий с последовательной наплавкой слоев и проковкой или обкаткой их роликом [1].

Для расчета эволюции неупругих деформаций и остаточных напряжений при аддитивном производстве металлических конструкций и экспериментального подтверждения его результатов предпринято исследование процесса градиентной термомеханической обработки толстолистового проката [2], сопровождающегося последовательными этапами термоупругопластического деформирования заготовки в процессе остывания, подобными тем, которые имеют место при аддитивном производстве. Выполнено численное моделирование трех вариаций процесса градиентной термомеханической обработки стальной плиты для понимания закономерностей распределения по толщине собственных деформаций и остаточных напряжений в зависимости от параметров технологического процесса. Один из таких процессов заключался в нагреве и выдержке заготовки при температуре аустенизации с последующим односторонним ускоренным охлаждением;

в двух других заготовку предварительно подвергали пластическому изгибу некоторой величины положительного либо отрицательного знака, а после одностороннего ускоренного и полного охлаждения — изгибу противоположного знака для правки заготовки. Численное решение задачи выполнено в пакете COMSOL Multiphysics. На первом этапе решалась задача теплопроводности (ускоренного одностороннего, и затем медленного полного охлаждения заготовки), далее решалась задача термоупругопластичности для моделирования эволюции упругих и пластических деформаций и остаточных напряжений при изменении температуры заготовки. В этой задаче учитывались зависимости упругих и пластических констант от температуры. Изгиб плиты моделировался заданием подходящего распределения по толщине собственных деформаций. Для подтверждения результатов расчета были выполнены натурные эксперименты для листа судовой стали А32 толщиной 14 мм, для чего использована установка ускоренного одностороннего охлаждения горячей заготовки, созданная на базе Керченского судостроительного завода. Предложен способ определения распределения по толщине листа собственных деформаций и остаточных напряжений, развивающий метод разрезания, с помощью которого были определены данные поля в трех заготовках, подвергнутых градиентной термомеханической обработке, и одного контрольного образца [3]. Результаты эксперимента подтверждают полученное в расчете наблюдение, что все использованные методы градиентной термомеханической обработки обеспечивают сжимающие остаточные напряжения на обеих сторонах листа, величина которых превосходит фоновые значения, полученные на контрольном образце.

Отлаженный алгоритм и численная модель для решения задач термомеханической обработки металлических конструкций использован для тестовой задачи формирования остаточных напряжений и собственных деформаций стенки на подложке, возводимой проволочно-дуговой наплавкой [4–7]. Данный тест предложен группой из университета Крэнфилда [8, 9], которой изготовлены образцы с послойной обкаткой роликом различным усилием прижима и без нее из жаропрочного никелевого сплава Inconel 718 и алюминиевого сплава 6082 T6. В лаборатории ПНИПУ выполнена наплавка на закрепленную подложку стенок из алюминиевого сплава АМг5 и аустенитной нержавеющей стали AISI 308 LSi с послойной проковкой пневмоинструментом и без нее. Значения прогиба освобожденной конструкции из данного эксперимента воспроизведены численно, для чего построена математическая модель. Процесс представлялся в виде последовательно решаемых задач а) тепловой наплавки 9–18 слоев материала, б) термоупругопластического формирования собственных деформаций и остаточных напряжений вследствие остывания созданной конструкции с неоднородным распределением температуры во время паузы, в) термоупругопластической обкатки роликом напряженной заготовки при повышенной температуре (этап может отсутствовать) и г) упругопластического искажения конструкции и изменения поля остаточных напряжений при освобождении конструкции. Для учета собственных деформаций при послойной обкатке роликом и прогнозирования эволюции изгиба конструкции и распределения остаточных напряжений по ее высоте разработана балочно-стержневая модель механики наращиваемой стенки. Модель хорошо описывает величину продольного изгиба образца при наплавке, однако избыточно учитывает влияние обкатки роликом. При послойной, и даже однократной, обкатке роликом конструкция изгибается в противоположном направлении, тогда как в эксперименте она только выпрямляется (рис.).



Распределения интенсивностей сдвиговых остаточных напряжений в стенке,
возведенной на подложке проволочно-дуговой наплавкой без послойной проковки (вверху) и с ней (внизу).

Для устранения различий расчета и эксперимента предпринимается расчет на основе решения связанных задач теплопроводности и термоупругопластичности, результаты которого будут представлены к обсуждению на форуме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» и выполнения государственного задания «Разработка научно-технологических основ формирования системы материал-конструкция со специальными свойствами на основе гибридных аддитивных технологий»-FSNM-2024-0003.

Литература

1. *Trushnikov D.N., Kartashev M.F., Olshanskaya T.V. et al.* // Russ. Eng. Res. 2021. Vol. 41, № 9. P. 848850.
2. *Салихова Н.К., Дудин Д.С., Келлер И.Э. и др.* // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. Механика предельного состояния. 2024. № 3. С. 71.
3. *Петухов Д.С., Дудин Д.С., Пермяков Г.Л., Трушников Д.Н.* Способ определения остаточных напряжений в ребре на жестком основании. Патент на изобретение № 2797771 от 08.06.2023.
4. *Келлер И.Э., Казанцев А.В., Дудин Д.С. и др.* // Вычисл. мех. сплош. сред. 2021. Т. 14, № 4. С. 434.
5. *Баяндин Ю.В., Дудин Д.С., Ильиных А.В. и др.* // Вестник ПНИПУ. Механика. 2023. № 1. С. 33.
6. *Dudin D.S., Keller I.E., Permyakov G.L., Trushnikov D.N.* // SibFU J. Mathematics and Physics. 2024. Vol. 17. C. 75.
7. *Салихова Н.К., Дудин Д.С., Келлер И.Э. и др.* // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. Механика предельного состояния. 2023. № 3 (57). С. 5.
8. *Hoennige J., Seow C.E., Ganguly S. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2021. № 801. P. 140368.
9. *Hoennige J., Colegrove P., Ganguly S. et al.* // Addit. Manuf. 2018. № 22. P. 775.

ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО НАКОПЛЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

И. А. Казаринов[1], Д. С. Воронков[1], Ю. А. Сорокина[1], Н. М. Талаловская[2], А. Ю. Абрамов[2], П. Г. Никоноров[2]

[1] Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

[2] Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий, Саратов

kazarinovia@mail.ru

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра резко снижается [1]. Широкому распространению возобновляемых источников энергии мешает их внутренняя прерывистость. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Редокс-проточные батареи (RFB) появились в качестве основных кандидатов для крупномасштабного хранения электрической энергии. Во-первых, они легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая. Мощность и энергия редокс-батарей не зависят друг от друга: запас энергии зависит от объема раствора, а мощность от количества и размера ячеек. Это дает возможность усовершенствовать RFB для получения большой мощности, увеличивая количество ячеек, и получения большей энергии, увеличивая объем электролита [2].

За рубежом среди коммерческих проточных батарей получили распространение следующие три электрохимические системы: Fe|Cr (*Deeya Energy*) [3], Zn|Br (*Premium Power, ZBB*) [4], V|V (*Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power*) [5]. Самой успешной из них является ванадиевая проточная редокс-батарея [6]. Основным препятствием на пути широкого внедрения этих батарей на рынок является использование дорогих металлов в качестве активных компонентов в электролитах батарей.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей исследователи продолжают поиск более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы. В таблице приведены результаты сравнительного анализа электрохимических технологий аккумулирования электроэнергии.

Результаты сравнительного анализа
электрохимических технологий аккумулирования электроэнергии

Электрохимическая система	Срок службы, лет	Кол-во заряд-разрядных циклов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Стоимость, USD/кВт·ч
$Pb \mid PbO_2$	3–5	500–800	25–35	0.003–0.35	100–500
Ni–Cd	10	2000	40–60	0.01–0.7	400–1000
Li-ion		6000	110–180	0.3–3	700–5000
Суперконденсаторы	20	1 млн	2–5	5–10	16000–25000
Проточные батареи (V | V)	20	20000	20–40	высокая	400–700
Проточные батареи (орган.)	> 10	> 10000	35–50	неогран.	100–200

Для перечисленных выше приложений проточных батарей емкость на килограмм не так важна, как емкость на доллар. Оценочные расчеты показывают, что даже самые дешевые ванадиевые батареи стоят сегодня не менее $350 на кВт·ч емкости, в то время как для широкого внедрения цена должна упасть до $100 за кВт·ч. Улучшение технологии производства собственно ванадиевых батарей вряд ли поможет: только сам ванадий стоит $81 на кВт·ч, то есть, как ни совершенствуй технологию, аккумулятор в комплекте будет всегда дороже.

Использование органических редокс-систем позволяет настраивать их свойства через изменение молекулярной структуры молекулы: группы заместителей могут быть использованы для изменения растворимости в воде, стандартного окислительно-восстановительного потенциала, а также кинетики. А высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы восстановления, практически исключающие расщепление воды, стабильность, экологическая безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства, все это и послужило созданию и разработке проточных батарей на основе органических редокс-систем [7–10].

Перспективным направлением в разработке проточных батарей на основе органических редокс-систем является концепция симметричных батарей, в которых один и тот же окислительно-восстановительный материал принимает участие как на отрицательном электроде (окисляется), так и на положительном электроде (восстанавливается) [11]. Эта методология, показанная на примере ализарина, позволяет создавать твердотельные симметричные редокс-батареи для накопления электроэнергии. Использование же органических веществ в симметричном элементе расширяет ресурсы недорогих окислительно-восстановительных материалов для водных аккумуляторных батарей, а простая конструкция элемента позволит в будущем оптимизировать работу в направлении безопасной, дешевой, легкой и гибкой электроники.

В представленном докладе проанализированы электрохимические свойства кислородсодержащих органических редокс-систем: хинонов, антрахинонов и их производных в кислых и щелочных растворах. Показана хорошая обратимость исследуемых органических редокс-систем. Высокий потенциал этих соединений для использования в проточных редокс-батареях обусловлен, прежде всего, их электрохимическими свойствами, относительно невысокой стоимостью и экологической безопасностью.

Литература

1. *Obama B.* // Sci. 2017. Vol. 355. P. 126. https://doi.org/10.1126/science.aam6284
2. *Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M.H., Hajimolana S.A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158, № 8. P. 55. https://doi.org/10.1149/1.3599565
3. *Zeng Y.H., Zhao T.S., Zhou X.L. et al.* // Appl. Energy. 2016. Vol. 182, № 15. P. 204. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.135
4. *Yang J.H., Yang H.S., Ra H.W. et al.* // J. Power Sourc. 2015. Vol. 275. P. 294. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.208
5. *Zhou L., Zhao T.S., An L. et al.* // App. Energy. 2016. Vol. 180, № 15. P. 353. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.001
6. *Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R.G. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133, № 5. P. 1057. https://doi.org/10.1149/1.2108706
7. *Leung P., Shah A.A., Sanz L. et al.* // J. Power Sources. 2017. Vol. 360. P. 243. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.05.057

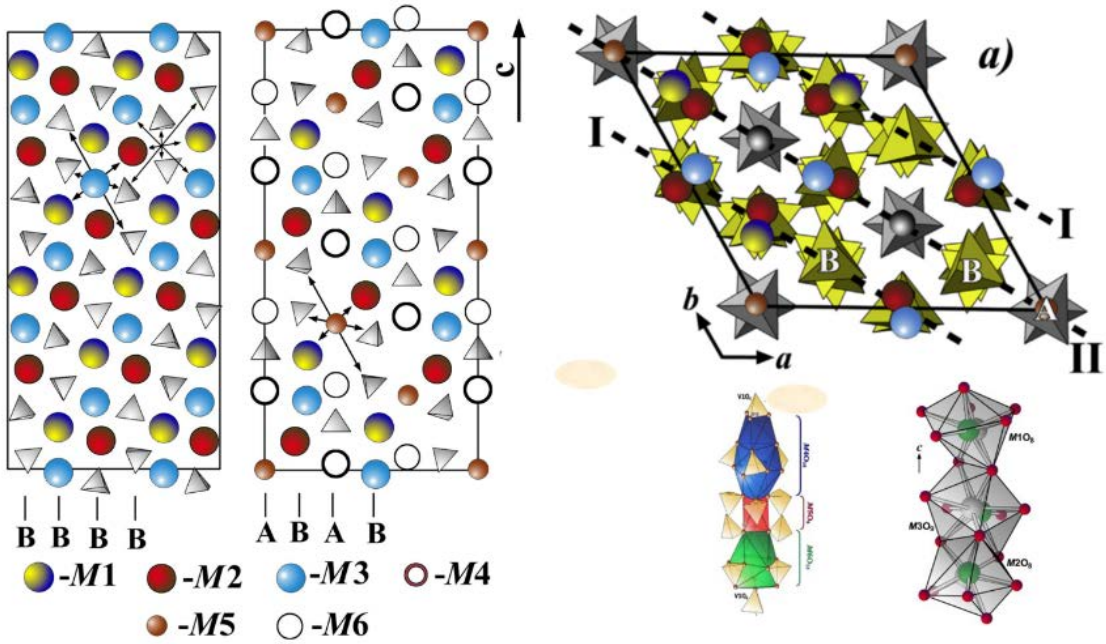
8. *Yang B., Hoober-Burkhardt L.E., Wang F. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161, № 9. P. 1371. https://doi.org/10.1149/2.1001409jes
9. *Yang B., Hoober-Burkhardt L.E., Krishnamoorthy S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 7. P. 1442. https://doi.org/10.1149/2.1371607JES
10. *Казаринов И.А., Воронков Д.Е., Годяева М.В. и др.* // Электрохим. энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 177. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190
11. *Tong L., Jing Y., Gordon R. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. Vol. 2. P. 4016. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00691

ДИЗАЙН ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Б. И. Лазоряк, О. В. Барышникова, В. А. Морозов
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
bilazoryak@gmail.com

Кристаллохимическая информация является эффективным инструментом для моделирования новых соединений с заданным строением и новых материалов с заданными свойствами. Она эффективна для модификации и улучшения свойств материалов, а также для правильной интерпретации экспериментальных данных. Надежная информация о строении твердого тела позволяет установить симметрию и координационное окружение катионов в соединениях, определить геометрические характеристики полиэдров в структуре и их взаимное расположение, определить или оценить расстояния катион-катион и катион-анион в фазах, вводить в кристаллическую решетку структуры химические элементы с различными размерами и степенями окисления для получения материалов с требуемыми свойствами, а также деформировать структуру для улучшения свойств или получения материалов с необычными свойствами.

В докладе на примере структурного типа β-$Ca_3(PO_4)_2$ (β-TCP) представлены данные о моделировании состава и свойств новых соединений $Ca_9R(XO_4)_7$, $Ca_8MeR(XO_4)_7$, $Ca_9MeM(XO_4)_7$ (M^+ = Li, Na, K; Me^{2+} = Mg, Zn, Cd, Ca, Cu; R^{3+} = РЗЭ, In, Bi; X = P, V), обладающих сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами. Низкотемпературная β-модификация ортофосфата кальция (пр. гр. $R3c$, Z = 21) [1] изоструктурна природному минералу витлокит (пр. гр. $R3c$, Z = 3) $Ca_{18.19}Mg_{1.17}Fe_{0.83}H_{1.62}(PO_4)_{14}$ [2]. Эта структура построена из изолированных тетраэдров PO_4, которые связывают полиэдры MO_n в трехмерный каркас через общие вершины. Вдоль оси c в структуре можно выделить два типа колонок A и B (рис.).



Проекции и полиэдры в структуре β-$Ca_3(PO_4)_2$.

Каждая колонка типа A окружена 6 колонками типа B. Каждая колонка типа A окружена 4 колонками типа B и 2 колонками типа A. В колонке типа B полиэдры MO_n, содержащие катионы кальция в позициях

M(1), *M*(2) и *M*(3), и два тетраэдра PO_4 чередуются последовательно …–*M*(1)O_8–*M*(3)O_9–*M*(2)O_8–PO_4–PO_4–... Колонка типа *A* (совпадает с осью 3) состоит из последовательности полиэдров и полостей ...–P(1)O_4–*M*(4)O_{15}–*M*(5)O_6–*M*(6)O_{10}–... (рис.). Позиции *M*(1), *M*(2), *M*(3) и *M*(5) всегда полностью заселены катионами кальция. Заселенность позиции *M*(4) может меняться от 0 до 1. Позиция *M*(6) всегда вакантна, но она играет важную роль при фазовом переходе типа сегнетоэлектрик-параэлектрик. Наличие в структуре позиции *M*(4) с переменной степенью заселения позволяет проводить гетеровалентные замещения по схемам $3\,Ca^{2+} = 2\,R^{3+} + \square$ или $Ca^{2+} + \square = 2M^{+}$, где $\square$-вакансия с образованием или заселением вакансий.

При моделировании состава и свойств соединений со структурой типа *β*-TCP использовали следующий алгоритм: 1. выделение наиболее информативных фрагментов структуры; 2. определение геометрических характеристик всех (заселенных, частично заселенных и не заселенных) полиэдров структуры; 3. запись кристаллохимической формулы структуры с учетом всех позиций структуры; 4. моделирование составов возможных соединений путем изо- или гетеровалентных замещений в катионной или анионной подрешетках с учетом формальных валентностей и размеров катионов и полиэдров; 5. синтез прогнозируемых соединений; 6. уточнение структуры полученных фаз (при необходимости); 7. определение физико-химических свойств синтезированных фаз; 8. сравнение экспериментально полученных и прогнозируемых свойств.

Структура типа *β*-TCP нецентросимметрична, что предполагает наличие сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств. Вхождение в структуру РЗЭ предполагает наличие и люминесцентных свойств. Как показали исследования (наши и других ученых), структура *β*-TCP обладает широкой изоморфной емкостью и в нее могут входить катионы с размерами от 0.12 до 1.88 Å. В большинстве случаев при изо- и гетеровалентных замещениях структура остается нецентросимметричной. Однако, в некоторых случаях, при определенном наборе катионов в структуре, она переходит в центросимметричную, например, у $Ca_8MeR(PO_4)_7$, Me^{2+} = Mg, Zn, Cd, Cu; R^{3+} = РЗЭ. Следует отметить, что выбор пространственной группы (наличие или отсутствие центра симметрии) для некоторых фосфатов со структурой *β*-TCP достаточно затруднительный. Однозначно его можно сделать только на основании использования разных методов исследования. Например, уменьшение величины сигнала второй гармоники не может однозначно указывать на наличие центра симметрии в структуре. Для однозначного определения симметрии структуры нужно привлекать методы генерации второй гармоники, диэлектрической спектроскопии, электронной дифракции и рентгенографии. Определение симметрии структуры имеет важное значение для интерпретации и понимания люминесцентных свойств. В центросимметричных фосфатах реализуется более сильное искажение локального окружения центров люминесценции, что приводит к улучшению люминесцентных свойств, в частности, квантового выхода, цветовых координат и чистоты цвета. Люминофоры, построенные на основе *β*-TCP, обладают высокой термической стабильностью люминесценции и сохраняют до 80 % от общей интенсивности излучения вплоть до 500 K. В синтезированных и исследованных соединениях со структурой *β*-TCP обнаружено их три состояния: сегнетоэлектрическое, антисегнетоэлектрическое и параэлектрическое. Переходы из одного состояния в другое можно обнаружить методами ДСК, диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники. Не всегда удается обнаружить фазовый переход одним из перечисленных методов из-за совпадения их температур перехода и из-за небольшого теплового эффекта. Температура фазового перехода существенно зависит от набора катионов в структуре и ее можно целенаправленно изменять в широком интервале от 700 до 1400 K. Величина сигнала генерации второй гармоники может изменятся от 10 до 700 ед. кварцевого эталона. В последние годы наблюдается большой интерес к соединениям со структурой *β*-TCP, обусловленный направлениями их практических применений: как биоактивные материалы, как люминофоры для pc-LED и как эффективные нелинейно-оптические материалы, как лазерные материалы. Также матрица типа *β*-TCP может рассматриваться как перспективная для создания неорганических материалов с полифункциональными свойствами.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-13-00148).

Литература

1. *Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E.* // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 10. P. 232.
2. *Calvo C., Gopal R.* // Am. Mineral. 1975. Vol. 60. P. 120.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO_2 IN WATER TO METHANOL

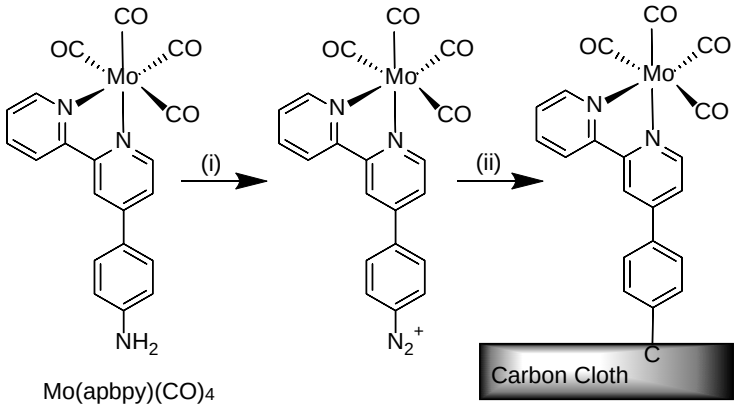
Carlo Nervi[1, 2], Alice Barbero[1], Victoria Nikitina[2], Artem R. Oganov[2]
[1] Department of chemistry, university of Turin, Turin, Italy
[2] Skolkovo institute of science and technology, Moscow, Russia
C.Nervi@skoltech.ru

The energy demand of our society is continuously growing, and developing clean, sustainable, and environmentally friendly approaches for energy production is a top priority on the global research agenda. Direct solar-to-chemical energy conversion, which mimics natural photosynthesis, is one of the most promising technologies. However, artificial photosynthesis applied to CO_2 conversion is still in its infancy, lacking efficiency and large-scale real-world applications. Anthropogenic emissions of carbon dioxide, primarily linked to energy production, have reached approximately 59 Gton/year, raising significant environmental concerns due to their greenhouse gas effects.

Liquid methanol, owing to its high energy density, ease of transportation, and role as a key intermediate in numerous industrial chemical syntheses, is one of the most desirable target molecules [1]. However, the thermochemical conversion of CO_2 to methanol using H_2 and a $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst [2] requires high temperatures to overcome the activation energy barrier. This reaction, being exothermic, suffers from low conversion efficiency (15–25 %) [3], and necessitate careful reactors design. These limitations do not, in principle, apply to electrochemical activation, which occurs at room temperature. However, few catalysts are capable of facilitating the 6-proton, 6-electron transfer required to convert CO_2 to methanol. Efficient catalysts with high selectivity are essential, as the reduction of water to H_2 is thermodynamically favored and a far simpler process.

We report the surface functionalization of a carbon-based material (carbon cloth) using the molecular complex $Mo(apbpy)(CO)_4$, where apbpy = 4-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyridine (fig.). Carbon cloth, a commercial material composed of carbon fibers, is widely used in electrode fabrication. The modified electrode, prepared using a well-established procedure [4], functions as an electrocatalyst for the electrochemical conversion of CO_2 in water at room temperature. This innovative electrode material, based on a hybrid heterogeneous/molecular approach, overcomes the insolubility of the molecular catalyst in water, enhances stability, facilitates electron transfer from the electrode to the catalyst, and achieves direct conversion of CO_2 to methanol with a remarkable Faradaic efficiency of 65 %.

We propose a catalytic mechanism for CO_2 reduction to methanol, supported by DFT calculations and spectroelectrochemical experiments. Although the system exhibits moderate current density (1–4 mA/cm²), the exceptionally high Faradaic efficiency for CO_2-to-methanol conversion (65 %), excellent selectivity (with H_2 being the only other reduction product), simple experimental setup, and potential for industrial scale-up make this approach highly promising.



The molecular catalysts used for electrode surface modification.

References

1. *Liu Y., Li F., Zhang X., Ji X.* // Curr. Opin. Green Sust. Chem. 2020. Vol. 23. P. 10.
2. *Álvarez A., Bansode A., Urakawa A. et al.* // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 14. P. 9804.
3. *Yang Y., White M.G., Liu P.* // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 1. P. 248.
4. *Filippi J., Rotundo L., Gobetto R. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. Vol. 416. P. 129050.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Е. В. Парфенов[1], В. Р. Аубакирова[1], Р. Г. Фаррахов[1], М. Н. Егорихина[2], Л. В. Парфенова[3]
[1] Уфимский университет науки и технологий
[2] Приволжский исследовательской медицинский университет, Нижний Новгород
[3] Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа
evparfenov@mail.ru

Мировая тенденция к увеличению продолжительности жизни человека создает постоянный спрос на разработку новых имплантируемых материалов, способных заменять ткани организма, утрачивающие свои функциональные свойства [1]. По оценкам Всемирной организации здравоохранения в 2022 году, к 2030 году численность пожилого населения в мире увеличится с 1.0 до 1.4 миллиарда человек; для людей старше 60 лет риск переломов костей достигает 40–50 %. Поэтому медицинские имплантаты для ортопедии – искусственные устройства, предназначенные для замены отсутствующей или поврежденной кости, составляют от 50 до 60 % от общего числа устанавливаемых устройств.

Имплантаты нового поколения для ортопедии основаны на разработке и применении биомиметических материалов [2]. Биомиметический подход к проектированию ортопедических имплантатов включает 4 уровня имитации природы: механический, физический, химический и биологический. Механический уровень реализуется в конструкции имплантата; наибольшую роль здесь играет приближение модуля упругости материала к значению, соответствующему костной ткани. Физический уровень может быть достигнут морфологией устройства, имитирующей структуру кости; микропористость может быть обеспечена на основе метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [3]. Этот метод также соответствует химическому уровню биомиметического подхода благодаря возможности включения компонентов костной ткани, в первую очередь фосфатов кальция и гидроксиапатита, в неорганическую оксидную матрицу. Биологический уровень реализуется на основе использования гибридных органических молекул, введенных в поры покрытия ПЭО и обеспечивающих активное взаимодействие с тканями организма [4].

В данном исследовании для формирования биосовместимых покрытий на титановых и циркониевых сплавах было использовано плазменно-электролитическое оксидирование. Изучались сплавы Ti Grade 4, сплав с памятью формы Ti – 18 Zr – 15 Nb, циркониевый сплав Zr – 2.5 Nb. На образцах были получены оксидные и Ca, P-содержащие ПЭО покрытия толщиной 10–20 мкм и шероховатостью Ra 1–3 мкм. Технология была оптимизирована таким образом, что покрытие на титане содержит 60–70 % анатаза и 40–30 % рутила; такой состав благоприятен для остеоинтеграции из-за более высокого содержания анатаза. ПЭО покрытие на сплаве Ti – 18 Zr – Nb содержит анатаз TiO_2, тетрагональный ZrO_2 и Nb_2O_5; также покрытие имеет аморфные фосфаты кальция, способствующие биосовместимости. Состав покрытия на циркониевом сплаве включает преимущественно тетрагональный ZrO_2 (90–95 %) и моноклинный ZrO_2 [5].

Так, исследования цитотоксичности на сплаве Zr – 2.5 Nb с использованием МТТ-теста показали отсутствие токсического действия сплавов циркония на культуры клеток. В отсутствии ПЭО покрытия клетки адгезируются на поверхности образцов неравномерно, часто формируют скопления в виде кластеров, а некоторые участки поверхности остаются не заселенными клетками. Показано, что ПЭО-покрытие позволяет клеткам равномерно распределиться по поверхности, в отличии от контрольных образцов без покрытия.

Таким образом, обоснован биомиметический подход к разработке поверхностных слоев медицинских имплантатов нового поколения. Покрытия, основанные на формировании неорганического ПЭО покрытия, имитирующего морфологию и фазовый состав кости, создают основу для клинических испытаний имплантатов с биомиметическими покрытиями.

Литература

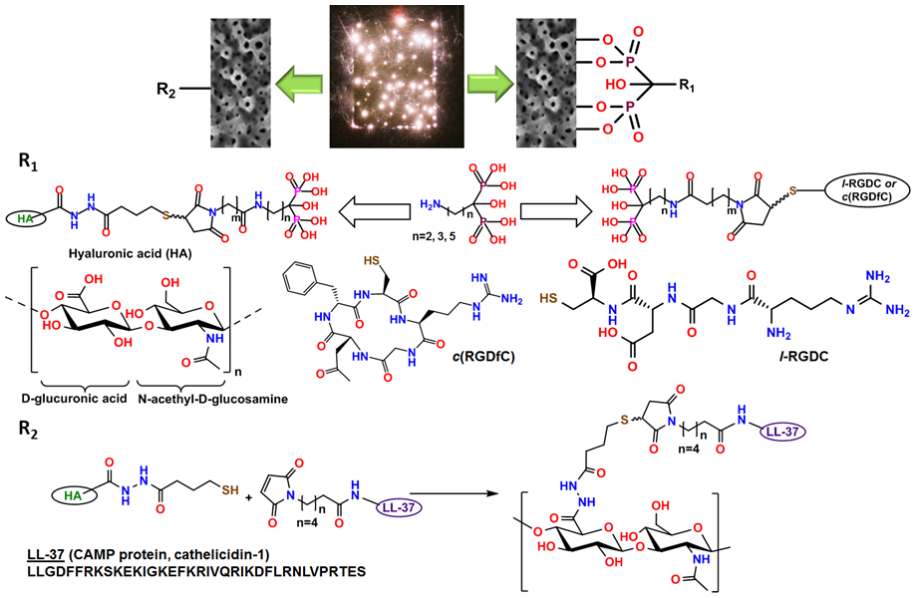
1. *Nuss K.M., von Rechenberg B.* // The Open Orthop. J. 2008. Vol. 2. P. 66.
2. *Filip N., Radu I., Veliceasa B. et al.* // Coatings. 2022. Vol. 12. P. 1544.
3. *Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E. et al.* // App. Surf. Sci. Adv. 2021. Vol. 5. P. 100121.
4. *Parfenov E., Parfenova L., Mukaeva V. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. Vol. 404. P. 126486.
5. *Aubakirova V., Farrakhov R., Sharipov A. et al.* // Materials. 2022. Vol. 15. P. 2003.

СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ И ПОЛИСАХАРИДОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Л. В. Парфенова[1], Е. В. Парфенов[2]
[1] *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*
[2] *Уфимский университет науки и технологий*
luda_parfenova@mail.ru

Современная травматология и ортопедия нуждаются в разработке новых биосовместимых материалов, в том числе металлических имплантатов. Для обеспечения биосовместимости имплантатов широкое распространение получили методы, изменяющие архитектуру и состав поверхностного слоя с целью придания им свойств костной ткани и клеточных мембран, так называемый биомиметический подход. Такое моделирование свойств поверхности достигается как физико-химическими методами формирования покрытий, приближающих фазовый состав и трехмерную структуру поверхностного слоя к минеральным компонентам и морфологии человеческой кости, так и нанесением органической матрицы, содержащей фрагменты с различными биологическими функциями.

Нами разработан подход [1–7], который подразумевает сочетание неорганического пористого оксидного подслоя, полученного методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) металлической поверхности, и биологически активных молекул с бисфосфонатными якорями, обеспечивающими надежную фиксацию органического слоя на высокоразвитой поверхности (рис.). Морфология ПЭО-покрытия обеспечивает постепенное изменение модуля упругости от металлического имплантата к кости, что также повышает биомеханическую совместимость за счет биомиметической (на физико-химическом уровне) поверхности.



Создание гибридных покрытий на металле на основе ПЭО и многофункциональных органических молекул.

Высокая биосовместимость может быть достигнута за счет использования органических материалов, которые должны иметь высокое сродство к поверхности металла, быть нетоксичными, препятствовать неспецифической адсорбции белков, а также содержать различные лиганды, улучшающие адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток, проявляющие противовоспалительные и антимикробные свойства. Для создания покрытий с такими свойствами нами синтезирован набор бисфосфонатов аминокислот, содержащих различные линкеры (BMPS, EMSC, SMCC), модифицированных интегрин-активным линейным и циклическим пептидом RGD [1–3, 5]. Соединения вводились в ПЭО-покрытие на крупнозернистом и наноструктурированном титане, а также сплаве Zr – 2.5 Nb методом физико-химической адсорбции из растворов. Наличие органических молекул в покрытии подтверждено методом XPS-спектроскопии. Исследования *in vitro* на моделях фибробластов, мезенхимальных стволовых клеток и остеобластоподобных клеток MG-63 показали способность разработанных покрытий повышать пролиферацию и жизнеспособность клеток на поверхности металла.

На основе биосовместимой полимерной матрицы – гиалуроновой кислоты (ГК) – синтезированы новые бисфосфонатные производные [4]. Включение фосфонатных групп в структуру биополимера было обусловлено необходимостью увеличения сродства органических молекул к окисленной поверхности металла и адсорбции ионов кальция. Введение бифосфонатных групп в молекулу ГК осуществлено путем взаимодействия SH-функционализированной ГК с малеимидными производными бисфосфонатов γ-аминобутановой и ε-аминокапроновой кислот по реакции Михаэля. Изучение биологической активности показало, что соединения нетоксичны, их введение в ПЭО-покрытие приводило к снижению адсорбции и пролиферации фибробластов (на 20–40 %), остеобластоподобных клеток (на 30–60 %) и МСК (более чем на 60 %) на поверхности. Этот эффект, по-видимому, обусловлен способностью полисахаридов, в частности гликозаминогликанов, образовывать гидрофильный гидратирующий слой на поверхности, который препятствует адсорбции белков на поверхности, тем самым придавая необрастающие свойства. Кроме того, наблюдалось значительное снижение адгезии бактерий *P. aeruginosa, S. aureus и E. faecium* на поверхности ПЭО- модифицированного титана, содержащего производные ГК. Показано, что использование наноструктурированного титана приводит к увеличению содержания мелких пор на ПЭО-модифицированной поверхности, что в сочетании с органическим покрытием приводит к снижению адгезии патогенов до 84 %.

Для достижения антимикробного эффекта получена гибридная молекула на основе ГК, содержащая антимкробный пептид LL-37, связанный с полисахаридом через EMCS линкер [6]. В результате изучения антибактериальных свойств установлено значительное снижение адгезии патогенов *P. aeruginosa, S. aureus, E. faecium* и *E. coli* на поверхности ПЭО-модифицированного титана, содержащего органическое покрытие на основе ГК-LL-37.

В продолжение работ по созданию органических покрытий для металлических имплантатов нами впервые синтезированы конъюгаты KRGD и пептида остеогенного роста (OGP) с N-малеимидосукцинимидными линкерами (BMPS, SMCC). В качестве биополимерной матрицы использовали SH-модифицированную гиалуроновую кислоту. Малеимидные производные KRGD и бифосфонатов аминокислот SMCC-γ, SMCC-ε (γ-аминомасляной и ε-аминокапроновой кислот) были введены в реакцию Михаэля с SH-производным гиалуроновой кислоты. Подобная реакция была проведена с малеимидными производными пептида остеогенного роста (OGP) и бифосфонатами SMCC-γ, SMCC-ε. В результате получены новые гибридные соединения, содержащие в своем составе аминобифосфонаты и олигопептиды, связанные с биополимерной матрицей гиалуроновой кислотой.

Создаваемые органические материалы могут быть в дальнейшем использованы для создания скаффолдов для регенеративной медицины, гидрогелей для 3D-биопечати, матриц для доставки лекарственных средств, синтеза наночастиц металлов и т.д.

Литература

1. *Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 357. P. 669.
2. *Parfenova L.V., Lukina E.S., Galimshina Z.R. et al.* // Molecules. 2020. Vol. 25(1). P. 229.
3. *Parfenov E.V., Parfenova L.V., Mukaeva V.R. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. Vol. 404. 126486.
4. *Parfenova L.V., Galimshina Z.R., Gil'fanova G.U. et al.* // Surf. Interfaces. 2022. Vol. 28. 101678. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101678
5. *Parfenova L.V., Galimshina Z.R., Gil'fanova G.U. et al.* // Mater. 2022. Vol. 15. P. 8120. https://doi.org/10.3390/ma15228120
6. *Parfenova L.V., Galimshina Z.R., Gil'fanova G.U. et al.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2024. Vol. 50. P. 500. https://doi.org/10.1134/S1068162024020225
7. *Parfenova L.V., Galimshina Z.R., Parfenov E.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2024. Vol. 25. P. 11623. https://doi.org/10.3390/ijms252111623

МЕМБРАНЫ ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

А. В. Пенькова, А. И. Кузьминова, М. Е. Дмитренко
Санкт-Петербургский государственный университет
a.penkova@spbu.ru

Мембранные технологии представляют собой перспективный подход к разделению жидких смесей, содержащих компоненты с различными молекулярными массами. Для каждой конкретной задачи разделения требуется тщательный выбор мембранного процесса, типа мембраны (пористая

или непористая), а также материала мембраны. В то же время для достижения высокоэффективного разделения необходимы разработка и внедрение новых, усовершенствованных мембранных материалов, обладающих заданными и улучшенными свойствами. Модификация полимерной матрицы путем введения неорганических и/или органических наполнителей, то есть создание мембран со смешанной матрицей (МСМ), а также модификация поверхности мембран, являются перспективными методами для улучшения характеристик как пористых, так и непористых мембран. Данная работа посвящена разработке непористых мембран для применения в первапорации. Первапорация – это мембранный процесс разделения жидких смесей, содержащих преимущественно низкомолекулярные компоненты, которые проходят через мембрану в результате испарения. Первапорация является экологичным мембранным методом для разделения азеотропных смесей и близкокипящих жидкостей, для проведения которого используется компактное оборудование.

В настоящей работе были разработаны новые непористые мембраны со смешанной матрицей на основе известных биополимеров хитозана и карбоксиметилцеллюлозы. Выбор данных полимеров обусловлен их высокой гидрофильностью, хорошими пленкообразующими свойствами, доступностью и дешевизной. Мембранные материалы на основе хитозана и карбоксиметилцеллюлозы используются в различных мембранных процессах. Для улучшения транспортных и физико-химических характеристик данных полимеров была проведена объемная модификация (путем введения оксида графена) и поверхностная модификация (путем ионного наслаивания полиэлектролитов). Разработанные мембраны исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, термогравиметрического анализа, измерением угла смачивания и проведением экспериментов по набуханию. Транспортные свойства мембран оценены в процессе первапорационного разделения смесей вода/изопропанол различного состава. Установлено, что использованная в работе модификация существенно изменяет как физико-химические, так и транспортные свойства разработанных непористых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-553). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского государственного университета.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А. С. Рогачев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл.

rogachev@ism.ac.ru

Концепция высокоэнтропийных сплавов, которая была опубликована в 2004 году [1, 2], придала новый импульс развитию науки о материалах. В ее основе лежит экспериментальное доказательство возможности получения неупорядоченных твердых растворов пяти и более металлов, взятых в сопоставимых количествах, в виде одной фазы с простой кристаллической структурой. Предполагалось, что распад многокомпонентного твердого раствора не происходит благодаря стабилизирующей роли высокой конфигурационной энтропии смешения атомов, что обусловило принятое сегодня название этого нового класса материалов. Позднее были получены высокоэнтропийные керамические соединения (карбиды, бориды, нитриды и др.) [3, 4], а также керамико-металлические композиты [5–7]. Материалы на основе высокоэнтропийных сплавов проявляют уникальные механические, электрические, магнитные и другие свойства. Основными методами получения высокоэнтропийных материалов (ВЭМ) являются кристаллизация

многокомпонентных расплавов, механическое сплавление (МС) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В обзорном докладе представлено современное состояние исследований и перспективы производства ВЭМ методами МС и СВС. Сравнительный анализ этих подходов показал, что МС в высокоэнергетичных шаровых планетарных мельницах является эффективным методом получения порошков высокоэнтропийных сплавов типа CoCrFeNi*M*, где *M* = Mn, Ti, Al, Cu. При этом образуется метастабильный твердый раствор, который распадается при высокотемпературном отжиге с сохранением высокоэнтропийной матрицы и дисперсным упрочнением. Консолидация этих порошков методами электроискрового плазменного спекания (ЭПС) и горячего прессования позволила получить материалы с выдающимися механическими свойствами. Например, материал CoCrFeNiCu показал предел текучести 1205 ± 20 МПа, предел прочности при изгибе 1362 ± 62 МПа микротвердость по Виккерсу 4.86 ± 0.63 ГПа, нано-твердость 6.3 ± 0.2 ГПа и модуль упругости 160 ± 3 ГПа [8]. Высокотемпературные ВЭМ на основе тугоплавких соединений Ti, Ta, W, Mo, Hf, Nb с неметаллами (C, B, N) удается получить методами прямого синтеза из элементов, термически сопряженных реакций, сочетанием СВС и МС. Показано, что комплексное применение методов МС + СВС + ЭПС позволяет быстро синтезировать широкий спектр новых ВЭМ для научных исследований, а также является перспективной технологией промышленного производства этих материалов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-13-00040).

Литература

1. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377. P. 213.
2. *Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6, №5. P. 299.
3. *Dusza J., Švec P., Girman V. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38, P. 4303. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.006
4. *Вадченко С.Г., Вергунова Ю.С., Рогачев А.С. и др.* // Известия ВУЗов. Порошк. металлург. функц. покр. 2023. Т. 17, № 1. С. 2838. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38
5. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 40. P. 2527. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramicsos.2019.11.059
6. *Pötschke J., Vornberger A., Gestrich T. et al.* // Powder metall. 2022. Vol. 65, № 5. P. 373. https://doi.org/10.1080/00325899.2022.2076311
7. *Luo S.-C., Guo W.-M., Lin H.-T.* // J. Am. Ceram. Soc. 2023. Vol. 106. P. 933. https://doi.org/10.1111/jace.18852
8. *Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Vergunova Yu.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 1002. P. 175401.

СИНТЕЗ ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Ti, Zr, Hf) и Nb–Hf–(Cr, V, Ti, Zr, Dy) МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ СПЛАВ/ОКСИДНОЕ ВОЛОКНО ДЛЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В. Н. Санин[1], Д. М. Икорников[1], А. О. Сивакова[1], С. Б. Бабкин[2], С. Т. Милейко[2]
[1] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН
[2] Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН
Черноголовка, Московская обл.
svn@ism.ac.ru

Разработка новых конструкционных материалов, способных к длительной эксплуатации (жаропрочных материалов) при более высоких температурах, чем эксплуатируемые коммерческие сплавы на основе никеля (1100°C), является глобальной и ключевой проблемой дальнейшего повышения эффективности силовых установок турбинного типа. Поисковые исследования в этом направлении материаловедения ведутся уже много лет во всех экономически развитых странах и по существу определяют успешность дальнейшего технологического развития в области создания нового поколения энергетических установок, которые являются фундаментом развития сразу нескольких высокотехнологичных и инновационных отраслей промышленности: авиационное двигателестроение (ГТД), газотурбинные энергетические установки наземного типа (ГТУ)

для энергогенерации и транспорта газа, малые энергетические установки различного применения в образцах современной и перспективной техники и др.

Перспективными базовыми материалами для дальнейшего развития конструкционных, высокотемпературных материалов (КВМ) является использование металлов с более высокой температурой плавления (Mo и Nb), структурно упрочненных дисперсионными выделениями на основе силицидов, интерметаллидов и карбидов.

Однако КВМ должны обладать комплексом свойств, включая три основные характеристики: (1) – жаропрочность (сопротивление ползучести), (2) – трещиностойкость и (3) – сопротивление окислению (коррозии). Следует отметить, что наблюдается обратная взаимосвязь между упрочнением сплавов и падением пластичности и трещиностойкости [1, 2]. Нужный баланс характеристик достигается тонкой подстройкой структуры, которая требует сложного подбора системы легирования и последовательного набора операций термомеханической обработки.

В последние годы было продемонстрировано, что одним из наиболее перспективных направлений развития КВМ является разработка новых композиций на основе многокомпонентных сплавов, получивших название высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [3]. ВЭС, разрабатываемые для высокотемпературной эксплуатации, получили название refractory high-entropy alloys (RHEAs), так как формируются преимущественно на тугоплавких элементах (таких как Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr, Re, Cr, V и Hf) [4]. Вследствие высокой температуры плавления составляющих элементов, такие ВЭС проявляют высокие прочностные характеристики при повышенных температурах. Так выявлено, что в RHEAs NbMoTaW и VNbMoTaW предел текучести остается на уровне 405 МПа и 477 Мпа при температуре 1600°C [5]. Этот результат явно демонстрирует большой потенциал практического применения ВЭС для работы в высокотемпературной области перспективных установок газотурбинного типа. Однако, плотность таких сплавов была недопустимо высокой (>12 г/см^3). Поэтому в дальнейшем при выборе входящих в сплав компонентов стали учитывать необходимость сохранения на высоком уровне таких показателей, как удельная прочность, жаростойкость, трещиностойкость, крипостойкость, поэтому в состав базовых составов ВЭС, на основе тугоплавких металлов, начали вводить другие элементы с целью повышения вышеуказанных параметров.

Следует отметить, что названные выше преимущества ВЭС являются и их основным недостатком, так как высокая температура плавления создает множество технологических проблем их получения, поскольку температуры плавления составляющих элементов относительно высоки и сильно отличаются друг от друга. Существует много лабораторных способов получения ВЭС, среди них можно выделить механическое легирование сплавов, сочетание методов механического легирования и спекания в искровой плазме (SPS), электрохимические методики, методы аддитивных 3D технологий, а также плавильные металлургические процессы. Основными общими недостатками вышеуказанных методов являются необходимость использования чистых исходных металлов, высокая энергоемкость процессов и очень низкая производительность, способная удовлетворить только на стадии научных исследований.

В рамках настоящей работы планировалось решение двух основных задач: (1) Исследовать возможность получения литых ВЭС на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta и Nb–Ta–Hf, легированных металлами (Cr, V, Zr, Hf, Ti, Dy), методами СВС-металлургии из оксидного сырья и (2) Исследовать совместимость оксидного волокна и высокоэнтропийной матрицы из синтезированных сплавов и технических решений для получения нового класса высокотемпературных композитов в сочетании оксидное волокно / высокоэтропийные сплавы, способных к длительной эксплуатации, в условиях воздействия высокой температуры (1200°C и более) и механических нагрузок.

Синтез ВЭС проводился с использованием СВС-систем термитного типа, содержащих порошкообразные оксиды целевых элементов. Процесс горения составов проводился на центробежной СВС-установке, в реакционной форме открытого типа при атмосферном давлении. Полученные данные показали, что для синтеза исследуемых сплавов целесообразно использовать интервал значений перегрузки от 50 до 100 g. Визуальный анализ слитков ВЭС показал, что все образцы синтезированных сплавов имели литой вид. Анализ элементного состава, показал, что все целевые элементы присутствуют в составе синтезированных ВЭС, а их отклонение от расчетных концентраций не превышает 1–2 мас. %. Использование лигатур Zr–Mo и Hf–Mo позволило минимизировать взаимодействие в волне горения таких химически активных компонентов сплава, как Zr и Hf, что обеспечило их присутствие в составе ВЭС с незначительным отклонением от расчетных значений.

Сравнительный анализ данных РФА показал, что фазовый состав полученных ВЭС сплавов может быть как однофазным, где присутствуют интенсивные рефлексы *bcc* фазы, а также может иметь

в сплаве несколько *bcc* фаз, где также наблюдаются слабые рефлексы *fcc* фазы и *hcp* фазы. Состав фаз зависит от набора элементов, входящих в состав синтезируемых сплавов.

Исследование окислительной стойкости ВЭС (при циклическом нагреве и выдержке при 1000°C в атмосфере воздуха) выявило, что в зависимости от состава ВЭС характер окисления меняется как качественно (прирост или потеря массы), так и количественно. Наибольшую окислительную стойкость показали сплавы MoNbTaCrTi и MoNbTaCrV. Распределение элементов (EDS) вблизи границы окисленный слой / ВЭС показало, что наибольшее падение концентрации в составе окисленного слоя наблюдается именно для Mo. Элементы Nb, Ta, Cr, V и Ti сохраняют свои концентрации, переходя в окисленное состояние и образуя комплексные оксиды ($CrTaO_4$, $CrNbO_4$).

В рамках первого этапа разработки композитов оксидное волокно / ВЭС матрица были проведены исследования по совместимости потенциальных компонентов композитов. Для формирования матрицы использовались два состава (в виде порошковых композиций): базовый сплав MoNbTa и сплав MoNbTaCrV. Волокна были сформированы из эвтектического состава Al_2O_3–$Al_5Y_3O_{12}$, произведенные методом внутренней кристаллизации. Наблюдение микроструктур композитов, полученных в различных технологических режимах, указывают на взаимодействие компонентов на границе раздела, определяющее потенциально высокую прочность границы волокно-матрица, необходимую для получения композитов с высокой крипостойкостью. Поиск оптимальных режимов спекания потребовал тщательной проработки технологии получения композитов, приведшее в итоге к необходимости разработки многостадийной технологической схемы, основы которой были разработаны. В частности, для композита с матрицей MoNbTaCrV технологический режим, состоящий из горячего прессования при 1500ºC и последующего спекания при 1750ºC, представляется на данном этапе наиболее оптимальным.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-13-00065, https://rscf.ru/project/24-13-00065/).

Литература

1. *Mileiko S.T.* // Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, Amsterdam, 1997.
2. *Ritchie R.O.* // Nat. Mater. 2011. Vol. 10. P. 817.
3. *Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 299.

МОДИФИКАЦИЯ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТРИТИТАНАТА НАТРИЯ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С. Л. Синебрюхов, Д. П. Опра, В. В. Железнов, А. А. Соколов, А. И. Неумоин, А. Б. Подгорбунский, С. В. Гнеденков
Институт химии ДВО РАН, Владивосток
sls@ich.dvo.ru

Трититанат натрия, $Na_2Ti_3O_7$, является одним и самых перспективных представителей категории анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, реализующих интеркаляционный механизм накопления заряда [1]. В сравнении с прочими интеркаляционными анодными материалами, $Na_2Ti_3O_7$ имеет высокую емкость (~ 177 мА·ч/г) и подходящий рабочий потенциал (~ 0.3 В отн. Na/Na^+). Основным недостатком $Na_2Ti_3O_7$ является низкая электронная проводимость (~ 10^{-8} См/см). Кроме этого, усилия исследователей направлены на увеличение удельной емкости $Na_2Ti_3O_7$, поскольку по этому параметру он уступает другому популярному анодному материалу – твердому углероду (около 300 мА·ч/г), относящемуся к классу материалов, показывающих смешанный механизм накопления натрия (интеркаляция и адсорбция [2]).

В последнее время предложен ряд интересных вариантов для улучшения электронной проводимости $Na_2Ti_3O_7$ путем допирования различными элементами, а именно F, Nb и *Ln* = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er, Yb [3–5]. Для повышения удельной емкости предлагается объединение (гибридизация) $Na_2Ti_3O_7$ с энергоемкими по натрию материалами, например, с черным фосфором [6], MoS_2 [7], Fe_3O_4 [8].

В настоящей работе разработаны способы улучшения характеристик $Na_2Ti_3O_7$ для натрий-ионных аккумуляторов путем допирования медью и гибридизации с Fe_2O_3 (α-фаза). Материалы получены одностадийным гидротермальным способом, оценено концентрационное влияние модификаторов на физико-химические свойства получаемых веществ на основе $Na_2Ti_3O_7$.

В ходе исследований установлено, что в результате допирования медью уменьшается ширина запрещенной зоны $Na_2Ti_3O_7$ с ~3.5 до ~2.4 эВ, электронная проводимость повышается с 9.3×10^{-10} до 2.3×10^{-9} См/см. Допирование сопровождается уменьшением сопротивления переносу заряда и улучшением диффузии ионов Na^+ (коэффициент диффузии Na^+ растет с 2.4×10^{-13} до 4.5×10^{-13} см^2/с) в процессах электрохимического (де-)натрирования трититаната натрия. Наилучший образец допированного медью $Na_2Ti_3O_7$ демонстрирует удельную емкость около 163, 116, 97, 84 и 73 мА·ч/г при 0.1*C*, 1*C*, 2*C*, 3*C* и 4*C*, соответственно.

Гибридизация $Na_2Ti_3O_7$ с α-Fe_2O_3 приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на ~1.1 эВ. Гибрид $Na_2Ti_3O_7$ с α-Fe_2O_3 при плотности тока 0.1*C* показал удельную емкость примерно 220 мА·ч/г. При циклировании током 1*C*, 2*C*, 3*C* и 4*C* удельная емкость гибрида $Na_2Ti_3O_7$–α-Fe_2O_3 равна около 117, 86, 64 и 52 мА·ч/г, соответственно. Гибрид имеет хорошую циклическую стабильность; после 320 зарядно-разрядных циклов при 0.5*C* обратимая емкость составила 140 мА·ч/г.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что допирование $Na_2Ti_3O_7$ медью обеспечивает лучшие показатели удельной емкости при высоких токовых нагрузках. В то же время, при низких плотностях тока гибрид $Na_2Ti_3O_7$ – α-Fe_2O_3 имеет большую удельную емкость.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Института химии ДВО РАН, утвержденного Минобрнауки России (№ FWFN (0205)-2022-0004).

Литература

1. *Dong J., Jiang Y., Wang R. et al.* // J. Energy Chem. 2024. Vol. 88. P. 446.
2. *Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 354. P. 136647.
3. *Chen Z., Lu L., Gao Y. et al.* // Materials (Basel). 2018. Vol. 11. P. 2206.
4. *Chen J., Zhou X., Mei C. et al.* // Electrochim. Acta 2017. Vol. 224. P. 446.
5. *Xia J., Zhao H., Pang W.K. et al.* // Chem. Sci. 2018. Vol. 9. P. 3421.
6. *Song T., Chen H., Xu Q. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10. P. 37163.
7. *Wang S., Cao F., Li Y. et al.* // Adv. Sci. 2019. Vol. 6. P. 1900028.
8. *Wu Y., Wu J., Zhang S. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. Vol. 300. P. 122247.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ГАЗОХИМИИ

П. В. Снытников, С. Д. Бадмаев, Д. И. Потемкин, В. Н. Рогожников, В. А. Шилов
ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
pvsnyt@catalysis.ru

Структурированные катализаторы находят применение в компактных устройствах получения водородсодержащего газа, в первую очередь для использования в электрохимических генераторах (ЭХГ). ЭХГ традиционно состоят из нескольких основных блоков: батареи топливных элементов, топливного процессора, содержащего каталитический риформер исходного топлива, пускового устройства, каталитического дожигателя отходящих (анодных) газов, теплообменного оборудования, а также вспомогательных подсистем, обеспечивающих запуск и функционирование энергоустановки. В докладе суммированы результаты проведенных многолетних работ, направленных на разработку структурированных катализаторов, их методов синтеза, рассматриваются примеры конструкций реакторов на их основе для получения синтез газа из различного углеводородного сырья: природного газа, сжиженного углеводородного газа (пропан-бутановых смесей), спиртов и эфиров, жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания топливных элементов. Обсуждаются подходы по применению платформенных решений, направленных на унификацию базовых стадий изготовления катализаторов для улучшения технологичности процесса и снижения его себестоимости при организации опытного производства.

Кроме использования совместно с ЭХГ, структурированные катализаторы оказываются востребованы для локального получения водородсодержащего газа – для нужд металлургических производств, получения восстановительных сред, использования в процессах гидрирования.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении паровой, автотермической конверсии или парциального окисления топлива, возникающих из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта реакций, рассмотрены преимущества применения металлической основы, обладающей высокой теплопроводностью – сеток, пенометаллов, фольги. На примере

выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600°C вначале переходит в η-Al_2O_3, а выше 900°C претерпевает превращение в θ-Al_2O_3, предложены варианты нанесения стабильных и прочных каталитических покрытий, позволяющих добиваться высокой адгезии с подложками, высокой механической прочности в жестких реакционных условиях. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30–60 μм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как темплат для нанесения дополнительного слоя активного носителя, например, CeO_2 или твердого раствора $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от типа реакции и условий ее проведения). Подобный подход положительно зарекомендовал себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ.

Обобщены данные по функционированию катализаторов разнообразного состава: на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt), переходных элементов (в основном Ni, Co, Cu), биметаллических композиций в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al, а также допированных щелочными и щелочно-земельными металлами.

Выполнение исследований осуществлялось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

ПОИСК НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

С. Ф. Солодовников[1], А. Р. Оганов[2], И. П. Гуляев[3], В. В. Лукашов[4], П. А. Абрамов[1], М. Зераати[2], Е. С. Золотова[1], И. К. Игуменов[1], А. Б. Кузнецов[5], Д. Сагатова[5], Р. А. Шутилов[1], В. Н. Юдин[1], И. С. Батраев[6], Т. Ю. Кардаш[7], А. П. Мальцев[2]

[1] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

[2] Сколковский институт науки и технологий, Москва

[3] Институт теоретической и прикладной механики имени С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

[4] Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

[5] Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

[6] Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

[7] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

luka@itp.nsc.ru

Термобарьерные покрытия (ТБП) нужны для защиты горячих металлических деталей газовых турбин авиадвигателей и энергетических установок, но рост их рабочих температур ограничен из-за деградации выше 1200°C обычно применяемого верхнего керамического слоя в виде ZrO_2 с добавкой 6–8 вес. % Y_2O_3 (7YSZ). Поэтому актуальной задачей более 40 лет является поиск альтернативных материалов для ТБП, обладающих высокой термической, фазовой, химической и механической стабильностью в сочетании с достаточно высокими коэффициентами теплового расширения (КТР), низкой теплопроводностью и диффузией кислорода [1, 2].

Попыткой системного и комплексного решения этой задачи являются проведенные нами исследования, которые включают: 1) кристаллохимический дизайн керамических материалов для ТБП; 2) квантово-химические расчеты стабильности, теплопроводности, КТР и механических свойств выбранных фаз; 3) синтез и характеризацию фаз; 4) нанесение и аттестацию термобарьерных покрытий из выбранных соединений. Поиск новых керамических термобарьерных материалов проводили среди тугоплавких сложных оксидов, основное внимание уделяли кубическим фазам типа двойного перовскита, пирохлора и граната, имеющим каркасное строение и наименьшую анизотропию свойств.

С использованием машинно-обученных потенциалов проведены МД расчеты теплофизических свойств более 60 известных и прогнозируемых оксидов, оценена энергетическая и динамическая стабильность некоторых из них; полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Предложены новые кандидаты для ТБП материалов с теплопроводностью 1.0–1.4 Вт/(м·K)

и линейными КТР выше 10^{-5} K^{-1} при 1500 K: сложные перовскиты $Ba_3YTiTaO_9$, $BaLaMgTaO_6$, Ba_2YNbO_6, $Ba_3LaTa_3O_{12}$, пирохлоры $La_3Ca_2Nb_3O_{14}$, $La_3Mg_2Ta_3O_{14}$, гранаты $Ca_2YZr_2(AlO_4)_3$, $Gd_3Sc_3Ga_3O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, которые сопоставимы по оцененным свойствам с 7YSZ. Расчеты фазовых диаграмм и свойств полиморфов ZrO_2 и HfO_2 показали хорошее согласие с экспериментом и позволили установить, что $La_2Hf_2O_7$ может реагировать с Al_2O_3 с образованием $LaAlO_3$ и HfO_2, что идет вразрез с данными [2]. Обнаружено, что катионное разупорядочение (Ca, La) в $Ca_2La_3Nb_3O_{14}$ и (Al, Nb) в Sr_2AlNbO_6 приводит к стабилизации первой фазы и снижает теплопроводность второй в 1.5 раза при 300 K, хотя при 1000–1500 K разница падает до 10 % (табл.). Подобный эффект также найден при катионных замещениях в $Ba_3MgTa_2O_9$. По расчетам гипотетические гранаты $Y_3MZrAl_3O_{12}$ (M = Ca, Mg) и $La_3Y_2Al_3O_{12}$ термодинамически нестабильны при обычном давлении, а $La_3Sc_2Al_3O_{12}$ выше 685 K распадается на $LaAlO_3$ и Sc_2O_3.

Проведен поисковый твердофазный синтез при 900–1550°C более 150 составов сложных оксидов, получены новые сложные перовскиты $SrBa_2MgTa_2O_9$, $Sr_2Al_{1-x}Zr_{2x}Nb_{1-x}O_6$ ($0 \le x \le 0.75$) и пирохлоры $La_3Ca_2Ta_3O_{14}$, $Y_3Ca_2Nb_3O_{14}$, $Ln_4AlZr_2TaO_{14}$ (Ln = La, Sm, Gd, Y).

Результаты проведенных исследований показали, что среди основных выбранных структурных групп сложных перовскитов, пирохлоров и гранатов наибольшими возможностями вариации состава, структуры и теплофизических свойств обладает первая группа, тогда как для пирохлоров и гранатов затруднен ввод в состав крупных катионов, что может препятствовать улучшению их целевых свойств. Поэтому для дальнейших исследований и получения покрытий отобраны фазы типа двойного перовскита Ba_2YRO_6 и Sr_2AlRO_6 (R = Nb, Ta). Спонтанной кристаллизацией из растворов в расплавах боратов получены кристаллы этих соединений (за исключением Sr_2AlNbO_6), определены их структуры и КТР в интервале 25–1300°C (см. табл.). Структуры Ba_2YTO_6 полностью упорядочены, а в Sr_2AlTO_6 (T = Nb, Ta) катионы Al^{3+} и T^{5+} находятся в смешанных позициях ($Al_{0.936}T_{0.064}$) и ($T_{0.936}Al_{0.064}$). Из таблицы видно, что теплопроводность Sr_2AlTO_6 (T = Nb, Ta) при 1500 K почти вдвое выше, чем у Ba_2YTO_6 и YSZ, тогда как КТР бариевых фаз заметно уступают стронциевым. Для улучшения теплофизических свойств в эти соединения будут введены подходящие катионные замещения.

Параметры решеток, теплопроводность и линейные КТР для Sr_2AlTO_6 и Ba_2YRO_6 (T = Nb, Ta)

Соединение	Параметр ячейки, Å	Теплопроводность, 1500 K, Вт $м^{-1}K^{-1}$ (расчет)	Линейный КТР, 10^{-6}/K		
			Выч., 1000 K	Изм., 1000°C	Лит. данные
Sr_2AlNbO_6	7.7884(2)	2.46 (упоряд.), 2.22 (разупоряд.)	11.5	12.42	8.8 (800°C) [3]
Sr_2AlTaO_6	7.7845(2)	2.26	10.7	11.65	9.7 (800°C) [3]
Ba_2YNbO_6	8.4307(5)	1.36	11.9	9.21	8.4 (1000°C) [4]
Ba_2YTaO_6	8.4361(2)	1.32	10.7	8.74	–

С помощью твердофазного синтеза наработаны порошки Ba_2YNbO_6, Sr_2AlTaO_6 и выделены их фракции 40–60 мкм для нанесения покрытий на стальную пластину методом детонационного напыления, которое производилось в атмосфере ацетилена с кислородом ($C_2H_2 + 2.5\,O_2$). Покрытие напылялось серией выстрелов с формированием слоя около 5 мкм за один выстрел. Полученные слои (рис. 1, 2) проанализированы методом EDX, который показал хорошее соответствие найденных атомных отношений Ba : Y : Nb и Sr : Al : Ta теоретическим значениям.

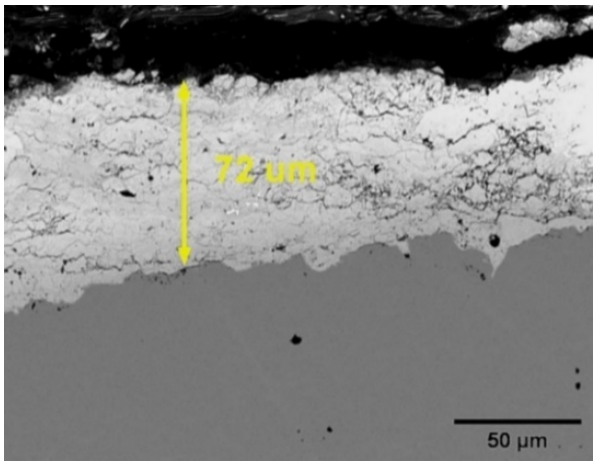


Рис. 1. РЭМ изображение поперечного среза образца покрытия Ba_2YNbO_6.

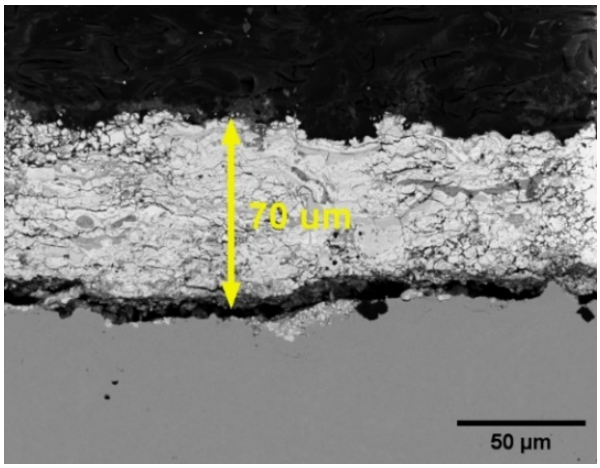


Рис. 2. РЭМ изображение поперечного среза образца покрытия Sr_2AlTaO_6.

Разработана методика синтеза комплекса $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, который испытан на совместимость с солями катионов Al^{3+}, Y^{3+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. Приготовлены концентрированные растворы этого комплекса Nb^{5+}, содержащие также Sr^{2+} и Al^{3+}, которые использовали для нанесения покрытий Sr_2AlNbO_6 методом атмосферного плазменного напыления жидких прекурсоров (SPPS) на основу из никелевого жаростойкого сплава.

Эксперименты показали образование достаточно плотного малопористого покрытия Sr – Al – Nb – O толщиной 400–450 мкм без видимых зон отслоения или растрескивания. По данным РФА, материал имеет структуру перовскита, соответствующую высокотемпературной форме Sr_2AlNbO_6 [3], однако по данным оптической и электронной микроскопии, покрытие состоит из «светлой» и «темной» фаз с отличающимися от исходной стехиометрии составами и разными механическими характеристиками. Для светлой и темной фаз микротвердость составила 7 и 0.5 ГПа, а модуль упругости 90 и 20 ГПа соответственно. Аналогичные свойства референсного материала 7YSZ несколько уступают свойствам светлой фазы. Исследования выявленных фаз в полученном покрытии будут продолжены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00117, https://rscf.ru/project/ 23-13-00117/).

Литература

1. *Ghosh S.* // In: Mohamed A.M.A. (Ed.) Advanced Ceramic Processing, IntechOpen, Rijeka, 2015. P. 111.
2. *Lakiza S.M., Grechanyuk M.I., Ruban O.K. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol. 57. P. 82.
3. *Guo R., Bhalla A.S., Sheen J. et al.* // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. P. 18.
4. *Iakovleva A.* // PhD thesis, Université Paris-Saclay, Paris, 2015.

COMPETITION BETWEEN THE FORMATION AND DECOMPOSITION OF A SOLID SOLUTION IN Al−Mg ALLOYS DURING HIGH-PRESSURE TORSION

B. B. Straumal[1], O. A. Kogtenkova[1], N. S. Afonikova[1], A. N. Nekrasov[2], G. Faraji[3], A. B. Straumal[4], D. Bradai[5]

[1] Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Russia
[2] Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia
[3] College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
[4] Scientific Research Institute of Materials for Agrotechnology, Cotton Growing, Seed Production and Agrotechnology, Salar, Uzbekistan
[5] University of Sciences and Technology Houari Boumediene, Algiers, Algeria
straumal@issp.ac.ru

During severe plastic deformation (SPD) of solid solutions, two processes occur simultaneously. First, it is the decomposition of a solid solution with the precipitation of particles of the second phase. Secondly, it is the dissolution of the existing precipitates of the second phase in a solid solution. These two processes compete with each other. At a certain stage of the SPD, a steady-state appears. In this state, the decomposition of the solid solution and the dissolution of the particles of the second phase come into dynamic equilibrium. As a result, a steady-state concentration of c_{ss} of the second component is formed in the solution. This concentration can be found in the equilibrium phase diagram, on the solvus line of the solubility limit of the second component in a solid solution at a certain temperature T_{eff}. This T_{eff} temperature is commonly referred to as the effective temperature. Earlier, on copper alloys, we found that the value of T_{eff} is different if different components are dissolved in copper. The T_{eff} linearly increases with increases of the activation enthalpy H_D of the bulk diffusion of the second component. This is due to the activation nature of mass transfer in SPD.

In this paper, we studied the effect of high pressure torsion (HPT) on the structure of the Al – 10 wt. % Mg alloy. In a sample annealed at a temperature of 420°C, the HPT leads to a noticeable decomposition of the solid solution. In a sample annealed at a temperature of 300°C, a decrease in the concentration at HPT also occurs, but it is less than in the first case. Finally, in a sample annealed at a temperature of 200°C, there is practically no change in the concentration in the solid solution. This means that for Al−Mg alloys $c_{ss} = 3 \pm 0.3$ wt. % Mg. A comparison with the literature data for equal−channel angular

compression (ECAP) of Al–Mg alloys gives approximately the same c_{ss} value for ECAP. This means that the effective temperature of T_{eff} in the Al−Mg alloys is close to 200°C.

As is known, with SPD, there is a strong decrease in grain size. At the same time, new grain boundaries (GBs) with a large specific area are emerging. Segregation of the second component may be observed in the GBs. To form these segregations, atoms of the second component are needed. If there are particles of the second phase in the sample, then they supply these atoms. If there are no particles of the second phase, but only a solid solution, then the atoms of the second component leave the solid solution and segregate in new GBs. Then the concentration in the solid solution observed by *X*-ray diffraction decreases. This process should be taken into account when defining c_{ss} and T_{eff}.

This research was funded by the Russian ministry of science and higher education (contract № 13.2251.21.0252).

РОЛЬ ЛОНСДЕЙЛИТА В ПРОЦЕССЕ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА АЛМАЗА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

П. Б. Сорокин
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
pbsorokin@misis.ru

Алмаз, известный своими уникальными физико-химическими свойствами, представляет собой одну из наиболее изученных форм углерода. Однако механизмы его образования из графита при высоких давлениях и температурах остаются недостаточно изученными, особенно в контексте роли гексагональной фазы алмаза (лонсдейлита). В данной работе мы исследовали процесс нуклеации алмаза с использованием методов машинного обучения для моделирования энергетических ландшафтов и механизмов фазового перехода графит-алмаз на атомном уровне.

Мы обучили потенциал машинного обучения (MLP), который демонстрирует высокую точность в воспроизведении энергий и сил, рассчитанных методом функционала плотности. С помощью MLP мы смоделировали процесс нуклеации алмаза, сравнивая энергетическую стабильность кубического и гексагонального алмаза. Результаты показывают, что в рассмотренном диапазоне давлений лонсдейлит является более выгодной фазой для начальной нуклеации, тогда как при увеличении размера ядра происходит переход в кубическую фазу.

Анализ свободной энергии Гиббса выявил зависимость критического размера ядра от давления, а также влияние формы ядра на энергетику процесса. Мы также обнаружили, что лонсдейлит может служить промежуточной фазой, способствующей быстрому росту алмаза. Эти результаты согласуются с экспериментальными наблюдениями и улучшают понимание фундаментальных механизмов образования алмаза.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-79-20049).

НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ ОДНО-ТРЕХ- И ОДНО-ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПОИСК, СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А. К. Субанаков[1, 2], Е. В. Ковтунец[1], Р. В. Курбатов[1], Т. С. Спиридонова[1], В. В. Атучин[3], М. С. Молокеев[4], Л. А. Соловьев[5], Б. Г. Базаров[1, 2], Ж. Г. Базарова[1, 2]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[2] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ
[3] Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
[4] Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
[5] Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
subanakov@binm.bscnet.ru

В последние десятилетия бораты активно исследуются благодаря превосходным свойствам некоторых боратных кристаллов, которые находят применение в нелинейной оптике. Прозрачность в глубокой ультрафиолетовой области, высокий порог оптического повреждения в сочетании с соответствующей нелинейностью и подходящая химическая стабильность оптической поверхности

определяют широкое применение боратных материалов в современной лазерной оптике и нанофотонике. Допирование редкоземельными и переходными элементами для получения люминофоров или активно-нелинейных материалов [1] является одним из перспективных направлений в исследовании боратов. С целью поиска и синтеза новых боратов нами впервые изучены оксидные системы $M_2O{-}R_2O_3{-}B_2O_3$ (M = Rb, R = *Ln*, Y; M = Rb, R = Sc, In, Yb) и M_2O–MgO –B_2O_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl) в субсолидусной области.

В результате изучения фазовых равновесий в указанных системах выявлены три новые семейства рубидиевых двойных боратов составов $Rb_3RB_6O_{12}$ (R = *Ln*, Y) [2–5], $Rb_3R_3B_4O_{12}$(R = Pr–Ho) [6], $Rb_3R_2B_3O_9$ (*RE* = Ho–Lu, Y) [5, 7], получены новая триклинная модификация $Na_3Yb(BO_3)_2$ [8] и семь новых двойных боратов составов $Na_3RB_8O_{15}$ (R = Sc, Yb), $Na_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$, MMgBO$_3$ (M = K, Rb), $M_2Mg_2B_{12}O_{21}$ (M = Cs, Tl). Впервые проведена триангуляция системы Na_2O–In_2O_3–B_2O_3, образование тройных соединений в ней не обнаружено.

Методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры $Rb_3HoB_6O_{12}$ (пр. гр. $R32$, a = 13.3924(2), c = 30.3032(4) Å, Z = 3, R_{wp} = 3.41), $Rb_3Ho_2B_3O_9$ ($Pna2_1$, a = 8.7128(2), b = 9.5750(2), c = 12.2225(3) Å, Z = 4, R_{wp} = 2.10) и $Rb_3Sm_3B_4O_{12}$, ($P2_1/c$, a = 10.8108(3), b = 18.1066(4), c = 14.2636(4) Å, Z = 8, R_{wp} = 1.28). Методом автоиндицирования определены пространственная группа и кристаллографические характеристики $Na_3ScB_8O_{15}$ (пр. гр. *Cc*, a = 12.625(6), b = 7.725(2), c = 10.409(3) Å, β = 53.19(2)°). Показано, что новый двойной борат $Na_3YbB_8O_{15}$ изоструктурен $Na_3GdB_8O_{15}$ [9]. Структура новой триклинной модификации двойного бората натрия-иттербия $Na_3Yb(BO_3)_2$ определена по данным рентгеновской порошковой дифракции в прямом пространстве с использованием алгоритма имитированного отжига (пр. гр. $P\bar{1}$, a = 5.1661(1), b = 6.6249(2), c = 8.5991(2) Å, α = 92.089(1)°, β = 93.281(2)°, γ = 88.010(1)°, Z = 2, R_{wp} = 4.83 %, GOF = 4.85). Методами Ритвельда и минимизации производной разности решены и уточнены кристаллические структуры MMgBO$_3$, M = K, Rb (пр. гр. $P2_13$, Z = 4) [10].

Изучены термические свойства большой группы полученных двойных боратов. Показано, что $Rb_3RB_6O_{12}$ (R = *Ln*, Y) плавятся инконгруэнтно (максимальной температурой плавления обладает $Rb_3SmB_6O_{12}$), $Rb_3R_2B_3O_9$ (R = Ho–Tm, Y) – конгруэнтно, $Rb_3R_3B_4O_{12}$ разлагаются в твердой фазе. По данным ДСК, $Na_3Yb(BO_3)_2$ претерпевает четыре полиморфных превращения при 277, 497, 653 и 694°C. Определены температуры и характер плавления $Na_3Yb(BO_3)_2$ (1119°C, конгр.), $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Na_3Sc(BO_3)_2$, $NaScB_2O_5$ (1003, 1069, 1090°C соответственно, инконгр.)

Сходство ИК-спектров $Rb_3RB_6O_{12}$ (R = Nd, Eu, Ho) и $Na_3ZnB_5O_{10}$ подтверждает существование анионных групп B_5O_{10} в кристаллических структурах этих соединений. Анализ ИК спектров двойных боратов $Rb_3R_3B_4O_{12}$, $Rb_3R_2B_3O_9$, MMgBO$_3$ (M = K, Rb), $Na_3Yb(BO_3)_2$, $Na_3Sc_2(BO_3)_3$, $Na_3Sc(BO_3)_2$ подтвердил наличие групп BO_3 в изученных фазах. *Ab initio* расчеты ИК-спектров $Na_3Yb(BO_3)_2$ и $NaScB_2O_5$, полученные на основе решенной кристаллической структуры для $Na_3Yb(BO_3)_2$, показали высокую степень корреляции с экспериментально полученными ИК-спектрами, тем самым подтвердив справедливость описания кристаллических структур.

Установлено, что интенсивность полосы излучения перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 612 нм приблизительно в 2 раза выше, чем при переходе $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, что указывает на наличие несимметричного окружения ионов Eu^{3+} в $Rb_3Y_2B_3O_9$: Eu. Интенсивность генерации второй гармоники для соединений $Rb_3RB_6O_{12}$ (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Y) и $Rb_3Tm_2B_3O_9$ по отношению к α-SiO_2 составляет 5, 16, 14, 13, 8 и 7 отн. ед. соответственно.

Энергетические барьеры, определенные с помощью теоретических расчетов сумм валентных связей (BVS), использованные для прогнозирования проводимости $Na_3Yb(BO_3)_2$, $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ [11], $Na_3Sc(BO_3)_2$ [11] и $NaScB_2O_5$, согласуются с экспериментально измеренными значениями проводимости и значениями энергии активации. Результаты измерений электрического импеданса показали, что доминирующий характер проводимости – ионный. Носителями заряда (согласно расчетам карт сумм валентных связей) служат ионы натрия и, в некоторых случаях, кислорода. Ионная проводимость указанных соединений варьируется в диапазоне от $0.6\cdot10^{-3}$ до $1.3\cdot10^{-3}$ См/см при высоких температурах.

Природа термических деформаций в $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ и $Na_3Sc(BO_3)_2$ исследована методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. В случае $Na_3Sc(BO_3)_2$ наблюдается сильная анизотропия вдоль направления c. На поведение $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ при тепловом расширении влияют ограничения симметрии, налагаемые на положения атомов внутри элементарной ячейки.

УФ край фундаментального поглощения $Na_3Yb(BO_3)_2$ составляет 234 нм, ширина запрещенной зоны равна 4.7(2) эВ. Ширина запрещенной зоны $NaScB_2O_5$, определенная методом DFT, равна 6.83 эВ.

Работа выполнялась в рамках базового проекта № 0273-2021-0008 и при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00985а) и РНФ (проект № 23-23-00451). Экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

Литература

1. *Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang* // J. Materiomics. 2016. Vol. 2. P. 55.
2. *Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. et al.* // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. P. 1309. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.02.019
3. *Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. et al.* // Mater. Des. 2018. Vol. 140. P. 488. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.12.004
4. *Atuchin V., Subanakov A., Aleksandrovsky A. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 905. P. 164022.
5. *Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G. et al.* // Solid State Sci. 2020. Vol. 105. P. 106231. https://doi.org/10.1016/J.S0LIDSTATESCIENCES.2020.106231
6. *Kovtunets E.V. Subanakov A.K., Sofich D.O. et al.* // Solid State Sci. 2023. Vol. 146. P. 107364. https://doi.org/10.1016/i .solidstatesciences.2023
7. *Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G. et al.* // Solid State Sci. 2021. Vol. 120. P. 106719. https://doi.org/10.1016/J.S0LIDSTATESCIENCES.2021.106719
8. *Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Spiridonova T.S. et al.* // Solid State Sci. 2025. Vol. 160. P. 107821.
9. *Dan Zhao, Ya-Nan Li, Yan-Ping Fan et al.* // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 13167. https://doi.org/10.1039/D0DT02586K
10. *Kurbatov R.V., Solovyov L.A., Bazarov B.G. et al.* // Solid State Comm. 2013. Vol. 172. P. 33.
11. *Kovtunets E.V., Subanakov A.K., Spiridonova T.S. et al.* // Solid State Sci. 2024. Vol. 147. P. 107399.

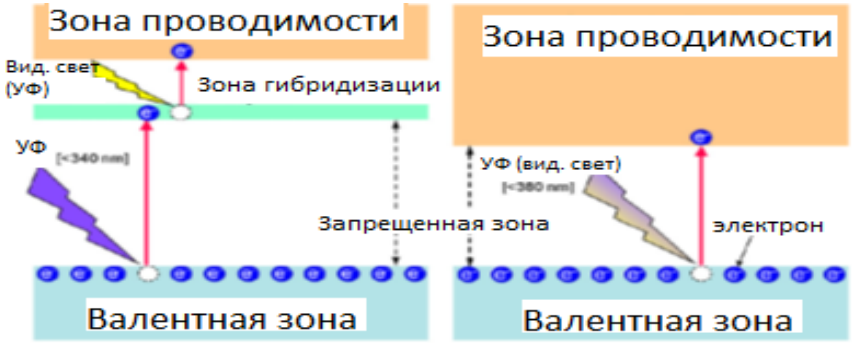
О ПРИРОДЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ti-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИЛАПАТИТОВ

О. В. Франк-Каменецкая[1], А. В. Корнеев[1], М. А. Кузьмина[1], В. К. Рябчук[1], Т. В. Хамова[2], О. А. Шилова[2], В. П. Челибанов[3], А. М. Маругин[3]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
[3] АО «ОПТЭК», Санкт-Петербург
o.frank-kamenetskaia@spbu.ru

Гидроксилапатиты, синтезированные в Ti-содержащих растворах (Ti-модифицированные гидроксилапатиты), уже много лет привлекают внимание научного сообщества благодаря уникальной фотокаталитической активности, не уступающей активности коммерческих фотокатализаторов, что делает их перспективными для создания материалов, применяющихся в различных областях биомедицины и тканевой инженерии [1–5]. Первыми о фотокаталитических свойствах Ti-модифицированных гидроксилапатитов сообщили Wakamura с соавторами [1], которые связали этот эффект с вхождением титана в гидроксилапатит. Все последующие исследователи не ставили под сомнение этот вывод, хотя заключение об изоморфной природе фотокаталитической активности Ti-модифицированных гидроксилапатитов Wakamura с соавторами сделали только на основании монофазности синтезированных осадков по данным РФА, что явно недостаточно. Более того, была даже предложена модель, объясняющая фотокаталитическую активность Ti-содержащего гидроксилапатита, отличающаяся от модели анатаза (рис. 1) [6].

Для того чтобы ответить на вопрос, проявляют ли Ti-содержащие апатиты фотокаталитические свойства и влияет ли на них распределение ионов титана по кристаллографическим позициям кристаллической структуры апатита, мы синтезировали, варьируя условия, гидроксилапатиты из Ti-содержащих водных растворов; детально исследовали элементный и вещественный состав полученных осадков (до и после прокалки при температуре 700°C в течение 6 часов) методами порошковой рентгенографии, ИК, Рамановской и РФЭ спектроскопии, СЭМ и EDX, а их фотокаталитическую активность оценили по способности к разложению ацетальдегида, а также привлекая метод диффузной спектроскопии отражения.



а *Б*

Рис. 1. Фотокаталитические модели Ti-содержащего гидроксилапатита (*а*) и анатаза (*б*) [6].

Анализируя изменения параметров элементарной ячейки синтезированных гидроксилапатитов, мы доказали, что титан способен встраиваться в решетку гидроксиапатита в количествах до ~10 мас. %. При низких концентрациях ($Ti/Ca \leq 0.16$) ионы Ti^{4+} преимущественно заселяют P-позицию, а при более высоких ($0.16 \leq Ti/Ca \leq 0.28$) − Ca-позиции. Использование, кроме РФА, спектроскопических методов позволило нам установить, что значительная часть титана осаждается в виде аморфных примесных фаз, которые при прокаливании превращаются в кристаллический TiO_2 (анатаз и/или рутил). Синтезированные из Ti-содержащих растворов осадки (часто чисто апатитовые по РФА) представляют собой апатит/TiO_2 нанокомпозиты, а их фотокаталитическая активность, сопоставимая с активностью коммерческих фотокатализаторов (рис. 2), обусловлена примесями кристаллического TiO_2, а не вхождением ионов Ti^{4+} в решетку гидроксилапатита [7].

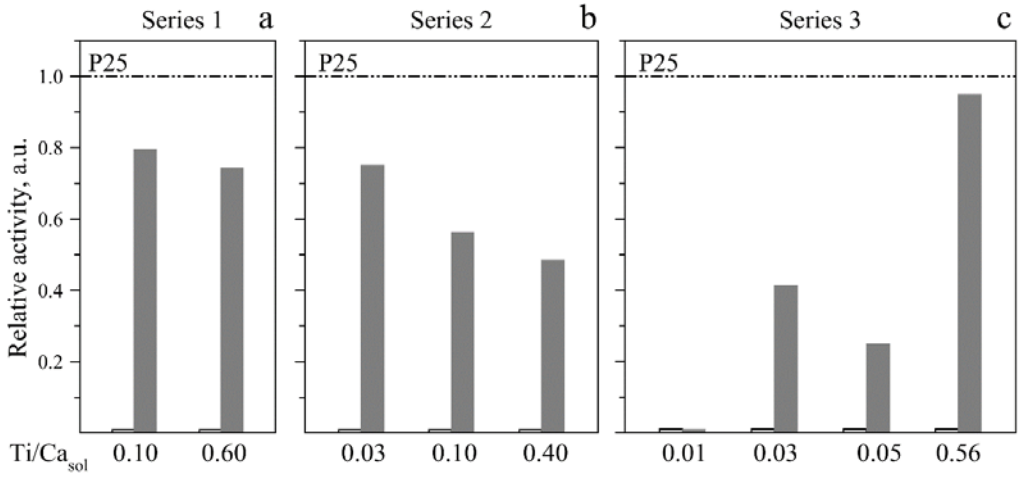


Рис. 2. Относительная фотокаталитическая активность Ti-модифицированных гидроксилапатитов, полученных различными способами (оценена по уменьшению концентрации ацетальдегида с 6.6 до 1.2 ppm) vs Ti/Ca в растворе (Ti/Ca_{sol}).
Пустые столбики – неотожженные порошки, залитые столбики – отожженные порошки.
За единицу (пунктирная линия) принята активность
коммерческого фотокатализатора Aeroxide P25 на основе TiO_2 [7].

Привлечение золь-гель метода позволило синтезировать гидроксилапатит/анатаз нанокомпозиты со структурой «ядро–оболочка» и проследить влияние соотношения апатит/анатаз на их фотокаталитическую активность и стабильность [8]. Изучение фотокаталитической активности нанокомпозитов проводили по выходу синглетного кислорода под действием УФ-излучения.

При обработке порошка гидроксилапатита золем с 40 об. % ТБТ (тетрабутоксититан) величина фотокаталитической активности близка к значению фотокаталитической активности коммерческого фотокатализатора TiO_2 P25 (меньше не более, чем на 20 %). Максимальная фотокаталитическая активность (всего на 8 % меньше, чем у коммерческого фотокатализатора TiO_2 P25), обнаружена у гидроксилапатит/TiO_2-композита, полученного при соотношении гидроксилапатит : зольTiO_2 = 1 : 2 и отжиге при 500°C в течение 3 часов. Порошок из частиц гидроксилапатита с поверхностью, модифицированной слоем анатаза, характеризуется фотокаталитической активностью только на 8 % слабее, чем у коммерческого фотокатализатора. Величина удельной поверхности этого композита равна 53 $м^2/г$, т.е. значимо больше, чем у немодифицированного апатита, отожженного при той же температуре (41 $м^2/г$); $ОКР_{ср}$ = 19 нм. Содержание анатаза и величина удельной

поверхности порошка апатита, поверхность частиц которого была модифицирована при соотношении гидроксилапатит : золь TiO_2 = 1 : 6, существенно больше, но состав продуктов синтеза становится неоднородным фотокаталитическая активность на 12 % уменьшается.

Синтезированные биосовместимые гетероструктурные нанокомпозитные материалы с фотокаталитической активностью, сопоставимой с активностью коммерческих фотокатализаторов, могут быть рекомендованы для медико-биологических применений.

Работа выполнена в РЦ СПбГУ «РДМИ» и «Геомодель».

Литература

1. *Wakamura M., Hashimoto K., Watanabe T.* // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 8. P. 3428.
2. *Kandori K., Oketani M., Sakita Y., Wakamura M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. Vol. 360. P. 54.
3. *Kandori K., Kuroda T., Wakamura M.* // Colloids Surf., B. 2011. Vol. 87, № 2. P. 472.
4. *Ptáček P*. In Apatites and their Synthetic Analogues − Synthesis, Structure, Properties and Applications; IntechOpen, 2016. P. 289−334.
5. *Arcos D., Vallet-Regí M.* // J. Mater. Chem. B. 2020. Vol. 8, № 9. P. 1781.
6. *Tsukada M., Wakamura M., Yoshida N., Watanabe T.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. Vol. 338. P. 18.
7. *Korneev A.V., Ryabchuk V.K., Kuz'mina M.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2024. Vol. 24, № 4. P.1835.
8. *Khamova T.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Shilova O.A. et al.* // Crystallogr. Rep. 2018. Vol. 63, № 2. P. 254.

СЕМЕЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. Г. Хайкина[1, 2], С. Ф. Солодовников[3], Ж. Г. Базарова[1, 2], Н. М. Кожевникова[1]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[2] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ
[3] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
egkha@mail.ru

Поиск новых лазерных матриц стимулировал в 1960–1980 гг. активные исследования двойных молибдатов и вольфраматов состава $A_xB_y(XO_4)_z$ (*A*, *B* – одно-, двух-, трех- и четырехвалентные металлы, *X* = Mo, W), на основе которых были созданы лазерные, сегнетоэлектрические, люминесцентные, нелинейно-оптические и другие функциональные материалы [1–4]. С 1980-х гг. в основном благодаря усилиям сотрудников БИП СО РАН и ИНХ СО РАН развернуты работы по поиску, синтезу и изучению тройных молибдатов $A_xB_yC_z(MoO_4)_t$, число которых превысило 700, а с 2009 г. стала формироваться и аналогичная группа тройных вольфраматов, содержащая пока около 90 соединений.

Доклад посвящен обзору функциональных свойств тройных молибдатов и вольфраматов на основе рассмотрения связей между их составом, строением и возможными полезными свойствами для наиболее многочисленных и практически значимых структурных семейств, отдельных соединений или их групп. Генезис некоторых семейств тройных молибдатов и вольфраматов связан с механизмами гетеровалентного замещения в соединениях более простого состава ($BaNd_2(MoO_4)_4$, $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$, аллюодит, $KAl(MoO_4)_2$ и др.), что можно использовать для дизайна новых материалов и управления их свойствами. Значительное внимание в докладе уделено фазам с вероятной проводимостью по ионам Li^+, Na^+ или Ag^+ (семейства $BaNd_2(MoO_4)_4$, NASICON, аллюодита $(Na,Ca)(Mn,Mg,Fe)_3(PO_4)_3$ и др.). Оценки потенциальных барьеров проводимости по методу валентных усилий прогнозируют транспорт крупных катионов K^+, Rb^+, Tl^+ у фаз типа $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$, $K_5InHf(MoO_4)_6$, $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$, $K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, а также кислород-ионную проводимость у ряда тройных молибдатов с каркасными структурами (семейства $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$, $NaMg_3In(MoO_4)_5$ и др.). Обращено внимание на тесные кристаллохимические связи между большинством из них, обладающих тригональными или (псевдо)гексагональными слоистыми и каркасными структурами, что можно считать одним из отличительных признаков потенциальной ионной проводимости. Показана возможность дисторсионных фазовых переходов в семействах $K_5InHf(MoO_4)_6$, аллюодита, $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$, которые могут иметь суперионный характер. Нелинейно-оптические свойства возможны у ацентричных фаз из семейств $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$, $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$, $Cs_7Na_5Yb_2(MoO_4)_9$, $Cs_2NaBi(MoO_4)_3$ и других, а РЗЭ-содержащие соединения семейств $BaNd_2(MoO_4)_4$, $KBaGd(WO_4)_3$,

$K_5InHf(MoO_4)_6$ и других обладают люминесцентными свойствами. В докладе обсуждаются также термическое расширение и магнитные свойства некоторых тройных молибдатов и вольфраматов.

В заключение делается вывод, что дальнейшее развитие исследований по тройным молибдатам и вольфраматам будет связано с более глубоким изучением их фазообразования, синтеза (в том числе с привлечением методов мягкой химии), строения, нестехиометрии, изо- и гетеровалентных замещений, термических и функциональных свойств в сочетании с теоретическими расчетами ионной проводимости и других важных характеристик на основе структурных данных.

Работа выполнена в рамках государственных заданий БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и ИНХ СО РАН (№ 125021302132-4).

Литература

1. *Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф.* // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. С. 419.
2. *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А*. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
3. *Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
4. *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

М. А. Шестопалов
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
shtopy@niic.nsc.ru

На сегодняшний день создание новых материалов с различными функциональными свойствами является весьма актуальной задачей. Одними из таких материалов являются фотоактивные материалы, среди которых можно выделить фотокатализаторы, люминесцентные материалы и материалы, обладающие фотосенсибилизационными свойствами. Достаточно распространенным методом получения таких материалов является включение различных фотоактивных компонентов в условно инертные полимерные матрицы органической, неорганической или смешанной природы. Среди таких фотоактивных компонентов можно выделить относительно новый, активно развивающийся класс соединений – октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $M_6X_8L_6$, где M – Mo, W; X – галоген, L – терминальный лиганд. Такие кластерные соединения привлекают современных исследователей благодаря наличию фосфоресценции в красной/ближней инфракрасной области спектра с микросекундными временами жизни и достаточно большими квантовыми выходами вплоть до 88 %. Кроме того, такие соединения способны фотосенсибилизировать процесс образования активных форм кислорода, включая синглетный кислород, что позволяет их рассматривать как активные компоненты фотокатализатора, самостерилизующихся материалов и агентов для фотодинамической терапии.

В настоящей работе нами продемонстрирована возможность использования вышеописанных кластерных комплексов в качестве фотоактивных добавок и различных полимерных матриц-носителей органической (полистирол, полиметилметакрилат, полиуретан, фторопласты, силиконы), неорганической (SiO_2, TiO_2) и смешанной (металл-органический координационный полимер) природы при создание высоколюминесцентных и фотосенсибилизационных материалов.

Так, включение кластерных комплексов в кислород-непроницаемые матрицы на основе модифицированных полистиролов и полиметилметакрилатов позволяет получить высоколюминесцентные материалы, не чувствительные к кислороду. Однако при использование органических полимеров, обладающих кислородной проницаемостью (фторопласт, силикон, полиуретан, полистиролсульфонат), полученные материалы приобретают фотосенсибилизационные свойства. Пленки на основе таких фотоактивных материалов проявляют фотоиндуцированную противомикробную активность, что было подтверждено на ряде грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий и некоторых грибках. При этом на основе полиуретана возможно

сформировать наночастицы, обладающие низкой темновой и высокой фототоксичностью, что делает их перспективными агентами для фотодинамической терапии (ФДТ), в том числе, онкозаболеваний.

Иммобилизация кластерных комплексов на натуральных или синтетических тканях также приводит к формированию самостерилизующихся тканей, способных бороться с бактериями, грибками и вирусами при их контакте (рис. 1).



Рис. 1. Схема получения самостерилизующейся хлопковой ткани на основе кластерного комплекса.

Включение фотоактивных кластерных комплексов в наноразмерные частицы, такие как SiO_2 или TiO_2, также позволяет рассматривать новые материалы как перспективные агенты для ФДТ. Возможность дальнейшей модификации поверхности диоксида кремния позволяет конъюгировать их с таргетными молекулами, например, против гиперэкспресирующего в некоторых видах рака рецептора эпидермального фактора HER2 (рис. 2).

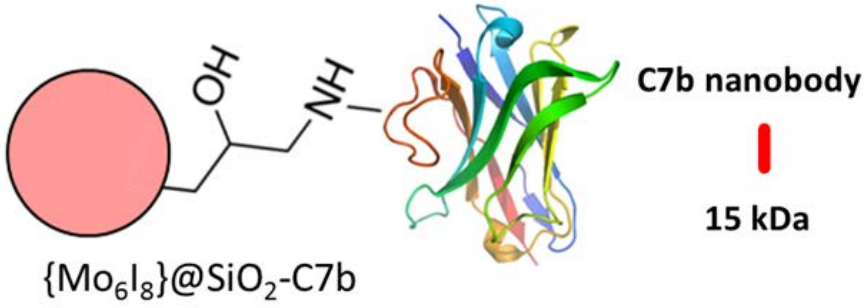


Рис. 2. Схематичное изображение конъюгата кластер-содержащих частиц диоксида кремния и таргетного белка C7b.

С другой стороны, использование диоксида титана аллотропной модификации анатаз позволяет рассматривать полученные материалы как перспективные фотокатализаторы для очистки сточных вод от различных органических загрязнителей (фенолов, антибиотиков, пестициды и т.п.).

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-73-20109).

СИНТЕЗ ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Д. И. Шиман[1, 2], Н. С. Богдан[1, 2], Е. А. Ксендзов[2], С. В. Костюк[1]

[1] Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова МЗ РФ (Сеченовский университет), Москва, Россия

[2] Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

shiman_d_i@staff.sechenov.ru

Нанотехнологии являются наиболее активно развиваемым направлением в современной науке. Интерес к нанотехнологиям вызван в первую очередь наличием ряда уникальных свойств наноразмерных частиц. Развитие нанотехнологиям в первую очередь положили исследования в области химии и физики неорганических нанокристаллов (НК): квантовых точек и перовскитов. Нанокристаллы нашли широкое применение при создании светодиодов, солнечных элементов,

солнечных концентратов, фотодетекторов, а также в качестве биологических меток. Одной из основных проблем в технологической обработке и практическом применении НК и, следовательно, их коммерциализации является недостаточная устойчивость материалов в условиях работы устройства (например, при повышенных температурах, приложенном электрическом токе, мощном фотовозбуждении и т. д.) к окислению (в первую очередь для квантовых точек) и влажности (перовскиты), что приводит к низкой долговечности материалов и устройств на основе НК. Для защиты НК используются различные покрытия неорганической и полимерной природы или их композиты. Среди полимерных покрытий чаще всего применяют полимеры на основе полистирола и полиметакрилатов. Однако данные полимерные материалы являются по своей природе пластомерами, что значительно сужает их область применения и, кроме того, данные полимеры обладают все же недостаточной газо- и влагонепроницаемостью для значительного увеличения стабильности многих нанокристаллов.

В данной работе представлена детально проработанная стратегия синтеза полимерных матриц на основе полиизобутилена (ПИБ) и показано влияние таких матриц на стабильность нанокристаллов различной архитектуры, состава и чувствительности к влиянию влаги и кислорода воздуха: нанопластин на основе CdSe, сферических PbSe / PbS и Cu–Zn–In–S (CZIS) квантовых точек [1, 2], ПИБ был выбран в качестве полимерной матрицы как один из полимерных материалов с известной исключительно низкой газопроницаемостью, значительной термической и химической стабильностью и как полимер, обладающий превосходной гибкостью при температурах окружающей среды.

В ходе проведения исследований была разработана эффективная каталитическая система для получения моно-, ди- и трифункциональных ПИБ в широком диапазоне молекулярных масс с низким индексом полидисперсности ($M_w / M_n \leq 1.3$) и предложен механизм данного процесса [3]; установлены оптимальные условия для *in situ* функционализации ПИБ [3], а также разработаны лиганды на основе низкомолекулярного ПИБ для равномерного распределения НК в полимерной матрице и показана их эффективность [1, 2].

Полученные композиционные материалы, содержащие в своем составе квантовые точки, прошли комплексные испытания на фотостабильность на воздухе и вакууме, а также на химическую стабильность. Тесты показали значительное повышение показателей стабильности по сравнению с классическими полимерными матрицами на основе полиметакрилатов для инкапсуляции квантовых точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта, соглашение № 075-15-2024-633 (Сеченовский университет).

Литература

1. *Shiman D.I., Sayevich, V., Meerbach Ch. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2019. Vol. 2, № 2. P. 956.
2. *Prudnikau A., Shiman D.I., Ksendzov E. et al.* // Nanoscale Adv. 2021. Vol. 3, № 5. P. 1443. https://doi.org/10.1039/d0na01012j
3. *Bohdan M., Shiman D.I., Nikishau P. et al.* // Polym. Chem. 2022. Vol. 13, № 42. P. 6010.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИФЛУОРЕНОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ И ХЕМОСЕНСОРИКЕ

А. В. Якиманский[1], Т. Г. Чулкова[1], А. А. Якиманский[1], Д. А. Лыпенко[2], В. В. Воинова[3], Н. К. Неумолотов[3], А. П. Жданов[3], К. Ю. Жижин[3]

[1] Филиал Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

[2] Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

[3] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва

yakimansky_av@pnpi.nrcki.ru

Благодаря своим люминесцентным и зарядотранспортным свойствам, полифлуорены и их сополимеры находят широкое применение в оптоэлектронике в качестве светоизлучающих и фотоактивных материалов. Для использования в оптоэлектронных устройствах, в частности, в органических светоизлучающих диодах (ОСИД), необходимо обеспечить достаточно высокую

и сбалансированную подвижность электронов и дырок, инжектируемых в светоизлучающий полимерный слой. С этой целью необходимо вводить в структуру полифлуоренов электроноакцепторные звенья для транспорта электронов между молекулами, поскольку электронная проводимость полифлуоренов значительно уступает их дырочной проводимости.

В настоящей работе была получена серия сополифлуоренов с фрагментами дицианостильбена и фенантрен-9,10-дикарбонитрила путем поликонденсации по механизму реакции Судзуки (рис. 1):

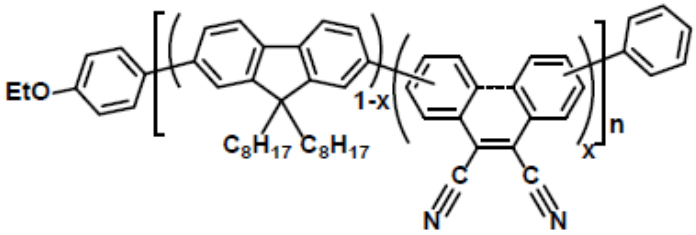


Рис. 1. Структура нитрил-содержащих сополифлуоренов.

Для ОСИД с этими сополифлуоренами в качестве светоизлучающего материала наибольшая яркость электролюминесценции (11000 кд/м^2) и наименьшее напряжение включения (3.1 В) достигнуты при использовании сополифлуорена, содержащего 1 мол. % (x = 0.01) фенантрен-9,10-дикарбонитрила. Выполненные впервые измерения подвижности носителей заряда в этих сополифлуоренах показали, что наличие в их цепи электроноакцепторных фрагментов обеспечивает сбалансированную подвижность электронов и дырок на уровне 10^{-6} см$^2\cdot$В$^{-1}\cdot$с$^{-1}$.

Была изучена фотопроводимость синтезированных сополимеров. Показано, что отношение фототока к темновому току, I_{ph}/I_d, при облучении белым светом (100 мВт/см^2) составляет ~1000 для фенантрен-9,10-дикарбонитрил-содержащего сополифлуорена, т.е. это перспективный фотопроводник, в отличие от гомополифлуорена. Более того, для фотодетекторов, в которых реализуется гетеропереход сополифлуорен / N,N'-ди(2-этилгексил)-3,4,9,10-перилендикарбоксимид (PTCDI), удается повысить I_{ph}/I_d до ~1700, благодаря дополнительному вкладу в увеличение фототока от перепоглощения эмиссии сополимера слоем PTCDI.

Нитрильные группы синтезированных сополифлуоренов могут быть использованы для их дальнейшей модификации различными функциональными группами как для оптоэлектронных, так и для хемосенсорных приложений. Для этого целесообразно провести активацию нитрильных групп сополифлуоренов с помощью присоединения к ним кластеров бора $B_{10}H_{11}(Bu_4N)$ (рис. 2) и изучить влияние кластеров бора на фотофизические свойства сополифлуоренов.

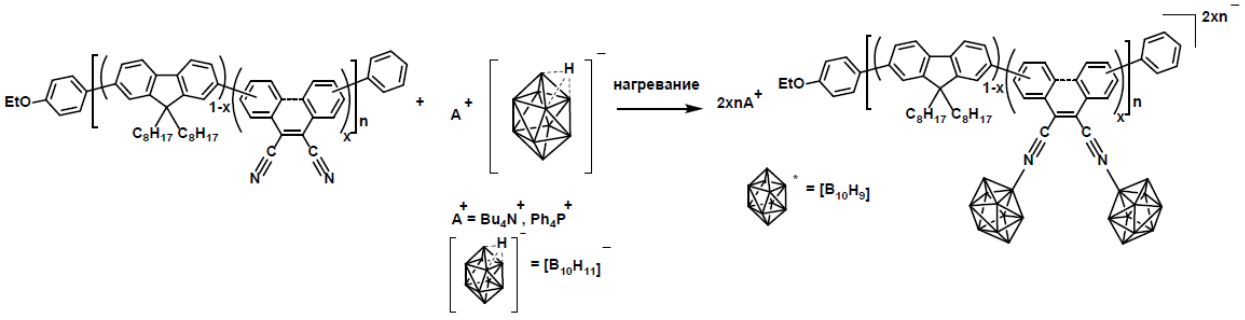


Рис. 2. Модифицирование сополифлуоренов кластерами бора.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции сополифлуорена, содержащего 2.5 мол. % фенантрен-9,10-дикарбонитрила, до и после его модификации кластерами бора $B_{10}H_{11}(Bu_4N)$.

Видно, что при такой модификации понижается интенсивность самой длинноволновой полосы люминесценции в зеленой области, принадлежащей фенантрен-9,10-дикарбонитрильным группам, относительно самой коротковолновой полосы флуореновых звеньев в синей области.

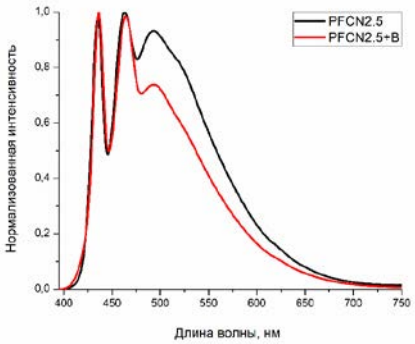


Рис. 3. Влияние модифицирования сополифлуорена кластерами бора на спектр фотолюминесценции.

Стоит отметить, что для сополифлуорена, содержащего 2.5 мол. % дицианостильбеновых фрагментов, координированных с кластерами бора $B_{10}H_{11}(Bu_4N)$, подвижность электронов возрастает почти на 2 порядка, а подвижность дырок – в 5 раз по сравнению с гомополифлуореном.

Для создания хемосенсора на выделяемую больными туберкулезом β-лактамазу в концевую группу сополифлуорена, содержащего 2.5 мол. % дицианостильбена, был введен цефалоспориновый фрагмент.

На рис. 4 приведены данные об изменении цветности фотолюминесценции при введении этого фрагмента. Видно, что координаты цветности фотолюминесценции сдвигаются в зеленую область.

Отщепление цефалоспоринового фрагмента β-лактамазой должно приводить к обратному изменению спектра фотолюминесценции со сдвигом координат цветности в желтую область.

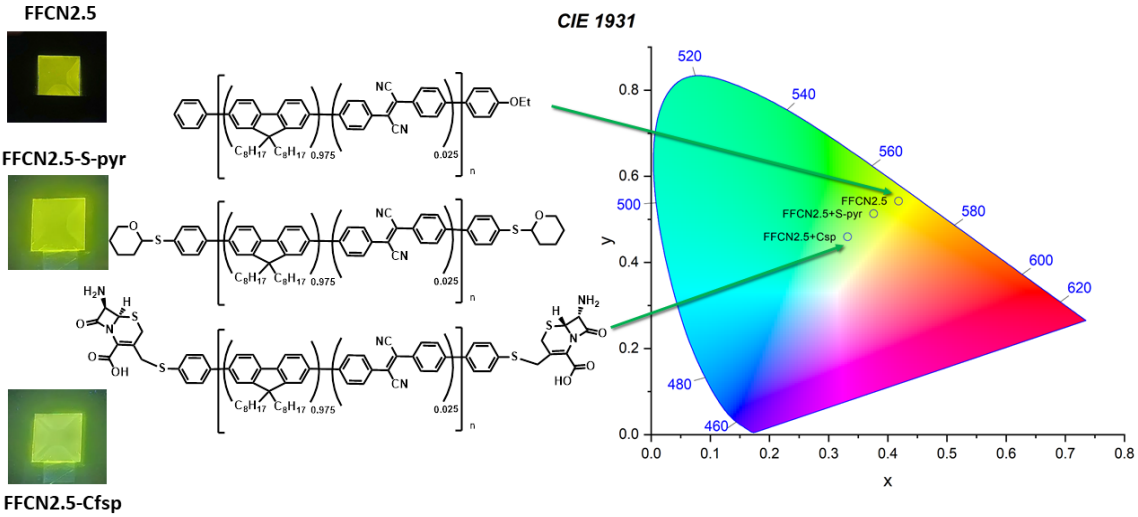


Рис. 4. Изменение цветности фотолюминесценции при введении концевого цефалоспоринового фрагмента.

Секция 1

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

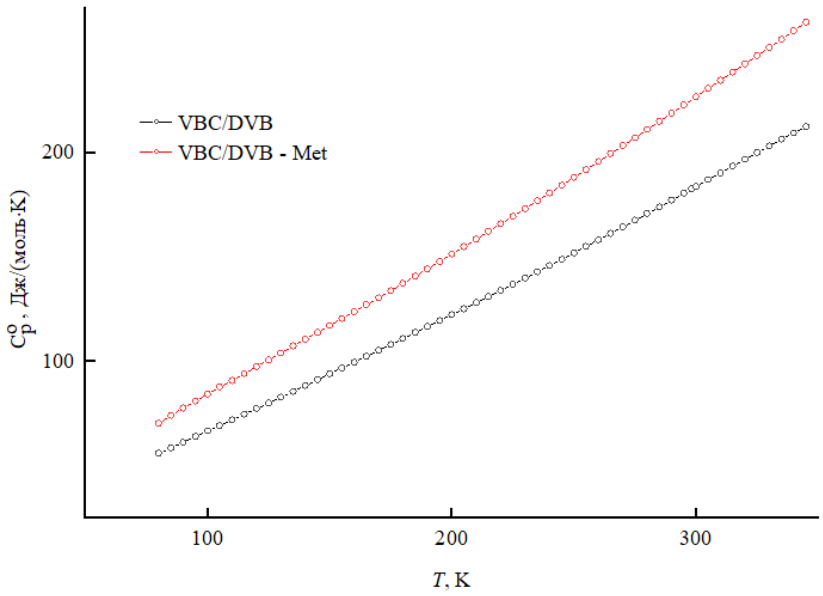
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРА ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА 1-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОБЛАСТИ ОТ 80 К ДО 345 К

Н. В. Абарбанель, Д. М. Зарубин, Н. Н. Смирнова, А. В. Воротынцев
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
abarbanel.natash@mail.ru

Сополимеры дивинилбензола (DVB) и 4-винилбензилхлорида (VBC) широко используются для получения ионообменных смол, в качестве наполнителей хроматографических колонок и адсорбентов. Это обусловлено их свойствами: стабильность, доступность, возможность регулирования геометрической и химической структуры с целью получения селективных сорбентов для конкретных задач. Несмотря на то, что теплоемкость является чрезвычайно важной характеристикой адсорбентов, необходимой для оценки энергетических затрат процессов адсорбции/десорбции, отсутствуют данные об исследовании термодинамических свойств сополимеров на основе VBC/DVB. Целью данной работы является калориметрическое исследование теплоемкости и расчет термодинамических функций исходного сополимера на основе VBC/DVB, а также после функционализации 1-метилимидазолом (VBC/DVB – Met) в области от 80 до 345 К.

Сополимер получен методом суспензионной радикальной полимеризации. Функционализацию проводили в пятикратном избытке 1-метилимидазола относительно хлорметильных групп сополимера в толуоле. Успешность проведения синтеза и функционализации подтверждалась с помощью ИК-спектроскопии, состав и степень функционализации установлены с помощью элементного анализа.

Теплоемкость в диапазоне от 80 до 345 К впервые измерена методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии. На рисунке представлены экспериментальные значения и сглаженные кривые VBC/DVB и VBC/DVB – Met. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции VBC/DVB и VBC/DVB – Met для области от 80 до 345 К.



Температурные зависимости теплоемкости VBC/DVB и VBC/DVB – Met.

Проведен сравнительный анализ термодинамических свойств VBC/DVB и VBC/DVB – Met. Установлено, что функционализация приводит к увеличению теплоемкости сополимера в среднем на 24 %, что больше разницы молярных масс. Вероятно, это связано с наличием в VBC/DVB – Met большего числа групп, частоты колебаний которых вносят вклад в значение теплоемкости.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СЕМЕЙСТВО ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ *Ln**R***$(WO_4)_3$ (*R* – ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Б. Б. Аюшеев[1], Т. С. Спиридонова[1], С. Ф. Солодовников[2], З. А. Солодовникова[2], В. Н. Юдин[2], Е. Г. Хайкина[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

[2] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

ayusheevbator11@gmail.com

Разработка новых эффективных материалов для современного материаловедения требует поиска соединений с уникальными свойствами и контролируемой структурой. Двойные вольфраматы, благодаря разнообразию составов и структур, представляют собой перспективный класс соединений для решения этой задачи.

Методом РФА в полном концентрационном диапазоне (через 5–10, в отдельных случаях – через 2.5 мол. %) изучена субсолидусная область систем $Ln_2(WO_4)_3$–$In_2(WO_4)_3$ (*Ln* – La, Nd). Помимо этого, система $La_2(WO_4)_3$–$In_2(WO_4)_3$ в температурном интервале 30–1200°C изучена термографически (рис. 1).

Установлено, что рассматриваемые системы характеризуются образованием двойных вольфраматов состава $LaIn(WO_4)_3$ и $NdIn(WO_4)_3$, появление которых в реакционных смесях рентгенографически фиксируется уже при 800°C. В однофазном поликристаллическом состоянии они выделены 80-часовым отжигом средних вольфраматов трехвалентных металлов при 950°C. Направленным синтезом при температуре 700–950°C получены аналогичные индиевые соединения с церием и празеодимом. Все двойные вольфраматы *Ln*$In(WO_4)_3$ (*Ln* – La, Ce, Pr, Nd) плавятся инконгруэнтно.

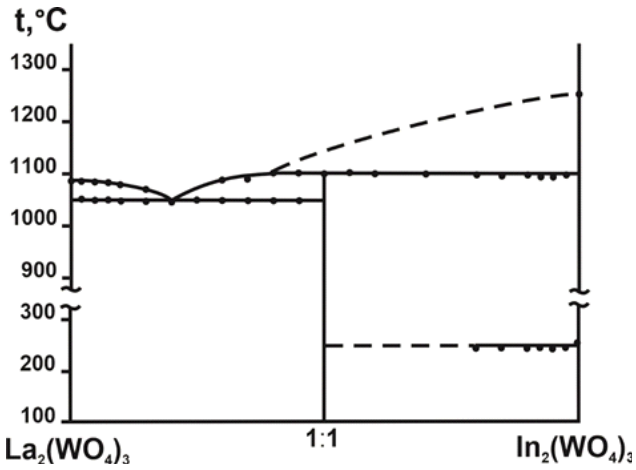


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $La_2(WO_4)_3$–$In_2(WO_4)_3$.

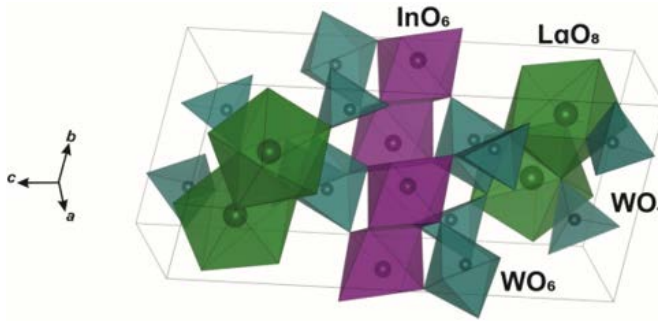


***Рис.* 2.** Кристаллическая структура $LaIn(WO_4)_3$.

Для структурной характеризации соединений данной серии получены монокристаллы лантан-индиевого двойного вольфрамата и методом РСА определено их кристаллическое строение (пр. гр. $P\overline{1}$, a = 7.5938(5), b = 7.6397(5), c = 16.8929(10) Å; α = 101.453(2), β = 96.398(2), γ = 98.323(2)°) (см. рис. 2), в основе которого лежат чередующиеся фрагменты структур вольфрамита $[In_2W_4O_{15}]$ и шеелита $[La_2W_2O_9]$. По порошковым данным в программном пакете TOPAS 4.2 [1] уточнены кристаллографические характеристики остальных представителей данной серии. Показано, что *Ln*$In(WO_4)_3$ (*Ln* – La, Ce, Pr, Nd) изоформульны и изоструктурны описанным в литературе фазам *Ln*$Fe(WO_4)_3$ (*Ln* – La, Ce) [2, 3], закономерное изменение параметров их элементарных ячеек и объема коррелирует с размерами трехзарядного катиона.

В режиме *in situ* изучено термическое расширение $LaIn(WO_4)_3$ (табл.). Установлено, что с повышением температуры степень анизотропии уменьшается.

В программе softBV [4] по картам сумм валентных усилий (СВУ) ионов кислорода оценены энергии активации и пути его ионного транспорта в структуре $LaIn(WO_4)_3$. Анализ полученных результатов

показал, что в рассматриваемой структуре может осуществляться двухмерная диффузия ионов кислорода вдоль плоскости (0,0,1) (энергетический барьер 0.807 эВ), при E_b = 1.047 эВ возможна реализация 3D кислородного транспорта. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрофизические свойства двойных вольфраматов индия-лантаноидов $Ln\text{In}(WO_4)_3$ (*Ln* – La, Ce, Pr, Nd), значения проводимости варьируются от 1.7×10^{-5} до 2.15×10^{-5} См/см.

Коэффициенты термического расширения ($\times 10^{-6}$ °C^{-1}) и угол μ $LaIn(WO_4)_3$

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\mu = (a\wedge\alpha_{11})$	$\mu = (b\wedge\alpha_{22})$	$\mu = (c\wedge\alpha_{33})$	α_V
30	–3	–0.3	4	16.0	20.6	11.5	0.7
300	1.7	3.1	4.6	15.7	20.4	10.9	9.4
600	6.5	6.9	5.6	14.4	18.0	12.9	19.0

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и ИНХ СО РАН (№ 125021302132-4) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
2. *Gärtner M., Pring A., Reller A.* // J. Mater. Chem. 1995. Vol. 5, № 5. P. 777.
3. *Gressling Th., Miiller-Buschbaum Hk.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. B. 622. S. 254.
4. *Chen H., Wong L.L., Adams S.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 2019. Vol. 75. P. 18.

$K_2C_2O_5$ – ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СТРУКТУРЫ, СТАБИЛЬНОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

М. В. Банаев[1, 2], Д. Н. Сагатова[1], Н. Е. Сагатов[1, 2], П. Н. Гаврюшкин[1, 2]
[1] Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
p.gavryushkin@gmail.com

В последние несколько лет как теоретически, так и экспериментально было установлено, что в области высоких давлений карбонаты являются не единственной промежуточной фазой в системах MO–CO_2 (*M* – щелочноземельный металл) и M'_2O–CO_2 (*M′* – щелочной металл). В частности, были получены соединения состава MC_2O_5 и $M'_2C_2O_5$, содержащие в структуре пирокарбонатные группы $[C_2O_5]^{2-}$, состоящие из двух $[CO_3]$-треугольников, соединенных через общий атом кислорода. В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования полиморфизма пирокарбонатов щелочных элементов в широком диапазоне давлений.

Исследование проведено с использованием методов предсказания структур USPEX и методов теории функционала плотности VASP. Проведенные расчеты свидетельствуют, что при атмосферном давлении $K_2C_2O_5$ термодинамически стабилен в структуре с пространственной группой *C*2, содержащей характерные пирокарбонатные группы $[C_2O_5]$. Важно отметить, что даже при нормальных условиях это соединение не разлагается на K_2CO_3 и CO_2, и это первый представитель в классе пирокарбонатов, характеризующийся стабильностью при атмосферном давлении.

При повышении давления до 4 ГПа наблюдается полиморфный переход в фазу $P2_1$, сохраняющую $[C_2O_5]$-группы. Эта модификация остается стабильной до 37 ГПа, где происходит ее разложение на K_2CO_3 и CO_2. Интересно, что при дальнейшем увеличении давления до 87 ГПа $K_2C_2O_5$ вновь стабилизируется, но уже в виде высокобарической модификации *C*2-hp. В этой фазе углерод переходит в sp^3-гибридизованное состояние, а парные $[CO_3]$-треугольники заменяются полимеризованными $[CO_4]$-тетраэдрами, формирующими слоистую структуру [1]. Наблюдаемые структурные переходы хорошо согласуются с экспериментальными данными по другим пирокарбонатам, полученным при высоких давлениях [2]. Проведенные нами расчеты энергии Гиббса в рамках квазигармонического приближения показали, что разница энергий между различными полиморфными модификациями $K_2C_2O_5$ не превышает 0.05 эВ/ф.е., что объясняет возможность их сосуществования в определенных *p*–*T* условиях. Эти результаты важны для понимания поведения углеродсодержащих систем в условиях мантии Земли, где подобные соединения могут принимать участие в глобальном цикле углерода.

Также нами были проведены молекулярно-динамические расчеты расплавов пирокарбонатных соединений щелочных и щелочноземельных металлов, результаты которых будут представлены на конференции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10114, https://rscf.ru/en/project/23-73-10114/).

Литература

1. *Gavryushkin P.N., Sagatov N., Sagatova D.N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2023. Vol. 23, № 9. P. 6589. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c0057
2. *Spahr D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144, № 7. P. 2899. https://doi.org/10.1021/jacs.1c12051

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛЕНКАХ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А. Л. Богословцева, В. Р. Шаяпов, А. В. Капишников, С. Ю. Чепкасов, П. В. Гейдт
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
a.bogoslovtseva@g.nsu.ru

Пленки нитрида алюминия (AlN) представляют значительный интерес для применения в акустоэлектронике, например, в радиочастотных фильтрах и резонаторах благодаря своим свойствам – высокому значению пьезокоэффециента (около 5.5 пм/В) и скорости распространения звука (около 11000 м/с) [1]. Внутренние механические напряжения в значительной степени определяют адгезионную и структурную устойчивость тонких пленок, что особенно важно в акустоэлектронике, где обычно требуется получение многослойной структуры.

Одним из методов, позволяющим получать пленки AlN, является магнетронное распыление. Параметры процесса магнетронного распыления оказывают влияние на структуру и свойства пленок. В данной работе изучается влияние температуры подложки на механические напряжения в пленках нитрида алюминия, полученных при мощности 150 Вт с изменением температуры подложки от примерно 60°C (без нагрева подложки) до 300°C с шагом 50°C.

Макронапряжения и их зависимость от температуры осаждения измерялись оптическим методом, основанном на вычислении деформации подложки через радиус ее кривизны [2]. В измерительной установке (рис. 1) два параллельных лазерных луча падают на пленку нитрида алюминия, осажденную на прямоугольную подложку размером 30×5 мм. Затем лучи отражаются от образца и попадают на линейку. При изгибе образца под действием механических напряжений расстояние между отраженными лучами изменяется и по этому изменению можно определить радиус кривизны образца. Зная этот радиус, можно вычислить механическое напряжение в системе пленка–подложка, используя формулу Стоуни [3]:

$$\sigma_f = \frac{M_s \cdot t_s^2}{6 \cdot R_s \cdot t_f}$$

где M_s – двухосный модуль подложки (для Si (001) – 180.3 ГПа), R_s – радиус кривизны подложки, t_s – толщина подложки, t_f – толщина пленки. Для корректного расчета требуется измерить радиус кривизны кремниевой подложки до и после осаждения пленки.

Вместе с оптическим методом для оценки макронапряжений применялся хорошо известный метод рентгенофазового анализа (РФА). Метод РФА позволяет оценить остаточные механические напряжения в пленках по смещению рефлексов фазы AlN относительно положения, характерного для монокристалла. Влияние остаточных макронапряжений оценивалось по соотношению, имеющему физический смысл относительной деформации:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d - d_0}{d_0},$$

где d_0 – стандартное значение межплоскостного расстояния для фазы AlN, d – реально измеренное значение межплоскостного расстояния образца.

Определенные этими методами значения макронапряжений и деформаций, а также их зависимость от температуры приведены в таблице. При сопоставлении результатов этих двух методов следует учесть, что оптические измерения дают величину интегральной деформации в направлении,

параллельном поверхности образца, а дифракционные измерения дают величину деформации перпендикулярно поверхности образца. Оптическим методом установлено, что пленки AlN находятся в состоянии напряжений сжатия. На это указывает знак «минус» в таблице. Сжатие параллельно поверхности образца ведет к увеличению межплоскостных расстояний вдоль оси *c,* т.е. к деформации растяжения в направлении, перпендикулярном поверхности образца, которую мы и оцениваем из положения рефлексов с помощью РФА. Эта деформация считается положительной. Для наглядности на одном графике (рис. 2) построены величины деформаций (ε), вычисленные путем деления σ_f на M_s с последующим изменением знака, и деформации (ε), определенные методом РФА. Видна корреляция между значениями, полученными этими двумя методами. С увеличением температуры подложки происходит уменьшение макронапряжений при выбранной мощности.

а *б*

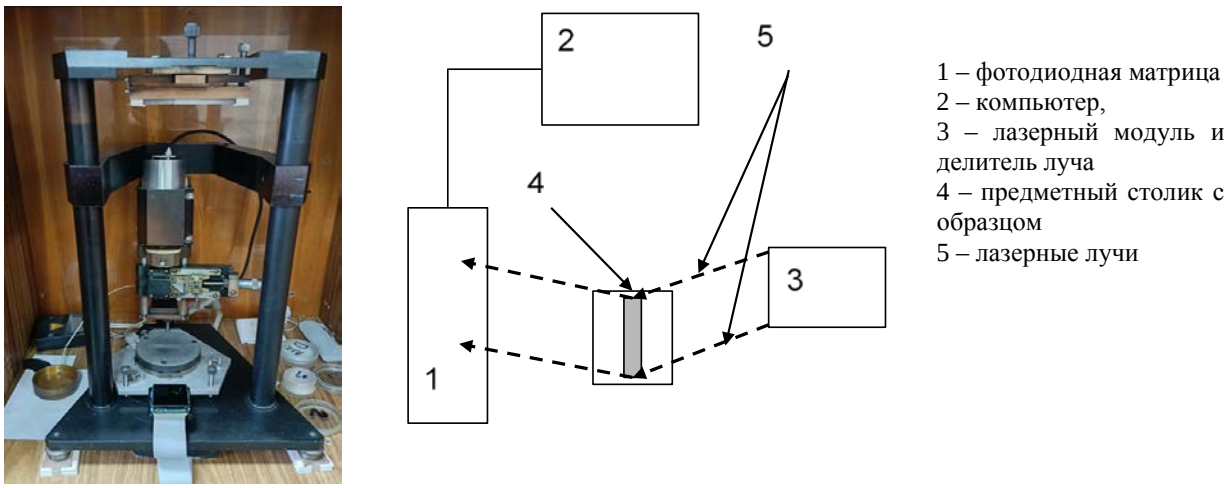


Рис. 1. Фотография установки (*а*) и схема оптического метода (*б*).

Зависимость макронапряжений и деформаций от температуры подложки

T, °C	σ_f, МПа	$\Delta d/d$
60	–2646	0.0123
100	–2248	0.0089
150	–917	0.0049
200	–998	0.0038
250	–793	0.0049
300	–358	0.0035

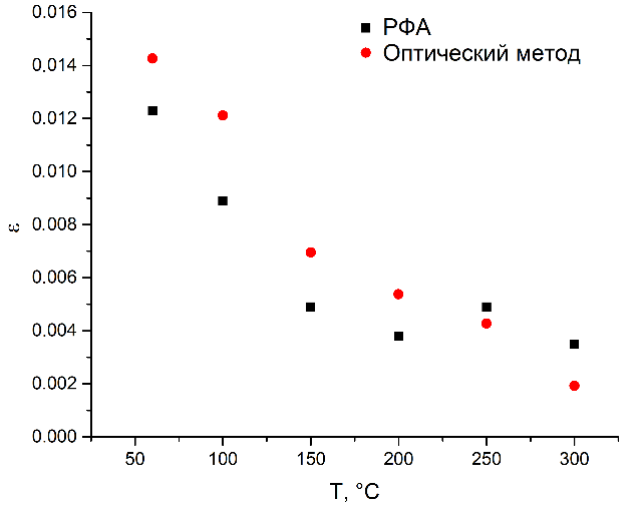


Рис. 2. Сопоставление значений деформаций, полученных разными методами.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSUS-2024-0020 на базе приборного парка ЦКП «ВТАН» НГУ.

Литература

1. *Haider S.T., Shah M.A., Lee D.-G. et al.* // IEEE Access. 2023. Vol. 11. P. 58779. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3276716
2. *Shayapov V.R., Rumyantsev Yu.M., Dzyuba A.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 265. P. 385. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.017
3. *Stoney G.S.* // Proc. Royal Soc. Ser. A. 1990. Vol. 82. NA553. P. 172.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОИСТЫХ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ (*AFm* ФАЗ)

С. Н. Бритвин
Санкт-Петербургский государственный университет
sergei.britvin@spbu.ru

Цементы – один из классов материалов, определяющих существование современной цивилизации. Базовый химический состав любого цемента представлен ограниченным списком элементов, но при этом фазовый (минеральный) состав весьма разнообразен [1]. Минеральные фазы, входящие в состав цементов, отличаются рядом особенностей:

– тонкодисперсным (до нанодисперсного) характером агрегатов и кристаллитов;

– часто наблюдаемой деформированностью кристаллитов и ошибками упаковки структурных блоков;

– близостью химического состава структурно различных фаз;

– легко происходящими структурными переходами при процессах гидратации-дегидратации.

Перечисленные факторы приводят к тому, что изучение кристаллических структур цементных фаз зачастую возможно только методами рентгеновской порошковой дифракции (методом Ритвельда) [2, 3]. Однако при отсутствии модели структуры ее редко удается расшифровать и уточнить по порошковым данным. Это приводит к ситуации, когда кристаллические структуры многих важных цементных фаз до сих пор не расшифрованы либо недостаточно изучены.

Между тем знание кристаллохимии минеральных фаз, входящих в цементы – это не предмет лишь абстрактной науки. Структура любого вещества напрямую определяет его физические и зачастую – химические свойства. Особую важность кристаллографическим исследованиям цементных фаз придает резкая анизотропия их структурных мотивов, которая определяет морфологию кристаллитов и анизотропию физических свойств. Анизотропия твердости, теплового расширения, спайность, текстура цементных фаз очень сильно зависят от анизотропии их структурных построек, что, в свою очередь, определяет механические, физические и термические характеристики соответствующих цементов. Использование минералов как основы для расшифровки структур их синтетических аналогов – практика, весьма распространенная в современном материаловедении. Для большого количества цементных фаз определение структур на основе природных аналогов – единственная возможность их полного исследования [1].

В настоящей работе приводятся новые результаты структурного изучения водных слоистых алюминатов кальция, известных под названием *AFm фазы* (*AFm phases*, в первоначальном значении – «alumina, ferric oxide, monosulfate») [1]. С кристаллохимической точки зрения, *AFm* фазы являются подгруппой обширного семейства слоистых двойных гидроксидов (layered double hydroxides, LDH). Базовым элементом структуры *AFm* алюминатов является гидроксидный слой (пакет) состава $[Ca_2Al(OH)_6(H_2O)]^+$ – сверхструктурный мотив, производный от октаэдрического слоя $[Ca(OH)_2]^0$ в портландите (гашеной извести), $Ca(OH)_2$. Благодаря частичному вхождению Al^{3+} на место Ca^{2+}, гидроксидные слои *AFm* фаз приобретают положительный электрический заряд, т.е. выступают в роли структурообразующего катиона-хозяина.

Для компенсации положительного заряда структуры, в межслоевое пространство *AFm* фаз входят разнообразные анионы, а иногда добавляются дополнительные катионы и молекулы воды. Это определяет химическое и структурное разнообразие слоистых алюминатов, а также наличие у них ионообменных свойств. *AFm* фазы являются важными компонентами цементов, в особенности – химически стойких кальций-алюминатных цементов (calcium aluminate cements, CAC) [4]. Ранее были расшифрованы структуры шести *AFm* фаз (табл. 1).

Нами были впервые расшифрованы структры 5 природных аналогов хорошо известных *AFm* фаз либо новых членов данной группы (табл. 2). Все структуры определены монокристальным методом, с полной локализацией позиций атомов водорода и соответственно – систем водородных связей.

Каждый из представленных минералов характеризуется уникальными структурными особенностями, ранее не отмеченными среди слоистых двойных гидроксидов, а в ряде случаев – и среди химических соединений вообще. Полученные структурные данные могут в существенной мере изменить и дополнить представления о кристаллохимии и физико-химических свойствах этой важной группы цементных соединений, позволяя объяснить физико-химические особенности их промышленно важных синтетических аналогов.

Таблица 1

Синтетические *AFm* фазы, кристаллические структуры которых были известны ранее

Формула	Название (минерал)	Прим.	Ссылка
$Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \times 6\,H_2O$	Куцелит	SC	[5]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \times 4\,H_2O$	Соль Фриделя (гидрокалюмит)	SC	[2, 6, 7]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl(SO_4)_{1/2} \times 5\,H_2O$	Соль Куцеля	RM	[8]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \times 5\,H_2O$		SC	[9]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}[OH_{0.4}(CO_3)_{0.8}] \times 4\,H_2O$		RM	[3]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}[OH(CO_3)_{0.5}] \times 4\,H_2O$		RM	[3]

SC – монокристальные данные; RM – уточнение методом Ритвельда.

Таблица 2

***AFm* фазы, кристаллические структуры которых впервые расшифрованы нами**

Формула	Минерал	Ссылки на синт. аналоги и примечания
$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \times 6\,H_2O$	Карбокалюмит	[10]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \times 5\,H_2O$	Мампсисит	Новая модификация *AFm* монокарбоната
$Ca_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6(SO_4)_2] \times 6\,H_2O$	Пёлльманнит	[11] (U-phase)
$Ca_{12}Al_6(OH)_{36}[(CO_3)_2(SO_3)] \times 15\,H_2O$	Амораит	[12]
$Ca_4Al_2(OH)_{12}(Fe_2S_4) \times 4\,H_2O$	Мариакрит	Первая *AFm* с сульфидом в межслое

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель». Исследования поддержаны Российским научным фондом (проект № 24-17-00228).

Литература

1. *Pöllmann H.* // Cementitious Materials. Composition, Properties, Application. De Gruyter. Berlin, 2017.
2. *Rousselot I., Taviot-Gueho C., Leroux F. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 167. P. 137.
3. *Runcevski T., Dinnebier R.E., Magdysyuk O.V. et al.* // Acta Cryst. B68. 2012. P. 493.
4. *Pöllmann H.* // Rev. Mineral. Geochem. 2012. Vol. 74. P. 1.
5. *Allmann R.* // N. Jb. Miner. Monatsh. 1977. Vol. 136.
6. *Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.-J. et al.* // Z. Krist. 1987. Vol. 181. P. 29.
7. *Renaudin G., Kubel F., Rivera J.P. et al.* // Cem. Concr. Res. 1999. Vol. 29. P. 1937.
8. *Mesbah A., François M., Cau-dit-Coumes C. et al.* // Cem. Concr. Res. 2011. Vol. 41. P. 504.
9. *Francois M., Renaudin G., Evrard O. et al.* // Acta Cryst. C54. 1998. P. 1214.
10. *Pöllmann H.* // N. Jb. Miner. Abh. 2006. Vol. 182. P. 173.
11. *Li G., Le Bescop P., Moranville M.* // Cem. Concr. Res. 1996. Vol. 26. P. 27.
12. *Motzet H., Pöllmann H.* // Cem. Concr. Res. 1999. Vol. 29. P. 1005.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е. Е. Ванеева[1, 2], С. В. Лепешкин[1, 2], Д. В. Рыбковский[1], А. Р. Оганов[1]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[2] Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва
Elizaveta.Vaneeva@skoltech.ru

Оксиды углерода – это соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и кислорода. Наиболее известными из них являются монооксид углерода (CO) и диоксид углерода (CO_2), однако

существует и множество других, более крупных молекул C_nO_m. Высшие оксиды углерода представляют интерес для многих областей. Монооксид углерода широко распространен в различных астрономических средах, таких как межзвездная среда и кометы. Это широкое распространение предполагает потенциальное существование полимерных форм CO на планетах, что делает их объектом астрофизических исследований. Кроме того, оксиды углерода играют значительную роль при изучении продуктов сгорания углеводородных топлив (керосина, этанола, диметилового эфира).

Молекулы CO и N_2 изоэлектронны, и прочность тройной связи в CO (~ 11 эВ) даже превосходит таковую у N_2 (~ 9.8 эВ). Высокосимметричные кластеры азота были предложены в качестве материалов с высокой плотностью энергии (HEDMs) из-за сильно экзотермического разложения на молекулярный азот [1, 2]. Соответственно, оксиды углерода могут обладать схожими свойствами: при разложении молекул C_nO_m с одинарными или двойными связями до CO с тройной связью выделяется значительное количество энергии, что делает их кандидатами на роль материалов с высокой плотностью энергии следующего поколения (High Energy Density Materials – HEDMs). В последние годы исследования оксидов углерода как HEDMs в основном сосредоточены на небольших или стехиометрических соединениях.

В данной работе расчет электронной структуры и энергии основного состояния молекул C_nO_m в широком диапазоне составов ($0 \le n,\ m \le 16$) был произведен с помощью метода эволюционного алгоритма глобальной оптимизации нанокластеров с переменным составом [3]. Для более точного определения структур молекул C_nO_m метод делится на три этапа. На первом этапе мы произвели генерацию структур молекул C_nO_m с помощью кода USPEX совместно с *ab-initio* кодом VASP [4, 5] (PAW / PBE) [6, 7]. На втором этапе 25 лучших изомеров для каждого состава отбираются из предыдущего шага и уточняются с помощью *ab initio* кода GAUSSIAN с базисом 6-311 + G(d, p) [8] и гибридным функционалом B3LYP.

Для оценки устойчивости и распространенности молекул мы использовали критерии локальной стабильности молекулы по отношению к ее соседям по составу, ранее предложенные для нанокластеров [3, 9]. Эти критерии основаны на разности энергий основного состояния $E(n,m)$ молекулы. Первый критерий стабильности основывается на возможности обмена некоторого фрагмента между двумя одинаковыми структурами C_nO_m. Таким фрагментом может выступать атом углерода или кислорода:

$$\Delta^2{}_C E(n, m) = E(n+1, m) + E(n-1, m) - 2E(n, m), \quad (1a)$$

$$\Delta^2{}_O E(n, m) = E(n, m+1) + E(n, m-1) - 2E(n, m), \quad (1b)$$

Далее, мы выбираем наиболее выгодный случай обмена: $\Delta^2{}_{min} = \min\{\Delta^2{}_C E,\ \Delta^2{}_O E\}$. Положительное значение $\Delta^2{}_{min}$ означает стабильность молекулы, и такие молекулы называются «магическими».

Для выявления наиболее энергоемких молекул мы провели расчет энергии Гиббса при 300 К для каждого основного состояния структуры в данном диапазоне составов. Далее были введены несколько критериев. Мы изучили наиболее выгодный распад структуры на два фрагмента и рассчитали энерговыделение такой реакции. Кроме того, был рассчитан энергетический эффект реакции при распаде молекулы C_nO_m на максимальное число устойчивых фрагментов. Более высокие значения указывают на более перспективные материалы с высокой плотностью энергии (HEDMs). Все предложенные критерии можно представить в виде тепловых карт.

Предложенный метод исследования системы C–O, несмотря на свою простоту, демонстрирует большую прогностическую способность, и может быть полезным инструментом в изучении молекул в широком диапазоне составов в различных средах. Рассматриваемая техника, основанная на поиске оптимальных структур и вычислении минимальной второй разности энергии молекулы по составу, помогает систематически классифицировать молекулярные системы на основе их химического состава.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-72-30043.

Литература

1. *Mikhailov O.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23, № 5. P. 2841. https://doi.org/10.3390/ijms23052841
2. *Mailhiot C., Yang L.H., McMahan A.K.* // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1992. Vol. 46, № 22. P. 14419. https://doi.org/10.1103/physrevb.46.14419
3. *Lepeshkin S.V., Baturin V.S., Uspenskii Y.A., Oganov A.R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10, № 1. P. 102. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03510
4. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558. https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558

5. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169. https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169
6. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953. https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953
7. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. № 18. P. 3865. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
8. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98, № 45. P. 11623. https://doi.org/10.1021/j100096a001
9. *Lepeshkin S.V., Baturin V.S., Naumova A.S., Oganov A.R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2022. Vol. 13, № 32. P. 7600. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02098

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА С РУТЕНИЕМ

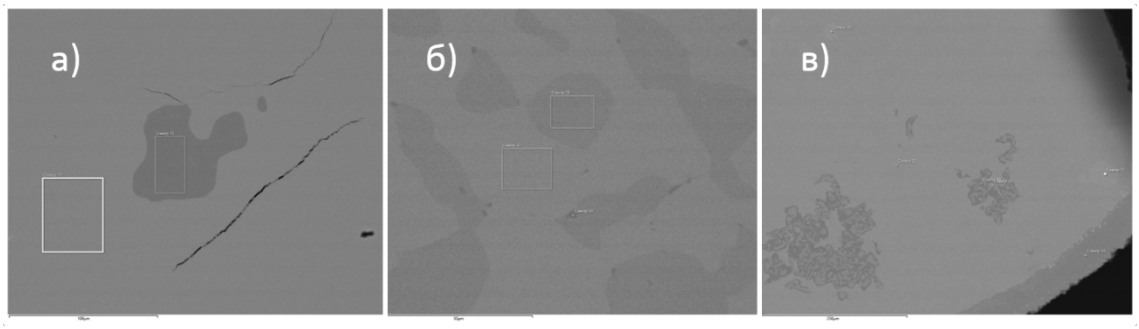
М. И. Волгин, С. А. Кулюхин, Ю. М. Неволин
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва
forfschool@mail.ru

Одной из частей комплексного решения проблемы обращения с отработавшим ядерным топливом в атомной энергетике является внедрение реакторов на быстрых нейтронах, в которых возможно «дожигание» части наиболее радиотоксичных нуклидов – минорных актинидов. Традиционное топливо на основе UO_2 не является лучшим выбором для этих реакторов из-за своих теплофизических характеристик, и ему на смену предлагается топливо на основе UN.

Реактор, полностью работающий на новом виде топлива, вместе с заводом по переработке его облученного топлива планируют запустить в РФ в ближайшие десять лет. Однако ощущается острый недостаток критически важных для переработки данных, таких как химическое состояние продуктов деления в топливе и фазовый состав топлива.

Одной из новых фаз, образованных продуктами деления в нитридном топливе, является фаза $U(БМ)_3$, где *БМ* – благородный металл (Ru, Rh, Pd). Для прогнозирования состава этой фазы прибегают к термодинамическому моделированию, опираясь на двойные фазовые диаграммы систем U–Ru, U–Rh и U–Pd. Однако, первые две фазовые диаграммы были впервые представлены в конце шестидесятых годов [1, 2] и с тех пор не пересматривались. Структуры большей части обнаруженных интерметаллических соединений не были решены, а температуры фазовых переходов, определенные с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), требуют уточнения, поскольку авторами использовались большие навески (≈50 г).

Данная работа посвящена уточнению фазовой диаграммы системы U–Ru, для которой сообщалось наличие пяти интерметаллических соединений: URu_3, U_3Ru_5, U_3Ru_4, URu и U_2Ru [2]. С помощью электродугового синтеза были приготовлены образцы, близкие по составу к этим интерметаллидам. По результатам растровой электронной микроскопии шлифованных поверхностей отожженных при 1000°C образцов, показано, что для двух составов U_3Ru_5 и U_3Ru_4 не происходит образования указанных интерметаллических соединений (рис., *а, б*).



Изображение в обратно рассеянных электронах поверхности образцов:
а – «U_3Ru_5», *б* – «U_3Ru_4» и *в* – области взаимодействия образца $U_{0.46}Ru_{0.54}$ и корундового тигля.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, составы обнаруженных в этих образцах фаз, следующие: $U_{0.4}Ru_{0.6}$ и URu_3 для «U_3Ru_5» и $U_{0.46}Ru_{0.54}$ и $U_{0.4}Ru_{0.6}$ для «U_3Ru_4». Соединения «URu»

и U_2Ru получены однофазными. Исследование соединений этой системы осложнено их высокой твердостью, сопряженной с аморфизацией при механическом диспергировании, а также высокой химической активностью. Так, соединения этой системы при отжиге в вакууме восстанавливают алюминий из корунда в металлическую фазу (рис., *в*). В настоящее время получены однофазные образцы составов $U_{0.46}Ru_{0.54}$ и $U_{0.4}Ru_{0.6}$.

Ведеется работа по поиску материалов, устойчивых к воздействию этих интерметаллидов, для проведения ТГ–ДСК измерений. Проводится решение и уточнение структуры соединений с использованием результатов РФА и спектроскопии рентгеновского поглощение в EXAFS области.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00335).

Литература

1. *Park J.J., Mullen L.R., Res J.* // Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1967. Vol. 72 A, № 7.
2. *Park J.J., Res J.* // Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1968. Vol. 72, № 10.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ БУССЕНГОТИТА

И. А. Волкова, С. Н. Бритвин
Санкт-Петербургский государственный университет
i.a.volkova@list.ru

Аммоний и аммиак являются ключевыми источниками биоактивного азота, который был необходим для зарождения жизни на Земле. Несмотря на широкое распространение аммония в Солнечной системе, его минералы в метеоритах до недавнего времени не были известны. Бритвин с соавторами обнаружили никель-содержащий буссенготит в метеорите Orgueil, углистом хондрите группы CI1. Буссенготит относится к группе пикромерита с общей формулой $A_2M(XO_4)_2 \times 6H_2O$, где в природных минералах A = K или NH_4; M = Mg, Cu, Zn, Fe и Ni; X = S [1], и на Земле образуется в специфических геологических условиях, например в фумаролах, гейзерах или при горении угольных отвалов (например, [2–4]).

На сегодняшний день изучены термическое расширение и структурные преобразования буссенготита [5], однако изменениям внутри изоморфного ряда буссенготит – никельбуссенготит не уделено должного внимания. Подробное изучение влияния температуры и состава катионов в M-позиции на структуру буссенготита позволит в дальнейшем расширить представления об условиях образования и метаморфизма минералов – носителей азота в метеоритах и на Земле.

Синтетические минералы со структурой буссенготита $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \times 6H_2O$, где M = Mg (буссенготит), Ni (никельбуссенготит) $Ni_{0.60}Mg_{0.40}$ (наиболее близкий по составу к найденному в метеорите аналог Mg-содержащего никельбуссенготита) были исследованы *in situ* методом монокристального рентгеноструктурного анализа при понижении температуры от комнатной до –170°C и повышении до температуры распада с шагом 10–20°C.

Результаты исследования показали, что структура буссенготита (пр. гр. $P2_1/c$) наиболее стабильна, когда позиция M заселена одновременно катионами магния и никеля (~130°C), буссенготит распадается при ~85°C, а никельбуссенготит – при ~100°C. Изменения всех исследованных структур с увеличением температуры совпадают с изменениями при ее понижении. Параметры элементарной ячейки (п.э.я.) a всех исследованных структур уменьшаются с температурой, в то время как b и c – увеличиваются. Угол β увеличивается с температурой в структуре буссенготита, но уменьшается в Ni-содержащих структурах. П.э.я. буссенготита изменяются в основном от –170 до –70°C. Параметры никельбуссенготита линейно изменяются от –170 до 90°C, в то время как параметры аналога буссенготита с Ni и Mg линейно изменяются до более низкой температуры 70°C. Средняя длина связи $<M–O>$ полиэдра MO_6 во всех структурах не изменяется с температурой и ранжируется следующим образом: $<Mg–O> > <Ni_{0.60}Mg_{0.40}–O> > <Ni–O>$, что согласуется с радиусами Шеннона [6]. Размеры SO_4-тетраэдра не зависят от содержания катионов Ni и Mg. Все водородные связи изменяются с температурой приблизительно на 0.01–0.02 Å, при этом форма изменения длин связи O1–H1A···O6, O3–H3A···O5 и O3–H3B···O7 повторяет форму изменения п.э.я. Исключением является связь N–H1E···O6, которая изменяется с температурой на порядок интенсивнее, на ~ 0.10 Å.

Работа проведена при поддержке РНФ (проект № 24-17-00228) на базе ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

1. *Bosi F., Belardi G., Ballirano P.* // Am. Mineral. 2009. Vol. 94, № 1. P. 74. https://doi.org/10.2138/am.2009.2898
2. *Cipriani C.* // Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia. 1958. Vol. 14. P. 124.
3. *Larsen E.S., Shannon E.V.* // Am. Mineral. 1920. Vol. 5. P. 127.
4. *Shimobayashi N., Ohnishi M., Miura H.J.* // Mineral. Petrol. Sci. 2011. Vol. 106, № 3. P. 158. https://doi.org/10.2465/jmps.101021f
5. *Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev Andrey A. et al.* // Minerals. 2024. Vol. 14, № 10. P. 1052. https://doi.org/10.3390/min14101052
6. *Shannon R.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТУРМАЛИНА

И. А. Волкова[1], О. В. Франк-Каменецкая[1], О. С. Верещагин[1], О. В. Малышкина[2], Л. А. Горелова[1], М. Г. Кржижановская[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет

[2] Тверской государственный университет

i.a.volkova@list.ru

Пироэлектрические материалы используются во многих сферах науки и промышленности, от ИК-детекторов для определения движущихся объектов до температурных радиометров для измерения температуры атмосферы других планет в космических миссиях [1]. На сегодняшний день достоверно известно более 40 минералов, обладающих пироэлектрическими свойствами [2]. Настоящая работа посвящена турмалинам (общая формула $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$), на которых явление пироэлектричества было открыто [1]. Благодаря стабильности в широком интервале температур и давлений, и вариативности химического состава турмалины являются перспективным пироэлектрическим материалом для использования в различных областях науки и техники.

Мы изучили динамическим методом при комнатной температуре пироэлектрические свойства 12 турмалинов (5 – шерл-дравитового ряда, 2 – алюминиево-литиевых и три синтетических, с Ni и Cu), и установили зависимость пироэлектрического коэффициента (γ) от химического состава. Для трех турмалинов (обогащенных Li (Ca-содержащий фтор-эльбаит), Mg (Na-содержащий фтор-увит) и Ni (Ni, Al-синтетический турмалин)) методом монокристального РСА изучено влияние температуры на кристаллическую структуру (–170–900°C) и пироэлектрические свойства (25–300°C). Кроме того, верифицирована формула [3] для расчета пироэлектрического коэффициента турмалина по структурным данным при разных температурах и проведена ее апробация.

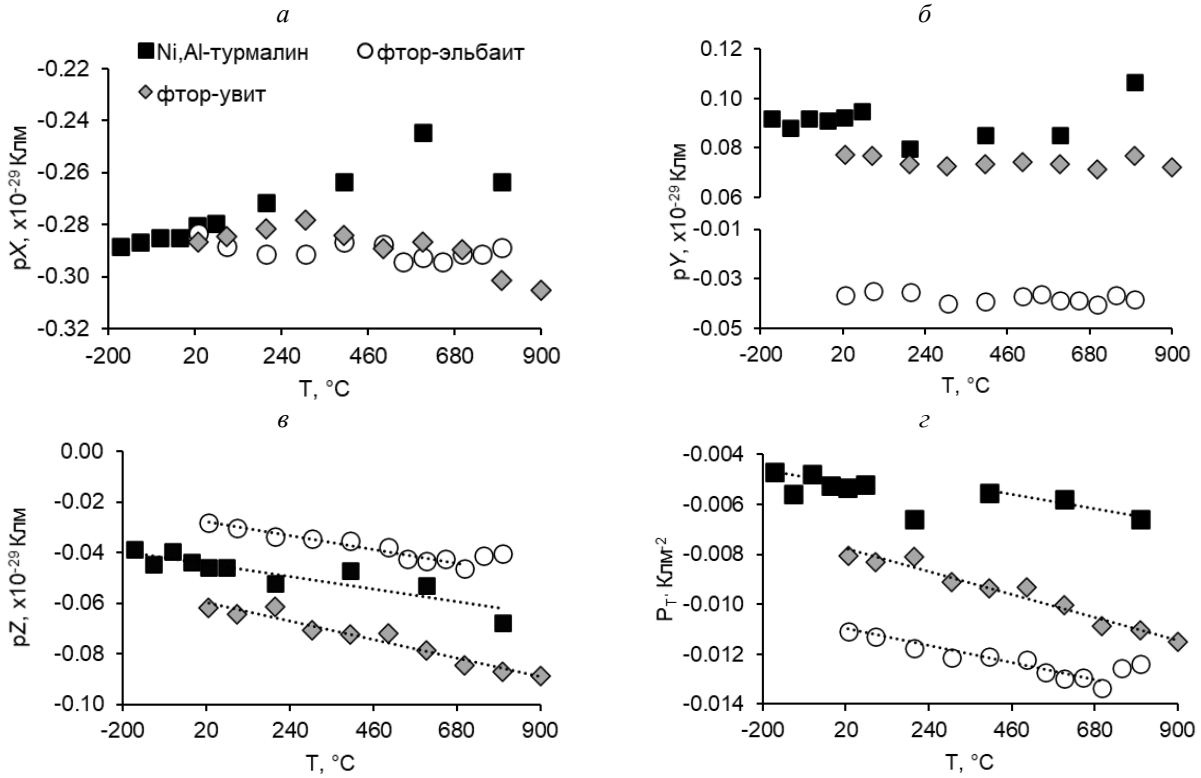
Корреляционный анализ выборки из ~40 Na-турмалинов (в том числе, исследованных ранее [4, 5]) позволил выявить связи между значениями γ и валентностью октаэдрических катионов. Чем меньше двухвалентных и больше трехвалентных катионов, тем больше пироэлектрический коэффициент. Кроме того, установлено, что у Ca-турмалинов значения γ выше, чем у Na-турмалинов с таким же составом октаэдрических позиций.

По данным РСА с увеличением температуры параметры элементарной ячейки и размеры крупных (КЧ > 4) полиэдров в структуре исследованных турмалинов линейно увеличиваются: $XO_9 > YO_6 > ZO_6$. Размеры SiO_4-тетраэдров и BO_3-треугольников практически не изменяются. Таким образом, значение дипольного момента турмалина определяется суммой дипольных моментов XO_9-, YO_6- и ZO_6-полиэдров. В Na-турмалине (Ni, Al-синтетический турмалин) изменение дипольного момента XO_9-полиэдра, и, следовательно, его вклад в пироэлектрический коэффициент больше, чем в Ca-содержащих турмалинах (рис., *а*). Во всех исследованных турмалинах изменение дипольного момента YO_6-октаэдра в сравнении с другими полиэдрами наименьшее (рис., *а, б, в*), но во фтор-эльбаите, в отличии от других турмалинов, направление дипольного момента YO_6-октаэдра совпадает с направлением дипольных моментов остальных полиэдров. Дипольный момент ZO_6-октаэдра изменяется линейно (рис., *в*). Общий дипольный момент P_T, учитывающий количество полиэдров на элементарную ячейку турмалина (рис., *г*), во всех исследованных турмалинах с повышением температуры увеличивается. Рассчитанные по структурным данным и измеренные экспериментально

значения первичного пироэлектрического коэффициента хорошо согласуются между собой (табл.). Полученные результаты показывают, что первичный пироэлектрический коэффициент турмалина не изменяется в широком интервале температур.

Экспериментальные и расчетные значения пироэлектрического коэффициента γ (μКлм$^{-2}$К$^{-1}$) исследованных турмалинов в различных температурных интервалах.

Турмалин	Эксперимент	Расчет					
	Значение, интервал *T*, °C	Значение, интервал *T*, °C	С учетом эксп.	Значение, интервал *T*, °C		Среднее	С учетом эксп.
Ni, Al-турмалин	2.7 25–180	–		3.0 –170–180	3.0 400–800	3.0	2.85 ± 0.15
Фтор-увит	3.2 25–220	4.0 25–900	3.6 ± 0.4	3.4 25–600	3.2 700–900	3.3	3.25 ± 0.05
Фтор-эльбаит	3.7 25–220	3.4 25–700	3.55 ± 0.15	3.8 25–300	4.1 400–700	3.95	3.83 ± 0.13



Изменение дипольных моментов исследованных турмалинов:
а) *X*O$_9$-полиэдр; *б*) *Y*O$_6$-октаэдр; *в*) *Z*O$_6$-октаэдр; *г*) общий дипольный момент кристалла.

Сравнение температур распада эльбаита, увита и синтетического турмалина показало, что Ca-содержащий фтор-эльбаит и Ni, Al-синтетический турмалин (температура начала распада ~ 915°C) более стабильны, чем Na-содержащий фтор-увит, который начинает распадаться при ~ 885°C. Исходя из значений γ этих турмалинов и их температурной стабильности, можно предположить, что наиболее перспективным в применении из исследованных турмалинов является Ca-, Li-турмалин с большим содержанием катионов алюминия в октаэдрических позициях.

В результате проделанной работы была выявлена структурная природа пироэлектрических свойств минералов надгруппы турмалина и намечены пути создания на их основе стабильных в широком интервале температур природоподобных материалов с контролируемыми пироэлектрическими свойствами.

Работа выполнена на базе РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и лаборатории ТвГУ.

Литература

1. *Lang S.B.* // Phys. Today. 2005. Vol. 58, № 8. P. 31. http://doi.org/10.1063/1.2062916
2. *Helman D.S.* // Periodico di Mineralogia. 2016. Vol. 85. P. 201. https://doi.org/10.2451/2016PM590

3. *Volkova (n´ee Chernyshova) I.A., Frank-Kamenetskaya O.V., Vereshchagin O.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2025. Vol. 1010. P. 177441. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177441
4. *Hawkins K.D., MacKinnon I.D.R., Schneeberger H.* // Am. Miner. 1995. Vol. 80. P. 491. https://doi.org/10.2138/am-1995-5-610
5. *Chernyshova I.A., Vereshchagin O.S., Malyshkina O.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. Vol. 303. P. 122512. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122512

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. Н. Втюрин, А. С. Крылов, С. Н. Крылова
Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
vtyurin@iph.krasn.ru

Металлоорганические каркасы – это кристаллические твердые вещества, в которых атомы металла или оксида металла соединены органическими молекулами – линкерами, и образуют кристаллическую решетку. Это бистабильные или мультистабильные кристаллические материалы с дальним структурным упорядочением, которые в ряде случаев могут обратимо они могут переходить между разными кристаллическими фазами. В последние десятилетия эти вещества вызывают большой интерес из-за их высокой пористости, большой площади поверхности и возможностями управлять этими характеристиками. Пористость здесь означает, что по крайней мере в одной из стабильных кристаллических фаз имеются поры, которые могут быть заняты гостевыми молекулами, а молекулярный каркас демонстрирует воспроизводимую адсорбцию гостевых молекул. Такие структуры потенциально интересны для практических приложений; некоторые из них уже применяются как эффективные адсорбенты для хранения газов, мембран для разделения газов, сенсорных технологий. Однако механизмы переключения, факторы, влияющие на переключаемость и адсорбционные свойства, еще не до конца поняты и продолжают изучаться.

В докладе представлены результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света переключаемых металлоорганических каркасных соединений, относящихся к классу MOF со столбчатым слоем, а также изоретикулярные MOF, представляющие архетипический металлоорганический каркас с очень большой площадью поверхности и обладающие высокой стабильностью. Продемонстрирована эффективность низкочастотной (терагерцовой) спектроскопии комбинационного рассеяния для десконтакной диагностики структуры этих систем. Показано, что данные низкочастотного колебательного спектра терагерцового диапазона могут стать основой методики, основанной на спектроскопии комбинационного рассеяния света, для определения различных переключаемых фаз MOF, а также для *in situ* анализа по спектральному профилю спектра. Представлены результаты исследования влияния температуры и давления на структуру переключаемых металлоорганических каркасов с различным атомами в узлах решетки (Ni, Co, Cu) с исходными фазами, с открытыми и закрытыми порами, а также в переключаемых и непереключаемых формах, в зависимости от среды, передающей давление. Показано, что сопоставление результатов модельных расчетов динамики решетки таких структур с экспериментальными исследованиями поляризованных спектров рассеяния дает возможность определить симметрию характеристических колебаний решетки MOF и выяснить отличительные признаки спектра различных фаз металлоорганических каркасов.

НОВЫЕ ФАЗЫ СОЕДИНЕНИЙ $LiXSe_2$ (X = Al, Ga, In) И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКЕ

П. Н. Гаврюшкин[1, 2], И. П. Берников[1, 2], К. Е. Коржнева[1, 2]
[1] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
[2] Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
p.gavryushkin@g.nsu.ru

Одним из наиболее простых методов создания новых типов лазеров является преобразование частоты лазерного излучения с помощью нелинейных оптических кристаллов. Разработка

многочисленных нелинейных кристаллов, таких как β-BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO), $AgGaS_2$ (AGS) и $AgGaSe_2$ (AGSe), привела к значительным успехам в применении лазеров от ультрафиолетового (УФ) до инфракрасного (ИК) диапазона. Хотя оксидные нелинейные материалы традиционно использовались в УФ- и видимом диапазоне, в ИК-области большее распространение получили тройные халькогениды, имеющие явное преимущество перед материалами на основе оксидов. Большинство используемых в практике нелинейных кристаллов ИК-диапазона принадлежат структурному типу сфалерита (халькопирита), включающему $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$ и $ZnGeP_2$ (ZGP), и вюртцита, включающего соединения состава $LiXSe_2$ (X = Al, Ga, In).

В настоящей работе рассматриваются результаты предсказания структур с использованием программного пакета USPEX на базе теории функционала плотности (программный пакет VASP) и результаты их экспериментального синтеза.

Проведенные предсказания показали, что для всех трех соединений наиболее энергетически выгодной модификацией является структура с симметрией $I\bar{4}2d$, относящаяся к структурному типу халькопирита. Энергия синтезирующейся в эксперименте фазы с симметрией $Pna2_1$ лишь на 0.02 эВ/ф.е. выше. Проведенные расчеты показали, что эта разница сохраняется при увеличении давления до 6 ГПа, после чего наблюдается переход к фазе с 6-координированными атомами Li и Ga, относящейся к структурному типу NaCl и характеризующейся пространственной группой $R\bar{3}m$. Наблюдающиеся различия между результатами расчетов и экспериментом могут быть объяснены влиянием температуры на фазовые соотношения, в силу которых при температурах выше 1000°C фаза $Pna2_1$ становится более энергетически выгодной, чем $I\bar{4}2d$. Это предположение подтверждается расчетами энергий Гиббса, которые были проведены нами в рамках квазигармонического приближения (программный пакет PHONOPY). Полученные результаты, в целом, согласуются с результатами экспериментов, в которых тетрагональная фаза $LiInSe_2$ была получена при повышенных давлениях [1], а тетрагональная фаза $LiGaSe_2$ – твердофазным методом при избытке селена [2].

Нами были поставлены эксперименты по отжигу и закалке кристаллов $LiGaSe_2$ и $LiInSe_2$ с целью дальнейшей проверки полученных энергетических соотношений. Результаты этих экспериментов будут представлены на Форуме. Также на Форуме будут представлены результаты расчета нелинейно-оптических свойств предсказанных структур, на основе которых можно будет провести оценку возможности их практического применения.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-72-20003).

Литература

1. *Cai W., Abudurusul A., Xie C. et al.* // Adv. Funct. Mat. 2022. Vol. 32, №. 23. P. 2200231. https://doi.org/10.1002/adfm.202200231
2. *Beister H.J., Ves S., Hoenle W. et al.* // Phys. Rev., Series 3: Cond. Mat. 1991. Vol. 43, № 12. P. 9635. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.9635

ГЕМИНАЛЬНЫЕ ДИКАТИОННЫЕ ПАВ С КАРБАМАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: АГРЕГАЦИОННАЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Г. А. Гайнанова, Л. А. Васильева, Д. М. Кузнецов, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова, О. Г. Синяшин
Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
ФИЦ «Казанский научный центр РАН»
ggulnara@bk.ru

Для развития нанотехнологий в области медицины, сельского хозяйства и промышленности необходима постоянная оптимизация характеристик применяемых поверхностно-активных веществ (ПАВ), поэтому разработка синтетических стратегий и комплексное изучение физико-химических свойств новых амфифилов остаются актуальными задачами. Выбор природы головной группы ПАВ определяется поставленными целями. Несмотря на широкое использование анионных и неионных ПАВ в производстве косметических и моющих средств, катионные амфифилы, благодаря сродству к отрицательно заряженным поверхностям (например, внутренняя поверхность мембраны клеток, роговой слой кожи, поверхность металла в результате взаимодействия с раствором), находят применение при получении антимикробных препаратов, наноконтейнеров и ингибиторов коррозии. Направленный синтез катионных ПАВ позволяет сократить путь к достижению результата,

а значения порогов образования агрегатов дают возможность установить связь структуры с функциональными свойствами амфифилов.

В рамках настоящей работы синтезирована гомологическая серия дикатионных ПАВ с карбаматными фрагментами на морфолиниевой платформе. Введенный в структуру морфолиниевых ПАВ карбаматный фрагмент выполняет двойную функцию: обусловливает биоразлагаемость ПАВ и является центром для образования межмолекулярных связей. Наличие в структуре ПАВ кислорода (в циклическом фрагменте) также вносит свой вклад в супрамолекулярные взаимодействия. Работа с гомологической серией геминальных ПАВ имеет две параллельные взаимодополняющие линии исследования: (i) определение концентрационных порогов формирования агрегатов в водных растворах; (ii) оценка солюбилизационной активности сформированных наноконтейнеров по отношению к модельному гидрофобному зонду.

В условиях варьирования длины гидрофобного радикала получены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для новой серии дикатионных морфолиниевых ПАВ, содержащих в структуре карбаматные фрагменты, методами тензиометрии, кондуктометрии и флуориметрии. На основе изотерм поверхностного натяжения произведен расчет значений максимальной адсорбции (Γ_{max}), площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в поверхностном слое (A_{min}), свободной энергии Гиббса мицеллообразования (ΔG_{mic}). Проведено сравнение полученных значений термодинамических параметров как с монокатионными морфолиниевыми ПАВ подобной структуры, полученными в нашей исследовательской группе, так и с геминальными дикатионными морфолиниевыми ПАВ из литературных источников. Методом флуориметрии с использованием пирена также найдены значения ККМ амфифилов. На оценке индекса полярности (I_1/I_3) построены рассуждения о локализации зонда и полярности поверхностного слоя агрегатов. В результате комплексного анализа значений гидродинамического диаметра и анизотропии флуоресценции зонда 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен сделаны предположения о морфологии агрегатов.

В рамках второй линии исследования методом спектрофотометрии определена солюбилизирующая способность полученных агрегатов по отношению к гидрофобному субстрату. Процесс включения плохо растворимых в воде веществ в агрегаты, называемый солюбилизацией, может быть также использован для определения ККМ. Удобно выбирать краситель с полосой поглощения в видимой области спектра. В данном исследовании изучали солюбилизацию гидрофобного красителя Оранж ОТ (максимум полосы поглощения при 495 нм). На основе спектров поглощения построены зависимости приведенной оптической плотности растворов Оранж ОТ от концентрации ПАВ, что позволило определить значения ККМ и солюбилизационной емкости.

Таким образом, для новой серии геминальных дикатионных морфолиниевых ПАВ с карбаматными фрагментами определены значения ККМ методами тензиометрии, кондуктометрии, флуориметрии, спектрофотометрии. Проведен сопоставительный анализ значений ККМ, полученных различными методами. Оценены значения солюбилизационной емкости сформированных агрегатов по отношению к модельному гидрофобному красителю Оранж ОТ.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда и Академии наук Республики Татарстан (проект № 24-23-20084, https://rscf.ru/project/24-23-20084/).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР CrI_3 И ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

П. Ю. Глазырина [1], А. Н. Еняшин [2]

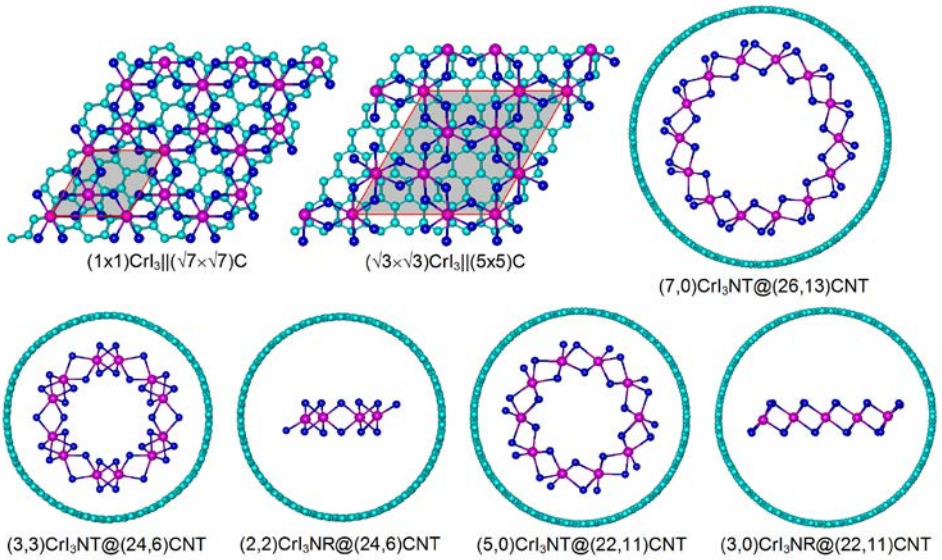
[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

[2] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

enyashin@ihim.uran.ru

Триодид хрома CrI_3 является слоистым ферромагнитным полупроводником, монослои которого стали первым примером двухмерных (2D) ферромагнетиков [1]. Их синтез стимулировал экспериментальный и теоретический поиск магнитных 2D кристаллов других соединений, а также конструирование устройств на основе их ван-дер-ваальсовских гетероструктур с такими 2D кристаллами как графен и слои полупроводниковых дихалькогенидов. Как и для других слоистых соединений, морфологическое разнообразие и потенциальное применение CrI_3 могло бы быть

расширено за счет сворачивания его монослоев в одно- (1D) и нульмерные (0D) наноструктуры - нанотрубки и фуллерены. Существование, электронные и магнитные свойства изолированных нанотрубок CrI_3 предсказывались ранее теоретически [2], однако, их синтез и экспериментальное исследование существенно затруднялись высокой гигроскопичностью иодида. Лишь недавно развитие техники капиллярного наполнения нанотрубок позволило получить эндоэдральные композиты CrI_3 с углеродными нанотрубками (CrI_3@УНТ) - однослойные нанотрубки или многослойные нанокристаллиты CrI_3, инкапсулированные в углеродные нанотрубки [3].



Оптимизированные методом DFT шаростержневые модели гетероструктур на основе различных однослойных наноструктур CrI_3 и однослойных углеродных наноструктур – плоских слоев, нанолент или цилиндрических нанотрубок (атомы Cr, I и C окрашены фиолетовым, синим и голубым цветами). Вид 2D-гетероструктур дан на их базальную плоскость, в то время как 1D-гетероструктуры визуализированы вдоль их главных осей. Элементарные ячейки 2D-гетероструктур выделены серым цветом.

В нашей работе с использованием квантово-химического метода впервые исследуется возможная модуляция электронных и магнитных свойств однослойных нанотрубок и нанолент CrI_3, обусловленная контактом с вмещающими их углеродными нанотрубками. Все расчеты выполнялись в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) с учетом спиновой поляризации и полной оптимизацией геометрии, как имплементировано в программе SIESTA 4.1.5 для периодических систем [4]. Обменно-корреляционный потенциал описывался в приближении обобщенного градиента по Педью-Бурке-Эрнцерхофу (GGA PBE). Волновые функции представлялись в базисе двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций. Набор модельных гетероструктур CrI_3@УНТ был ограничен «экстремальными» вариантами кривизны слоев, существующих либо в малых коаксиальных наноструктурах CrI_3 и УНТ, либо в вертикальных плоских гетероструктурах монослоя CrI_3 и графена (CrI_3||графен) как прототипов CrI_3@УНТ большого диаметра (рис.).

Предварительное исследование изолированных нанотрубок и нанолент CrI_3 с различной хиральностью и конструкцией краев подтвердило, что ферромагнитное упорядочение остается более стабильным, чем антиферромагнитное, во всех допустимо напряженных наноструктурах CrI_3. Термодинамическая стабильность нанотрубок CrI_3 регулируется радиусом R, как функция $\sim 1/R^2$, при этом они становятся более стабильными, чем наноленты, при $R > 14$ Å. Все изученные наноструктуры CrI_3 являются полупроводниками, где верхняя валентная зона состоит из смеси I5*p*- и Cr3*d*-состояний, а нижняя зона проводимости состоит из Cr3*d*-состояний. Величина запрещенной щели CrI_3 для нанотрубок уменьшается при уменьшении R. Для нанолент фундаментальная запрещенная щель оказывается практическим такой же, что и для монослоя CrI_3, однако в щели возникают новые локализованные Cr3*d*- и I5*p*-состояния от атомов Cr и I с оборванными связями.

Зонные структуры гетероструктур CrI_3@УНТ и CrI_3||графен демонстрируют незначительную гибридизацию состояний разных компонентов, при этом перенос заряда от углерода к CrI_3 является несущественным независимо от морфологии. По сути, их можно трактовать как суперпозицию зонных структур соответствующих компонентов. Конусы Дирака от исходного графена или металлической УНТ размещаются внутри фундаментальной запрещенной щели наноструктурированного CrI_3. В случае же инкапсуляции CrI_3 в полупроводниковую УНТ, гетероструктуру можно описать

как гетеропереход II типа (ступенчатый) с запрещенной зоной 0–0.08 эВ, где нижний и верхний края щели являются соответственно валентной зоной углерода и зоной проводимости CrI_3.

Наши расчеты подтверждают сохранение ферромагнитного состояния CrI_3 во всех гетероструктурах CrI_3@УНТ и CrI_3||графен вне зависимости от морфологии и электронных свойств компонентов: в большинстве изученных гетероструктур наблюдается ослабление ферромагнитного упорядочения в CrI_3, выражающееся в уменьшении его энергии на 0.4–5.2 мэВ/атом-Cr (2–25 %) после контакта CrI_3 с углеродом (табл.).

Относительные энергии ферро- (FM) и антиферромагнитного (AFM) состояний, рассчитанные методом DFT для изолированных нанотрубок CrI_3 (НТ), нанолент CrI_3 (НЛ) и монослоя (МС) и для них же в составе гетероструктур с углеродными нанотрубками (УНТ) или в контакте с графеном

Наноструктура	$E_{AFM} - E_{FM}$, мэВ/атом-Cr	Наноструктура	$E_{AFM} - E_{FM}$, мэВ/атом-Cr
(3,3) CrI_3НТ	–3.0	(3,3) CrI_3НТ @ (24,6) УНТ	+13.0
(5,0) CrI_3НТ	+21.6	(5,0) CrI_3НТ @ (22,11) УНТ	+16.4
(7,0) CrI_3НТ	+17.4	(7,0) CrI_3НТ @ (26,13) УНТ	+14.8
(2,2) CrI_3НТ	+17.8	(2,2) CrI_3НЛ @ (24,6) УНТ	+13.0
(3,0) CrI_3НЛ	+17.1	(3,0) CrI_3НЛ @ (22,11) УНТ	+16.7
(1×1) CrI_3МС	+21.5	(1×1) CrI_3МС || $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ графен	+2.7
		$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ CrI_3МС || (5×5) графен	+24.8

Исследование выполнено в рамках бюджетной темы ИХТТ УрО РАН № 124020600024-5.

Литература

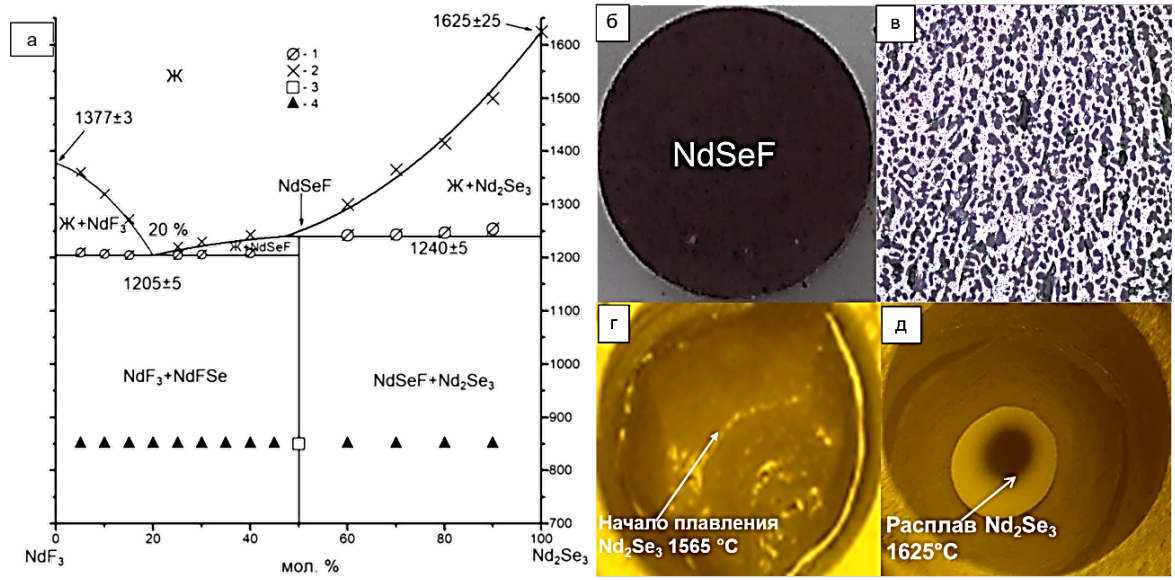
1. *Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E. et al.* // Nature. 2017. Vol. 546. P. 273.
2. *Wang J.-Z., Huang J.-Q., Wang Y.-N. et al.* // Chin. Phys. B. 2019. Vol. 28. P. 077301.
3. *Çaha I., Boddapatti L., ul Ahmad A. et al.* // Nat. Commun. 2025 (submitted).
4. *García A., Papior N., Akhtar A. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 204108.

СОЕДИНЕНИЯ *Ln*SeF, СИСТЕМА NdF_3–Nd_2Se_3

В. М. Григорченко[1], М. А. Боркова[1], Н. В. Нестерова[1], И. О. Юрьев[1, 2], О. В. Андреев[1, 3]
[1] Тюменский государственный университет
[2] Курганский государственный университет
[3] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
v.m.grigorchenko@utmn.ru

Актуальность темы определяют литературные данные по созданию на основе составов фаз LaSeF материалов *p*-, *n*- типа проводимости за счет легирования образцов фазы ионами Ca^{2+} и Cl^- [1]. Впервые синтезированы и изучены соединения состава *Ln*SeF (*Ln* = Ce, Pr, Nd). Синтез проведен реакцией взаимодействия трифторидов редкоземельных элементов с полуторными селенидами редкоземельных элементов. LnF_3 получены из $Ln_2(NO_3)_3$ путем осаждения в плавиковой кислоте. Селениды Ln_2Se_3 синтезированы ампульным методом из простых веществ. Образцы *Ln*SeF получены кристаллизацией из расплава и отожжены при 850°C. Соединения обладают слоистой структурой, кристаллизуются в структурном типе PbFCl (*P*4/*nmm*, Z = 2) и имеют следующие характеристики: CeSeF – a = 4.11087(3), c = 7.10143(6) Å, микротвердость H = 310 HV; PrSeF – a = 4.0501(2), c = 7.1327(10) Å, H = 455 HV; NdSeF – a = 3.98364(5), c = 6.93340(1) Å, H = 400 HV.

Впервые построена фазовая диаграмма системы NdF_3–Nd_2Se_3 (рис., *а*). Прессованием порошков соединений получены таблетки для изучения свойств (*б*). Соединение NdSeF плавится инконгуэнтно при 1240°C. Между фазами NdF_3 и NdSeF образуется эвтектика из продолговатых кристаллов сопряженных фаз (*в*). Впервые методом ВТА установлена температура плавления Nd_2Se_3. Начало плавления образца зафиксировано при 1565°C (*г*). Интенсивное плавление образца во всем объеме, которое происходит при 1585°C, принято за температуру плавления Nd_2Se_3. Полный расплав наступил при 1625 ± 25°C (*д*). Методом ВТА получены также данные по температурам полного расплава проб, на основе которых указано расположение линии ликвидус. Ликвидус также рассчитан по уравнению Редлиха-Кистера. Определены интервалы температур и концентраций, при которых непосредственно из расплава образуются кристаллы соединения NdSeF.



а) Фазовая диаграмма системы NdF_3–Nd_2Se_3. условные обозначения: 1, 2 – данные ВТА; 3 – однофазный; 4 – двухфазный; *б*) таблетка образца NdSeF; *в*) микроструктура эвтектики 0.6 NdF_3 + 0.4 NdSeF; *г*) начало плавления образца Nd_2Se_3; *д*) полный расплав Nd_2Se_3.

Литература

1. *Arai T., Iimura S., Hosono H.* // Chem. Mater. 2018. Vol. 30(3). P. 597.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАБОРИДОВ ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 30–293 К

В. М. Гридчина, О. Н. Хрыкина, Н. Б. Болотина
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва
vasilisa.gridchina@gmail.com

Настоящая работа является частью фундаментального исследования, направленного на выявление структурных особенностей и их влияния на физические свойства гексаборидов редкоземельных элементов (РЗЭ) [1].

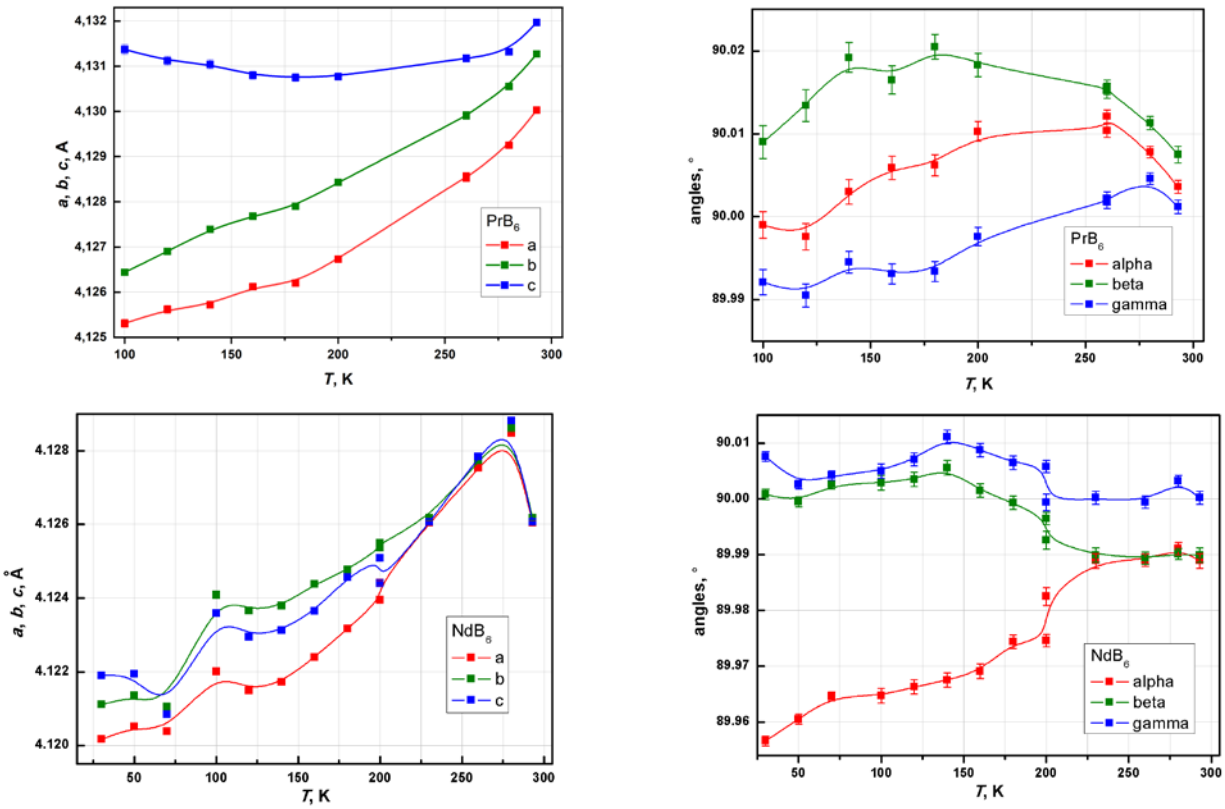
При комнатной температуре гексабориды РЗЭ с общей формулой RB_6 (R = La–Gd) обладают структурой типа CaB_6. Атомы бора образуют прочно связанный ковалентный каркас, полости которого заселены атомами металла. Борный каркас обеспечивает материалы высокой прочностью, твердостью и температурой плавления, в то время как тип катиона определяет физические свойства соединения.

Кристаллы редкоземельных гексаборидов NdB_6 и PrB_6 являются магнетиками. Известно, что на температурных зависимостях проводимости, теплоемкости, намагниченности, магнитной энтропии исследованных образцов присутствуют аномалии при температурах ниже 30 К. Поскольку рассмотренные в литературе свойства являются структурно зависимыми, фундаментальные исследования призваны выявить структурные особенности, например, неоднородное распределение электронной плотности, объясняющие влияние на проводящие и магнитные свойства материалов.

В результате проведения серии прецизионных рентгеноструктурных экспериментов с использованием монокристального дифрактометра Synergy DW с изогнутым детектором счета фотонов HyPix-Arc 150° в температурном диапазоне 30–293 К получена информация об атомном строении гексаборидов неодима и празеодима. Модель структуры уточнена в пространственной группе симметрии $Pm\bar{3}m$ и содержала атомы редкоземельного элемента в позиции 4*a* (0, 0, 0) и атомы бора в позиции 6*f* (0.5, 0.5, *z*). Фактор расходимости модели с экспериментальными данными составил меньше 2 %.

Поскольку атомы борного каркаса подвержены эффекту Яна-Теллера (ЯТ), интерес представляют параметры элементарной ячейки, измеренные без ограничений, связанных с кубическим классом симметрии. Нами обнаружены некоторые температурные области немонотонного поведения

параметров элементарной ячейки, а также малые статические ЯТ-искажения кубической решетки (рис.). Отклонения составляют менее 0.006 Å по линейным и менее 0.05° по угловым параметрам на всем температурном диапазоне, что не требует перехода к менее симметричной структурной модели. Однако даже столь незначительные искажения способны повлиять на локальное распределение электронной плотности в кристаллах и могут быть причиной структурной неустойчивости.



Температурные зависимости неусредненных в кубическом классе симметрии периодов (слева) и углов (справа) кристаллической решетки монокристаллов редкоземельных гексаборидов PrB_6 (сверху) и NdB_6 (снизу).

Следует отметить, что в PrB_6 тетрагональное искажение кубической решетки позволяет объяснить обнаруженное в работе [2] отклонение зависимости ширины квазиупругого рассеяния нейтронов от линейного закона Корринги ниже 80 К. Для NdB_6 особой температурной областью, достижимой для структурного анализа, является область около 50 К, где обнаружена аномалия типа Шоттки на температурной зависимости теплоемкости [3]. Это соответствует обнаруженной тенденции изменения периодов кристаллической решетки.

Для всех исследованных образцов вычислено распределение электронной плотности (ЭП) в ячейке с помощью метода максимальной энтропии (ММЭ) на основе экспериментальных структурных данных. Обнаружено перераспределение электронной плотности с образованием динамических зарядовых страйпов (ДЗС) в направлении <001>, которое усиливается с понижением температуры вплоть до 30 К. Ранее такое электронное фазовое расслоение в виде ДЗС наблюдали как в гекса-, так и в додекаборидах, что свидетельствует о динамическом эффекте Яна-Теллера. Механизм образования ДЗС в высших боридах РЗЭ был предложен нами в работе [4]. Стоит отметить выраженную неэквивалетность распределения электронной плотности в эквивалентных в кубическом классе симметрии плоскостях.

Литература

1. *Khrykina O.N., Bolotina N.B., Gridchina V.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 970. P. 172527.
2. *Alekseev P.A., Flachbart K., Gabani S. et al.* // Physics of the Solid State. 2010. Vol. 52, № 5. P. 914.
3. *Reiffers M., Josef Sebek J., Santava E. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310. P. e595.
4. *Азаревич А.Н., Богач А.В., Хрыкина О.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 119, № 12. С. 909.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Tl_{2-x}K_xMg_2(MoO_4)_3$ И $Tl_{2-x}Rb_xMg_2(MoO_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛАНГБЕЙНИТА

В. Г. Гроссман[1], Б. Г. Базаров[1], М. С. Молокеев[2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*
[2] *Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

Среди молибдатов часто встречаются структуры типа NASICON и лангбейнита. Несмотря на схожесть каркаса, они отличаются по типу и количеству внутренних полостей и туннелей, предназначенных для размещения катионов. Так, структура NASICON содержит четыре междоузельных узла, способных вмещать катионы, тогда как лангбейнит имеет только два таких узла. Важно отметить, что в NASICON эти полости могут быть полностью свободны, что невозможно для лангбейнита. Эти структурные различия существенно влияют на физические и химические свойства. Вещества с лангбейнитовой структурой активно исследуются из-за их многообещающего использования, основанного на таких свойствах, как сегнетоэластичность, каталитическая активность, сегнетоэлектричество, люминесценция, магнитные и оптические эффекты. В связи с этим были исследованы системы $Tl_{2-x}M_xMg_2(MoO_4)_3$ (M = Li, K, Rb) в области концентраций $0 \le x \le 0.3$. Образования литиевых твердых растворов заметной протяженности не обнаружено, формирование твердых растворов в рубидиевой системе наблюдается во всем изученном концентрационном диапазоне, в случае M = K предельный состав однофазных препаратов при условиях отжига (823 K) соответствовал x = 0.15.

Синтезированные порошки идентифицировали методом рентгенофазового анализа на порошковом автоматическом дифрактометре Haoyuan DX-2700BH. Структурную характеристику проводили методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Подтверждена принадлежность $Tl_{2-x}M_xMg_2(MoO_4)_3$ (M = K, $0 \le x \le 0.15$; M = Rb, $0 \le x \le 0.3$) к структурному типу лайнгбейнита. Основу кристаллической структуры молибдата составляет рыхлый трехмерный смешанный каркас, состоящий из соединенных общими кислородными вершинами тетраэдров MoO_4 и октаэдров MgO_6. В результате такого соединения образуются большие эллипсоидальные пустоты, в каждой из которых размещаются два атома таллия. Проекция структуры вдоль оси c показана на рис. 1. В структуре имеются две независимые позиции Tl^+, и обе они заняты ионами Tl^+/M^+ (M = K, Rb). Для $Tl_{1.85}K_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ рассчитаны следующие параметры элементарной ячейки: a = 10.68509(16) Å, V = 1219.93(6) Å^3, а для $Tl_{1.85}Rb_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$: a = 10.69463(9) Å, V = 1223.20(3) Å^3. На рис. 2 продемонстрировано, как изменяются размеры и характеристики элементарной ячейки $Tl_{1.85}Rb_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ при различных температурах. До достижения температуры 823 K фазовые превращения в данном соединении не наблюдаются. При этом параметр a элементарной ячейки увеличивается в диапазоне от 10.6844(3) до 10.8018(19) Å, а объем возрастает с 1219.69(9) до 1260.34(7) Å.

Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 473–1010 K. Результаты показали, что $Tl_{1.85}M_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ (M = K, Rb) являются ионными проводниками. Проводимость при 773 K для $Tl_{1.85}K_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ составляет 5.7×10^{-4} См/см и для $Tl_{1.85}Rb_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ – 2.7×10^{-4} См/см.

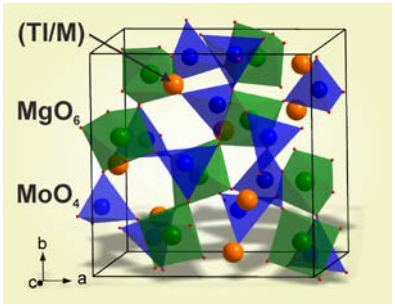


Рис. 1. Кристаллическая структура $Tl_{2-x}M_xMg_2(MoO_4)_3$.

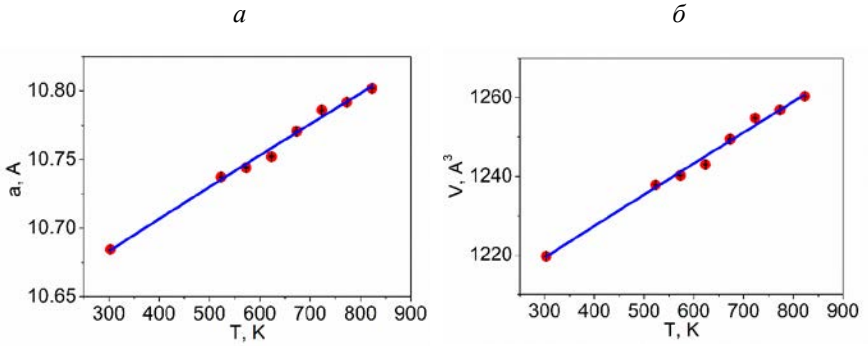


Рис. 2. $Tl_{1.85}Rb_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$:
а) линейная зависимость параметра ячейки $a(T)$;
б) линейная зависимость объема ячейки $V(T)$.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $CaO–Ga_2O_3–R_2O_3$ (*R* – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

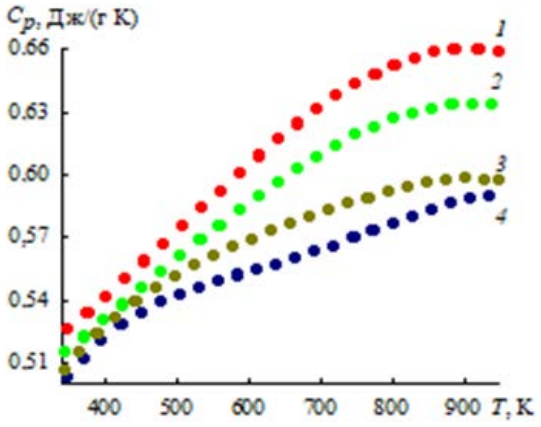
Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, Е. О. Голубева
Сибирский федеральный университет, Красноярск
ldenisova@sfu-kras.ru

Диаграммы состояния систем $CaO–R_2O_3–Ga_2O_3$ (*R* – редкоземельные элементы) полностью не построены. Имеющиеся данные о свойствах соединений с общей формулой $CaRGa_3O_7$ со структурой мелилита, легированных различными ионами-активаторами, перспективны для использования в лазерных устройствах, высокотемпературных пьезоэлектрических датчиках. В связи с этим в основном изучается их кристаллическая структура [1–3], оптические [4] и электрические свойства [3]. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий в системе $CaO–R_2O_3–Ga_2O_3$ необходимы надежные сведения о термодинамических свойствах образующихся соединений. Однако имеются данные о теплоемкости только для $CaNdGa_3O_7$ в интервале температур 293–573 K [2]. Поэтому целью данной работы является получение $CaRGa_3O_7$ (*R* – La, Pr, Nd, Sm, Eu) и исследование их высокотемпературной теплоемкости.

Кальциевые галлаты РЗЭ получали твердофазным способом из предварительно прокаленных $CaCO_3$, Ga_2O_3 и соответствующих оксидов РЗЭ. Стехиометрические количества исходных материалов измельчали, прессовали в таблетки и нагревали при температурах 1173 K (10 ч) и 1273 K (5 ч), 1373 K (5 ч) и 1473 K (5 ч). Перед каждым повышением температуры образцы перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа. Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре сняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC-1 на CuK_α-излучении в угловом интервале $2\theta = 8–90^o$ с шагом 0.014^o. Уточнение Ритвельда проведено в программе TOPAS 3. В таблице приведены параметры элементарных ячеек $CaRGa_3O_7$ (*R* – La, Pr, Nd, Sm, Eu), они достаточно хорошо согласуются с литературными данными [1].

Параметры элементарных ячеек $CaRGa_3O_7$ (*R* – La, Pr, Nd, Sm, Eu), пр. гр. $P\bar{4}2_1m$

Соединение	*a* = *b*, Å	*c*, Å	*V*, Å
$CaLaGa_3O_7$	7.94860(14)	5.26702(10)	332.77(1)
$CaPrGa_3O_7$	7.91724(13)	5.24243(10)	328.61(1)
$CaNdGa_3O_7$	7.90512(10)	5.23263(8)	326.99(1)
$CaSmGa_3O_7$	7.87985(11)	5.21148(8)	323.59(1)
$CaEuGa_3O_7$	7.8680(2)	5.20666(15)	322.32 (2)



Температурные зависимости теплоемкости $CaRGa_3O_7$: Eu (*1*), Pr (*2*), La (*3*), Nd (*4*).

Высокотемпературную теплоемкость полученных соединений измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой в атмосфере воздуха в интервале температур 340–950 K. Методика измерений аналогична описанной нами ранее [5]. В указанном интервале температур значения удельной теплоемкости закономерно увеличиваются, а на зависимости $Cp = f(T)$ нет экстремумов, что говорит о термической стабильности изученных кальциевых галлатов. Использование данной зависимости позволит рассчитать термодинамические функции полученных соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере науки ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (проект № FSRZ-2020-0013).

Литература

1. *Skakle J. M. S., Herd R.* // Powder Diffraction. 1999. Vol. 14, № 3. P. 195.
2. *Shen C., Zhang S., Wang D. et al.* // Cryst. Eng. Comm. 2015. Vol. 17, № 8. P. 1791.
3. *Wei F., Baikie T., An T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 15200.
4. *Liu Y., Pan F., Tu C., Tian X.* // J. Lumin. 2020. Vol. 228. P. 117598.
5. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорг. матер. 2017. Том 53, № 1. С. 71.

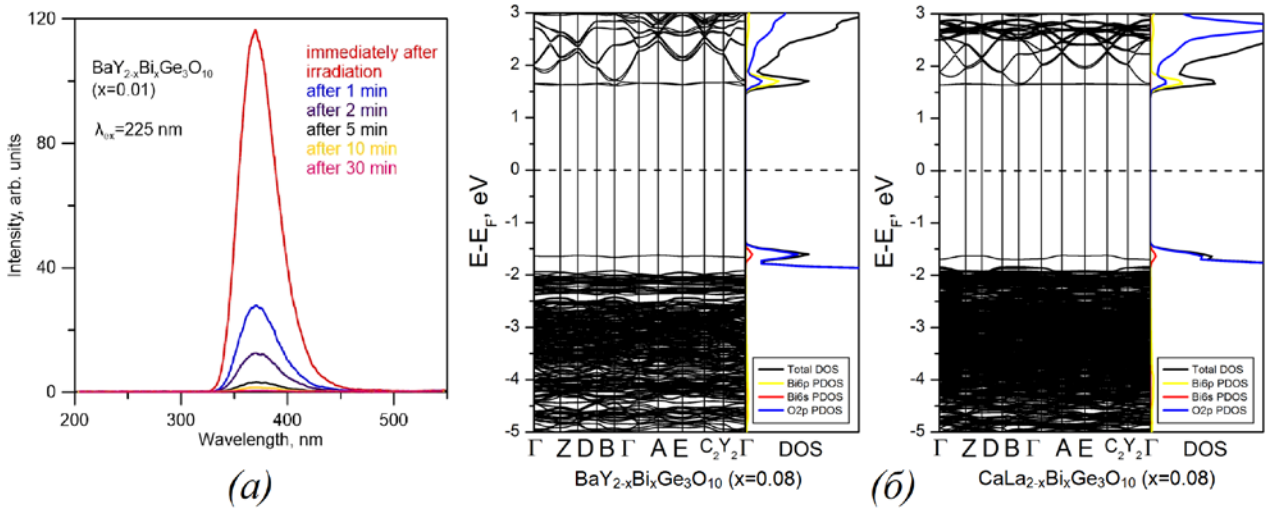
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНАТОВ

А. Н. Еняшин, Л. Л. Сурат, А. А. Рыбникова, А. В. Бигбаева, М. О. Калинкин, И. С. Попов, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, О. А. Липина, В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

enyashin@ihim.uran.ru

В работе дается предварительный анализ послесвечения германатов РЗЭ на основе более сложных, чем ортогерманат, анионов. С использованием прекурсорной технологии и / или твердофазного метода получена линейка соединений на основе матриц оливина $NaYGeO_4$ [1], циклогерманатов $Sr_3La_2(Ge_3O_9)_2$ [2] и $Ba_3La_2(Ge_3O_9)_2$ [3], тригерманатов $BaY_2Ge_3O_{10}$ [4] и $CaLa_2Ge_3O_{10}$ [5], тетрагерманата $Ba_2Gd_2Ge_4O_{13}$ [6], имеющих разное строение анионов, а ионы РЗЭ замещены на висмут в концентрациях ~1–4 %. Двухминутное облучение излучением с длиной волны 225 или 230 нм стимулировало послесвечение всех соединений длительностью ~5–30 минут, кроме $CaLa_2Ge_3O_{10}:Bi^{3+}$. Спектры эмиссии содержат широкую полосу в области 350–390 нм, приписываемую переходу $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в ионе Bi^{3+}, положение максимума и форма которой определяются используемой матрицей (рис., *а*).



Спектр послесвечения тригерманата $BaY_2Ge_3O_{10}:Bi^{3+}$ в зависимости от времени съемки (*а*) и электронная структура $BaY_2Ge_3O_{10}:Bi^{3+}$ и $CaLa_2Ge_3O_{10}:Bi^{3+}$ с разными конформациями тригерманат-анионов, рассчитанная методом DFT с учетом спин-орбитального взаимодействия (*б*).

Возможное влияние природы матрицы на послесвечение рассмотрено с помощью квантово-химических расчетов электронной структуры всех типов соединений методом DFT [7]. Обнаружено, что расчетная зонная структура висмутсодержащих германатов оказывается в качественном согласии с данными оптической спектроскопии лишь с учетом спин-орбитального взаимодействия для атомов Bi: в этом случае незанятые Bi6*p*-состояния формируют собственную зону, сильно локализованную у дна зоны проводимости матрицы. При этом качественно схожая картина распределения Bi6*p*-состояний должна наблюдаться у всех соединений, включая $CaLa_2Ge_3O_{10}:Bi^{3+}$ (рис., *б*).

Выявленное разногласие с экспериментальными данными, а также отсутствие явных закономерностей между расчетной глубиной залегания Bi6*p*-состояний и характеристиками послесвечения, могут объясняться либо возможной зависимостью послесвечения от концентрации ионов Bi^{3+} и возможных вакансий O^{2-}, либо важной ролью электрон-фононных взаимодействий

в процессах эмиссии. Примечательно, что среди всех рассмотренных германатов лишь в решетке $CaLa_2Ge_3O_{10}$ конформация анионов не имеет элементов симметрии (группа C_1).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10090).

Литература

1. *Melentsova A.A., Lipina O.A., Melkozerova M.A. et al.* // Ceramics Intern. 2024. Vol. 50. P. 18681.
2. *Chufarov A.Yu., Lipina O.A., Surat L.L. et al.* // CrystEngComm. 2018. Vol. 20. P. 2404.
3. *Lipina O.A., Baklanova Y.V., Popov I.S. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2025. Vol. 58. P. 095302.
4. *Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu. et al.* // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. P. 6491.
5. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. P. 3333.
6. *Lipina O.A., Chvanova A.V., Surat L.L. et al.* // Dalton Trans. 2024. Vol. 53. P. 7985.
7. *García A., Papior N., Akhtar A. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 204108.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CeO_2–TiO_2–Al_2O_3

О. А. Жинкина[1], С. М. Шугуров[1], Е. А. Балабанова[2], Д. А. Репин[2], С. И. Лопатин[2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ –Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
ozhinkina@gmail.com

Керамические материалы на основе диоксида церия в последние годы вызывают значительный интерес у исследователей. Их уникальные свойства обусловлены легкостью перехода церия между степенями окисления +4 и +3, а также высокой подвижностью ионов кислорода как в чистом CeO_2, так и твердых растворах на его основе. Такие материалы находят широкое применение в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов, кислородных датчиков, люминесцентных устройств и разнообразных катализаторов [1, 2].

Эксплуатация систем, содержащих диоксид церия, как правило, осуществляется при высоких температурах, когда возможно частичное испарение компонентов системы. В многокомпонентных системах на основе CeO_2 возможно образование твердых растворов, что приводит к снижению активностей компонентов системы и, как следствие, понижению давления их насыщенных паров.

В связи с вышеперечисленным, в данной работе планируется получение информации о процессах парообразования в системе CeO_2–TiO_2–Al_2O_3. Будут определены температуры, при которых скорости испарения и потери масс компонентов керамики становятся значительными, а также будут получены значения активности CeO_2 для широкого концентрационного диапазона. Полученные данные наряду с уже имеющейся информацией о бинарных системах на основе CeO_2 позволят установить общие закономерности «состав-структура-свойство» для дальнейшего прогнозирования поведения подобных систем.

Процессы испарения и термодинамические свойства системы CeO_2–TiO_2–Al_2O_3 будут исследованы на масс-спектрометре МС-1301 с помощью сдвоенной однотемпературной вольфрамовой эффузионной камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Синтез образцов будет осуществлен твердофазным методом. Фазовый и элементный составы полученных образцов будут определены с помощью рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализа, соответственно. Изменение соотношения степеней окисления церия в процессе синтеза будет определено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Температуры плавления образцов будут определены на высокотемпературном микроскопе методом визуального термического анализа [3].

Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00047). Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за проведение рентгенофазового, рентгенофлюоресцентного анализов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также криогенному отделу Научного парка СПбГУ за бесперебойную подачу жидкого азота.

Литература

1. *Zhang Y., Liu J., Singh M. et al.* // Nano-Micro Lett. 2020. Т. 12, № 1. С. 178. https://doi.org/10.1007/s40820-020-00518-x

2. *Fadzil N.A.M., Rahim M.H.A.B., Maniam G.P.* // Mater. Res. Express. 2018. Т. 5, № 8. С. 085019. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad2b5
3. *Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф.* // Вестник АН СССР. 1962. Т. 3. С. 46.

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O ПРИ 100°С

М. Т. Жумаев, Х. Р. Махмадов, Л. Солиев
Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни, Душанбе, Таджикистан
jumaev_m@bk.ru

Промышленные отходы – неизбежный результат каждого производства и серьезная угроза окружающей среде: ежегодно в мире образуются несколько миллиардов тонн отходов. В настоящее время отходы одного производства считаются ценным сырьем для другого, а их переработка не только уменьшает вред для природы, но и является дополнительным источником дохода и богатства. Таким образом, изучение многокомпонентных систем, являющихся отходами производства алюминия, и прогнозирование возможных фазовых равновесий водно-солевых химических систем облегчает решение задачи защиты окружающей среды и является экономически и экологически полезным.

Закономерности фазовых равновесий в системе Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O представляют не только научный интерес, но и необходимы для создания оптимальных условий галургической переработки природного минерального сырья и промышленных отходов, содержащих сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты натрия и кальция.Знание этих закономерностей необходимо для создания оптимальных температурных и концентрационных параметров переработки этих отходов.

Как показывает анализ литературы [1], рассматриваемая система ранее не исследовалась. Нами фазовые равновесия в системе Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°С изучены методам трансляции, который вытекает из принципа совместимости элементов строения n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [2]. Ранее методом трансляции данная система была исследованы при 0°С [3].

Эффективность использования метода трансляции для изучения многокомпонентных систем была подтверждена при прогнозировании фазовых равновесий и построении фазовых диаграмм ряда других пятикомпонентных систем, а также фрагментов шестикомпонентной системы [4].

Нонвариантные точки четырехкомпонентных систем, составляющих пятикомпонентную систему Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O, с характерными для них равновесными твердыми фазами приведены в таблице.

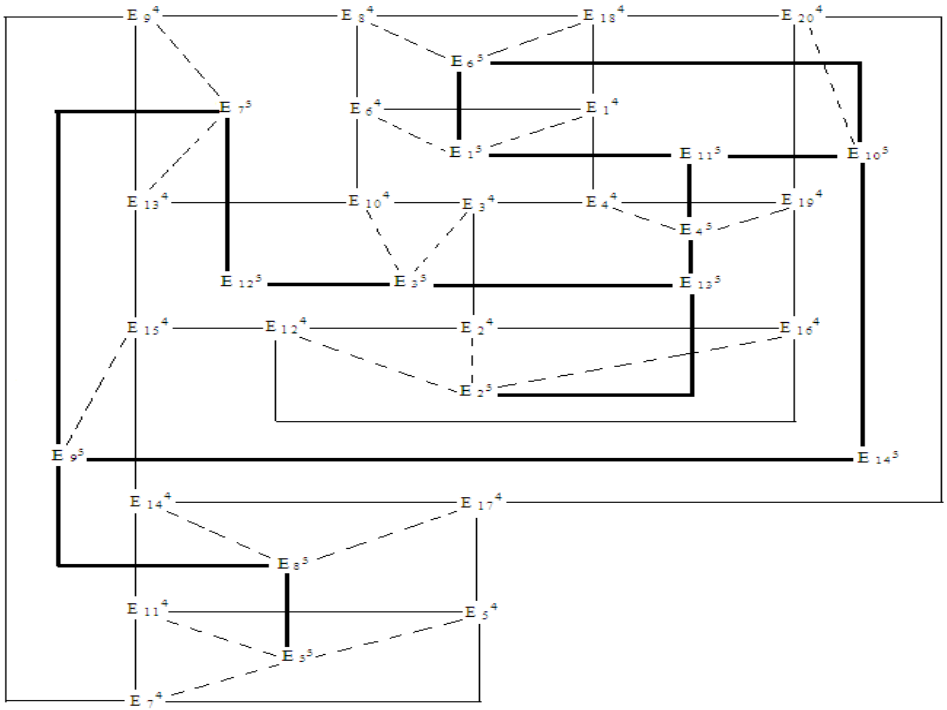
Фазовый состав осадков нонвариантных точек системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°С на уровне четырехкомпонентного состава

Нонвариантные точки	Равновесные твердые фазы	Нонвариантные точки	Равновесные твердые фазы
Система Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O		Система Na, Ca || SO_4, CO_3–H_2O	
E_1^4	Te+Nk+3Na·C	E_{10}^4	Te + Br + Gb
E_2^4	Br+Na·1+Tr	E_{11}^4	5Ca·Na·3 + Gp + Cc
E_3^4	Te+Br+Tr	E_{12}^4	Br + Na·1 + Pr
E_4^4	Te+Tr+3Na·C	E_{13}^4	Gb + 5Ca·Na·3 + Br
Система $CaSO_4$–$CaCO_3$–$Ca(HCO_3)_2$–H_2O		E_{14}^4	Pr + Cc + 5Ca·Na·3
E_5^4	Gp+Cc+CaG	E_{15}^4	Br + Pr + 5Ca·Na·3
Система Na, Ca || M, HCO_3–H_2O		Система Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O	
E_6^4	Nk + Te + Gb	E_{16}^4	Na·1 + Tr + Pr
E_7^4	Gp + 5 Ca·Na·3 + CaG	E_{17}^4	Pr + Cc + CaG
E_8^4	Nk + CaG + Gb	E_{18}^4	Nk + 3Na·C + CaG
E_9^4	Gb + CaG + 5Ca·Na·3	E_{19}^4	Tr + 3Na·C + Pr
		E_{20}^4	Pr + 3Na·C + CaG

В таблице и далее E обозначает нонвариантную точку, где верхний индекс – ее кратность (компонтентность системы), а нижний индекс – порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения твердых фаз: Te – тенардит Na_2SO_4; CaG – кальций гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$; Gb – глауберит $Na_2SO_4 \times CaSO_4$; Gp – гипс $CaSO_4 \times 2H_2O$; Nk – нахколит $NaHCO_3$; Tr – трона $NaHCO_3 \times Na_2CO_3 \times 2H_2O$; Pr – пирсонит $Na_2CO_3 \times CaCO_3 \times 2H_2O$; Cc – кальцит $CaCO_3$; C·1 –

$Na_2CO_3 \times H_2O$: Br – беркеит $2\,Na_2SO_4 \times Na_2CO_3$; 3Na·C – $3\,NaHCO_3 \times Na_2CO_3$; 5Ca·Na·3 – $5\,CaSO_4 \times Na_2SO_4 \times 3\,H_2O$.

Совмещенная диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°C [5] на уровнях четырех-пятикомпонентного состава, построенная с учетом всех типов трансляции, приведена на рисунке.



Совмещенная схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°C на уровнях четырех-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции.

Таким образом методом трансляции установлено, что для системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°C на уровнях четырехкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов характерно наличие следующего количества геометрических образов:

Уровень компонентности	А	Б
Нонвариантные точки	20	14
Моновариантные кривые	30	33
Дивариантные поля	13	31

Уменьшение числа нонвариантных точек с 20 на уровне четырехкомпонентного состава до 14 на уровне пятикомпонентного состава связано с взаимним сочетанием (математически) четверных нонвариантных точек, или взаимним пересечением (графически) моновариантных кривых, образованных при трансформации и последующей трансляцией этих четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава и образованием пятерных нонвариантных точек. Увеличение числа моновариантных кривых с 30 на уровне четырехкомпонентного состава до 33 на уровне пятикомпонентного состава связано с появлением моновариантных кривых между пятерными нонвариантными точками. Увеличение числа дивариантных полей с 13 на уровне четырехкомпонентного состава до 31 на уровне пятикомпонентного состава соответствует числу моновариантных кривых уровня четырехкомпонентного состава (30), которые при трансляции на уровень пятикомпонентного состава трансформируются в дивариантные поля.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2004 Т. II., кн. 1–2. 1247 с.
2. Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1978. 490 с.
3. *Soliev L., Jumaev M.T.* // Chimica Techno Acta. 2019. Vol. 6, № 1. P. 71.
4. *Tursunbadalov Sh., Soliev L.* // J. Solid. State Chem. 2015. Vol. 44, № 8. P. 1626.
5. *Soliev L., Jumaev M.T.* // Chimica Techno Acta. 2020. Vol. 6, № 1. P. 71.

COMPUTATIONAL SCREENING OF COMPLEX OXIDES FOR NEXT-GENERATION THERMAL BARRIER COATINGS

Majid Zeraati, A. R. Oganov
Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow
M.Zeraati@skoltech.ru

Thermal barrier coatings are crucial for industries like aerospace and energy that rely on high temperatures, shielding metal, ceramic, or composite components from heat damage. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is one of the best thermal barrier coating (TBC) material due to its high-temperature stability and oxidation resistance, but it has drawbacks such as thermal phase transition at 1150–1200°C and high oxygen conductivity limit the number of thermal cycles and operating temperature at 1200°C. Thus, it is essential to find new TBC materials with low thermal conductivity, high thermal expansion coefficient, high phase, and thermal, mechanical, and chemical stability under oxidizing conditions to enhance performance and efficiency. In this study, using advanced computational methods, including AI and molecular dynamics simulations, we proposed several promising complex oxides with suitable structures, thermal and mechanical properties that could be further studied experimentally as TBC materials. Having calculated thermophysical properties of complex oxides with structures of perovskite, pyrochlore, garnet, and their derivatives. Using rigorous criteria, we have identified several new compounds with potential TBC applications. Overall, this research highlights the importance of computational techniques in material discovery for TBC applications.

РОЛЬ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Ca_3(VO_4)_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Л. И. Ивлева[1], Г. М. Кузьмичева[2], И. С. Воронина[1], И. А. Каурова[2]
[1] Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва
[2] МИРЭА, Российский технологический университет, Москва
ivleva@lst.gpi.ru

Ортованадат кальция $Ca_3(VO_4)_2$ (CVO) – нелинейно-оптический материал, применяющийся в лазерах с диодной накачкой и вынужденным комбинационным рассеянием света (ВКР). Активация кристалла ионами переходных и редкоземельных металлов дает возможность получить новые эффективные активные среды, перестраиваемые в широком спектральном диапазоне. Особенности кристаллической витлокитоподобной структуры CVO – многокомпонентность и дефектность. Введение дополнительных ионов в структуру CVO инициирует образование точечных дефектов различного вида (вакансии, внедренные и замещенные атомы), оказывающие влияние на состав базовой матрицы, локальную структуру отдельных атомов, и в конечном счете, на структурно-зависящие функциональные характеристики материала. Цель работы – исследование процессов кристаллизации, состава и структуры монокристаллов CVO и твердых растворов на их основе, выращиваемых из расплавов с малой концентрацией введенных сверх стехиометрии ионов-допантов. Поликристаллические составы CVO и $(Ca_{3-x}Sr_x)(VO_4)_2$ (CSVO), x = 0.3–1.35, были получены методом твердофазного синтеза (1140°C, 5 ч). Монокристаллы CVO и CSVO выращены методом Чохральского из расплавов. Оптимальная объемная скорость кристаллизации $V_{bulk} = (\pi D^2/4)\cdot v$, где v – скорость вытягивания, составляла 0.8 $см^3$/ч для номинально чистого CVO и 0.3 $см^3$/ч при концентрации $Sr_3(VO_4)_2$ в расплаве до 40 вес. %. Легирование проводилось путем введения в расплав примесей-допантов в виде соответствующих оксидов в количестве не более 2.0 вес. % сверх стехиометрического состава исходного расплава. Концентрационная серия кристаллов CVO: Tm_2O_3 получена из расплавов с содержанием Tm_2O_3 от 0.05 до 2.0 вес. %. Для получения оптически совершенных кристаллов V_{bulk} снижалась до 0.24 $см^3$/ч при максимальной концентрации допанта. Эффективный коэффициент распределения ($К_{эфф} = С_{кр}/С_{расп}$) тулия в кристалле CVO составил 0.8. Активированные ионами тулия кристаллы CSVO получены из расплавов: $Ca_{2.4}Sr_{0.6}(VO_4)_2$: 0.5 вес. % Tm_2O_3; $Ca_{2.4}Sr_{0.6}(VO_4)_2$: 1.0 вес. % Tm_2O_3; $Ca_{2.7}Sr_{0.3}(VO_4)_2$: 1.0 вес. % Tm_2O_3. Эффективный коэффициент распределения стронция не превышал 0.35, концентрация тулия в кристалле 0.07 ат. %.

Кристаллохимическая формула CVO $Ca1_{18}Ca2_{18}Ca3_{18}Ca_{46}(Ca5_{2.65})(Ca5A_{0.35})](V1_{18}V2_{18}V_{36})O_{168}$. Методами РСА и РАС установлено, что в CVO ионы Tm^{3+} частично замещают ионы Ca^{2+} в позиции

с октаэдрической координацией, химическая формула $Ca_{3-3x}Tm_{2x}(VO_4)_2$. Компенсация электронейтральности может осуществляться либо вакансиями в позициях Ca^{2+}, либо частичным уменьшением формального заряда ионов V^{5+}, занимающих тетраэдрические позиции. Возможны различные механизмы компенсации заряда с участием вакансий кислорода. Установление реального состава и строения монокристаллов CSVO: Tm проводилось, принимая во внимание изовалентный (Ca^{2+} на Sr^{2+}) и гетеровалентный (Ca^{2+}, Sr^{2+} на Tm^{3+}) изоморфизм с возможностью нахождения трех катионов в одной позиции. Полученные данные свидетельствуют о заметном снижении содержания ионов Sr^{2+} в кристалле по сравнению с их содержанием в исходном расплаве, а распределение ионов Sr^{2+} совместно с ионами Ca^{2+} и Tm^{3+} по кристаллографическим позициям структур CSVO зависит от концентрации ионов-допантов в исходных образцах. Согласно исследованию PAC, локальное 8-координированное кислородное окружение катионов Tm^{3+} в структурах CSVO: Tm_2O_3 реализуется с дополнительными межузельными атомами кислорода, который обеспечивает электронейтральность кристаллам CSVO: 0.5 Tm_2O_3 и CSVO: 1.0 Tm_2O_3, и дополнительно в CSVO: 1.0 Tm_2O_3 вместе с вакансиями в позиции Ca1. Несоответствие исходных и уточненных составов CSVO объясняется положениями теории изоморфной смесимости компонентов: соотношением ионных радиусов замещаемого ($r^{VIII}Ca = 1.12$ Å) и замещающих ($r^{VIII}Sr = 1.26$ Å; $r^{VIII}Tm = 0.99$ Å) компонентов и правилом полярности. Отметим, что применение разных программ уточнения кристаллических структур для аналогичных составов исследуемых образцов свидетельствует о значительных различиях в составах кристаллографических позиций твердых растворов CSVO с малой концентрацией введенных сверх стехиометрии ионов-допантов и требует получения новых структурных данных для корректной трактовки процессов (механизмов) образования сложных твердых растворов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

О. С. Каймиева[1], А. С. Маякова[1], И. Э. Сабирова[1], М. Д. Патраманская[1], Е. С. Буянова[1], С. А. Петрова[2]

[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

[2] Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

kaimi-olga@mail.ru

Материалы на основе оксида висмута являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов, газоразделительных мембран и других электрохимических устройств. Высокие значения кислородно-ионной проводимости дельта-фазы оксида висмута (σ = 1–1.5 $Ом^{-1}см^{-1}$ при 730–830°C [1, 2]) способствуют поиску новых путей стабилизации данной структуры в широком температурном интервале. С этой точки зрения хорошо себя показали вольфраматы висмута с кубической структурой флюорита [3]. Однако при введении вольфрама в структуру оксида висмута теряется часть кислородных вакансий, что приводит к уменьшению значений электропроводности, которое можно компенсировать путем дополнительного введения подходящих атомов на позиции вольфрама.

Поэтому целью настоящей работы является получение, изучение структуры и физико-химических характеристик вольфрамата висмута $Bi_{22}W_{5-x}M_xO_{48-\delta}$ (M = Fe, V, Mn, Co, Nb; x = 0.0–0.3, 1.0, 1.5).

Образцы получали многоступенчатым твердофазным методом в интервале температур 500–1000°C с промежуточными перетираниями после каждого обжига. Время выдерживания в печи на каждой стадии синтеза составило 8 часов. В ряде случаев для стабилизации флюоритоподобной фазы на заключительном этапе синтеза проводили закалку образцов с 900–1000°C на комнатную температуру. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометры ДРОН-3 (Россия), D8 Advance (Bruker, Германия)) установлено, что в зависимости от состава полученные сложные оксиды кристаллизуются в тетрагональной (пр. гр. $I4\bar{1}$) или кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сингонии. Рассчитаны кристаллографические параметры элементарной ячейки образцов. Морфологию поверхности и плотность спекания керамики оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия)) с энергодисперсионным анализатором (Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания)). Показано, что спеченные брикеты являются очень плотными с однородным химическим составом, что положительно влияет на кислородно-ионную проводимость образцов. Согласно данным термогравиметрического анализа

(термоанализатора TG STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия)), установлено, что независимо от состава образцы устойчивы во всем исследуемом интервале температур. Коэффициент термического расширения близок к $13\cdot10^{-6}$°C^{-1} (дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия)). Электропроводность вольфраматов висмута определена методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000 (Elins, Россия)) в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале 800–300°C в режиме охлаждения. Для проведения измерений образцы были подготовлены в виде брусков, спеченных при конечной температуре синтеза, на торцевые поверхности которых была нанесена мелкодисперсная платина для улучшения контакта с электродами. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов. Во всех случаях при небольшой степени замещения ($\sigma_{850}(Bi_{22}W_{4.8}Fe_{0.2}O_{48-\delta})$ = 0.079 $Ом^{-1}см^{-1}$; $\sigma_{700}(Bi_{22}W_{4.9}V_{0.1}O_{48-\delta})$ = 0.033 $Ом^{-1}см^{-1}$) наблюдается увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением ($\sigma_{700}(Bi_{22}W_5O_{48})$ = $1.4\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание № 123031300049-8).

Литература

1. *Harwig H.A., Gerards A.G.* // J. Solid State Chem. 1978. Vol. 26. P. 265. https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90161-5
2. *Takahashi T., Iwahara H.* // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 1447. https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90138-1
3. *Wind J., Kayser P., Zhang Zh. et al.* // Sol. State Ion. 2017. Vol. 308. P. 173. http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.07.015

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $Li_2Zn_{(1-x)}Mn_xGe_3O_8$ и $Li_2Zn_{(1-x)}Cr_xGe_3O_8$

М. О. Калинкин, Л. Л. Сурат, А. В. Бигбаева, А. Н. Еняшин, О. А. Липина, Д. Г. Келлерман, Е. В. Заболоцкая, В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

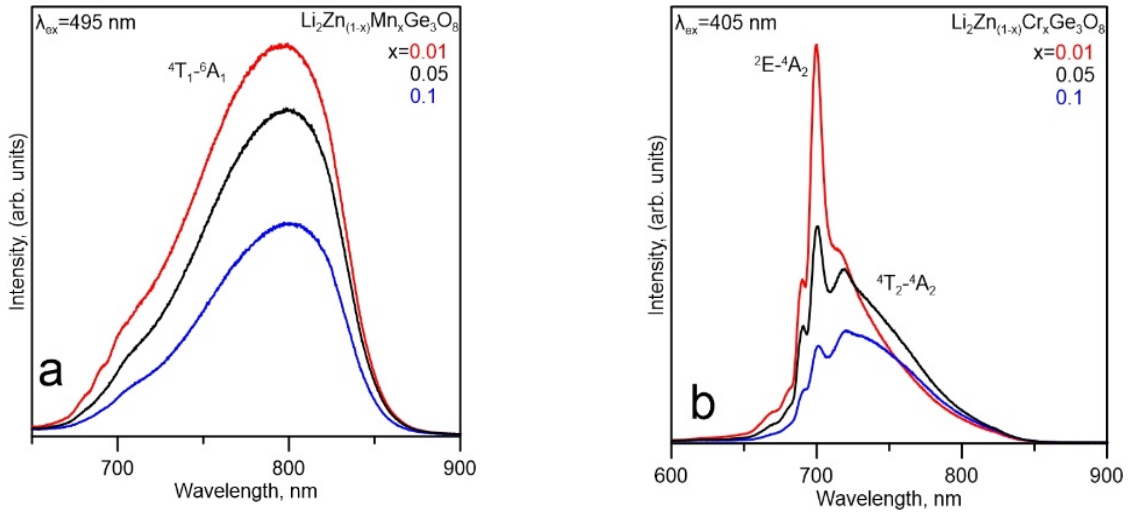
kalinkin@ihim.uran.ru

Создание люминофоров с регулируемой спектральной областью высвечивания является заманчивой задачей. Одна из перспективных матриц для данного применения – литий-цинковый германат $Li_2ZnGe_3O_8$, относящийся к семейству шпинелей. Особенности кристаллической структуры германата позволяют проводить допирование по разным позициям в широких пределах. Наиболее интересным является введение переходных элементов, таких как марганец и хром, поскольку они могут изменять свои спектральные характеристики высвечивания в зависимости от окружения и степени окисления. В рамках настоящей работы с использованием теоретических и экспериментальных методик проведено комплексное изучение литий-цинковых германатов, допированных ионами марганца и хрома.

Однофазные образцы $Li_2Zn_{(1-x)}Mn_xGe_3O_8$ и $Li_2Zn_{(1-x)}Cr_xGe_3O_8$ (x = 0, 0.01, 0.05, 0.1) получены классическим твердофазным способом. Образование твердых растворов показано методом РФА.

В работе впервые комплексно решена задача по определению степени окисления и позиции переходного элемента в структуре $Li_2ZnGe_3O_8$ в зависимости от концентрации допанта. Методом *ab initio* моделирования рассчитаны энергии образования литий-цинковых германатов, допированных ионами марганца и хрома для различных степеней окисления переходных элементов и позиций, занимаемых ими при допировании. Для системы $Li_2Zn_{(1-x)}Mn_xGe_3O_8$ наиболее логичным предположением является то, что марганец находится в степени окисления 2+. Информация о степени окисления марганца получена из спектров люминесценции (рис., *а*). Как видно из рисунка, на спектре наблюдается широкий интенсивный сигнал с длиной волны ≈790 нм, связанный с люминесценцией ионов Mn^{2+}, находящихся в октаэдрическом окружении. Наибольшая интенсивность сигнала наблюдается для образца с наименьшей концентрацией допанта. Следует отметить,что снижение интенсивности люминесценции ионов Mn^{2+} с повышением концентрации допанта связано с эффектом концентрационного тушения. Методом магнитной восприимчивости обнаружено уменьшение магнитного момента с увеличением концентрации допанта, однако это может

быть связано не только с увеличением степени окисления переходного элемента, а также с образованием пар Mn^{2+}–Mn^{2+}.



Спектры люминесценции $Li_2Zn_{(1–x)}Mn_xGe_3O_8$ (*a*) и $Li_2Zn_{(1–x)}Cr_xGe_3O_8$ (*b*).

В работе проведен аналогичный комплекс работ для системы $Li_2Zn_{(1–x)}Cr_xGe_3O_8$. Показано, что хром находится в степени окисления 3+, и сделано предположение об образовании пар Cr^{3+}–Cr^{3+}. Изучены люминесцентные свойства литий-цинкового германата, допированного хромом, которые представлены на рис., *b*. Наибольшая интенсивность люминесценции достигается при концентрации допанта 0.01, при этом спектр является суперпозицией двух широких полос с длинами волн ≈760 и 718 нм и двух узких линий с длинами волн 690 и 700 нм. Такие особенности спектра характерны для иона Cr^{3+} в октаэдрическом окружении.

Таким образом, в работе удалось получить люминофоры, имеющие достаточно высокую интенсивность высвечивания в глубокой красной области спектра и изучить особенности их кристаллического строения. Материалы с такими характеристиками востребованы для медицинских исследований в качестве флюорисцентных маркеров [1].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10090).

Литература

1. *Weissleder R.* // Nat. Biotechnol. 2013 Vol. 19. P. 316. https://doi.org/10.1038/86684

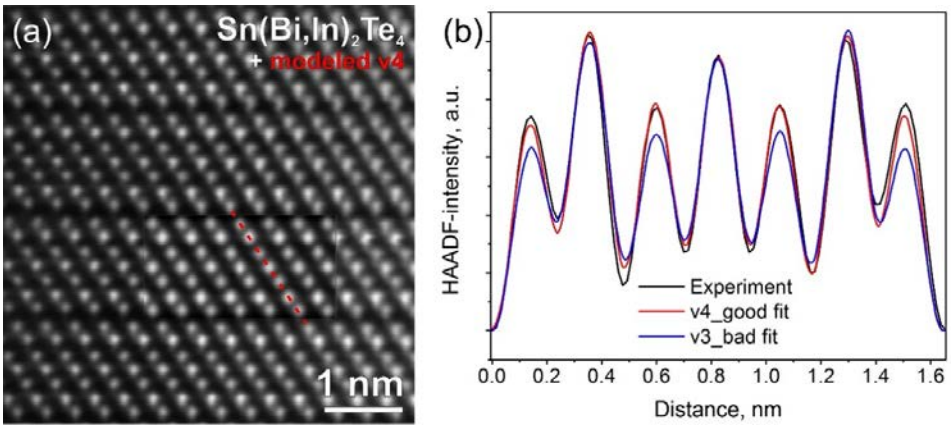
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АНТИСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ AB_2Te_4 (*A* = Mn, Ge, Sn, *B* = In, Sb, Bi) С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

М. А. Кирсанова[1], А. С. Фролов[2, 3], А. И. Сергеев[2, 3], Л. В. Яшина[2, 3]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
m.kirsanova@skoltech.ru

Топологическими изоляторами (ТИ) называют материалы, являющиеся изоляторами в объеме, но при этом реализующие металлический тип проводимости на поверхности, преимущественно за счет сильного спин-орбитального взаимодействия. Сосуществование «инвертированной» зонной структуры с магнитным упорядочением приводит к реализации нетривиальных физических эффектов, таких как аномальный квантовый эффект Холла. Наиболее перспективным классом ТИ считаются 124-фазы с общей формулой AB_2Te_4 (*A* = Mn, Ge, Sb; *B* = In, Sb, Bi), структура которых представляет собой семислойные блоки Te–*B*–Te–*A*–Te–*B*–Te, связанные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис., *a*).

Свойства ТИ в значительной степени зависят от природы допирующего элемента, а также количества и типа дефектов кристаллической структуры, поэтому направленный дизайн дефектной структуры является ключевым аспектом достижения заданных функциональных свойств.

Наиболее распространенным типом дефектов в 124-фазах является смешение элементов в разных позициях катионной подрешетки, т.н. антиструктурные дефекты, что в итоге влияет на тип проводимости и другие транспортные свойства. Хотя выявить наличие подобных дефектов можно разными методами исследования, их количественная оценка возможна только с помощью рентгеноструктурного анализа порошка или монокристалла и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения высокого разрешения, полученные в сканирующем режиме (СПЭМ), не только дают наглядное представление об упаковке атомов в кристалле, но и несут количественную информацию. Кольцевой детектор регистрирует некогерентно рассеянные электроны, и интенсивность сигнала на СПЭМ-изображениях пропорциональна $\sim Z^{1.7}$. Одной из возможных стратегий для получения количественной информации является расчет СПЭМ изображений для разных структурных моделей и сопоставление их с экспериментальными изображениями. Для более точной оценки необходимо сравнивать не только сами изображения (рис., *a*), но и профили интенсивности сигнала (рис., *b*). В данной работе для моделирования использован программный пакет QSTEM, а линейные профили сигнала брали вдоль рядов атомов в семикратных пакетах, как показано на рис., *a*, и усредняли по нескольким областям. Для ТИ $Sn(Bi,In)_2Te_4$, приведенного в качестве примера, оценочная заселенность позиций катионной подрешетки составляет 26 ат. % Sn / 74 ат. % Bi, In и 13 ат. % Sn / 87 ат. % Bi, In для позиций 3*a* и 6*c* соответственно.



Экспериментальное СПЭМ изображение $Sn(Bi,In)_2Te_4$ и фрагмент расчетного (*a*).
Профили интенсивности сигнала экспериментального (черный)
и модельных (красный, синий) изображений (*b*).

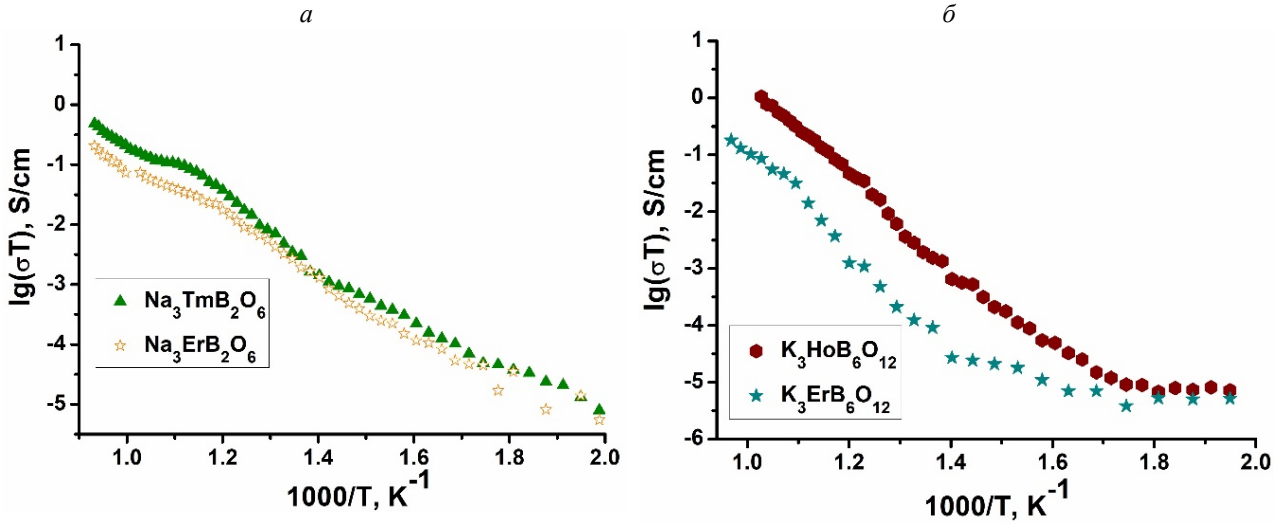
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-72-00020).

ИОНОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВ ДВОЙНЫХ БОРАТОВ $Na_3RE(BO_3)_2$, $K_3REB_6O_{12}$ (*RE* – РЗЭ)

Е. В. Ковтунец, Т. С. Спиридонова, А. К. Субанаков
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
kovtunets@binm.ru

Простые бораты могут обладать как высокой ионной проводимостью, вследствие своих структурных особенностей, так и высокой емкостью, обусловленной низким атомным весом бора, что делает их весьма привлекательными объектами для разработки твердотельных аккумуляторов. Практическое применение боратов [1] в качестве подобных материалов затруднено из-за высокой гигроскопичности. Также данные материалы имеют несколько фазовых переходов, которые обусловлены структурной перестройкой, что тоже является ограничением для использования их в качестве твердых электролитов. Всех этих недостатков лишены двойные бораты, которые демонстрируют химическую и термическую стабильность в широком температурном диапазоне, не обводняются на воздухе и при этом обладают структурными особенностями (каналы, пустоты, разупорядоченность), способствующими ионной подвижности.

В представленной работе методом твердофазных реакций получены и охарактеризованы четыре двойных бората: $Na_3Er(BO_3)_2$ [2], $Na_3Tm(BO_3)_2$, $K_3ErB_6O_{12}$, $K_3HoB_6O_{12}$. С использованием структурных данных методом валентных усилий [3] рассчитаны энергии активации и пути миграции однозарядных катионов. Анализ путей переноса ионов Na^+ и K^+ показал возможность преимущественно трехмерной катионной проводимости. Методом импедансной спектроскопии изучены ионопроводящие свойства (см. рис.). При температурах 700–800°C проводимость соединений достигает значений $0.2–1.1\cdot10^{-3}$ См/см при E_a = 0.8–1.3 эВ, что позволяет рассматривать данные двойные бораты, как перспективные объекты для разработки твердых электролитов с катионной проводимостью.



Температурные зависимости проводимости $Na_3RE(BO_3)_2$ (*RE* = Er, Tm) (*а*); $K_3REB_6O_{12}$ (*RE* = Ho, Er) (*б*).

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования БИП СО РАН.

Литература

1. *Trnovcová V., Kubliha M., Kokh A.* // Rus. J. Electrochem. 2011. Vol. 47, № 5. P. 531.
2. *Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G., Bazarova J.G.* // Chimica Techno Acta. 2021.Vol. 8, № 4.
3. *Chen H., Wong L.L., Adams S.* // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. 2019. Vol. 75. P. 18.

2D-ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГЛАЗЕРИТОПОДОБНЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$ (*A* = Co, Mg, Zn; *M* = Zr, Hf)

Е. В. Ковтунец, Ю. Л. Тушинова, Т. С. Спиридонова, Ц. Т. Базарова, А. В. Логвинова, Б. Г. Базаров
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
kovtunets@binm.ru

Благодаря особенностям кристаллической структуры и состава сложные молибдаты проявляют ценные функциональные свойства. Одним из таких свойств является отрицательное тепловое расширение (NTE) – способность сжиматься вдоль определенных направлений при повышении температуры. Соединения с NTE используют для компенсации общего теплового расширения функциональных материалов, работающих в экстремальных условиях. Известно, что соединения со слоистой структурой обладают высокой структурной анизотропией и в некоторых случаях могут проявлять двумерное (2D) NTE-поведение.

Хотя интенсивный поиск NTE-материалов ведется уже много лет, исследование механизмов и взаимосвязей структура-свойство, обусловливающих эффект «термической усадки», по-прежнему остается актуальным. В настоящей работе сообщается о наблюдаемом 2D-NTE эффекте у тройных молибдатов $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$ (*A* = Co, Mg, Zn; *M* = Zr, Hf) со слоистой глазеритоподобной структурой и их ионной проводимости.

Таблица 1

Кристаллографические, термические и ионопроводящие характеристики тройных глазеритоподобных молибдатов $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$

A / *M*	Co / Hf	Mg / Zr	Zn / Hf
Пр. гр.	$P\,\bar{3}m1$		
a, Å	5.76190 (3)	5.7679 (1)	5.76743 (7)
c, Å	7.14788 (5)	7.1744 (1)	7.17193 (9)
V, Å^3	205.51 (1)	206.70 (1)	206.60 (1)
$T_{пл.}$, °C	699	731	650
σ_{570}, См/см	$0.42\cdot10^{-3}$	$0.41\cdot10^{-3}$	$0.39\cdot10^{-3}$

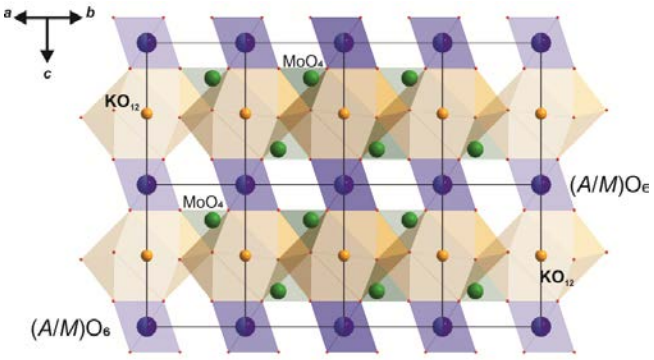


Рис. 1. Структура глазеритоподобных тройных молибдатов состава $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$ (*A* = Co, Mg, Zn; *M* = Zr, Hf).

По керамической технологии синтезированы тройные молибдаты $KCo_{1/2}Hf_{1/2}(MoO_4)_2$, $KMg_{1/2}Zr_{1/2}(MoO_4)_2$, $KZn_{1/2}Hf_{1/2}(MoO_4)_2$ и определены их термические характеристики. Методом Ритвельда в ПО TOPAS 4.2 [1], используя в качестве исходных данных параметры образца $KMg_{1/2}Zr_{1/2}(MoO_4)_2$, полученного методом раствор-расплавной кристаллизации [2], уточнены структуры. Метрики элементарных ячеек представлены в таблице 1. Структуру можно представить в виде двух отдельных слоев, ориентированных перпендикулярно оси *c*: первый слой состоит из октаэдров $(A/M)O_6$, а второй – из икосаэдров KO_{12} и тетраэдров MoO_4, соединенных через общие кислородные ребра (рис. 1). Друг с другом слои скрепляются посредством общих кислородных вершин.

Термические деформации исследовались методом высокотемпературной рентгенографии. Уточнение параметров элементарных ячеек $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$ показало, что у всех изученных представителей при повышении температуры от 30 до 600°C значение параметра *a* уменьшается, что свидетельствует об отрицательном тепловом расширении в плоскости *ab* (рис. 2). Подобное двумерное отрицательное тепловое расширение не характерно для ранее изученных глазеритоподобных структур. В этом же диапазоне температур ячейка анизотропно расширяется в направлении *c*, тем самым компенсируя незначительное сжатие в плоскости *ab* (рис. 2).

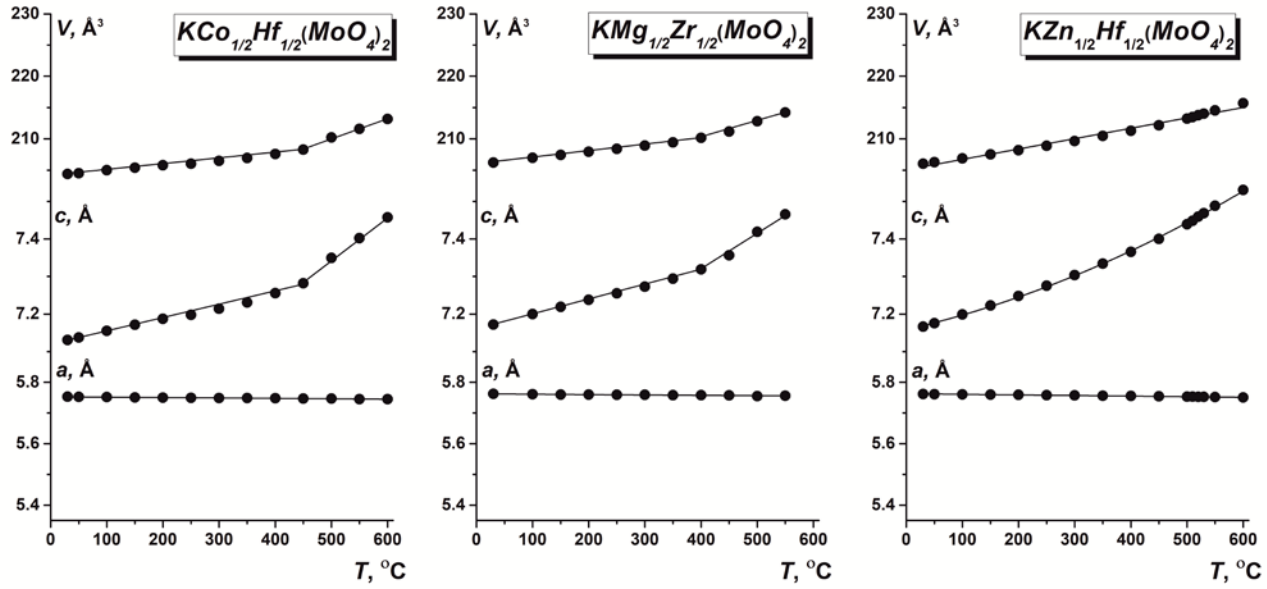


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$.

Синхронное изменение двух параметров элементарной ячейки *a* и *c* в противоположных направлениях является признаком шарнирного механизма термических деформаций. На основании полученных данных рассчитаны главные значения тензора теплового расширения (табл. 2). Коэффициент теплового расширения (КТР) α_c изменялся в пределах от $42\cdot10^{-6}$ до $153\cdot10^{-6}$ °C^{-1} во всем исследованном диапазоне температур, тогда как α_a сохранял свое отрицательное значение. Объемное расширение характеризуется положительной величиной, а полученные значения позволяют отнести изученные фазы к сильно расширяющимся материалам.

Таблица 2

Коэффициенты термического расширения $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$

T, °C	$KCo_{1/2}Hf_{1/2}(MoO_4)_2$			$KMg_{1/2}Zr_{1/2}(MoO_4)_2$			$KZn_{1/2}Hf_{1/2}(MoO_4)_2$		
	α_a	α_c	α_V	α_a	α_c	α_V	α_a	α_c	α_V
30	–2.26(9)	47(2)	43(7)	–2.0(2)	42(6)	38(7)	–3.3(1)	55(2)	55(2)
100	–2.26(9)	47(2)	43(7)	–2.0(2)	48(5)	44(5)	–3.3(1)	63(1)	63(1)
200	–2.26(9)	47(2)	42(7)	–2.0(2)	56(2)	52(3)	–3.3(1)	74(1)	74(1)
300	–2.26(9)	47(2)	42(7)	–2.0(2)	63(2)	60(2)	–3.3(1)	84(1)	84(1)
400	–2.26(9)	47(2)	42(7)	–2.0(2)	71(5)	67(3)	–3.3(1)	95(1)	95(1)
500	–2.26(9)	155(7)	151(7)	–2.0(2)	151(10)	147(5)	–3.3(1)	105(1)	105(1)
600	–2.27(9)	153(6)	148(7)	–2.0(2)	149(10)	145(5)	–3.3(1)	107(1)	107(1)

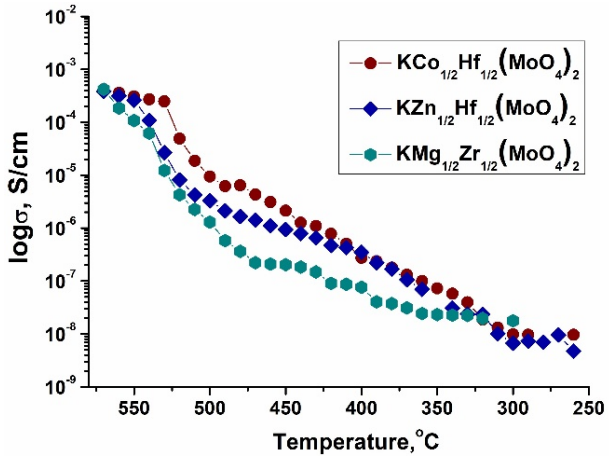


***Рис.* 3.** Температурная зависимость проводимости $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$.

Методом импедансной спектроскопии изучены ионопроводящие свойства $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$, A = Co, Mg, Zn; M = Zr, Hf (рис. 3). При температуре 570°C проводимость соединений достигает 10^{-3} См/см, что позволяет рассматривать тройные глазеритоподобные молибдаты, как перспективные объекты для разработки высокопроводящих твердых электролитов (табл. 1).

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008), с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Coelho A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2018. Vol. 51. P. 210.
2. *Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др.* // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36, № 5. С. 891.

ВЛИЯНИЕ *s*-, *p*-, *f*-СОДОПИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА ПИРОХЛОРОВ

М. С. Королева, И. В. Пийр
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
marikorolevas@gmail.com

Цинк- и магнийсодержащие ниобаты висмута со структурой пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) привлекают к себе внимание в связи с высокими диэлектрическими показателями (диэлектрическая константа $\varepsilon' \approx 120$–170, тангенс угла диэлектрических потерь $\tan\delta = 10^{-4}$, температурный коэффициент емкости $TKE = -(500–600)$ ppm/°C при 1 МГц) и перспективны в качестве высокочастотных керамических конденсаторов [1]. В зависимости от типа и количества содопанта меняется распределение электронной плотности и поляризуемость соединений, влияющих на диэлектрические свойства.

В работе представлены результаты исследования Mg- и ряда Zn-замещенных ниобатов висмута, содопированных *s* (Li, Na), *p* (Al, Ga, In) и *f* (Eu, Ho, Yb) элементами. Синтез образцов проведен модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (пропиткой порошка Nb_2O_5). Для образцов проведено последовательное прокаливание в области температур от 600 до 1000–1150°C с промежуточным перетиранием до получения плотной керамики. Температура последнего прокаливания зависела от типа содопанта. Методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000, CuK_α-излучение, 10–100°) и сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3 Sbu, микроанализатор X-Act) показана возможность формирования ограниченных областей (20–25 % в позиции A) однофазности со структурой пирохлора $A_2B_2O_6O'$.

Для ряда образцов проведен теоретический DFT расчет стабильности и электронной зонной структуры при содопировании. Для расчета использовались модельные формулы, близкие по стехиометрии к экспериментально полученным составам. Определен тип электронного перехода в содопированных составах пирохлоров: для содопированных *s*- и *s*-*p*-элементами характерен прямой разрешенный электронный переход, для содопированных *f*-элементами – прямой и непрямой разрешенные электронные переходы. Экспериментально получены спектры диффузного отражения (спектрофотометр Shimadzu UV-2600i, оснащенный интегрирующей сферой ISR-2600), рассчитаны величины ширины запрещенной зоны. Установлено небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания элемента содопанта.

Электрические свойства исследованы методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса широкополосный Е7-28) в температурном интервале 160–750°С, в частотном интервале 25–10^7 Гц. Содопированные *s*- и *p*-элементами образцы $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3-1.5}Zn_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ сохраняют диэлектрические свойства исходных матриц пирохлоров до 200°С. На диэлектрическое поведение влияет плотность образцов, размер агломератов и поляризуемость катионов (проявляется для содопированных *f*-элементами составов). Электрические свойства также были измерены в разных газовых средах (кислород, влажная атмосфера). Определены составы, обладающие протонной проводимостью. Как нами было показано в работе [2], методом температурно-программируемого кислородного обмена с CO_2[18] активация кислородного транспорта для пирохлоров замещенных титанатов висмута с диэлектрическими свойствами проявляется при $T > 400$°С. В исследуемых в данной работе составах при температурах выше 400°С также наблюдается кислород-ионный транспорт. Составы содопированных пирохлоров с наилучшими диэлектрическими показателями могут быть перспективны как высокочастотные керамические конденсаторы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, проект № FUUU-2025-0013 и с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Xia W., Xue P., Wu H. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 701. P. 682. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.153
2. *Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al.* // Solid State Ionics. 2018. Vol. 315. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

М. Г. Кржижановская[1, 2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет*

[2] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург*

mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

Интерес к изучению влияния типа редкоземельного элемента (РЗЭ) на строение и свойства материала – задача не новая, но стабильно актуальная [1–3]. Обычно замена РЗЭ практически не сказывается на кристаллической структуре, и неограниченный изоморфизм наблюдается или во всем ряду РЗЭ, либо проявлен в рядах легких (La–Eu) и тяжелых (Gd–Lu) РЗЭ. Соединения, содержащие одновременно бор и РЗЭ достаточно широко востребованы для разработки новых оптических материалов, применяемых, в том числе, в условиях вариабельных температур [4]. Поэтому исследование тонкостей дизайна структур, термических и/или оптических свойств боратов и боросиликатов при вариациях РЗЭ является значимым для современного материаловедения.

В данной работе представлен анализ кристаллохимии и термического поведения серий боратов и боросиликатов РЗЭ в широком диапазоне температур (от –180 до 1200°С) по данным порошковой и монокристальной терморентгенографии, выполненной на базе РЦ РДМИ (СПбГУ). Для подобных исследований, когда свойства меняются зачастую не очевидным образом, использование одной и той же исследовательской установки может играть решающую роль для выявления особенностей поведения материалов. Высокотемпературное кристаллохимическое исследование рядов

боросиликатов LnBSiO$_5$ (Ln = La, Ce, Nd) [5, 6], Ln_3BSi$_2$O$_{10}$ (Ln = Nd, Eu, Gd) [6, 7] и боратов Ln_2CaO(BO$_3$)$_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), LnBO$_3$ (Ln = Nd, Gd, Lu) [6] показало, что характер расширения, в частности средний объемный коэффициент термического расширения (КТР), меняется слабо в пределах изоморфных серий. Тенденция понижения КТР при увеличении радиуса катиона (объема элементарной ячейки), отмеченная в [6] для силикатных фаз структурных типов полевого шпата и лейцита, проявляется также и для всех изученных изоморфных серий с РЗЭ кроме половины боратного ряда Ln_2CaO(BO$_3$)$_2$ с Ln = Sm, Eu, Gd, где наблюдается обратная зависимость. Однако, как отмечалось также и в [1], замена РЗЭ может заметно сказываться на температурах переходов и областях стабильности изоструктурных фаз. В этом плане серия стиллуэллитоподобных материалов LnBSiO$_5$ (Ln = La, Ce, Nd) [5, 6] оказалась практически уникальной. Данная группа, известная своими нелинейными и пьезоэлектрическими характеристиками [5, 8], испытывает при нагревании полиморфное превращение из полярной ($P3_1$) в неполярную пр. гр. ($P3_121$). Нами было показано, что температура перехода резко меняется от 150 для La до 450 для Ce и 910°C для Nd. Полученные результаты согласуются с исследованиями LaBSiO$_5$, допированного Nd в пределах 16 %, из [8].

Кристаллохимические характеристики всех серий проанализированы в зависимости от T. Показано, что термическое расширение обусловлено изменением полиэдра РЗЭ и/или шарнирными механизмами, в то время как мелкие боратные и силикатные полиэдры остаются неизменными. Средний объемный КТР боратов и боросиликатов с РЗЭ меньше такового, приведенного в [6] для боратов и боросиликатов с другими катионами.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Литература

1. *Федоров П.П.* // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60, № 5. С. 713.
2. *Ridley M., Gaskins J., Hopkins P., Opila E.* // Acta Materialia. 2020. Vol. 195. P. 698.
3. *Azrour F., Viennois R., Long J. et al.* // ACS Omega. 2024. Vol. 9, № 48. P. 47672.
4. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* // Chem. Rev. 2021. Vol. 121, № 3. P. 1130.
5. *Krzhizhanovskaya M., Vereshchagin O., Kopylova Yu. et al.* // Opt. Mater. 2024. Vol. 147. P. 114651.
6. *Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* // Кристаллография. 2025. № 2, в печати.
7. *Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Юхно В.А., Бубнова Р.С.* // ФиХС. 2025, в печати.
8. *Li L., Huang F., Shi Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144. P. 11822.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В ХАНТИТОПОДОБНЫХ БОРАТАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Б. Кузнецов[1], К. А. Кох[1], М. И. Рахманова[2], А. Е. Кох[1]
[1] Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
[2] Институт неорганической химии имени В.Н. Николаева СО РАН, Новосибирск
ku.artemy@igm.nsc.ru

Интерес к материалам, содержащим редкоземельные катионы, неуклонно растет. Особое внимание привлекают хантитоподобные бораты RM_3(BO$_3$)$_4$ (R = Y, La–Lu; M = Al, Ga, Sc), обладающие перспективными нелинейными оптическими и люминесцентными свойствами. Многочисленные исследования подтвердили эффективность хантитов в качестве нелинейно-оптических, люминесцентных и лазерных материалов [1, 2]. Такие характеристики, как низкое концентрационное тушение люминесценции, высокая химическая стабильность и механическая прочность, а также высокая теплопроводность [3, 4], делают их весьма привлекательными для практического использования. Однако, недавние работы выявили наличие нестехиометрии в хантитоподобных боратах, которая оказывает существенное влияние на их физические и, в частности, оптические свойства [5, 6].

В настоящей работе кристаллы RM_3(BO$_3$)$_4$ (R = Y, La–Lu; M = Al, Ga, Sc) получены методом роста из раствор-расплава (TSSG). В ходе исследования обнаружено отклонение состава полученных кристаллов от стехиометрического. Предположительно, это связано с постепенным изменением состава расплава в процессе кристаллизации. Проведенные опыты по твердофазному синтезу подтвердили возможности формирования нестехиометрии для всех соединений RM_3(BO$_3$)$_4$ (R = Y,

La–Lu; *M* = Al, Ga, Sc). Структурные исследования полученных кристаллов проведены методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции. Оптические свойства, включая люминесценцию и генерацию второй гармоники, изучены методами люминесцентной спектроскопии и Курца-Перри, соответственно. Результаты исследований показали наличие незначительных искажений кристаллической решетки, которые, тем не менее, оказывают заметное влияние на оптические свойства материалов. Выявленная нестехиометрия приводит к снижению квантового выхода люминесценции и эффективности генерации второй гармоники (SHG).

Таким образом, для успешного применения хантитоподобных боратов в оптических устройствах необходим строгий контроль их состава, достигаемый путем тщательной оптимизации условий кристаллизации из раствор-расплава.

Данная работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-19-00617).

Литература

1. *Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 851. P. 156825.
2. *Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuzmicheva G.M. et al.* // Opt. Mater. 2001. Vol. 18. P. 243.
3. *Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B. et al.* // MDPI AG. 2019. Vol. 9. P. 100.
4. *Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G. et al.* // CrystEngComm. 2021. Vol. 23. P. 1482.
5. *Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kaneva E.V. et al.* // Dalton Trans. 2024. Vol. 53. P. 3818.
6. *Kuznetsov A.B., Jamous A.Y., Rakhmanova M.I. et al.* // Dalton Trans. 2024. Vol. 53. P. 18653.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНОГО $PbMnTeO_6$ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

А. И. Курбаков[1], A. N. Korshunov[2], S. Nishimoto[3, 4]
[1] *Петербургский институт ядерной физики – НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия*
[2] *Donostia International Physics Center, San Sebastian, Spain*
[3] *Department of Physics, Technical University Dresden, Dresden, Germany*
[4] *Institute for Theoretical Solid State Physics, Dresden, Germany*
kurbakov_ai@pnpi.nrcki.ru

Работа посвящена исследованию магнитных свойств и спинового порядка квазидвумерного хирального оксида $PbMnTeO_6$ на основе сотовых слоев $[MnTeO_6]^{2-}$ с тригональным расположением магнитных ионов марганца. Изучаемое соединение принадлежит к семейству материалов, которые проявляют нелинейные физические свойства и поэтому являются многообещающими пьезоэлектриками и сегнетоэлектриками, фотокатализаторами, элементами нелинейно-оптических устройств с генерацией второй гармоники и т.д. Также данное соединение представляет интерес как новый многообещающий мультиферроик из-за сочетания хиральности кристаллического строения с дальним магнитным упорядочением с $T_N \approx 20$ К [1]. Магнитное упорядочение $PbMnTeO_6$, кристаллизующегося в хиральной нецентросимметричной пространственной группе *P*312, было экспериментально исследовано методом нейтронной порошковой дифракции (NPD) и теоретически с помощью высокотемпературного расширения (HTE), группы перенормировки матрицы плотности (DMRG) и линейной теории спиновых волн (SWT).

Дифракция нейтронов на порошке $PbMnTeO_6$ при комнатной температуре, проведенная на дифрактометре высокого разрешения HRPT, SINQ, PSI (Швейцария) на тепловых нейтронах, $\lambda = 1.494$ Å, однозначно определила октаэдрическую (тригональную антипризматическую) координацию для всех катионов в хиральной пр. гр. *P*312 [1]. $PbMnTeO_6$ состоит из слоев с соединенными по общим ребрам октаэдрами MnO_6 и TeO_6, которые вместе образуют сотовую сверхструктуру с треугольным упорядочением магнитных ионов Mn^{4+} в плоскостях *ab*. В то же время между слоями $[MnTeO_6]^{2-}$ вдоль *c*-направления расположены Pb-содержащие октаэдры.

Магнитная структура $PbMnTeO_6$ в основном магнитном состоянии при $T = 1.6$ K определялась по низкотемпературной NPD на холодных нейтронах на дифрактометре DMC, SINQ, PSI (Швейцария), $\lambda = 1.886$ Å (рис. 1, *a*). Она оказалась довольно сложной и хорошо описывается магнитным волновым вектором $\boldsymbol{k_1} = (1/3\ 1/3\ 0.4077)$, что соответствует элементарной магнитной ячейке, соизмеримой с кристаллической в сотовой плоскости *ab*, в которую вносится несоизмеримость по направлению

укладки слоев *c*. Симметрийный анализ магнитной структуры проводился как методом неприводимых представлений, так и подходом с использованием групп суперсимметрии. Полученная магнитная структура имеет форму спирали, распространяющейся вдоль направления *c* (рис. 1, *b*), а магнитные моменты полностью расположены в плоскостях и образуют треугольную конфигурацию со 120-градусной структурой (рис. 1, *c*). Магнитные моменты в слое естественным образом вращаются друг относительно друга при переходе от слоя к слою.

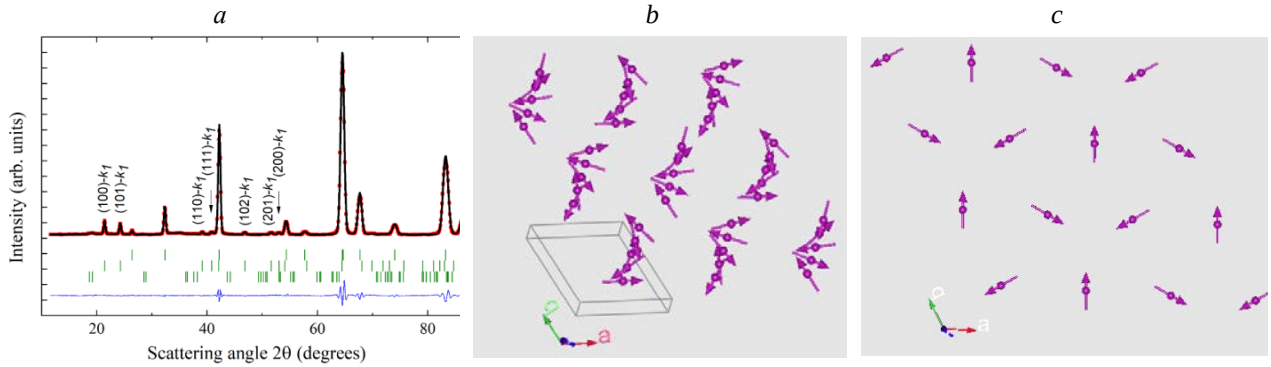


Рис. 1. *a*) Ритвельдовское уточнение магнитной структуры $PbMnTeO_6$ на основании нейтронограммы, измеренной на дифрактометре DMC при $T = 1.6$ K, *b*) общий вид магнитной структуры, *c*) упорядочение магнитных моментов в *ab*-слое.

Мы предлагаем модель Гейзенберга с треугольной решеткой $S = 3/2$ в качестве эффективной основы для понимания магнитных свойств $PbMnTeO_6$. Т.к. наблюдаемое основное состояние представляет собой неколлинеарную 120-градусную спиновую структуру, то ожидается, что взаимодействие ближайших соседей (J_1) будет доминирующим. Мы оцениваем эффективное значение J_1 путем подгонки экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ и магнитной части удельной теплоемкости C_m, а также кривой намагниченности M к спиновой модели. Зависимость χ от температуры, рассчитанная методом HTE, сравнивается с экспериментальной на рис. 2, *a*. Разумное согласие достигается при задании $J_1 = 10$–12 K, хотя при $T < 50$ K наблюдается отклонение, связанное с отказом HTE. Затем B-зависимость M и T-зависимость C_m, рассчитанные методом DMRG, сравниваются с экспериментальными на рис. 2, *b*, *c*. Наилучшие результаты дает задание $J_1 = 12$–14 K. Таким образом, мы можем оценить эффективное взаимодействие ближайших соседей как $J_1 = 2 \pm 2$ K. Используя это значение J_1, температура Вейсса оценивается как $\Theta = -S(S+1)J_1 = -3/2\,(3/2+1)J_1 = 45 \pm 7.5$ K. Это согласуется с экспериментальным значением $\Theta = -38$ K, полученным из подгонки магнитной восприимчивости [1].

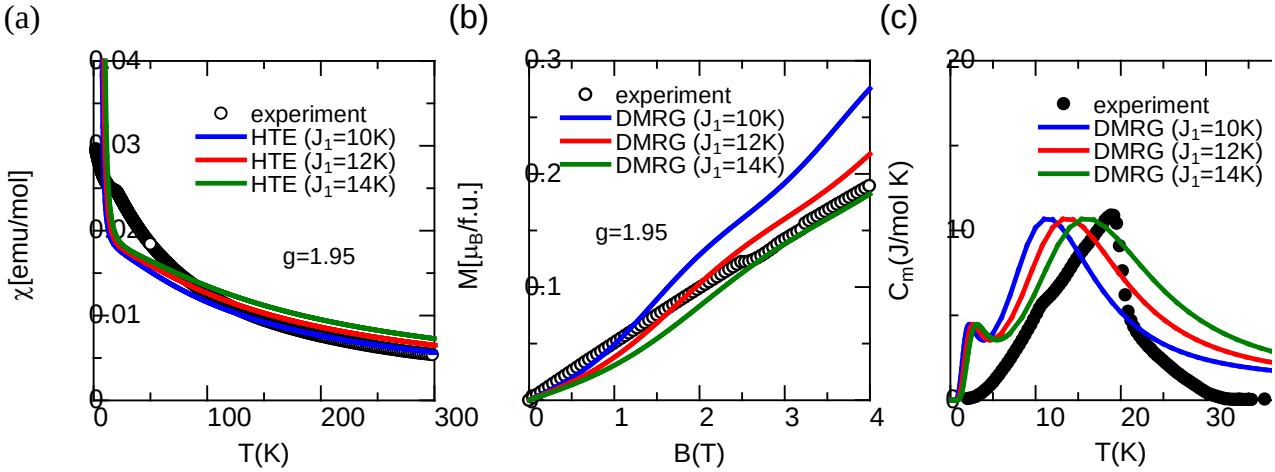


Рис. 2. Подгонка экспериментальных измерений под спиновую модель (рис. 1): (*a*) магнитная восприимчивость, (*b*) кривая намагниченности и (*c*) удельная теплоемкость.

Показано, что наблюдаемое спиральное упорядочение вдоль направления укладки слоев может быть обусловлено фрустрированными межслойными связями или наличием межслоевого взаимодействия Дзялошинского-Мория. Кроме того, несоизмеримая модуляция магнитного волнового вектора в плоскости *ab*, определенная из нейтронографического эксперимента с волновым вектором $\boldsymbol{k_2} = (1/3 + \delta_1\, 1/3 + \delta_1\, \delta_2)$, нижний ряд штрихов, указывающих положения рефлексов, на рис. 1, *a*,

дополнительным к основному вектору $\boldsymbol{k_1}$ может быть воспроизведена путем введения тонкого анизотропного искажения треугольной решетки.

В результате наши данные по нейтронной дифракции предполагают, что спиновая структура $PbMnTeO_6$ имеет сложный характер и должна быть описана с использованием двух несоизмеримых модуляций $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$. Результирующее упорядочение тесно связано с запутанной природой взаимодействий в треугольной кристаллической системе магнитных ионов Mn^{4+}. Наблюдаемый результат убедительно указывает на сложное фрустрированное происхождение спинового упорядочения в $PbMnTeO_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-12-00217).

Литература

1. *Kuchugura M.D., Kurbakov A.I., Zvereva E.A. et al.* // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 17070. https://doi.org/10.1039/C9DT03154E

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАНГАНИТОВ НА ОСНОВЕ $CaMnO_3$: ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОКРУЖЕНИЯ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ИОНОВ Mn^{3+}

И. А. Леонидов, Е. И. Константинова, В. А. Литвинов, А. Д. Коряков, М. А. Рыжков
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
i.a.leonidov@urfu.ru

Оксидные соединения $A_{1-x}Ln_xMnO_{3-\delta}$ с перовскитоподобной структурой, содержащие ионы щелочноземельных металлов (A) и лантаноидов (Ln), из-за смешанного зарядового состояния марганца и кислородной нестехиометрии (δ) обладают высокой электропроводностью и каталитической активностью и являются перспективными катодными материалами твердооксидных топливных элементов. Манганиты на основе $CaMnO_3$ с многозарядными катионами (Ln^{3+}, Bi^{3+}) наряду с высокой электропроводностью (σ) n-типа имеют высокие значения коэффициента Зеебека (S), поэтому их используют для преобразования тепла в электричество с помощью термоэлектрических генераторов.

При комнатной температуре в стехиометрических донорно-допированных манганитах $Ca_{1-x-y}Sr_yLn_xMnO_3$ концентрация носителей заряда (n) в одной формульной единице близка к содержанию доноров Ln^{3+}, т.е. x [1]. Однако при повышении температуры вследствие небольшой Ян-Теллеровской щели между энергиями z^2- и x^2-y^2-состояний $3d$-оболочки Mn^{3+} ($3d^4$) концентрация n уменьшается за счет диспропорционирования части Mn^{3+} на Mn^{2+} и Mn^{4+}:

$$2\,(Mn^{3+}O_{6/2})^{3-} = (Mn^{2+}O_{6/2})^{4-} + (Mn^{4+}O_{6/2})^{2-}, \quad (1),$$

множитель 2 в знаменателе показывает, что кислород связывает два полиэдра.

В нестехиометрических донорно-допированных манганитах $Ca_{1-x-y}Sr_yLn_xMnO_{3-\delta}$ величина n определяется как содержанием ионов Mn^{3+} с шестикратной ($Mn^{3+}O_6$), так и с пятикратной кислородной координацией ($Mn^{3+}O_5$), которые образуются при выделении кислорода из манганитов при высоких температурах:

$$2\,(Mn^{4+}O_{6/2})^{2-} = 2\,(Mn^{3+}O_{5/2})^{4-} + ½\,O_2 \quad (2).$$

Кроме того, при увеличении δ происходит еще один процесс восстановления манганитов [2]:

$$(Mn^{3+}O_{6/2})^{3-} + (Mn^{4+}O_{6/2})^{2-} = (Mn^{2+}O_{5/2})^{3-} + (Mn^{3+}O_{5/2})^{2-} + ½O_2 \quad (3).$$

В настоящей работе на основе измерений электропроводности, коэффициента Зеебека и содержания кислорода в $Ca_{0.5}Sr_{0.45-x}Pb_{0.05}Ln_xMnO_{3-\delta}$ в широком диапазоне температур на воздухе (T = 300–1220 K) и парциального давления кислорода ($pO_2 = 10^{-4} - 0.8$ атм) при T = 1023–1223 K обсуждается влияние кислородной нестехиометрии, содержания Ln^{3+} и температуры на особенности электронного переноса и термоэлектрических характеристик донорно-допированных манганитов.

Образцы, синтезированные с использованием цитрат-нитратного метода получения прекурсоров, при комнатной температуре имеют ромбическую структуру с пр. гр. *Pbnm*. При $\delta \approx 0$ увеличение энергии активации проводимости n-типа с ростом концентрации ионов Ln^{3+} и Mn^{3+} объясняется влиянием эффекта Яна-Теллера. До температуры начала выделения кислорода из образцов увеличение абсолютных значений $|S|$ с ростом температуры происходит вследствие уменьшения концентрации Mn^{3+} при их диспропорционировании на Mn^{2+} и Mn^{4+}. Для описания зависимостей σ и S от содержания

кислорода и температуры помимо восстановления Mn^{4+} до Mn^{3+} по реакции (2) учитывали удаление кислорода, связывающего соседние октаэдры $Mn^{4+}O_6$ и $Mn^{3+}O_6$. Показано, что в стехиометрических и кислород-дефицитных составах основными носителями заряда являются электроны, локализованные на ионах Mn^{3+} в октаэдрах $Mn^{3+}O_6$. Дополнительно в манганитах с дефицитом кислорода на значения σ и S также влияет перенос заряда между двумя Mn^{3+} ионами с шестикратной и пятикратной кислородной координацией, в результате которого образуются дырочные $Mn^{4+}O_6$ и электронные центры $Mn^{2+}O_5$. Благодаря высокому среднему фактору мощности ($S^2\sigma$) и небольшой теплопроводности в интервале от 320 до 1000 K состав с $x = 0.05$ имеет наибольшие средние значения термоэлектрической добротности в серии $Ca_{0.5}Sr_{0.45-x}Pb_{0.05}Lu_xMnO_{3-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00343).

Литература

1. *Konstantinova E.I., Ryzhkov M.A., Leonidova O.N. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2024. Vol. 28. P. 1945.
2. *Leonidov I.A., Konstantinova E.I.* // J. Alloys Compd. 2025. Vol. 1010. P. 177741.

ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ И МОЛЕКУЛ

С. В. Лепешкин[1, 2], Е. Е. Ванеева[1, 2], М. А. Федяева[1], Д. В. Рыбковский[1], А. Р. Оганов[1]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[2] Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва
S.Lepeshkin@skoltech.ru

Уникальные свойства нанокластеров находят широкое применение в наноэлектронике, оптоэлектронике, солнечных элементах, катализе, биомедицинских приложениях и других областях. Эти свойства тесно связаны с атомной структурой частиц, особенно в случае малых кластеров. Несмотря на важность атомной структуры, ее экспериментальное определение остается крайне затруднительным. В данной работе представлен новый метод предсказания атомной структуры и устойчивости нанокластеров в широком диапазоне размеров и составов. Разработанный алгоритм выполняет совместный эволюционный поиск для всех кластеров в заданной области композиционного пространства и использует общие структурные мотивы, часто встречающиеся у кластеров с близким составом. Это позволяет ускорить расчеты в 5–50 раз по сравнению с существующими методами, которые оптимизируют каждый состав независимо [1]. Новый алгоритм реализован в программе USPEX.

Сканирование по широким областям составов позволяет выявлять тенденции в атомной структуре исследуемых объектов и связанных с ними свойствах. В частности, знание энергий кластеров в широкой области химических составов позволяет оценить их стабильность, для чего можно использовать несколько критериев. Первый критерий стабильности основывается на возможности обмена некоторого фрагмента между двумя одинаковыми кластерами A_nB_m. Таким фрагментом может выступать атом A или B:

$$\Delta^2{}_A E(n,m) = E(n+1,m) + E(n-1,m) - 2E(n,m), \quad (1a)$$

$$\Delta^2{}_B E(n,m) = E(n,m+1) + E(n,m-1) - 2E(n,m), \quad (1b)$$

где $E(n,m)$ — энергия кластера A_nB_m. Далее, выбирается наиболее выгодный случай обмена: $\Delta^2_{\min} = \min\{\Delta^2{}_A E, \Delta^2{}_B E\}$. Положительное значение $\Delta^2_{\min}$ означает устойчивость кластера; такие кластеры называются «магическими».

Второй критерий основан на расчете энергий фрагментации по всем возможным каналам распада на два фрагмента: $A_nB_m \to A_kB_l + A_{n-k}B_{m-l}$ ($0 \le k \le n$ и $0 \le l \le m$):

$$E_{\text{frag}}(n,m,k,l) = E(k,l) + E(n-k,\, m-l) - E(n,\, m), \quad (2)$$

среди которых рассматривается минимальное значение:

$$E_{\text{frag}}(n,\, m) = \min_{k,\, l}\{E_{\text{frag}}(n,\, m,\, k,\, l)\} \quad (3)$$

Чем выше значение E_{frag}, тем более устойчив кластер к распаду.

Величины $\Delta^2_{\min}(n,\, m)$ и $E_{\text{frag}}(n,\, m)$ удобно визуализировать в виде тепловых карт. Полученные карты стабильности позволяют наглядно представить сложную химию системы на одной картинке: можно исследовать особенности кластеров, связанные с объемной x–T фазовой диаграммой, а также искать новые нестехиометрические «островки устойчивости», представляющие интерес

для практических приложений (рис.). Величины $\Delta^2_{min}(n, m)$ и $E_{frag}(n, m)$ удобно визуализировать в виде тепловых карт. Полученные карты стабильности позволяют наглядно представить сложную химию системы на одной картинке: можно исследовать особенности кластеров, связанные с объемной $x-T$ фазовой диаграммой, а также искать новые нестехиометрические «островки устойчивости», представляющие интерес для практических приложений (рис.).

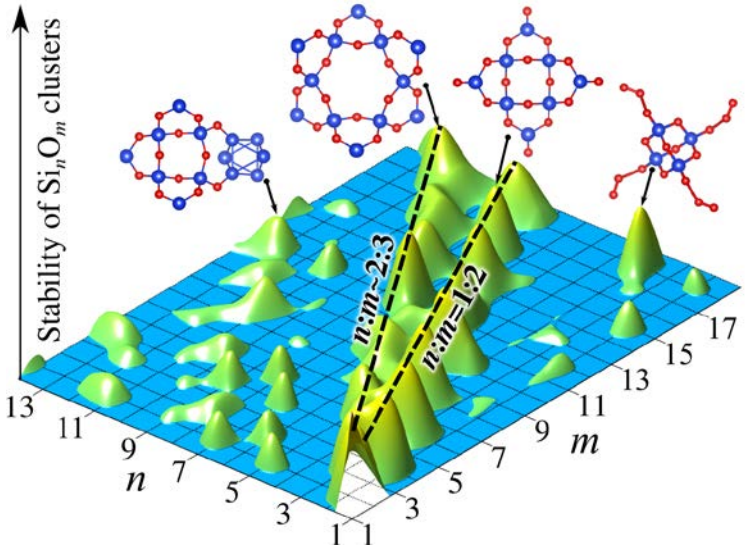


График зависимости $\Delta^2_{min}(n, m)$ от n и m, отображающий устойчивость кластеров Si_nO_m.
Области неустойчивости выделены синим цветом.
Также показаны несколько кластеров с наибольшей устойчивостью.

Описанный метод был применен для глобальной оптимизации и дальнейшего исследования ряда бинарных систем, включая Si–O [1], Si–H [2], C–O [3], C–H [4], Cu–Au [5] и Li–P [6] в широком диапазоне составов. Полученные результаты позволили объяснить наличие молекул в различных средах (межзвездная среда, атмосфера планет, горение, нефтяные фракции) [3, 4]; предсказать молекулы для создания перспективных материалов с высокой плотностью энергии [3] и катализаторов для окисления угарного газа до углекислого [5]; исследовать механизм литиирования фосфора на наноуровне, что представляет интерес для разработки новых анодных материалов [6]; а также открывают новые возможности для использования в других прикладных задачах.

Данная работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-72-30043.

Литература

1. *Lepeshkin S.V., Baturin V.S., Uspenskii Y.A., Oganov A.R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10, № 1. P. 102.
2. *Bushlanova N.A., Baturin V.S., Lepeshkin S.V., Uspenskii Y.A.* // Nanoscale. 2021. Vol. 13. P. 19181.
3. *Vaneeva E.E., Lepeshkin S.V., Rybkovskiy D.V., Oganov A.R.* // Materials Today Energy. In press.
4. *Lepeshkin S.V., Baturin V.S., Naumova A.S., Oganov A.R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2022. Vol. 13, № 32. P. 7600. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02098
5. *Mikhailova A.A., Lepeshkin S.V., Baturin V.S. et al.* // Nanoscale. 2023. Vol. 15. P. 13699.
6. *Rybkovskiy D.V., Lepeshkin S.V., Mikhailova A.A. et al.* // Nanoscale. 2024. Vol. 16. P. 1197.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ $M_3Sc(SO_4)_3$: Eu^{3+} И $MSc(SO_4)_2$: Eu^{3+} (M = NH_4, K)

О. А. Липина, Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, М. О. Калинкин, А. Н. Еняшин, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
LipinaOlgaA@yandex.ru

В данной работе кристаллизацией из водных растворов впервые получены сульфаты $(NH_4)_3Sc_{0.995}Eu_{0.005}(SO_4)_3$, $NH_4Sc_{0.992}Eu_{0.008}SO_4$, $K_3Sc_{0.839}Eu_{0.161}(SO_4)_3$ и $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$, изучены химический состав, термическая устойчивость образцов, морфология, электронная и кристаллическая

структуры соединений, люминесцентные свойства. По результатам рентгеноструктурных исследований установлено, что $(NH_4)_3Sc(SO_4)_3$: Eu^{3+}, $K_3Sc(SO_4)_3$: Eu^{3+}, $KSc(SO_4)_2$: Eu^{3+} кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$ ($Z = 4$), Pc ($Z = 6$), $C2/m$ ($Z = 2$), соответственно, в то время как образец $NH_4Sc(SO_4)_3$: Eu^{3+} является двухфазным и содержит 81.0 мас. % метастабильной фазы $P\bar{3}$ ($1T$ политип) и 19.0 мас. % фазы $R\bar{3}$ ($3R$ политип).

Предложенные составы матриц люминофоров обладают уникальными особенностями кристаллохимического строения, в частности, для сульфатов $(NH_4)_3Sc(SO_4)_3$, $K_3Sc(SO_4)_3$, $KSc(SO_4)_2$ обнаружены фазовые переходы первого рода при температурах 350–355, 880–890 и 724–754 K, соответственно. С использованием данных высокотемпературной рентгенографии продемонстрировано, что наблюдаемые полиморфные превращения приводят к изменению локального окружения атомов Sc. Как показано на примере $(NH_4)_3Sc(SO_4)_3$, как в низкотемпературной моноклинной ($P2_1/c$), так и в высокотемпературной ромбоэдрической ($R3c$) модификациях атомы скандия координированы шестью атомами кислорода, однако локальная симметрия позиций Sc^{3+} не одинакова и изменяется с C_1 на C_3. Схожесть химических свойств скандия и лантаноидов, в том числе способность к образованию ряда изоструктурных координационных сульфатов, позволила осуществить изовалентное замещение ионов Sc^{3+} ионами Eu^{3+} с сохранением структурных особенностей соединений.

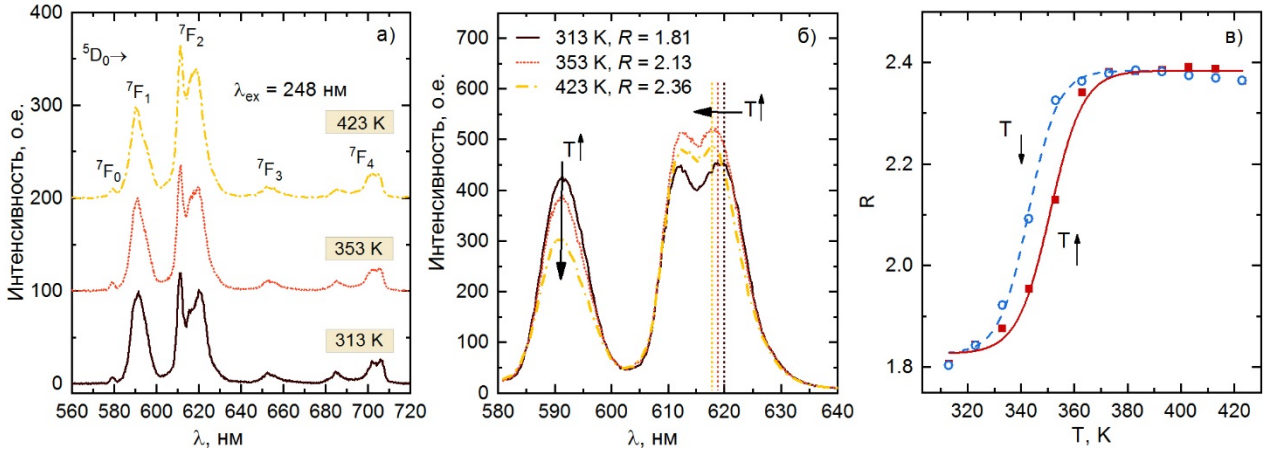


Рис. 1. Спектры люминесценции $(NH_4)_3Sc_{0.995}Eu_{0.005}(SO_4)_3$, измеренные при различной температуре нагрева, λ_{ex} = 248 нм (*а*); наиболее репрезентативная область спектров люминесценции, измеренная при удвоенной ширине входной щели (*б*); температурная зависимость асимметричного отношения, R (*в*).

На рис. 1, *а, б* представлены спектры фотолюминесценции $(NH_4)_3Sc_{0.995}Eu_{0.005}(SO_4)_3$, измеренные при $T = 313$, 353 и 425 K. Спектры состоят из линий в оранжево-красной области, обусловленных переходами в ионах Eu^{3+}, а именно $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (570–581 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (581–602 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (602–642 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (642–660 нм) и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (678–710 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, связанная с переходом $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Температурная зависимость коэффициента асимметрии (R) продемонстрирована на рис. 1, *в*. Нагрев образца до $T = 423$ K способствует увеличению коэффициента асимметрии, что указывает на изменение координационного окружения Eu^{3+} вследствие фазового перехода. По мере охлаждения образца величина R возвращается к исходному значению, что подтверждает обратимость фазового перехода. Существование температурного гистерезиса R (рис. 1, *в*) объясняется с помощью квантово-химических расчетов более устойчивым координационным окружением ионов Eu^{3+} в высокотемпературной модификации, чем в низкотемпературной. Хорошая воспроизводимость экспериментальных величин R при многократном повторении измерений позволяет говорить о возможности использования $(NH_4)_3Sc(SO_4)_3$: Eu^{3+} в качестве чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры в диапазоне 50–100°C при четком соблюдении времени выдержки и скорости нагрева.

Для осуществления необратимого фазового перехода $P\bar{3}$ ($1T$ политип) $\rightarrow R\bar{3}$ ($3R$ политип) в сульфате $NH_4Sc_{0.992}Eu_{0.008}(SO_4)_2$ достаточно интенсивно перетереть образец. На рис. 2, *а* представлены спектры фотолюминесценции (λ_{ex} = 230 нм) порошка $NH_4Sc_{0.992}Eu_{0.008}(SO_4)_2$, снятые до и после перетирания. Как видно из представленных данных, изменение фазового состава не влияет на положение полос люминесценции, однако наблюдается существенное увеличение коэффициента асимметрии, R изменяется с 1.07 до 1.96. Наличие на спектрах фотолюминесценции пиков, обусловленных переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2}$, свидетельствует о нецентросимметричном положении

люминесцирующих ионов, что не согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которому локальная симметрия позиций, занимаемых Eu^{3+}, в обеих модификациях – C_{3i}.

Высокотемпературные исследования люминесцентных характеристик были проведены как для двух политипов $NH_4Sc_{0.992}Eu_{0.008}(SO_4)_2$, так и для сульфатов $K_3Sc_{0.839}Eu_{0.161}(SO_4)_3$ и $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$. Нагрев образцов приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции, связанному с увеличением числа термически активированных фононов и с усилением их взаимодействия с электронами. Безызлучательные переходы становятся более вероятными. Полученные для люминофоров зависимости $I = f(T)$ в широком диапазоне температур могут быть описаны с использованием модифицированного уравнения Аррениуса: $I(T) = I_0 \times [1 + C\exp(-\Delta E/kT)$. В качестве примера на рис. 2, *б* приведены спектры образца $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$. Энергия активации (ΔE) для данного люминофора составила 0.183 эВ. Если бы данный ход зависимости сохранялся при температурах выше 423 K, $T_{50\%}$ достигла бы высокого значения, равного 676 K. Однако, как видно из графика, представленного на вставке к рис. 2, *б*, при температурах выше 423 K снижение интенсивности излучения становится более значительным. Последующее охлаждение $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$ до комнатной температуры не позволяет получить первоначальную интенсивность эмиссии. Чтобы понять причины такого поведения, нами были проведены дополнительные рентгенографические исследования порошка, подвергшегося высокотемпературным измерениям. Согласно данным РФА, нагрев $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$ до 473 K не приводит к структурные изменениям, соединение не разлагается и не взаимодействует с компонентами воздуха. Предположено, что наблюдаемое снижение интенсивности при высоких температурах связано с локальными изменениями в дефектной структуре, причиной которых является совместное воздействие УФ излучения и температуры.

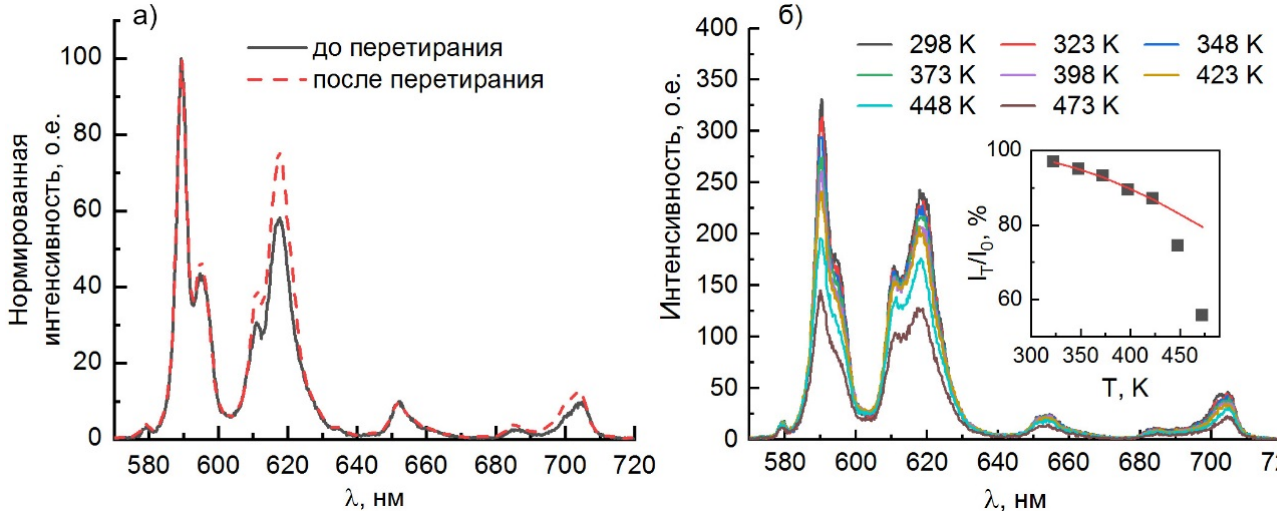


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции $NH_4Sc_{0.992}Eu_{0.008}(SO_4)_2$ до и после перетирания (фазовый состав образца после перетирания: 92.5 мас. % – 3*R*-политипа и 7.5 мас. % – 1*T*′-политипа) (*а*); спектры фотолюминесценции образца $KSc_{0.98}Eu_{0.02}(SO_4)_2$, измеренные при различных температурах, λ_{ex} = 393 нм (*б*).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области (проект № 24-29-20278).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОЛЬЦЕВЫХ ГЕРМАНАТОВ $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$: DFT РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, И. С. Попов, А. В. Бигбаева, Л. Л. Сурат, Я. В. Бакланова, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

popov@ihim.uran.ru

Германаты, допированные редкоземельными элементами, привлекают внимание благодаря широкому спектру возможных применений: активные лазерные среды, сцинтилляторы, люминофоры для светодиодов, материалы для дистанционного измерения температуры и защиты от подделок.

Эти соединения обладают высокой термической и химической стабильностью, прозрачностью, средними значениями фононной энергии и возможностью допирования лантанидными ионами, что делает их перспективными для создания оптических материалов с заданными свойствами.

Известно, что германаты демонстрируют большое разнообразие структур, что связано со способностью атомов германия формировать различные анионы: $[GeO_4]^{4-}$, $[Ge_2O_7]^{6-}$, $[Ge_3O_{10}]^{8-}$, $[Ge_3O_9]^{6-}$, $[Ge_4O_{12}]^{8-}$ и др. В данной работе впервые получена по стандартной керамической технологии серия германатов состава $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ (*RE* = La, Pr, Nd) и $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ (x = 0.1–0.8). Кристаллическая структура соединений определена с использованием рентгеновской порошковой дифракции. Полученные результаты показывают, что все германаты являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$, Z = 4. Кристаллическая решетка состоит из двух типов слоев, образованных кольцами $[Ge_3O_9]^{6-}$ и катионами Ba^{2+}/RE^{3+} (рис. 1). В отличие от стронциевых германатов $Sr_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ (*RE* = La, Pr), в структуре которых мостиковые атомы кислорода и германия находятся в одной плоскости, образуя конформацию $[Ge_3O_9]^{6-}$, близкую к типу «плоское кольцо» [1], в решетке $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ имеет место отклонение вершин тетраэдров GeO_4 от идеальных положений и смещение мостиковых атомов кислорода, что приводит к формированию конформации типа «кресло». Такой тип кольца $[Ge_3O_9]^{6-}$ характерен также для структур $Sr_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ с меньшим кристаллическим радиусом *RE* [1].

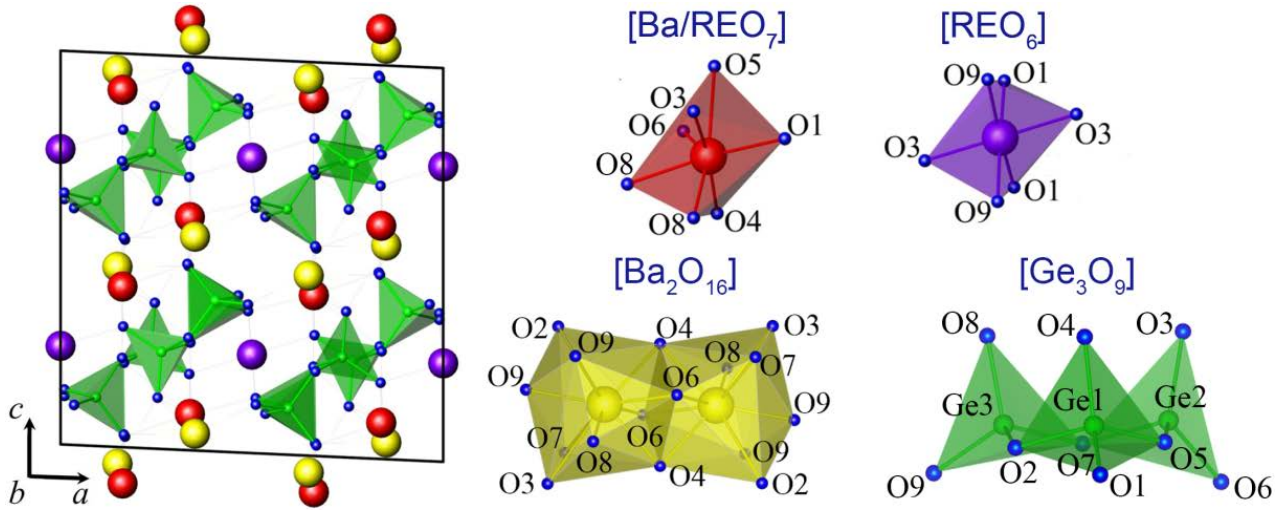


Рис. 1. Кристаллическая структура и основные структурные элементы циклогерманатов $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$. Атомы, расположенные в позициях Ba / *RE*1, Ba2 и *RE*3, изображены красными, желтыми и фиолетовыми шарами, соответственно.

Проведены DFT расчеты полиморфов $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ (*RE* = La–Lu, Ac, Sc, Y) с различной геометрией кольца $[Ge_3O_9]^{6-}$. В процессе релаксации структуры $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ с геометрией $[Ge_3O_9]^{6-}$ по типу «плоского кольца» наблюдается самопроизвольный переход $[Ge_3O_9]^{6-}$ кольца в конформацию «кресло». Исключением является $Ba_3Ac_2(Ge_3O_9)_2$, структура которого сохраняет «плоскую» конформацию, но остается менее стабильной, чем конформация «кресло». Энергия образования (ΔH) $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ из оксидов имеет отрицательные значения и колеблется в диапазоне от –0.336 эВ/атом (Nd) до –0.248 эВ/атом (Sc). Электронная структура соединений схожа с исследованными ранее аналогами $Sr_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ [1] (рис. 2). Согласно расчетам, $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка 3.11–3.45 эВ. Следует отметить, что DFT расчеты систематически занижают величину запрещенной зоны.

С целью выявления позиции, занимаемой атомами Eu в кристаллической структуре $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$, проведены DFT расчеты. Рассмотрено замещение La на Eu в позиции Ba / RE1 и в позиции RE3. Энергии образования из оксидов таких допированных кристаллов по результатам расчетов составили 0.316 и 0.319 эВ/атом для замещения по позициям Ba / RE1 и RE3, соответственно. Разница в 0.003 эВ/атом представляется незначительной и, вероятно, не окажет существенного влияния на распределение допанта между двумя позициями.

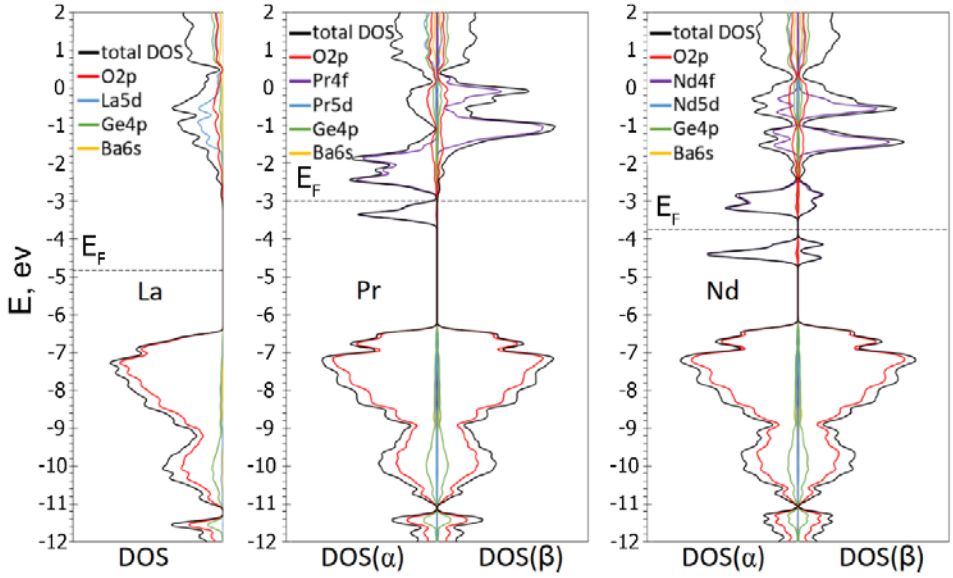


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний для $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$ (*RE* = La, Pr, Nd). Пунктирной линией обозначен уровень Ферми (E_F).

Люминесцентные свойства $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ исследованы при возбуждении излучением с длинами волн 239 и 393 нм. Спектры содержат узкие линии в оранжево-красной области спектра, связанные с внутриконфигурационными *f–f* переходами в Eu^{3+}. Наиболее интенсивные линии расположены в диапазоне 603–635 нм и обусловлены переходом $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в Eu^{3+}. Концентрационная зависимость указывает на эффективный перенос энергии за счет диполь-дипольного взаимодействия. Диаграмма цветности $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ приведена на рис. 3.

Люминофоры $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ обладают высокой чистотой цвета и высокой температурной стабильностью люминесценции, что позволяет использовать их в твердотельных источниках света.

Более подробно с результатами исследования можно ознакомиться в публикации [2].

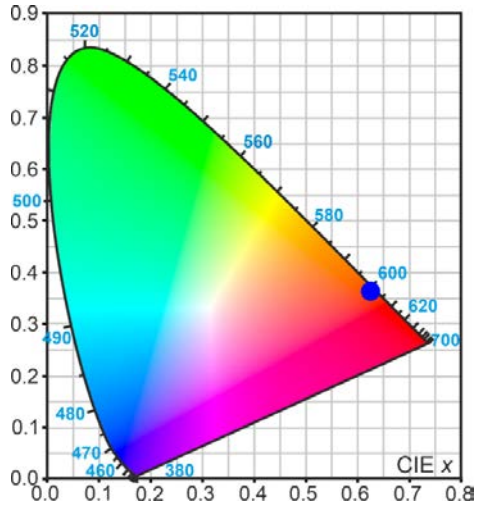


Рис. 3. Диаграмма цветности CIE для $Ba_3La_{2-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ (x = 0.1–0.8).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-73-10090).

Литература

1. *Chufarov A.Yu., Lipina O.A., Surat L.L. et al.* // CrystEngComm. 2018. Vol. 20. P. 2404.
2. *Lipina O.A., Baklanova Y.V., Popov I.S. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2025. Vol. 58. P. 095302.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ M_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (*M* = K, Rb, *R* = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi; *M* = K, R = Dy–Lu)

А. В. Логвинова, Б. Г. Базаров, Е. В. Ковтунец
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
Logvinova_Alexsandra@bk.ru

Одной из ключевых особенностей многих тройных молибдатов является их каркасная кристаллическая структура, в которой полости, образованные тетраэдрическими анионными

комплексами, заполнены катионами щелочных элементов. Это обеспечивает высокую подвижность катионов, что, в свою очередь, обуславливает их ионную проводимость.

Исследование фазообразования в системах, условий синтеза и физических свойств тройных молибдатов способствует выявлению перспективных материалов с востребованными свойствами. Изменение их катионного состава может приводить к проявлению различных функциональных свойств, таких как люминесценция, ионная проводимость, ферроактивность и пьезоэлектричество.

В рамках настоящей работы изучены системы K_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Dy–Lu, Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi) и Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi) с целью установления характера их фазовых равновесий и поиска новых тройных молибдатов.

Фазообразование в субсолидусной области при температурах 400–650°C изучено методом «пересекающихся разрезов». Образцы для исследования готовились по стандартной керамической технологии, достижение равновесия в системах контролировалось рентгенографически. В результате определены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция рассматриваемых систем.

В солевых системах K_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Dy – Lu, Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi) установлено образование тройных молибдатов состава $K_5RZr(MoO_4)_6$, в системах Rb_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi) – составов $Rb_5RZr(MoO_4)_6$ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi), $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) и $Rb_2RZr_2(MoO_4)_{6,5}$ (R = In, Sc, Y, Bi).

Синтез тройных молибдатов осуществляли методом твердофазных реакций из соответствующих стехиометрических количеств средних молибдатов. Отжиг реакционных смесей при получении $M_5RZr(MoO_4)_6$ (M = K, Rb; R = Al, Fe, Cr, Sc, In, Y, Bi, Dy – Lu) проводили в интервале температур 450–550°C в течение 150 часов с многократной промежуточной гомогенизацией. Молибдаты составов $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) и $Rb_2RZr_2(MoO_4)_{6,5}$ (R = In, Sc, Y, Bi) синтезированы при 450–650°C.

По данным РФА, все соединения получены в однофазном состоянии. Определены их кристаллографические, термические и электрофизические характеристики.

$M_5RZr(MoO_4)_6$ кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6) и изоструктурны $K_5LuHf(MoO_4)_6$ [1] и $K_5FeHf(MoO_4)_6$ [2]. Молибдаты семейства $RbRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr, Fe) изоструктурны $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ [3] (пр. гр. $R\bar{3}$, Z = 6). Уточнение параметров элементарных ячеек полученных тройных молибдатов проводили по их порошковым рентгенограммам в программном комплексе TOPAS 4.2, основываясь на монокристальных данных изоструктурных фаз.

Термические характеристики синтезированных соединений определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что они плавятся инконгруэнтно.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрические свойства тройных молибдатов. Диэлектрические характеристики в области частот 120Гц – 1МГц в режиме нагревания керамики в интервале температур 823–873 K изучены с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Установлено, что соединения обладают высокими значениями проводимости до $\sigma \sim 10^{-3}$–10^{-2} См/см при температурах 823–873 K, что сравнимо с электропроводностью суперионных проводников.

Термические деформации элементарных ячеек изучались методом высокотемпературной рентгенографии на примере $K_5YbZr(MoO_4)_6$. Показано, что элементарная ячейка расширяется анизотропно и характеризуется наибольшим расширением структуры вдоль кристаллографической оси c, значение α_c изменяется от 14×10^{-6} °C^{-1} до 29×10^{-6} °C^{-1}, объемное расширение α_V при 550°C $\sim 52 \times 10^{-6}$ °C^{-1}. Полученные результаты позволяют отнести исследованный тройной молибдат к средне расширяющимся соединениям. Коэффициент анизотропии $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ термического расширения $K_5YbZr(MoO_4)_6$ изменяется в диапазоне от 1.2 до 2.4.

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008).

Литература

1. *Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 815.
2. *Grossman V., Atuchin V., Bazarov B. et al.* // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 1629. https://doi.org/10.3390/molecules28041629
3. *Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др.* // Докл. АН, физ. химия. 2010, Т. 431, № 1. С. 58.

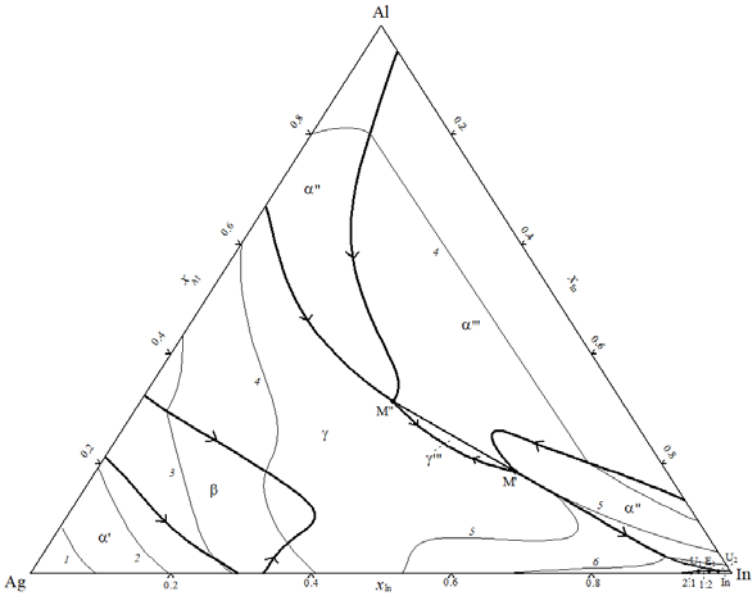
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ag–Al–In

В. А. Лысенко
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
vallys2@yandex.ru

Система Ag–Al–In является подсистемой систем Ag–Al–In–O, Ag–Al–In–S, Ag–Al–In–Si, сплавы которых в виде полупроводниковых тонких пленок перспективны для использования в оптоэлектронике и водородной энергетике. Для эксплуатации таких материалов необходимо детальное знание фазовых равновесий в указанных системах, что, в свою очередь, требует знания термодинамических моделей (аналитических выражений для энергий Гиббса) для всех существующих в этих системах фаз, включая фазы их подсистемы Ag–Al–In. Термодинамическое моделирование системы Ag–Al–In до настоящего времени не проводилось. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах тройных растворов этой системы отсутствуют. Данные о фазовых равновесиях в системе Ag–Al–In получены в работах [1–4].

На базе имеющейся экспериментальной информации построены термодинамические модели жидкости и тройных твердых растворов в системе Ag–Al–In. Используя эти модели, а также известные в литературе термодинамические модели бинарных фаз систем Ag–AI, Ag–In и Al–In определены координаты нонвариантных точек системы Ag–Al–In и проекция ее поверхности ликвидуса. Путем минимизации энергии Гиббса системы рассчитаны политермические сечения фазовой диаграммы этой системы для составов $x_{Al}/x_{In} = 4.255$, $x_{In}/x_{Al} = 2.096$ и $x_{Ag}/x_{In} = 1.064$, а также изотермические сечения при 973 и 573 К.

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Al–In приведена на рисунке, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 673–1173 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют нонвариантным равновесиям.



Проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Al–In.
Цифрами обозначены изотермы: 1173 (*1*), 1073 (*2*), 973 (*3*), 873 (*4*), 773 (*5*), 673 К (*6*).

Символы α', α", β, γ, 2:1, 1:2 обозначают области первичной кристаллизации твердых растворов α' (на основе Ag, ГЦК-структура), α" (на основе Al), β (ОЦК-структура), γ (ГПУ-структура), а также соединений Ag_2In (2:1) и $AgIn_2$ (1:2). Символы M' и M" относятся к составу жидкостей L' и L" в монотектическом равновесии. Символы α''' и γ''' обозначают области первичной кристаллизации фаз α" и γ из двухфазной области L'+L".

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (проект № 121031300039).

Литература

1. *Campbell A.N., Wagemann R.* // Can. J. Chem. 1966. Vol. 44, № 6. P. 657.
2. *Campbell A.N., Wagemann R.* // Can. J. Chem. 1970. Vol. 48, № 20. P. 3164.
3. *Wagemann R. M.* Sc. Thesis / Univ. of Manitoba. Winnipeg, 1964. 97 p.
4. *Wagemann R.* Ph.D. Thesis /Univ. of Manitoba. Winnipeg, 1969. 209 p.

CRYSTAL STRUCTURE PREDICTION OF MOLECULAR CRYSTALS USING USPEX

Zahrasadat Momenzadeh Abardeh, A. R. Oganov
Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow
Z.Momenzadeh-Abardeh@skoltech.ru

Crystal structure plays a crucial role in determining the physical and chemical properties of substances such as stability, melting points, solubility, morphology, etc. It is through an understanding of the crystal structure that we can derive properties [1]. Predicting and controlling crystal structures of materials is a fundamental aspiration in materials science, chemistry, and pharmaceutical research. Crystal structure prediction (CSP) is a computational approach used to predict the likely crystal structures of a molecule or multiple components [2]. CSP generates a list of possible crystal structures, often with tiny energy differences, making it challenging to identify the correct structure [3]. In this context, integrating CSP with other relevant factors can aid in pinpointing the precise crystal structure. Moreover, the phenomenon of polymorphism, where a compound can adopt various crystal structures accessible experimentally, further complicates CSP calculations [4]. When the experimental structure represents a thermodynamic polymorph, it corresponds to the most stable crystal structure, serving as the global energy minimum. Conversely, if it is a kinetic polymorph, the structure has a higher energy than the global energy minimum. To identify all potential polymorphs of a molecule, it is crucial to consider both kinetic and thermodynamic factors. However, today's computational methods mostly address thermodynamic factors with little attention to kinetic factors [5].

Crystal engineering concepts have emerged as a valuable ally in enhancing CSP. They leverage the principles of supramolecular chemistry and non-covalent interactions to manipulate and guide the assembly of molecules into specific crystal structures. By understanding the role of molecular motifs and the intricacies of crystal packing, crystal engineering offers a strategic advantage in predicting and designing novel crystal structures. Beyond polymorphism, CSP is valuable in exploring the formation of pharmaceutical cocrystals, which can enhance the properties of drug compounds. Consequently, CSP has garnered significant attention in the pharmaceutical industry over the past few decades [6].

CSP involves three main steps: generating 3D molecular structures, creating possible crystal arrangements, and optimizing and ranking them based on energy. The challenge is finding both thermodynamic and kinetic polymorphs. One difficulty is conformational states. Flexible molecules can have many shapes. Two approaches exist: running separate calculations for each shape or allowing flexibility during structure generation. Another challenge is handling large numbers of generated structures. Optimizing them takes time and resources. Fast and accurate methods, like force fields or machine learning, are needed.

Blind tests help evaluate CSP methods. Teams predict structures for unknown molecules. Results show that even the most stable structure may not match experiments. This highlights the need for better evaluation methods. Our work used crystal engineering concepts, especially synthons, to improve predictions. We found that including experimental synthons helped identify correct structures, even when they weren't the lowest in energy. This approach proved useful in predicting polymorphs of drugs. It also showed how CSP can guide pharmaceutical development by improving solubility and stability. Overall, CSP is a powerful tool, but combining it with crystal engineering concepts leads to better results.

Because different DFT methods (with various corrections and approximations) yield different rankings, we first tested several methods on a small list of structures. We chose the method that moved structures containing experimental synthons to the top ranks and used it to optimize and rank all targets.

In terms of computational time and cost, our group reported good results compared to other teams. Interestingly, even with very heavy methods, the correct crystal did not always appear among the top three for all targets as you can see in the data.

Based on these findings, our group proposed using crystal engineering concepts especially synthon-based filtering to highlight correct low-energy structures, even when they do not rank among the top three by energy alone.

For example, we used the synthon approach to highlight likely structures in the CSP of N-halide phthalimides. Analysis of crystal structures of similar molecules in the CSD shows that halogen bonding type II is very important in these compounds. Based on this, we selected all low-energy structures that contained this synthon as likely candidates. The selected structures match the experimental ones.

In another one of our papers, we used synthon modularity to predict pomalidomide polymorphs. Pomalidomide is a pharmaceutical compound. We studied the crystal structures of similar molecules in the CSD. These compounds have the same molecular skeleton. We observed three common synthons

in these crystals. They are shown in blue, green, and purple. Based on synthon modularity, we expected these synthons to appear in pomalidomide as well. We used these synthons to select likely structures. Our results showed that the selected structures matched experimental ones.

From our papers, we learned that even with the most accurate methods, the correct structures don't always appear in the top ranks. In such cases, we need a method to evaluate the likelihood of structures. We successfully used crystal engineering concepts, especially synthon modularity, to identify the most promising structures.

This work was carried out within the framework of the RSF (project No. 19-72-30043).

References

1. *Oganov A.R.* Modern methods of crystal structure prediction. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 274 p. ISBN: 9783527409396.
2. *Bowskill D.H., Sugden I.J., Konstantinopoulos S. et al.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2021. Vol. 12. P. 593. https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060718-030256
3. *Greenwell C., Beran G.J.* // Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20, № 8. P. 4875. https://doi.org/ 10.1021/acs.cgd.0c00676
4. *Jeziorna A., Paluch P., Zając J. et al.* // Cryst. Growth Des. 2023. Vol. 23, № 8. P. 5998. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00559
5. *Abardeh Z.M., Salimi A., Oganov A.R.* // CrystEngComm. 2022. Vol. 24, № 34. P. 6066. https://doi.org/10.1039/D2CE00476C
6. *Beran G.J.* // Chem. Sci. 2023. Vol. 14, № 46. P. 13290. https://doi.org/10.1039/D3SC03903J

КРИСТАЛЛ Li_2WO_4: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

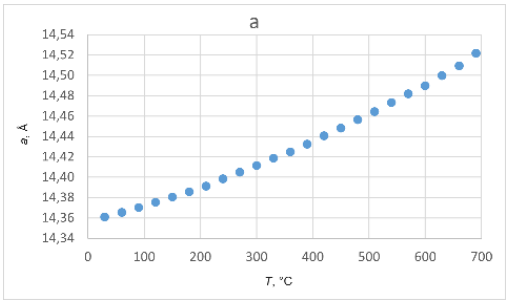
Е. Ф. Миллер, А. Е. Мусихин, В. Д. Григорьева
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
elizaveta-miller@mail.ru

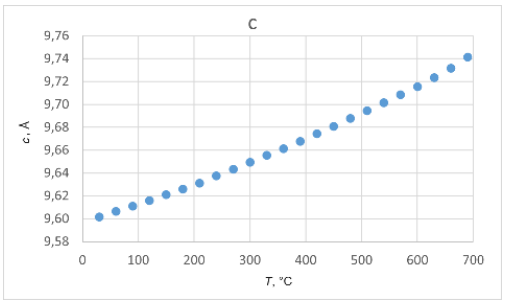
Вольфраматы металлов являются предметом обширных исследований благодаря своим уникальным оптическим свойствам, которые определяют широкий ряд их практических применений. В данной работе исследуется монокристалл вольфрамат лития Li_2WO_4. Он, как и Li_2MoO_4, принадлежит к структурному типу фенакита, пр. гр. $R\bar{3}$. Li_2WO_4 является перспективным материалом для использования в качестве чувствительного криогенного фононно-сцинтилляционного детектора [2], он также может применяться в качестве сенсора влажности [3] или для покрытия анода в литий-ионных батареях для улучшения производительности [4].

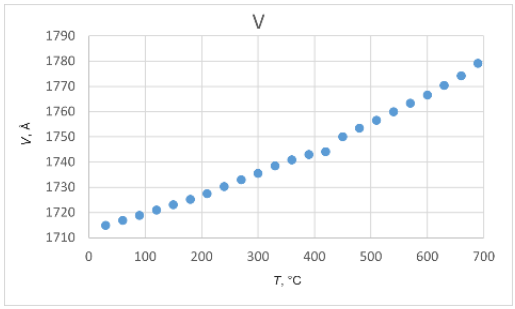
Несмотря на то, что вольфрамат лития известен давно, и многие его свойства хорошо изучены, в том числе, структура и фазовые диаграммы [5, 6], в литературе отсутствуют температурные зависимости параметров его решетки, которые дают понимание о термическом расширении, изменении плотности и, соответственно, объема. Изучение этих параметров позволит более прогнозируемо использовать Li_2WO_4 в составе различного оборудования в широком диапазоне температур.

Рентгенография Li_2WO_4 в процессе нагрева проводилась на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой Rigaku «SHT-1500», CuK_α-излучение, режим работы трубки 40 кВ/30 мА, геометрия θ/θ на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra. Монокристалл Li_2WO_4 для исследования выращен в ИНХ СО РАН оригинальным методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры. Далее, непосредственно перед экспериментом, был получен поликристаллический образец растиранием кусочков монокристаллов в корундовой ступке. Так как вольфрамат лития является гигроскопичным материалом, измерения проводились в вакууме. Интервал температур составлял от 30 до 690°C, шаг по температуре 30°C, диапазон углов сканирования не менее 2θ = 5–70°, шаг сканирования 0.02°, скорость сканирования 4–5 град/мин. Также была получена контрольная рентгенограмма до и после нагрева в комнатных условиях. Построение изображения терморентгенограмм проводилось в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku Corp.), качество образцов контролировали с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020).

В результате получены температурные зависимости параметров решетки, объема элементарной ячейки и рентгенографической плотности вольфрамата лития, вычислены коэффициенты линейного и объемного расширения. По данным терморентгенографии, Li_2WO_4 стабилен во всем исследуемом температурном интервале и не испытывает фазовых превращений.







Параметры решетки (*a*) и (*c*) и объем (*V*) Li_2WO_4 в интервале температур 30–690°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-00070).

Литература

1. *Aliane A., Avetissov I.C., Barinova O.P. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2020. Vol. 949. P. 162784. https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162784
2. *Barinova O.P., Kirsanova S.V.* // Glass Ceram. 2008. Vol. 65. P. 362. https://doi.org/10.1007/s10717-009-9080-3
3. *Tetsutaro Hayashi, Eiji Toda, Ryuichi Kuzuo et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. P. 8150. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11083-2
4. *Pistorius C.W.F.T.* // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 13. P. 325. https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90147-4
5. *Tabero P., Frackowiak A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 130. P. 311. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6355-8

КРИСТАЛЛ Li_2MoO_4: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Е. Ф. Миллер, А. Е. Мусихин, В. Д. Григорьева
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
elizaveta-miller@mail.ru

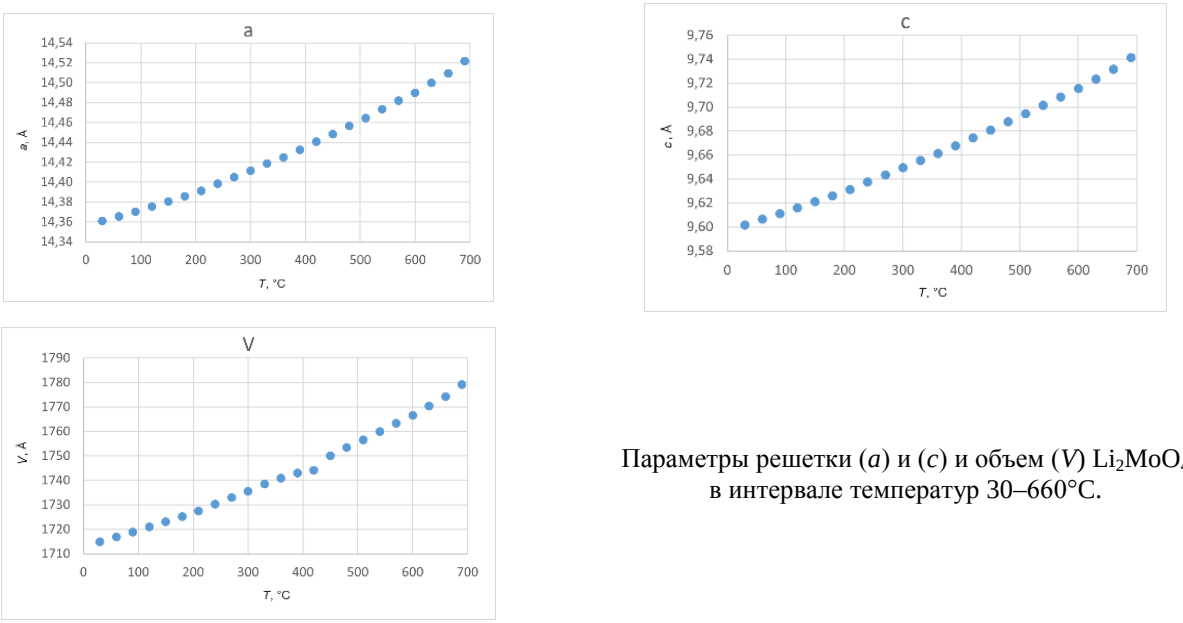
Молибдат лития – прозрачный прочный радиочистый кристалл, обладающий люминесцентными и сцинтилляционными свойствами. Li_2MoO_4, принадлежит к структурному типу фенакита, пр. гр. $R\bar{3}$. Молибдат лития в настоящее время широко используется в экспериментах по поиску безнейтринного двойного бета распада в качестве чувствительного криогенного фононно-сцинтилляционного детектора [1], он также может применяться в качестве сенсора влажности [3] или для покрытия анода в литий-ионных батареях [4]. Из Li_2MoO_4 может быть получена керамика при комнатной температуре, которая используется, например, для изготовления сфер или изолятора в антеннах [5, 6].

Несмотря на то, что молибдат лития широко применяется, давно известен и исследованы многие его свойства, в литературе отсутствуют температурные зависимости параметров его решетки, которые транслируют информацию о термическом расширении, изменении плотности

и, соответственно, объема материала. Изучение этих параметров позволит более прогнозируемо использовать Li_2MoO_4 в составе различного оборудования в широком диапазоне температур.

Монокристалл Li_2MoO_4 для исследования выращен в ИНХ СО РАН оригинальным методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры. Рентгенография Li_2MoO_4 в процессе нагрева проводилась на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой Rigaku «SHT-1500», CuK_α-излучение, режим работы трубки 40 кВ / 30 мА, геометрия θ/θ на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra. Поликристаллы получены растиранием кусочков монокристаллов в корундовой ступке непосредственно перед экспериментом, измерения проводились в вакууме, это обусловлено тем, что вольфрамат лития является гигроскопичным материалом. Интервал температур составлял от 30 до 660°C, шаг по температуре 30°C, диапазон углов сканирования не менее 2θ = 5–70°, шаг сканирования 0.02°, скорость сканирования 4–5 град/мин. Также получена контрольная рентгенограмма до и после нагрева в комнатных условиях. Построение изображения терморентгенограмм проводилось в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku Corp.), качество образцов контролировали с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020).

В результате получены температурные зависимости параметров решетки, объема элементарной ячейки и рентгенографической плотности вольфрамата лития, вычислены коэффициенты линейного и объемного расширения. По данным терморентгенографии, Li_2MoO_4 стабилен во всем исследуемом температурном интервале и не испытывает фазовых превращений.



Параметры решетки (*a*) и (*c*) и объем (*V*) Li_2MoO_4 в интервале температур 30–660°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-00070).

Литература

1. *Kangkang Zhao, Mingxuan Xue, Haiping Peng et al.* // JINST. 2024. Vol. 19. P06032. https://doi.org/ 10.1088/1748-0221/19/06/P06032
2. *Barinova O.P., Kirsanova S.V.* // Glass Ceram. 2008. Vol. 65. P. 362. https://doi.org/10.1007/s10717-009-9080-3
3. *Haeun Kang, Minsu Choi, Minjun Kim et al.* // Surf. Interfaces. 2023. Vol. 41. P. 103304. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103304
4. *Mikko Kokkonen, Mikko Nelo, Jiangcheng Chen et al.* // PIERL. 2020. Vol. 93. P. 1. https://doi.org/10.2528/PIERL20060108
5. *Hanna Kähäri, Prasadh Ramachandran, Jari Juuti et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2017. Vol. 14. P. 50. https://doi.org/10.1111/ijac.12615

СВЯЗЬ МЕЖДУ ТРЕНДОМ ИЗМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ФУНКЦИЕЙ МОДУЛЯЦИИ ЗАСЕЛЕННОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В. А. Морозов, Д. В. Дейнеко, Б. И. Лазоряк
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
morozov111vla@mail.ru

$(A',A'')_n[(B',B'')O_4]_m$ (B', B'' = W и/или Mo) соединения со структурой шеелита ($CaWO_4$) рассматриваются в качестве перспективных новых материалов для красных люминофоров, светодиодов, материалов для твердотельных лазеров и люминесцентных термометров. Ранее характер упорядочения катионов и катионных вакансий (☐) в *A*-подрешетке шеелита и люминесцентные свойства были изучены для Eu-содержащих фаз переменного состава (ФПС): $Na_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}MoO_4$ [1, 2], $Ag_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ и $Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ [3].

Появление и упорядочение катионных вакансий в *A*-подрешетке ФПС $Li_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ (LEWO) изучены в качестве фактора контроля строения и люминесцентных свойств. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) всех Eu-содержащих вольфраматов наблюдаются только полосы, соответствующие переходам $^5D_0-{}^7F_j$ (j = 0–4) Eu^{3+} (рис. 1). В отличие от ранее изученных $Na_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}MoO_4$ и $Ag_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$, ФЛ спектры LEWO характеризуются другим характером зависимости интенсивности переходов с уровня $^5D_0$ от концентрации ☐. Интенсивность переходов увеличивается в ~2.2 раз с уменьшением *x* от 0.5 до 0.2. Аналогичный характер зависимости наблюдался для $Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ с увеличением содержания Gd^{3+} [3, 4].

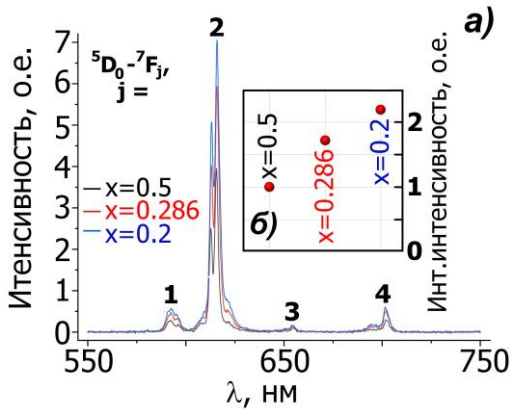


Рис. 1. Спектры ФЛ $Li_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ (*а*) и интегральная интенсивность переходов с уровня $^5D_0$ (Eu^{3+}) от *x* (*б*) ($\lambda_{возб.}$ = 395 нм).

(3+1)-мерный несоразмерно-модулированный характер структур $Li_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$ (*x* = 0.286, 0.2) выявлен методами рентгеновской и электронной дифракции. Сравнение ФЛ свойств LEWO свидетельствует о разном характере упорядочения катионов и катионных вакансий в *A*-подрешетке шеелита для LEWO и ранее изученных ФПС, содержащих только Eu^{3+}. Замена Na^+/Ag^{3+} на Li^+ с образованием ФПС $Li_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$, как и в случае замены Eu^{3+} на Gd^{3+} в $Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$, приводит к разрушению бесконечных цепочек $[EuO_8]_n$ и образованию внутри них изолированных кластеров из полиэдров EuO_8.

Структуры LEWO (*x* = 0.5–0.2) уточнены методом Ритвельда по синхротронным данным. Модуляция в структурах LEWO,как и в структурах $Na_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}MoO_4$ и $Ag_xEu_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}WO_4$, возникает из-за упорядочения катионов и вакансий в *A*-подрешетке шеелитоподобной структуры (рис. 2). В отличие от структуры $CaWO_4$, построенной из колонок [...–CaO_8–WO_4–...] вдоль оси *c*, структуры $A_xR_{(2-x)/3}☐_{(1-2x)/3}BO_4$ (*A* = Li, Na, Ag; *B* = Mo, W) построены из колонок [...–(RO_8/AO_8)–BO_4–...] и [...–☐–BO_4–...] и отличаются распределением катионов *A*/*R* и вакансий. Однако упорядочение в LEWO описывается иной функцией модуляции заселенности по сравнению с другими ФПС. В результате катионы Eu^{3+} распределены в структурах LEWO в агломератах двух типов: тримерах $[Eu_3O_{20}]$ и дискретных цепочек изолированных кластеров из полиэдров EuO_8 (рис. 3).

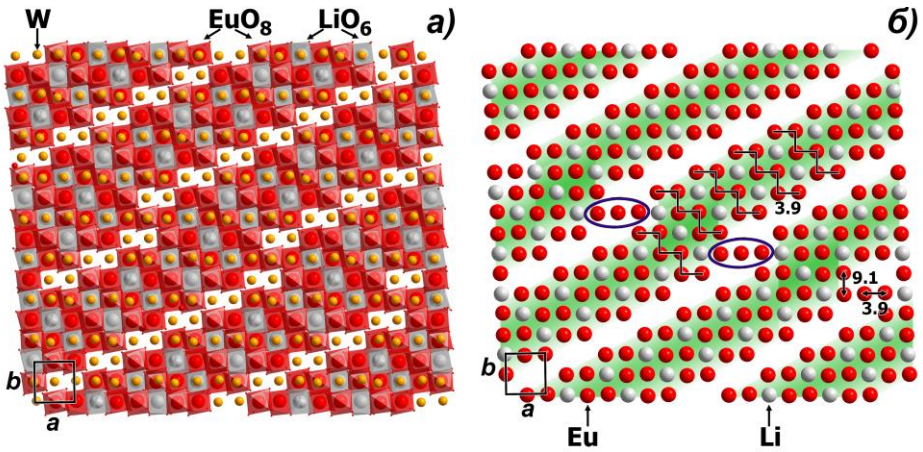


Рис. 2. Фрагменты *ab*-проекций структуры (*а*) и упорядочения катионов и вакансий (*б*) в структуре $Li_{0.2}Eu_{0.6}\square_{0.2}WO_4$.

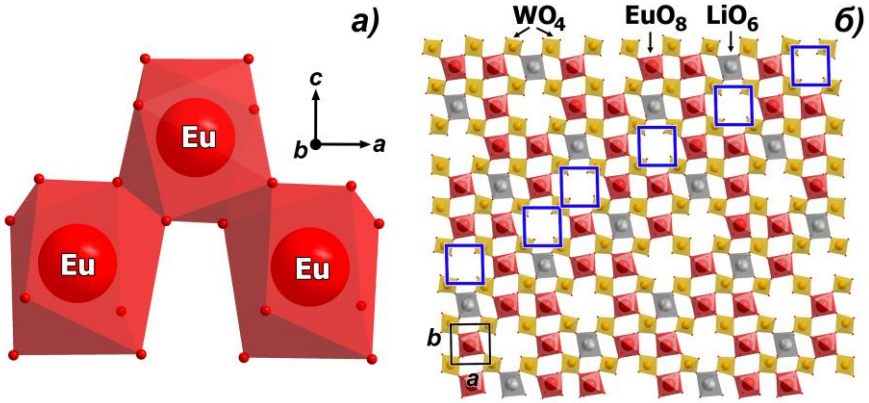


Рис. 3. Тример $[Eu_3O_{20}]$ (*а*) и слой (*б*) в структуре $Li_{0.2}Eu_{0.6}\square_{0.2}WO_4$.

Работа выполнена в рамках государственного задания химического факультета МГУ «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. *Arakcheeva A., Logvinovich D., Chapuis G. et al.* // Chem. Sci. 2012. Vol. 3. P. 384. , https://doi.org/10.1039/C1SC00289A
2. *Morozov V.A., Lazoryak B.I., Shmurak S.Z. et al.* // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. P. 3238. https://doi.org/10.1021/cm500966g
3. *Morozov V.A., Morozov V.A., Batuk D., Batuk M. et al.* // Chem. Mater. 2018. Vol. 29. P. 8811. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03155
4. *Morozov V.A., Lazoryak B.I., Savina A.A. et al.* // Materials. 2023. Vol. 16, P. 4350. https://doi.org/10.3390/ma16124350

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХ ФАЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$ ПРИ 273 И 298 К

Д. З. Музафарова, М. Т. Жумаев, Л. Солиев
Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни, Душанбе, Таджикистан
dildoda-46@list.ru

В данной работе приведены результаты сравнительного анализа кристаллизующих фаз и фазообразование в четырехкомпонентной взаимной системе $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$ при 273 и 298 К, методом трансляции, с целью установления геометрических образов, кристаллизационных фаз, образования новых фаз в взаимной системе указанной выше при двух различающихся температурах 273 и 298 К. Анализ литературных данных [1, 2] указывает, что четырехкомпонентная взаимная

система $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$ при 273 и 298 К никем не изучена и анализ кристаллизующих фаз и фазообразования в ней никем не проведен. При изучении данной системы использован метод трансляции [3, 4], предложенный Л. Солиевым, который исходит из принципа совместимости [5] и предусматривает, что при переходе от n-компонентной системы к $n+1$ компонентной системе элементы строения n-компонентных систем увеличивают свою размерность на единицу и, транслируясь в трансформированной форме на уровень $n+1$ компонентного состава системы, участвуют в формировании ее геометрических образов. Например, нонвариантные точки превращаются в моновариантные кривые, моновариантные кривые – в дивариантные поля и т. д. Формирование элементов строения системы на уровне $n+1$ компонентного состава происходит в соответствии с их топологическими свойствами и правилом фаз Гиббса [6].

На основе литературных данных [1, 2] построена диаграммы фазового равновесия системы $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$ при 273 (*а*) и 298 К (*б*) на уровне трехкомпонентного состава, приведенная на рис. 1.

а *б*

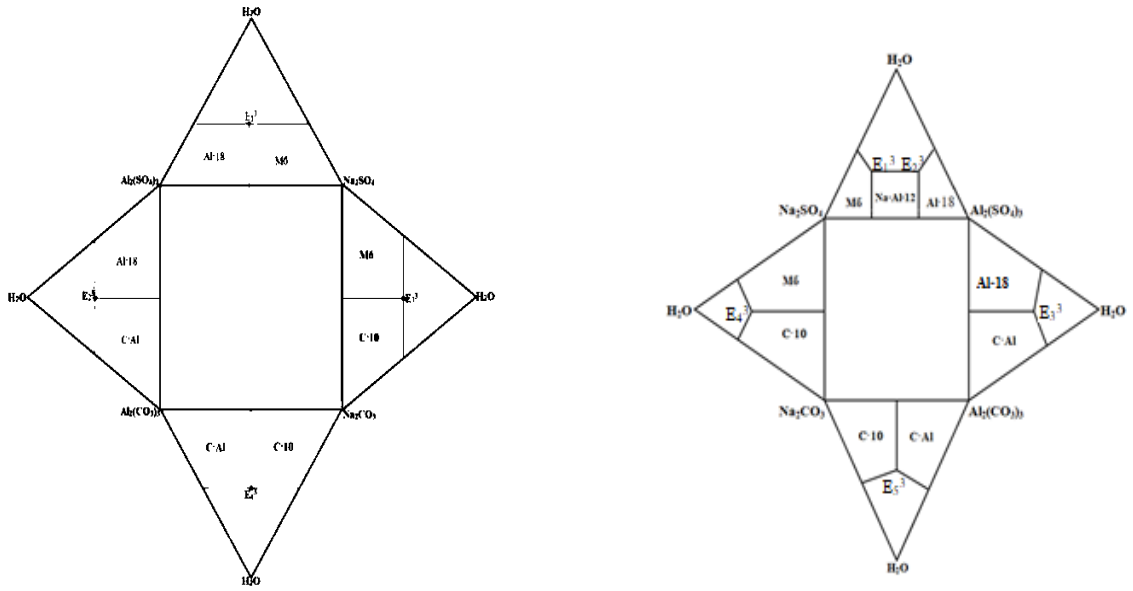


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$:
а) при 273 К и *б*) при 298 К на уровне трехкомпонентного состава.

По результатам проведенного исследования методом трансляции нами построена диаграмма фазовых равновесий системы $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$ при 273 и 298 К (рис. 2, *а, б*) на уровне четырехкомпонентного состава. В обеих диаграммах нонвариантные точки обозначены буквой *E*, верхний индекс которой указывает на компонентность системы, а нижний – на порядковый номер нонвариантной точки.

а *б*

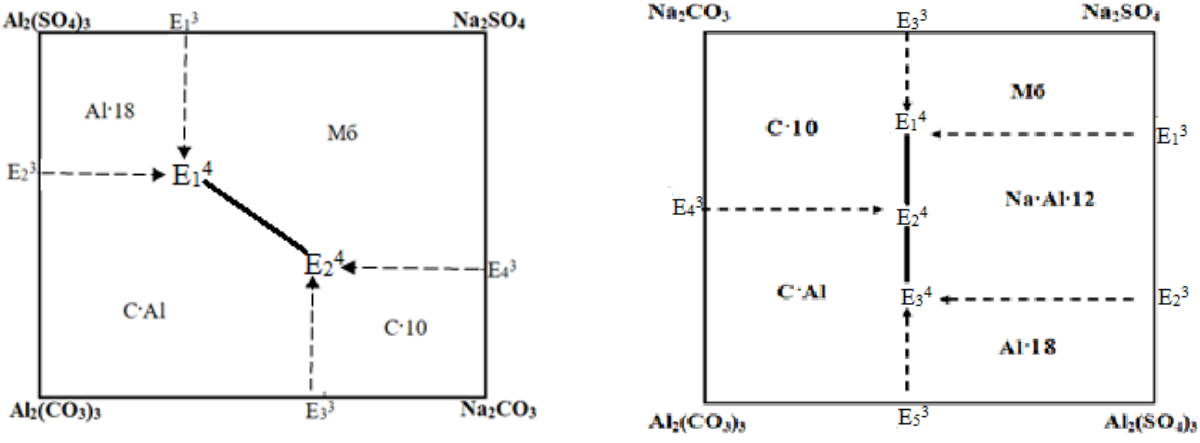


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий системы $Na, Al \| SO_4, CO_3–H_2O$:
а) при 273 К и *б*) при 298 К на уровне четырехкомпонентного состава.

При 273 К количество геометрических образов в четырехкомпонентной системе $Na, Al||SO_4, CO_3–H_2O$ составляет: нонвариантные точки – 2, моновариантные кривые – 5, дивариантные поля – 4; при 298 К количество геометрических образов в четырехкомпонентной системе $Na, Al||SO_4, CO_3–H_2O$ следующее: нонвариантные точки – 3, моновариантные кривые – 7, дивариантные поля – 5, что свидетельствует об увеличении количества геометрических образов с возрастанием температуры от 273 до 298 К.

Как показывает структура диаграммы при 298 К, кристаллизационное поле Na·Al·12 ($Na_2SO_4 \times Al_2(SO_4)_3 \times 12\,H_2O$) занимает ее значительную часть и граничит с четырьмя другими фазами (Мб – $Na_2SO_4 \times 10\,H_2O$, C·10 – $Na_2CO_3 \times 10\,H_2O$, Al·18 – $Al_2(SO_4)_3 \times 18\,H_2O$, C·Al – $Al_2(CO_3)_3$), что указывает на малую растворимость названной фазы в данных условиях.

Таким образом, сравнительный анализ диаграмм фазовых равновесий системы $Na, Al||SO_4, CO_3–H_2O$ при 273 и 298 К показывает, что число кристаллизующих фаз с увеличением температуры возрастает и при 298 К наблюдается появление новой кристаллизационной фазы состава $Na_2SO_4 \times Al_2(SO_4)_3 \times 12\,H_2O$.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2003. Т. 1, кн 1–2. 1151 с.
2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2004. Т. 2, кн 1–2. 1193 с.
3. *Солиев Л.* Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Душанбе: Эр-Граф, 2019. Кн. 3. 232 с.
4. *Солиев Л.* Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Душанбе: ТГПУ им. К. Джураева, 2000. Кн. 1. 247 с.
5. *Горощенко Я.Г., Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. С.1976.
6. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛИБДАТА ЦИНКА

А. Е. Мусихин, Е. Ф. Миллер

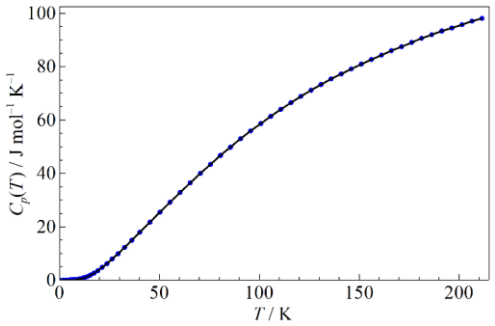
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

musikhin@niic.nsc.ru

Молибдат цинка принадлежит к семейству молибдатов и вольфраматов металлов, которые являются предметом обширных исследований благодаря своим уникальным оптическим свойствам, которые определяют целый ряд их практических приложений. $ZnMoO_4$ используется, например, в качестве материала болометрического детектора для поиска редких событий, особенно для поиска безнейтринного двойного бета-распада [1]. Также он является перспективным материалом, который может быть использован при создании систем хранения энергии, например суперконденсаторов или литий/натрий-ионных батарей [2]. На данный момент широко исследованы многие свойства молибдата цинка, однако информация о его термодинамических и теплофизических характеристиках ограничена. Данная работа посвящена изучению теплоемкости и термодинамических характеристик в широкой области низких температур.

Монокристалл $ZnMoO_4$ для исследования выращивался оригинальным методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры. Далее были изготовлены монокристаллические образцы прямоугольной формы 2.0×2.0 мм и высотой 1.0–1.5 мм. Теплоемкость молибдата цинка измерена на базе Научного парка СПбГУ релаксационным методом на установке PPMS-9+Evercool II (Quantum Design, США). Для монтажа образца использовалась вакуумная смазка Apiezon N. Измерения проводились в температурном интервале ~1.9–211 K, масса образца составляла 22.42 мг, молярная масса 225.33 г/моль определялась из химической формулы $ZnMoO_4$. Неопределенность определения температуры составляет 0.5 %, относительная неопределенность измерения теплоемкости – порядка 1.0 % в интервале 5–220 K и может возрастать вплоть до 3–5 % при температурах ниже 5 K. Аномального поведения теплоемкости, связанного с присутствием каких-либо фазовых переходов, в исследуемой области температур обнаружено не было. Экстраполяция экспериментальных данных к нулю температур сделана в соответствии с законом Дебая. Сглаженная функция теплоемкости

в интервале 0–211 K получена в рамках единого уравнения [8], представляющего собой комбинацию модели Дебая и суперпозиции моделей Эйнштейна. На основе этих данных вычислены термодинамические функции молибдата цинка: энтропия, приращение энтальпии и свободная энергия Гиббса. Вычислена характеристическая температура Дебая при нуле.



Молярная теплоемкость $ZnMoO_4$
в интервале 1.9–211 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-00070).

Литература

1. *Armengaud E., Arnaud Q., Augier C. et al.* // JINST. 2015. Vol. 10. P05007. https://doi.org/10.1088/1748-0221/10/05/P05007
2. *Xiaoyan Han, Rongkai Ge, Chaoqun Zhang, Haowen Liu* // Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 291. 126737. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126737
3. *Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 802. P. 235. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ МОЛИБДАТА ЦИНКА

А. Е. Мусихин, Е. Ф. Миллер
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
musikhin@niic.nsc.ru

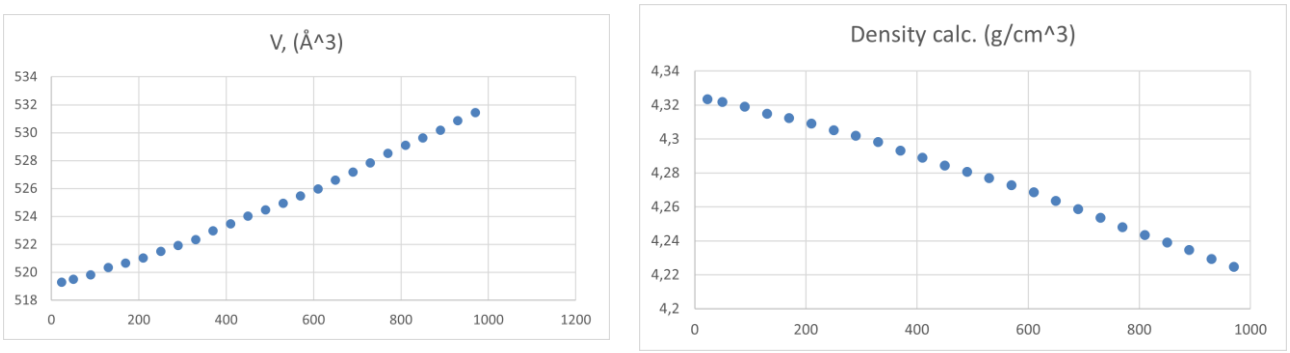
Молибдат цинка $ZnMoO_4$ – широко применяемый неорганический функциональный материал, который имеет две кристаллографические формы: метастабильную моноклинную *β*-фазу и термодинамически стабильную триклинную *α*-фазу. Данная работа посвящена исследованию *α*-$ZnMoO_4$. Молибдат цинка привлекает большое внимание в различных областях, он может быть использован для детектирования редких событий, включая безнейтринный двойной бета-распад [1], или для хранения энергии, включая суперконденсаторы и литий / натрий-ионные батареи [2]. Многие свойства молибдата цинка исследованы, однако температурные зависимости параметров его решетки не изучены. Данные об изменениях параметров решетки в зависимости от температуры дают понимание термического расширении материала, изменения его плотности и, соответственно, объема. Изучение этих параметров позволит более прогнозируемо использовать $ZnMoO_4$ в составе различного оборудования в широком диапазоне температур и расширить его применение в современных технологиях.

Монокристалл $ZnMoO_4$ для исследования выращен в ИНХ СО РАН оригинальным методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) $ZnMoO_4$ проводился на базе Научного парка СПбГУ на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой Rigaku «SHT-1500», CuK_α-излучение, режим работы трубки 40 кВ / 30 мА, геометрия θ/θ на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, атмосфера – воздух. Поликристаллический образец для исследования получен растиранием кусочков монокристаллов в корундовой ступке. Далее образец осаждался из гексановой суспензии на стандартную платиновую подложку. Исследование выполнялось в температурном интервале от 23 до 970°C, шаг по температуре составлял 40°C, диапазон углов сканирования не менее, чем 2θ = 5–70°, шаг сканирования 0.02°, скорость сканирования 4–5 град/мин. До и после нагрева снималась контрольная рентгенограмма в комнатных

условиях. Построение изображения терморентгенограмм проводилось в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku Corp.), качество образцов контролировали с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020).

Согласно результатам исследований, $ZnMoO_4$ стабилен до 930°C, далее начинается медленный процесс распада и кроме целевой фазы $ZnMoO_4$ (пр. гр. $P\bar{1}$, PDF # 01-070-5387) обнаруживается присутствие $Zn_3Mo_2O_9$ (пр. гр. $P2_1/m$, PDF # 01-086-1771). Получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки (длин *a*, *b*, *c*, углов α, β, γ и объема *V*) вольфрамата цинка в интервале 23–930°C.

На основе экспериментальных данных рассчитаны ренгенографическая плотность и коэффициенты линейного и объемного расширения при 23–930°C.



Температурная зависимость объема элементарной ячейки (слева) и плотности (справа) $ZnMoO_4$ в интервале температур 23–930°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-00070).

Литература

1. *Armengaud E., Arnaud Q., Augier C. et al.* // JINST. 2015. Vol. 10. P05007. https://doi.org/10.1088/1748-0221/10/05/P05007
2. *Xiaoyan Han, Rongkai Ge, Chaoqun Zhang, Haowen Liu* // Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 291. 126737. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126737

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РОДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ УРАН – БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Ю. М. Неволин, М. И. Волгин, С. А. Кулюхин
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва
somonka1@gmail.com

В настоящее время одним из основных направлений развития ядерной энергетики в РФ является замыкание ядерного топливного цикла с повторным использованием урана и плутония. Для реализации такого подхода предложено использовать ядерные реакторы на быстрых нейтронах, теплоносителем в которых, в частности, служит расплав свинца. Данный тип реакторов планируется эксплуатировать с новым видом ядерного топлива на базе смешанного нитрида урана-плутония.

Одним из важных инструментов анализа поведения топлива ядерного реактора в ходе облучения являются реакторные коды, включающие в себя в том числе модули определения фазового состав облученного топлива. Корректная работа таких кодов невозможна без знания о базовых термодинамических свойствах систем, возникающих при накоплении продуктов деления. Одной из таких систем является группа платиновых металлов (рутений, родий, палладий), для которой предполагается присутствие в отработавшем нитридном топливе в виде сплавов с ураном. Помимо фазового состава таких сплавов для вопросов переработки топлива важное значение имеют и их химические свойства по отношению к растворам кислот и окислению на воздухе.

Одной из фаз, образованных продуктами деления в нитридном топливе, является фаза $U(БМ)_3$, где *БМ* – благородный металл (Ru, Rh, Pd). Для расчета фазового состава в таком сплаве используют термодинамическое моделирование, опирающееся на экспериментальные данные по бинарным системам

U–*БМ*. Экспериментальные данные по системам U–*БМ*, и, в частности, U–Rh, являются скудными и требуют критического анализа с учетом современных методов физико-химической диагностики. Реакционная способность четверных сплавов U(*БМ*)$_3$ систематически не исследовалась в принципе.

В первой части работы электродуговым сплавлением синтезировали интерметаллиды U_4Rh_3, U_3Rh_4, U_2Rh_3, U_3Rh_5 и URh_3. Для полученных соединений исследовали фазовый состав, определяли температуры фазовых переходов при нагревании. Вторая часть работы посвящена изучению фазового состава и реакционной способности U(*БМ*)$_3$ с различным соотношением Ru, Rh, Pd. Электродуговым сплавлением синтезированы образцы следующих составов: $U(Ru_{0.66}Rh_{0.17}Pd_{0.17})_3$, $U(Ru_{0.17}Rh_{0.66}Pd_{0.17})_3$, $U(Ru_{0.17}Rh_{0.17}Pd_{0.66})_3$ и $U(Ru_{0.33}Rh_{0.33}Pd_{0.33})_3$. Изучен фазовый состав образцов, исследовано их растворение в 8M HNO_3 и окисление в воздушной атмосфере при нагревании до 1500°C. Показано, что образцы $U(Ru_{0.66}Rh_{0.17}Pd_{0.17})_3$ и $U(Ru_{0.17}Rh_{0.66}Pd_{0.17})_3$ являются однофазными и представлены фазой кубической сингонии с параметром решетки a = 3.9814(1) Å и a = 4.0034(1) Å соответственно. Фазовый состав образцов подтверждается данными СЭМ-ЭДС, при этом на границах зерен наблюдается увеличение содержания Ru, Pd и U. Для образцов $U(Ru_{0.17}Rh_{0.17}Pd_{0.66})_3$ и $U(Ru_{0.33}Rh_{0.33}Pd_{0.33})_3$ обнаружен двухфазный характер. Обогащенный по палладию образец представлен кубическими фазами со схожими параметрами решетки a = 4.0247(3) Å и a = 4.0707(1) Å. Аналогичная ситуация наблюдается и для образца, содержащего эквимолярные количества благородных металлов. Двухфазный характер образцов находит отражение и в результатах СЭМ-ЭДС, где наблюдаются участки концентрирования Pd с обеднением по Ru. В эквимолярном образце в зонах концентрирования Pd также наблюдается увеличение содержания Rh. При этом распределение U остается равномерным. Для всех образцов U(БМ)$_3$ окисление на воздухе протекает схожим образом – реакция начинается при 280–350°C. В интервале температур 400–800°C происходит интенсивное окисление, сопровождающееся выраженным экзотермическим эффектом и аморфизацией образца. По достижении 800–900°C происходит кристаллизация U_3O_8, PdO, Rh_2UO_6 и RuO_2. Дальнейший нагрев образца сопровождается разложением оксидов *БМ* с образованием Pd и Rh, а также постепенным улетучиванием RuO_2. Результаты же растворения в 8M HNO_3, напротив, указывают на значимое влияние состава U(*БМ*)$_3$ на ход реакции. Так, растворимость сплавов по всем металлам существенно возрастает с увеличением доли Pd в составе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00335).

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ iv-SMALTA

А. О. Ненастьева[1, 2], А. В. Тимчук[1, 3], В. И. Альмяшев[1, 3, 4]

[1] *Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова, Сосновый Бор, Ленинградская обл.*

[2] *Институт ядерной энергетики (филиал) Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Сосновый Бор, Ленинградская обл.*

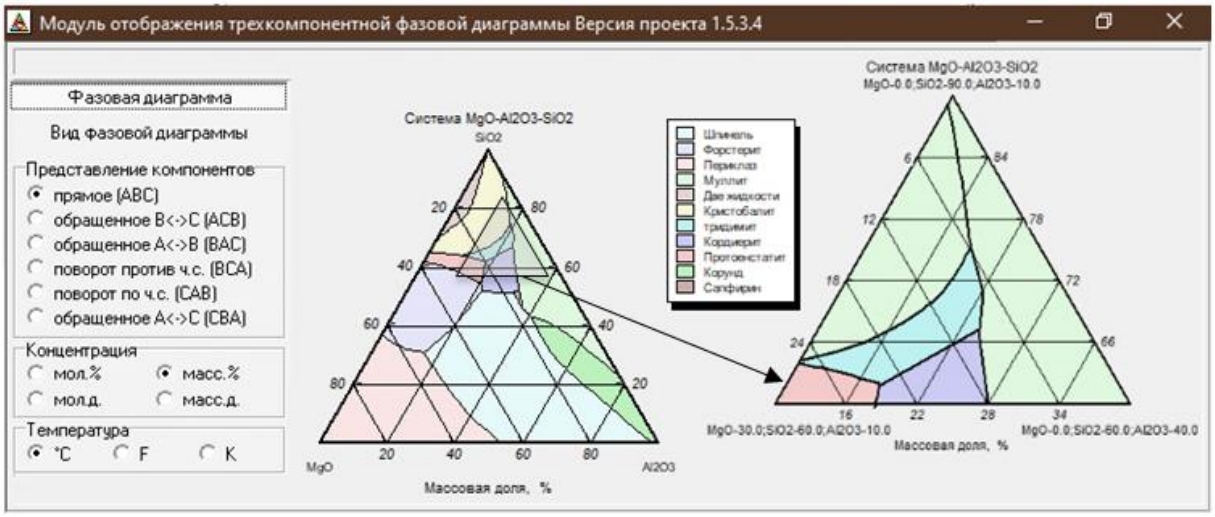
[3] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

[4] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург*

nastyanenastyeva21@gmail.com

Информационная система анализа и прогнозирования свойств материалов iv-SMALTA (intelligent visual System of Materials Analysis: Library, Trace forward forecasts, Advantage analysis – интеллектуальная визуальная система анализа материалов: библиотека, прогнозирование, оптимальный выбор) предназначена для поддержки принятия решений при выборе и/или анализе материалов с учетом особенностей их применения. Разрабатываемая система основана на данных о фазовых равновесиях в виде диаграмм состояния (рисунок) и содержит физические и химические данные о свойствах веществ и материалов, таких как плотность, состав, термическая устойчивость, радиационная стойкость, коэффициент термического расширения, прочность на сжатие и др. Система отвечает трем критериям: обеспечивает полноту поиска данных, полноту извлечения информации, необходимой для практического использования, надежность и удобство ее представления. Интерфейс разрабатываемой системы оснащен визуальной навигацией по системе на основе модулей динамических фазовых диаграмм (рис.), текстовым и графическим способами визуализации данных.

Чтобы успешно создавать новые композиционные материалы, используя знания о фазовых диаграммах различных классов веществ, необходима система, включающая модули для обработки и расчета данных. Эти модули должны быть способны прогнозировать (рассчитывать) свойства материалов на основе информации о фазовых состояниях веществ. В части программных модулей реализованы алгоритмы, позволяющие автоматизировать рутинные пересчеты и избавить пользователей от ошибок, связанных с ними. Помимо диаграмм состояния, в системе планируется реализовать другие способы графического представления справочной и расчетной информации. Пользователи смогут получить доступ к базе данных не только через традиционную программу на компьютере, но и удаленно, используя веб-интерфейс.



Модуль отображения трехкомпонентной фазовой диаграммы.

Система будет иметь возможность пополнения новыми экспериментальными и расчетными данными. Она предоставит пользователям наиболее полную актуальную информацию о веществах и материалах и позволит делать оптимальные выводы на основе анализа и прогнозирования для принятия решения об использовании веществ и материалов для конкретных прикладных задач. Тестирование системы будет происходить на определенном классе материалов – матрицах для остекловывания радиоактивных отходов. Создание единой информационной системы, ориентированной на анализ и прогнозирование свойств материалов, выведет материаловедение и технологию материалов на новый уровень [1]. Надеемся, что iv-SMALTA будет этому способствовать.

Литература

1. *Мазурин О.В., Гусаров В.В.* // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28, № 1. С.74.

СТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ ПРИ 0°C

И. М. Низомов, С. Шерзоди, Л. Солиев
Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни, Душанбе, Таджикистан
Isokhon@mail.ru

Галлургическая переработка природного и технического минерального сырья определяется процессами растворения и кристаллизации составляющих данное сырье солей и закономерностями фазовых равновесий, регулирующих эти процессы. Особенно это актуально при переработке сложного полиминерального сырья, когда в равновесии могут находиться четыре и более твердые фазы. Увеличение количество твердых фаз в системе усложняет их идентификацию и установление оптимальных условий их выделения.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°C методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения геометрических образов системы на диаграмме и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз.

Ранее [1] нами методом трансляции были исследованы фазовые равновесия в системе $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0 и 25°С построена ее замкнутая фазовая диаграмма.

Равновесными твердыми фазами исследуемой системы при 0°С являются: $Na_2SO_4 \times 10\,H_2O$ (Мб); NaF – вильомит (Во); $MgSO_4 \times 12\,H_2O$ (Mg 12) и Селлаит (MgF_2). Для опытов использовались следующие реактивы: Na_2SO_4 («ч.»); $MgSO_4$ («х.ч.»); MgF_2 («х.ч.») и NaF («ч.») [2, 3].

Исходя из данных [2, 3], предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующие нонвариантным точкам составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: Na_2SO_4–NaF–H_2O; Na_2SO_4–$MgSO_4$–H_2O; $MgSO_4$–MgF_2–H_2O и MgF_2–NaF–H_2O при 0°С. Затем, исходя из схемы трансляции нонвариантных точек уровня трехкомпонентного состава на уровень четырехкомпонентного состава [1], приготовленные насыщенные растворы с равновесными твердыми фазами смешивали и термостатировали при 0°С до достижения равновесия. Термостатирование проводили в ультратермостате U-8. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD-09 в течении 80–100 часов. Температура поддерживалась с точностью ±1°С с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твердых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твердые фазы сфотографировали телефоном «SΛMSUNG Galaxy A-34». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твердой фаз осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную («синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок после фильтрации промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120°С. Химический анализ продуктов проводили по известным методикам [4, 5]. Результаты химического анализа насыщенных растворов в системе $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°С представлены в таблице.

Растворимость в нонвариантных точках системы $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°С

Нонвариантные точки	Состав насыщенного раствора, мас. %					Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	NaF	MgF_2	H_2O	
e_1	7.76	–	–	–	92.24	Мб
e_2	–	25.5	–	–	74.50	Mg·12
e_3	–	–	3.57	–	96.43	Во
e_4	–	–	–	0.0002	99.998	Сел
E_1^3	10.19	11.92	–	–	77.89	Мб + Mg 12
E_2^3	2.45	–	3.36	–	94.19	Мб + Во
E_3^3	–	8.4	–	0.0012	91.60	Mg 12 + Сел
E_4^3	–	–	0.624	0.0017	99.38	Во + Сел
E_1^4	2.92	–	1.64	0.0056	95.43	Мб + Во + Сел
E_2^4	2.92	7.175	–	0.0071	89.90	Во + Сел + Mg 12

На основании данных таблицы нами впервые построена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°С: *а*) водно-солевая часть, *б*) солевая часть (рис. 1), где видно взаимное расположение и относительные размеры полей кристаллизации соответствующих равновесных фаз.

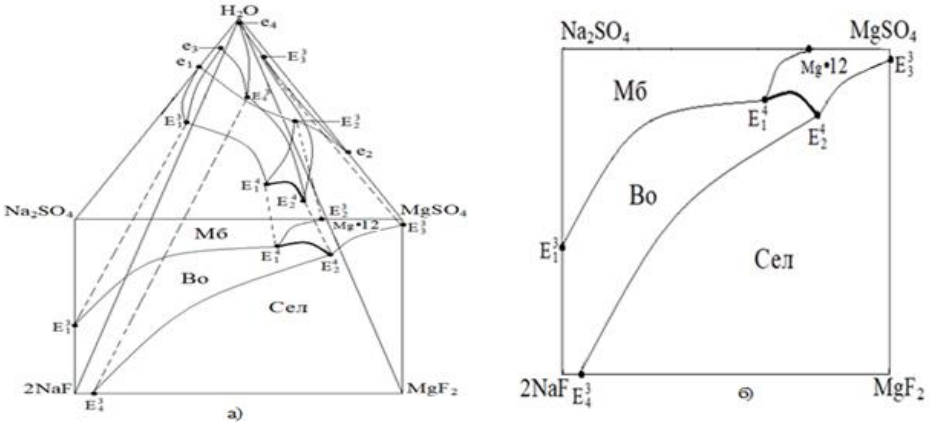


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°С: водно-солевая (*а*) и солевая (*б*) части.

Как видно из рис. 1, поле кристаллизации Сел – селлаита (MgF_2) занимает значительную часть диаграммы, что указывает на его малую растворимость по сравнению с другими твердыми фазами в данных условиях. Результаты кристаллооптического анализа [6] равновесных твердых фаз (микрофотографии) представлены на рис. 2.

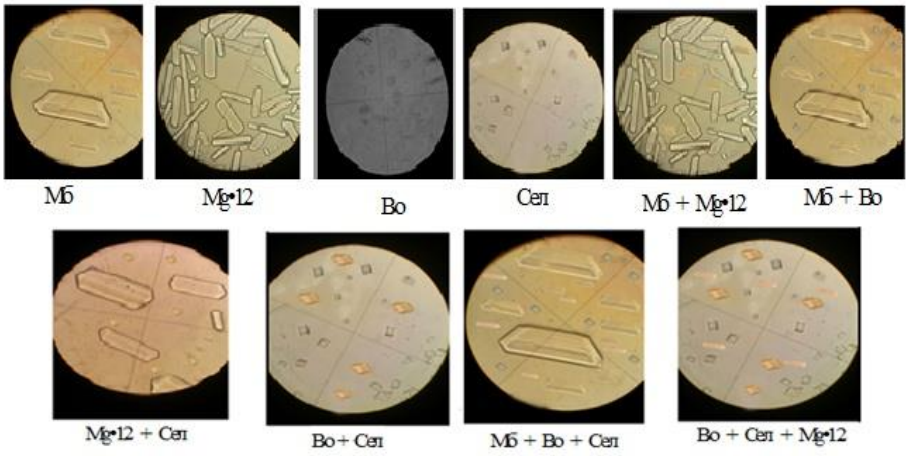


Рис. 2. Микрофотографии равновесних твердых фаз системы $Na, Mg \| SO_4,\ F–H_2O$ при 0°C.

Таким образом, результаты исследования растворимости в системе $Na, Mg \| SO_4, F–H_2O$ при 0°C и построение ее диаграммы показывает, что поле кристаллизации селлаита (MgF_2) при данных условиях занимает значительную часть диаграммы, что связано с ее малой растворимостью. Полученные данные могут быть использованы при переработке галлургического природного и технического сырья.

Литература

1. *Шерзоди С., Солиев Л., Низомов И.* // Вестник педагогического университета. 2021. № 1 (10–11). С. 93.
2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2003. Т. 1, кн. 1–2. 1151 с.
3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. СПб.: Химиздат, 2004. Т. 2, кн. 1–2. 1248 с.
4. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Л.: Химия, 1970. Т. 2. 456 с.
5. Анализ минерального сырья / под общ. ред. Книпович Ю.Н., Морачевского Ю.В. Л.: Госхимиздат, 1959. 947 с.
6. *Татарский В.Б.* Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ. Л.: ЛГУ, 1948. 268 с.

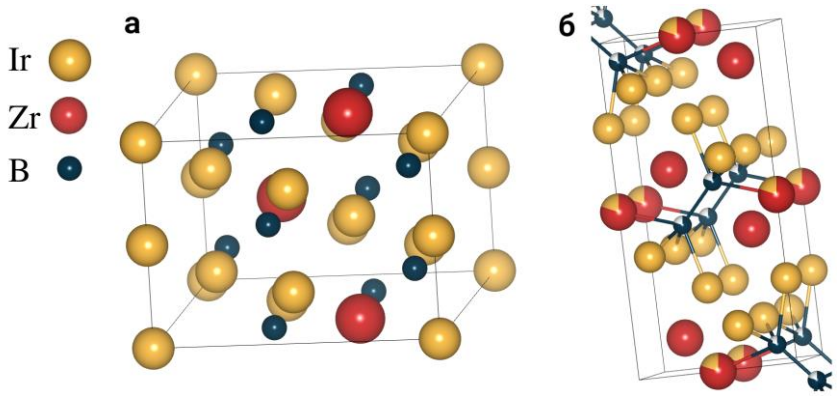
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНЫХ БОРИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ ИРИДИЙ – ДИБОРИД ЦИРКОНИЯ

Я. А. Никифоров, Н. И. Бакланова
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
nikiforov@solid.nsc.ru

Одно из перспективных направлений использования иридия в материаловедении – создание антиокислительных покрытий для материалов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях. Иридий рассматривается как главный кандидат для создания высокотемпературных антиокислительных покрытий из-за сочетания таких свойств, как высокая температура плавления, низкая скорость окисления выше 1200°C и малые коэффициенты диффузии кислорода и углерода. Одни из главных компонентов современных сверхвысокотемпературных керамических материалов – это тугоплавкие бориды, в частности, диборид циркония. В настоящее время информации о реакционной способности иридия по отношению к ZrB_2 при высоких температурах ограничена, и потому в данной работе мы поставили цель исследовать фазовый состав продуктов реакций иридия с диборидом циркония при температурах выше 1000°C.

Для достижения поставленной цели проведен ряд экспериментов по взаимодействию порошков иридия и диборида циркония в различном мольном соотношении при температурах от 1000 до 1900°C в инертной атмосфере.

Показано, что при температурах ниже 1200°C реакция протекает в твердой фазе; при этом образуется борид иридия $IrB_{0.9}$ и фаза $ZrIr_3B_x$, представляющая собой твердый раствор бора в интерметаллиде $ZrIr_3$. При более высоких температурах реакция протекает через промежуточную жидкую фазу, которая предположительно представляет собой расплав боридов иридия с небольшим содержанием циркония. При этом наблюдается практически полное превращение исходных веществ в продукты реакции, фазовый состав которых зависит от соотношения реагентов. Во всех проведенных экспериментах наблюдалось образование следующих фаз: $Zr_2Ir_5B_2$, $ZrIr_3B_4$, $ZrIr_3B_x$, «$ZrIr_5B_4$», «$ZrIr_2B$», а также двойных соединений $IrB_{1.1}$ и $IrB_{1.35}$. Тройные фазы «$ZrIr_5B_4$» и «$ZrIr_2B$» ранее не были описаны в литературе; для них предложены кристаллические структуры, показанные на рисунке, с помощью которых удалось описать данные порошковой дифракции.



Предложенные кристаллические структуры фаз (*а*) «$ZrIr_5B_4$» и (*б*) «$ZrIr_2B$».

Основные фрагменты кристаллической структуры «$ZrIr_5B_4$» ($P2_1$) – тригональные призмы с атомами бора в центре и атомами иридия и циркония в вершинах, а для структуры «$ZrIr_2B$» (*Pbam*) – пары атомов B–B, находящиеся в центре кубооктаэдра, образованного атомами иридия и циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-19-00212).

EQUILIBRIUM PHASE DIAGRAM AND STABLE PHASES PRESENT IN THE SYSTEM $Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$ AT TEMPERATURES OF 273 AND 298 K

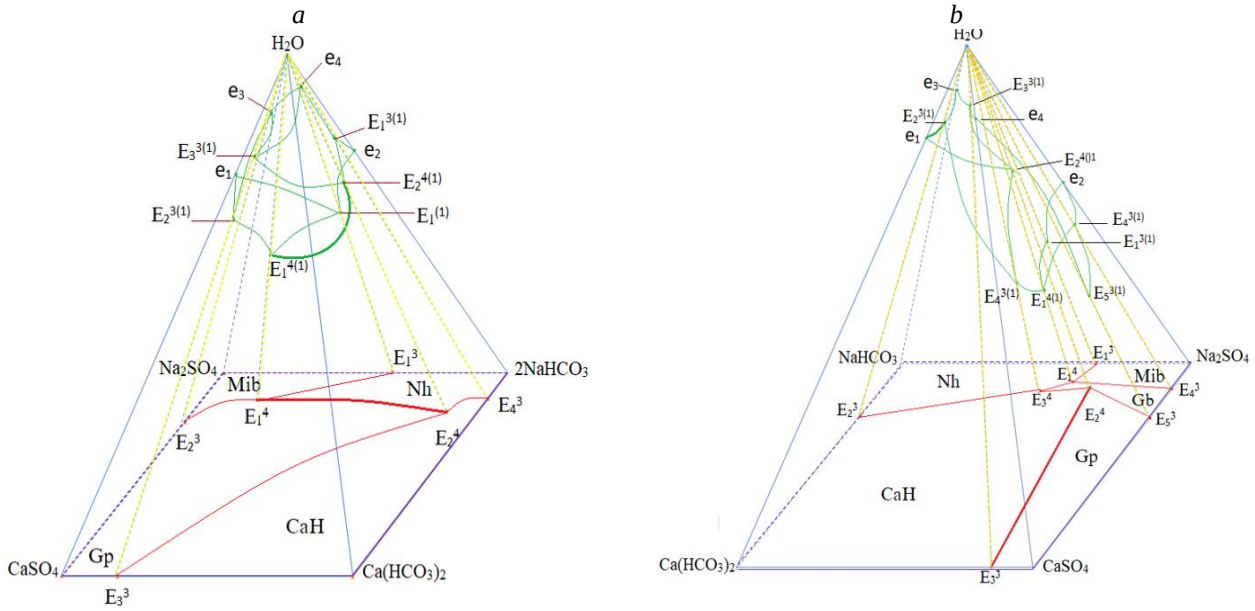
N. V. Olimjonova, M. T. Jumaev, L. Soliev
Tajik State Pedagogical University named after S. Ayni, Dushanbe, Tajikistan
nilufarolimjonova180@gmail.com

The study of multicomponent systems using experimental methods is associated with great difficulties due to their complex structure and the variety of processes that occur. To date, the general laws governing the structure of multicomponent systems have not yet been fully elucidated. To facilitate the experimental study of multicomponent systems, it is advisable to elucidate the structure of the phase complex using the translation method [1].

The sodium-calcium sulfate-hydrocarbonate-water system ($Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$) under study is a constituent part of a more complex six-component system, $Na, Ca, Al \| SO_4, HCO_3, F - H_2O$, the phase equilibrium state of which determines the conditions for the disposal of liquid waste from aluminum production. Wastewater from the cryolite recovery units of aluminum plants contains fluorides, carbonates, bicarbonates, and sulfates of sodium and calcium [2, 3]. The processes of crystallization and dissolution of salts in aqueous solutions of these wastes are determined by the regularities of phase equilibria in the six-component system $Na, Ca, Al \| SO_4, HCO_3, F - H_2O$ and its constituent five- and four-component systems.

This work presents the results of a study comparing the solubility of the $Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$ system at 273 and 298 K in order to establish the concentration parameters of the position of its geometric images and the ratio of the crystallization fields of individual equilibrium solid phases at two different temperatures (273 and 298 K).

The results of the chemical analysis [4, 5] of saturated solutions are given in the table. Based on the data obtained, a solubility diagram of the $Na, Ca \,||\, SO_4, HCO_3 - H_2O$ system at 273 and 298 K was constructed, which is shown in the figure. The position of the nonvariant points of the three-component (E_n^3) and four-component (E_n^4) compositions, where n is the point number, on the diagram was established by the mass-centric method [6].



Solubility diagrams of the $Na, Ca \,||\, SO_4, HCO_3 - H_2O$ system: *a*) at 273 K and *b*) at 298 K.

Solubility of the $Na, Ca \,||\, SO_4, HCO_3 - H_2O$ system at 273 and 298 K

№ of points	Liquid phase composition, wt. %					Phase composition of precipitation
	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	$CaSO_4$	$Ca(HCO_3)_2$	H_2O	
Isotherm 273 K						
e_1		–	0.176	–	95.70	Gp
e_2	–	6.460	–	–	93.510	Nh
e_3	4.300	–		–	99.824	Mib
e_4	–	-	–	0.144	99.856	CaH
E_1^3	2.570	5.820	–	–	91.610	Mib + Nh
E_2^3	4.340	–	0.196	–	95.464	Mib + Gp
E_3^3	–	–	0.217	0.083	99.700	CaH + Gp
E_4^3	–	4.890	–	0.109	95.001	Nh + CaH
E_1^4	3.430	5.220	0.326	–	91.024	Mib + Nh + Gp
E_2^4	–	4.865	0.131	0.153	94.851	Nh + CaH + Gp
Isotherm 298 K						
e_1	–	–	–	0.0160	99.984	CaH
e_2	21.90	–	–	–	78.10	Mib
e_3	–	9.31	–	–	90.69	Nh
e_4	–	–	0.219	–	99.78	Gp
E_1^3	20.68	4.16	–	–	75.16	Mib + Nh
E_2^3	–	4.89	–	0.0109	95.09	Nh + CaH
E_3^3	–	–	0.186	0.0168	99.797	CaH + Gp
E_4^3	21.75	–	0.197	–	78.05	Mib + Gp
E_5^3	25.78	–	0.188	–	74.03	Gb + Gp
E_1^4	28.38	5.20	0.270	–	66.15	Mib + Nh + Gb
E_2^4	25.14	–	0.184	0.0136	74.66	Gb + CaH + Gp
E_3^4	24.40	7.12	–	0.0163	68.46	Nh + CaH + Gb

Based on the data in the table, we have for the first time constructed solubility diagrams for the four-component system $Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$ at 273 and 298 K, which are shown in the figure.

The figure shows the solubility diagrams of the $Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$ system at 273 and 298 K, which reflect the relative positions and sizes of the crystallization fields of the corresponding equilibrium phases. As can be seen from the figure, at 273 K, the crystallization fields of Gp ($CaSO_4 \times 2H_2O$) and calcium hydrogencarbonate CaH ($Ca(HCO_3)_2$) occupy a significant part of the studied four-component reciprocal system, which characterizes the low solubility of this salt under the given conditions. However, when the temperature increases to 298 K, these data change in that a new phase, glauberite (Gb), is initially formed in the three-component system $Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$, and this contributes to the complication of the structure of the solubility diagram of the studied system. As a result, it became known that the newly formed phase occupies a small part of the diagram. A comparison of the obtained results on the study of solubility in the $Na, Ca \| SO_4, HCO_3 - H_2O$ system at 273 and 298 K generally indicates a general tendency of decreasing this indicator (solubility) with decreasing temperature and the formation of a new phase with increasing temperature.

This system is thus characterized by the following geometric features: (at 273 K) 2 non-variant points, 5 monovariant curves, and 4 divariant fields, and also (at 298 K) 3 non-variant points, 7 monovariant curves, and 5 divariant fields. It is not possible to compare the change in salt solubility at non-variant points, where three solid phases are in equilibrium, since the phase compositions of the precipitates change with increasing temperature, in particular, new equilibrium solid phases of glauberite ($Na_2SO_4 \times CaSO_4$) are formed.

References

1. *Soliev L.* Prediction of the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. Dep. In VINITI AN SSSR, No. 8990-B87. M., 1987. 28 p.
2. *Morozova V.A., Rzhechitsky E.P.* // J. App. Chem., 1976. Vol. 49, № 5. P. 1152.
3. *Morozova V.A., Rzhechitsky E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1977. Vol. 22, № 3. P. 873.
4. *Kreshkov A.P.* Fundamentals of Analytical Chemistry. L.: Khimiya, 1970. Vol. 2. 456 p.
5. Analysis of mineral raw materials / Gen. edit. Knipovich Yu.N., Morachevsky Yu.V. L.: Goskhimizdat, 1959.
6. *Goroshchenko Ya.G., Soliev L., Gornikov Yu.I.* // Ukr. Chem. J. 1987. Vol. 53, № 6. P. 568.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПАЛЬМИЕРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ (R = Tb, Ho) И ФОСФАТОВ $Me_3(PO_4)_2$: $Eu^{2+/3+}$, M^+ (Me = Sr, Ba; M = Li, Na, K)

Э. Т. Павлова[1], В. А. Морозов[2], Б. И. Лазоряк[2]

[1] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ

[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

pavlova@bsu.ru

Разными методами (золь-гель метод, твердофазный метод и выращивание монокристаллов методом Чохральского) синтезированы двойные и тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ (R = Tb, Yb) и фосфаты $Sr_{2.98}(Eu^{3+/2+})_{0.01}M_{0.01}(PO_4)_2$ (M = Li, Na, K), $Ba_{3-x}(Eu^{3+/2+})_{2x/3}(PO_4)_4$ со структурой минерала пальмиерита. Синтезированные твердые растворы проявляют стабильные люминесцентные свойства в широком интервале температур (82–500 K) и являются перспективными материалами для люминесцентных «сенсоров» определения температуры и светодиодов.

Выявлено влияние условий синтеза двойных и тройных молибдатов на их строение и люминесцентные свойства. Максимальную интенсивность люминесценции проявляют кристаллы, выращенные методом Чохральского. Установлено, что фазы с апериодическим или периодическим чередованием катионов в слоях пальмиеритоподобной структуры обладают максимальной интенсивностью люминесценции. Показано, что люминесцентные свойства в твердых растворах α-$K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ (R^{3+} = Tb, Yb) (пр. гр. $R\bar{3}m$) меняются постепенно при замещении европия на другой редкоземельный элемент. Установлено, что молибдаты $K_5Eu(MoO_4)_4$ и $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ имеют максимальный квантовый выход 66.5 и 62.0 %, соответственно. Интенсивность люминесценции твердых растворов $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$ существенно зависит от температуры. Термическая стабильность излучения Eu^{3+} зависит от энергии возбуждения. В спектрах люминесценции $K_5Tb(MoO_4)_4$ наблюдается интенсивное зеленое свечение при 547 нм из-за перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Tb^{3+}. Максимальное свечение перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (λ_{ex} = 377 нм) обнаружено

для монокристалла $K_5Tb(MoO_4)_4$. Интегральная интенсивность излучения $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Tb^{3+} для монокристалла в ~20 раз выше, чем для низкотемпературной модификации порошкообразного $K_5Tb(MoO_4)_4$. Квантовый выход при возбуждении $\lambda_{ex} = 481$ нм для монокристалла $K_5Tb(MoO_4)_4$ составляет 50 %. Интенсивность перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в Tb^{3+} увеличивается с увеличением x от 0.2 до 1.0 для низко- и высокотемпературной модификаций $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$. Спектры излучения $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ с $x = 0.2$–0.9 при $\lambda_{ex} = 377$ нм показывают интенсивное красное излучение при ~615 нм из-за перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Eu^{3+} и передачи энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+}. В твердых растворах наблюдается изменение цвета свечения в широкой области от зеленого (0.324; 0.594) к оранжевому и далее к красному (0.632; 0.359).

Методом твердофазного синтеза получена серия ярко-красных люминофоров $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита. Интенсивность эмиссии Eu^{3+} и Yb^{3+} зависит от соотношения Eu^{3+}/Yb^{3+} и длины волны возбуждения. В твердых растворах $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ наблюдается высокая эффективность передачи энергии между матрицей-хозяином и излучающим Yb^{3+}, а также Eu^{3+}. Для всех составов твердых растворов в спектрах люминесценции наблюдался только один пик $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что указывает на одну позицию катионов европия в твердых растворах, которая не меняется для разных модификаций твердых растворов. Результаты люминесцентного анализа показали, что твердые растворы $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ могут быть использованы в WLEDS ближнего УФ излучения.

В твердых растворах $Ba_{3-x}Eu_{2x/3}(PO_4)_4$ и $Sr_{2.98}(Eu^{3+/2+})_{0.01}M_{0.01}(PO_4)_2$ (M = Li, Na, K) обнаружено самовосстановление $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ на воздухе при высокой температуре. Спектры люминесценции и возбуждения состоят из типичных переходов, характерных для катионов Eu^{3+} и Eu^{2+} (рис. 1, 2). Восстановление катионов европия, по-видимому, происходит из-за перехода электронов из электроотрицательных дефектов в матрице к Eu^{3+} и в результате реализуется самовосстановление. Дефекты в матрице образуются в результате гетеровалентного замещения по схеме $3\,Ba^{2+} \rightarrow 2\,Eu^{3+} + \square$ или $2\,Ba^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + M^+$. Интенсивность люминесценции катионов Eu^{3+} и Eu^{2+} существенно зависит от температуры. Люминесценция Eu^{2+} преобладает при комнатной температуре, а люминесценция Eu^{3+} преобладает при низкой температуре ($T < 50$ K). Изучена зависимость интенсивности люминесценции от температуры в широкой области температур 82–500 K.

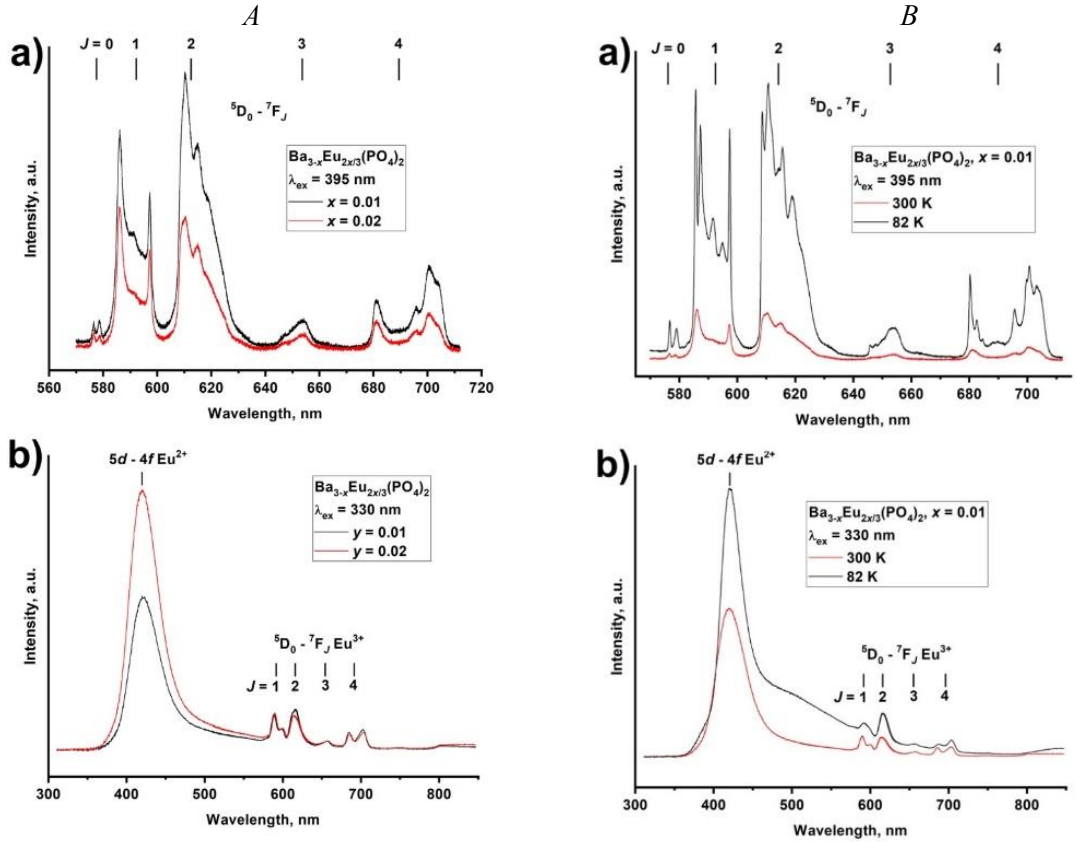


Рис. 1. Спектры люминесценции: *A* – $Ba_{3-x}Eu_{2x/3}\square_{x/3}(PO_4)_2$, x = 0.01; 0.02, λ_{ex} = 395 нм (*a*) и λ_{ex} = 330 нм (*b*), T = 300 K;
B – $Ba_{3-x}Eu_{2x/3}\square_{x/3}(PO_4)_2$, x = 0.01 при температурах 300, 82 K и разных длинах волн возбуждения λ_{ex} = 395 нм (*a*) и 330 нм (*b*).

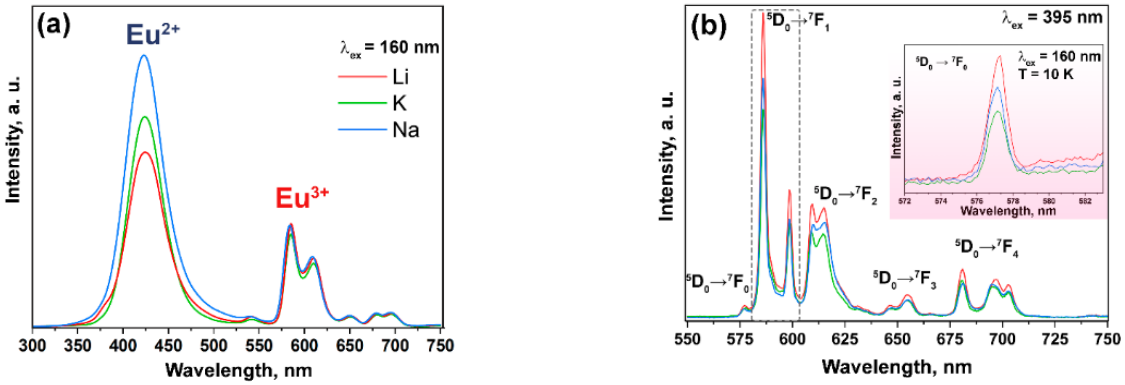


Рис. 2. Спектры люминесценции $Sr_{2.98}Eu_{0.01}M_{0.01}(PO_4)_2$ (M = Li, Na, K), λ_{ex} = 160 нм (*a*), 395 нм (*b*), T = 296 K (спектры нормированы на переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); на вставке показан переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, λ_{ex} = 160 нм, T = 10 K.

Щелочные катионы заметно влияют на интенсивность люминесценции как ионов Eu^{3+}, так и ионов Eu^{2+} (рис. 2). $Sr_{2.98}(Eu^{3+/2+})_{0.01}Li_{0.01}(PO_4)_2$ имеет наибольшую интегральную интенсивность люминесценции. Синтезированные фосфаты могут быть потенциальными перестраиваемыми синими/красными люминофорами. Излучение Eu^{3+} в образцах может быть использовано для устройств WLED в качестве узкополосного оранжево-красного люминофора. Показано, что цвет излучения является результатом смешивания синего (Eu^{2+}) и красного (Eu^{3+}) свечения и зависит от температуры. Такую зависимость можно использовать для измерения температуры.

Результаты исследования молибдатов и фосфатов со структурой минерала пальмиерита имеют важное значение для понимания влияния состава, природы катионов, локального окружения и общей симметрии кристаллической структуры на люминесцентные свойства соединений этого класса соединений. Полученные экспериментальные данные позволяют моделировать люминесцентные свойства этого класса соединений.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-13-00102).

МОДИФИКАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ ПРОВОДИМОСТИ

И. В. Пийр, М. С. Королева
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
piyr-iv@chemi.komisc.ru

Электропроводящие свойства висмутсодержащих оксидных соединений со структурой типа пирохлора (пр. гр. $Fd\,\bar{3}m$) варьируются в широких пределах от диэлектрического поведения до металлоподобного; определяются составом, состоянием окисления катионов, их распределением по кристаллографическим позициям, дефектностью катионных и анионных подрешеток. Если цинк- и магнийзамещенные ниобаты висмута со структурой пирохлора привлекают к себе внимание как диэлектрики, перспективны в качестве высокочастотных керамических конденсаторов, то ниобаты висмута с некоторыми *d*-элементами-заместителями проявляют свойства полупроводников к довольно высокой смешанной проводимостью. В зависимости от типа и количества заместителя, а также содопанта меняется распределение электронной плотности соединений, определяющее их электрические свойства.

В работе представлены результаты исследования ряда *d*-содержащих (Mn, Co, Ni, Cu) ниобатов висмута отдельных составов, содопированных рутением и *s* элементами (Li, Na). Синтез образцов проведен модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров с последовательным прокаливанием полученных порошков при температурах от 600 до 1150°C в зависимости от типа заместителей и содопантов, определены области гомогенности.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа, измерений пикнометрической плотности однофазных образцов установлено распределение атомов замещающих элементов и содопантов в катионных позициях структуры пирохлора. В случае медь- и марганецсодержащих ниобатов висмута могут быть получены соединения с достаточно большой концентрацией замещающего элемента, что однозначно связано с замещением значительной доли атомов ниобия.

Для ряда модельных составов исследуемых замещенных ниобатов висмута проведен теоретический DFT расчет стабильности и электронной зонной структуры. Определен тип электронного перехода. Экспериментально получены спектры диффузного отражения и рассчитаны величины ширины запрещенной зоны для близких по составу синтезированных соединений. Установлено небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания *d*-элемента содопанта.

Выполнены исследования электрических свойств полученных замещенных и содопированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора методом импеданс-спектроскопии в температурном интервале 160–750°C и частотном интервале 25–10^7 Гц. Показано, что в этих соединениях проявляется смешанная проводимость, обусловленная носителями заряда электронного и ионного типов от 0.18 до 10 См/см при 700°C. Для составов с установленной наибольшей проводимостью (для Mn–Ru- и Mn–Ru–Li замещенных и содопированных ниобатов висмута) выполнены измерения на постоянном токе, а также с использованием ион-блокирующего электрода. Установлена зависимость доминирования электронного или ионного типа проводимости от природы и содержания атомов замещающего *d*-элемента и содопанта. Как было показано в работах [1, 2] методом температурно-программируемого кислородного обмена с $CO_2{}^{18}$, активация кислородного транспорта для Cu–Mg замещенных ниобатов висмута начинает проявляется при $T > 250$°C, а для Mn–Ru- и Mn–Ru–Li замещенных и содопированных ниобатов висмута – при 50°C.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, (проект № FUUU-2025-0013) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al.* // Solid State Ionics. 2018. Vol. 315. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008
2. *Koroleva M.S., Eremeev N.F., Sadovskaya E.M. et al.* // Ceram. Int. 2024. (in press). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.412

НОВЫЕ ОКСОСУЛЬФАТЫ $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ И $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6[Cu_{0.2}O_{0.2}]$ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ПУНИНИТОВОГО МОРФОТРОПНОГО РЯДА

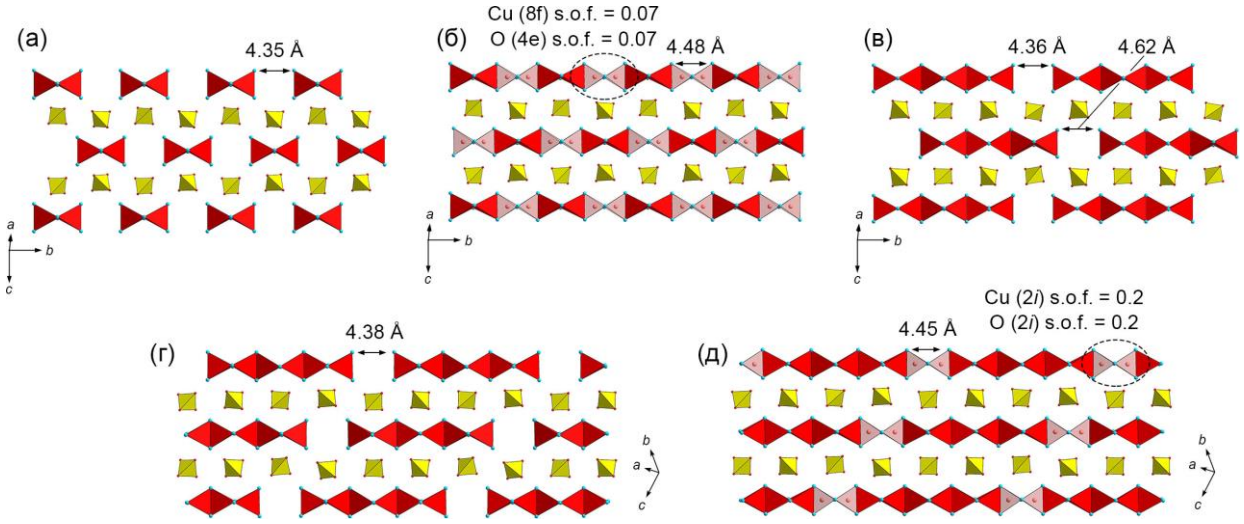
И. Д. Пимшин[1], А. С. Борисов[1], О. И. Сийдра[1], Д. О. Чаркин[2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
st117614@student.spbu.ru

Кристаллохимия безводных сульфатов меди привлекает внимание благодаря различным свойствам. В последнее десятилетие были впервые описаны и детально исследованы большое число безводных сульфатов, содержащих щелочные и переходные металлы. С точки зрения структурных особенностей, соединениям такого рода характерно явление сложного морфотропизма – зависимости структурных архитектур от размера щелочного катиона. Примеры некоторых из морфотропных серий могут быть найдены среди безводных сульфатных фумарольных минералов и их синтетических аналогов – саранчинаита $Na_2Cu(SO_4)_2$ [1], белоусовита $KZn(SO_4)Cl$ [2], ительменита $Na_2Cu_3(SO_4)_4$ [3] и лангбейнита $K_2Cu_2(SO_4)_3$ [1].

Новой морфотропной серией являются соединения с общей формулой $A_2Cu_3O(SO_4)_3$, производные от структуры пунинита $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ (рис.). Недавно были получены Rb- и Cs-содержащие представители этого семейства [4] с оксоцентрированными комплексами, отличающимися от аналогов с катионами натрия и калия.

В нашей работе представлены результаты исследования двух новых соединений: упорядоченного оксосульфата $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ и разупорядоченного $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6[Cu_{0.2}O_{0.2}]$. Обе структуры являются триклинными и содержат кластеры из объединенных по ребрам тетраэдров OCu_4, окруженные сульфатными анионами. Общая топология двух структур является весьма схожей. В разупорядоченной структуре медь-кислородные кластеры дополнительно соединены через слабозаселенные тетраэдры OCu_4 в псевдо-цепочки, что также приводит к существенному

беспорядку в подрешетке Cs. Помимо описания новых соединений, в докладе будет представлен кристаллохимический анализ всех соединений пунинитового морфотропного ряда.



Кристаллические структуры соединений пунинитового морфотропного ряда.
Изолированные димеры [Cu_3O] (выделены в виде красных бантиков) в структуре пунинита (*а*).
Врезка из дефектных тетраэдров OCu_4 (выделены полупрозрачными)
в структуре $Rb_2Cu_3O(SO_4)_3[Cu_{0.07}O_{0.07}]$ (*б*; [4]).
Гексамерные изолированные комплексы в структуре $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ ($P2/a$) (*в*; [4]) и $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ ($P\bar{1}$) (*г*).
Врезка из дефектных тетраэдров OCu_4 (выделены полупрозрачными)
между гексамерными изолированными комплексами в структуре $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6[Cu_{0.2}O_{0.2}]$ (*д*).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-17-00157).

Литература

1. *Siidra O., Nekrasova D., Blatova O. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2022. Vol. 78. P. 153.
2. *Borisov A.S., Charkin D.O., Zagidullin K.A. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2022. Vol. 78. P. 499.
3. *Nekrasova D.O., Mentré O., Siidra O.I. et al.* // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 7878.
4. *Nekrasova D.O., Tsirlin A.A., Colmont M. et al.* // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. P. 18185.

НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ФОСФИД-ПЛАТИНИДЫ РЕДКИХ И УНИКАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

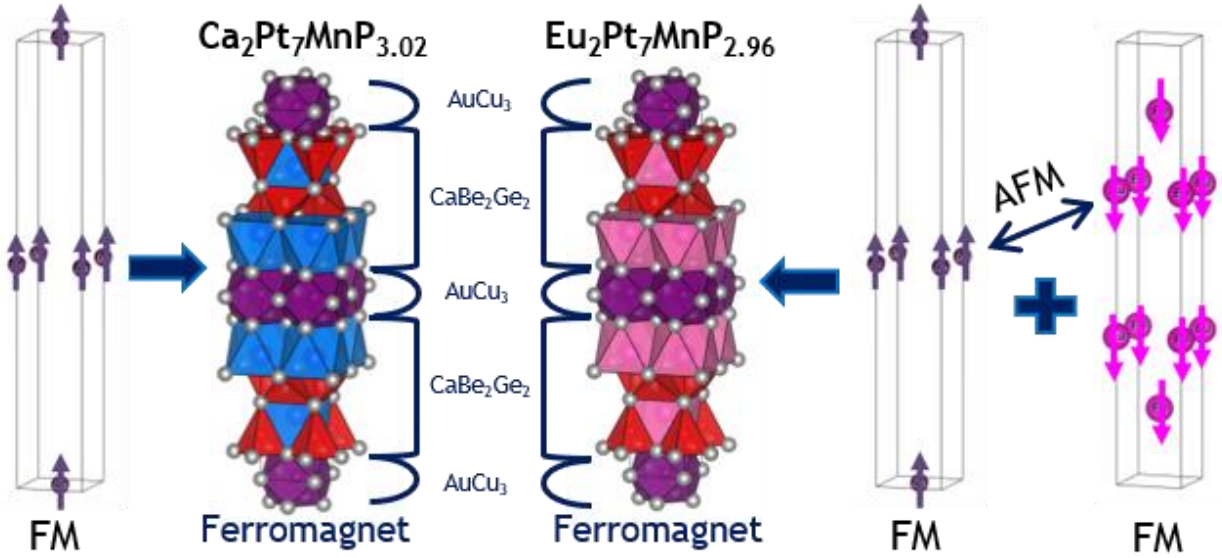
А. Ю. Полевик[1], Е. Ю. Захарова[1], С. Н. Нестеренко[1], К. А. Лысенко[1], В. Н. Хрусталёв[2], С. М. Казаков[1], А. В. Богач[3], А. Н. Кузнецов[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2] *Российский университет дружбы народов, Москва*
[3] *Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва*
nastya.makhaneva@mail.ru

Интерметаллические соединений (ИМС) и их производные – соединения с интерметаллическими фрагментами – представляют собой один из самых обширных, но при этом сравнительно малоизученных классов неорганических соединений, поэтому химия интерметаллидов является одной из бурно развивающихся и перспективных областей, находящихся на стыке неорганической химии, химии твердого тела и материаловедения. Огромное структурное разнообразие, наличие нетривиальных химических связей и электронного строения, которые зачастую не удается описать в рамках классических теоретических подходов, возможность сочетания в одном соединении металлов разной природы с принципиально разными электронными конфигурациями – все это способствует проявлению интересных физических свойств и открывает перспективы для применения ИМС в совершенно разных технологических приложениях: от сверхпроводимости, термоэлектрики и спинтроники до гетерогенного катализа.

На сегодняшний день известно множество тройных и даже четверных ИМС, в состав которых входят металлы, иногда очень разные по своей природе, однако соединений, где в качестве одного из составляющих элементов выступал бы типичный неметалл, известно гораздо меньше. Так, данная работа посвящена направленному поиску и синтезу, а также изучению особенностей кристаллической структуры, электронного строения и магнитных свойств новых тройных и четверных фосфид-платинидов, богатых металлами, в системах *R*–Pt–*X*–P (*R* = Eu, Ca, Sr, Ba; *X* = Al, Ga, In, 3*d*-металл).

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод о том, что подобные системы обладают чрезвычайно богатой структурной химией. Одним из наиболее примечательных объектов является семейство четверных фосфид-платинидов, относящихся к уникальному структурному типу $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ (пр. гр. *I4/mmm*) [1], которое было нами существенно расширенно. Методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием металлических флюсов были получены кристаллы искомых фаз в 19 исследуемых системах, структурно охарактеризовано 15 новых представителей этого структурного типа [2, 3]. Структура четверных фосфид-платинидов построена путем чередования двух блоков: интерметаллического блока типа $AuCu_3$ и тройного блока типа $CaBe_2Ge_2$ (рис.). Для обоих блоков существуют реальные прототипы: интерметаллиды Pt_3X (стр. тип $AuCu_3$ и родственные ему) и смешанные фосфиды $EuPt_2P_{1.62}$ и $CaPt_2P_{1.43}$ (стр. тип $BaPd_2As_2$). Помимо этого, прямым синтезом получены поликристаллические образцы фосфид-платинидов в системах *R*–Pt–Mn–P (*R* = Ca, Eu). Магнитные измерения показывают, что оба соединения являются ферромагнетиками, и выявляют наличие взаимодействия между магнитными подрешетками европия и марганца в $Eu_2Pt_7MnP_{2.96}$ [3].

В системе Eu–Pt–Ni–P помимо соединения, относящегося к структурному типу $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$, также обнаружены кристаллы другого четверного фосфида состава $Eu_6Pt_{29.25(1)}Ni_{17}P_{22}$, который кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 16.3695(9) Å, V = 4386.4(7) Å^3, Z = 4, R_1 = 0.0324, wR_2 = 0.0777). Аналогов данного соединения в литературе обнаружено не было. Архитектура этого соединения довольно сложна и может быть описана в терминах образования составных гетероэлементных «суперкубооктаэдров», включающих более простые фрагменты.



Кристаллическая структура и магнитные подрешетки $Eu_2Pt_7MnP_{2.96}$ и $Ca_2Pt_7MnP_{3.02}$.

Одним из ключевых результатов данного исследования стало получение соединения $Eu_2Pt_6Cu_2P_{2.98(5)}$, также относящегося к структурному типу $Eu_2Pt_7AlP_{2.95}$ (пр. гр. *I4/mmm*), однако обладающего уникальной особенностью: атомы меди занимают не только позицию в центре кубооктаэдра, но и полностью замещают одну из позиций платины, тем самым занимая всю экваториальную плоскость кубооктаэдра. Это приводит к замене блоков типа $AuCu_3$ на блоки типа AuCu. Помимо этого, в системах *R*–Pt–Cu–P (*R* = Ca, Eu) получен ряд четверных фосфид-платинидов, описываемых общей формулой $R_6Pt_{21-x}Cu_xP_9$, в которых x может принимать значения от 4 до 9. Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. гр. $P\bar{6}2m$), аналогов данных фосфид-платинидов в литературе не обнаружено, поэтому они относятся к собственному структурному типу. Структура соединений представляет собой каркас, образованный атомами

платины, меди и фосфора, в полостях которого располагаются атомы европия и кальция, соответственно. Хотя эти фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, однако наличие различных соотношений Pt : Cu приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами.

Стоит отметить, что соединения со структурой срастания образуются только в тех системах, где в качестве элемента *X* присутствует кальций или европий. При попытках получения таких соединений в системах с другими щелочноземельными металлами (Sr или Ba), подобные структуры не образуются. Однако, в нескольких системах Sr–Pt–*X*–P обнаружены четверные соединения ранее неизвестного структурного типа, содержащие в своей структуре утроенные фрагменты типа $AuCu_3$. Родоначальником этого структурного типа стало соединение $Sr_4Pt_{26-x}In_3P_9$, которое кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4_2/mnm$, a = 19.2257(2), c = 7.9868(1) Å, V = 2952.14(7) Å^3, Z = 4, R_1 = 0.0278, wR_2 = 0.0924). Изоструктурные соединения получены также в системах Sr–Pt–*X*–P, где *X* = Al, Ga, Fe.

Помимо этого, в системах, содержащих стронций и барий, получено два новых тройных соединения с клатратоподобной структурой, которые кристаллизуются в собственных структурных типах. Соединение $Sr_5Pt_{12}P_9$ кристаллизуется в моноклинной сингонии: пр. гр. $P2_1/m$, a = 6.1472(3), b = 25.1713(13), c = 6.4635(3) Å, β = 99.604(2)°, V = 968.10(8) Å^3, Z = 2, R_1 = 0.0367, wR_2 = 0.0849; соединение $BaPt_3P_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии: пр. гр. $P2_12_12_1$, a = 6.3605(6), b = 6.8571(7), c = 11.3493(12) Å, V = 494.78(9) Å^3, Z = 4, R_1 = 0.0239, wR_2 = 0.0501 [4]. Оба соединения можно рассматривать как построенные из трехмерных каркасов на основе атомов платины и фосфора, в пустотах которых располагаются атомы стронция и бария.

В данной работе также охарактеризовано электронное строение полученных фосфид-платинидов. Квантовохимические расчеты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW) и программы VASP. На основе анализа функции электронной локализации (ELF) прослежены особенности образования систем химических связей в полученных соединениях, преимущественно имеющих многоцентровой характер.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-00101).

Литература

1. *Lux C., Wenski G., Mewis A.* // Z. Naturforsch. 1991. Vol. 46. P. 1035.
2. *Makhaneva A.Y., Zakharova E.Y., Nesterenko S.N. et al.* // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 18583.
3. *Makhaneva A.Y., Zakharova E.Y., Nesterenko S.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2025. Vol. 1010. P. 177448.
4. *Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N. et al.* // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61. P. 9173.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА Ba_2MAlO_5

А. С. Поляков, И. И. Владимир, К. А. Зарипова, М. А. Николашин, Ю. М. Чибиряк, Е. С. Матвеев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
chemjke@gmail.com

В Концепции развития водородной энергетики в РФ сформулирован результат по разработке и промышленному производству топливных элементов – устройств преобразования химической энергии в электрическую. Для реализации этой задачи необходим поиск материалов с высокой протонной проводимостью, высокой химической стабильностью и механической прочностью. Перспективным является класс соединений со структурой типа браунмиллерита. Так, наличие некомплектности в кислородно-ионной подрешетке обуславливает ионный перенос в сухой атмосфере, в свою очередь, во влажной атмосфере внедрение молекул воды в структуру сложного оксида приводит к появлению протонных дефектов и, соответственно, протонного переноса. Более того, в работах [1, 2] структуру фаз Ba_2MAlO_5 (*M* = Sc и Lu) рассматривают как гексагональную: в плотноупакованных гексагональных слоях с высоким дефицитом кислорода происходит поглощение воды, что обеспечивает рекордные значения протонной проводимости. Таким образом, поиск и изучение подобных соединений является перспективным направлением. При этом в литературе встречаются упоминания о трудности синтеза: независимо от метода синтеза и его условий, наблюдается присутствие фазы $BaAl_2O_4$ [3].

Целью работы является синтез фаз состава Ba_2MAlO_5, где M = Sc, Dy, Er, Yb, Lu, а также первичная аттестация их электрических свойств в сухой и влажной атмосфере воздуха.

Синтез фаз Ba_2MAlO_5 проводили твердофазным и растворным методами. Для твердофазного синтеза предварительно прокаленные навески $BaCO_3$, M_2O_3, Al_2O_3 перетирали в агатовой ступке в среде этанола в течение 40 минут, после перетирания шихту переносили в тигель и отжигали в печи по двум схемам: 1) в течение 24 часов в интервале 1100–1600°C с остановкой на повторное перетирание и РФА каждые 100°C; 2) в течение 8 часов при минимальной температуре 1100 и максимальной – 1550–1600°C, с промежуточной гомогенизацией между отжигами. Для синтеза растворным методом в качестве органической компоненты использовали лимонную кислоту, глицерин и глицин в различном стехиометрическом соотношении, с последующим дожиганием смеси в температурном интервале 900–1600°C. Полученные порошки образцов с M = Sc, Dy, Lu компактировали методом изостатического холодного прессования на ручном прессе с отжигом в течение 24 часов при 1550–1600°C. Для определения фазового состава использовался метод рентгенофазового анализа (EQUINOX 3000, Thermo Scientific, Франция). После нанесения серебряно-палладиевого электрода на спрессованные образцы была проведена аттестация электрических свойств методом импедансометрии (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) в двухконтактной ячейке.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы с различной предысторией синтеза могут быть получены как однофазными, так и содержать примесную фазу $BaAl_2O_4$. При этом параметры элементарной ячейки однофазных порошков Ba_2MAlO_5 с M = Sc, Lu с гексагональной структурой удовлетворительно соответствуют литературным данным [1–3]. Моноклинная сингония наиболее точно описывает профиль рентгенограмм фаз с M = Dy, Er, Yb – для первичной аттестации сравнение полученных рентгенограмм проводили с модельной рентгенограммой Ba_2YAlO_5. При изучении электрических свойств однофазных образцов Ba_2MAlO_5 установлено, что образцы с M = Dy, Er, Yb являются менее проводящими. При этом в атмосфере влажного воздуха происходит рост величины электропроводности для всех образцов, вероятно, появление протонных дефектов инициирует рост ионной проводимости за счет вклада протонного переноса. Интервал величины общей электропроводности фаз Ba_2MAlO_5 при 500°C в сухой атмосфере воздуха составляет от 3×10^{-5} до 3×10^{-2} $Ом^{-1}см^{-1}$.

Таким образом, в работе представлены результаты синтеза фаз Ba_2MAlO_5 (M = Sc, Dy, Er, Yb, Lu) растворным и твердофазным методами. Установлена необходимость дальнейшей модификации методов синтеза для получения однофазных образцов. При первичной аттестации электрических свойств показано, что установление повышенной влажности приводит к росту электропроводности.

Литература

1. *Murakami T., Avdeev M., Morikawa R. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2023. Vol. 33, № 3. P. 2206777. https://doi.org/10.1002/adfm.202206777
2. *Morikawa R., Murakami T., Fujii K. et al.* // Commun. Mater. 2023. Vol. 4, № 42. https://doi.org/10.1038/s43246-023-00364-5
3. *Mohapatra M., Pattanaik D.M., Anand S. et al.* // Ceram. Int. 2007. Vol. 33, № 4. P. 531. https://doi.org/ 10.1016/j.ceramint.2005.10.019

ПОИСК СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ NbN_x: ЭВОЛЮЦИОННЫЙ АЛГОРИТМ И DFT РАСЧЕТЫ

И. С. Попов, А. Н. Еняшин, А. А. Валеева
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
popov@ihim.uran.ru

Нитриды переходных металлов представляют собой класс керамических материалов с высокими и сверхвысокими температурами плавления, которые нашли разнообразное применение – от электрических изоляторов для микроэлектронных устройств до твердых покрытий для режущих инструментов, а также в качестве потенциальных конструкционных элементов в приложениях для гиперзвуковых летательных аппаратов. Этот широкий спектр применения обусловлен разнообразием свойств, которые определяются кристаллической структурой нитридов.

Фазы нитридов ниобия обладают интересными физическими характеристиками, которые уже были продемонстрированы в предыдущих исследованиях [1, 2], однако эти исследования преимущественно проводились при нормальных условиях. Изучение структуры нитридов ниобия как

при нормальном давлении, так и при высоких давлениях, а также с учетом возможной нестехиометрии закладывает основу для теоретического анализа, экспериментальной оценки и дальнейшего технологического использования этих соединений.

В данном исследовании при помощи DFT расчетов в пакете VASP [3] и эволюционного алгоритма USPEX [4] проведен поиск термодинамически стабильных фаз состава Nb_4N_4, Nb_4N_3 и Nb_3N_4. В ходе поиска реализован расчет порядка 200–300 структур для каждого состава. Из них отобрано по 5 наиболее стабильных фаз. Энтальпия образования этих фаз рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta H = \frac{E_{tot}(Nb_nN_m) * (n+m) - E_{tot}(Nb) * n - E_{tot}(N_2) * m}{n+m}$$

где E_{tot} – полная энергия соответствующего соединения в эВ/атом, полученная из DFT расчетов. Вычисленные энтальпии образования и кристаллические структуры Nb_4N_4, Nb_4N_3 и Nb_3N_4 приведены на рис. 1. Отклонение от стехиометрического состава оказывает значительное влияние на устойчивость фаз NbN_x. Например, наиболее стабильная фаза бездефектного NbN имеет гексагональную структуру WC, в то время как состав Nb_4N_3 характеризуется структурой NaCl с дефектами в подрешетке N.

Также при помощи DFT расчетов и программы USPEX исследовано влияние давления на фазы состава Nb_4N_4. Расчеты моделировали давление 25, 50 и 100 ГПа. Результаты приведены на рис. 2. Показано только 5 наиболее стабильных фаз для каждого давления. Результаты для 100 ГПа не отображены, т.к. совпадают с 50 ГПа. Красные линии на рис. 3 отображают изменение относительной устойчивости двух фаз с ростом давления. С ростом давления происходит изменение фазовой устойчивости, однако во всем исследованном диапазоне более стабильными остаются гексагональные фазы NbN.

Полученные плотности электронных состояний наиболее стабильных фаз всех рассмотренных нитридов ниобия демонстрируют отсутствие запрещенной зоны. Состояния вблизи уровня Ферми представлены Nb*4d* орбиталями. В случае Nb_3N_4 также значителен вклад N*2p* орбиталей.

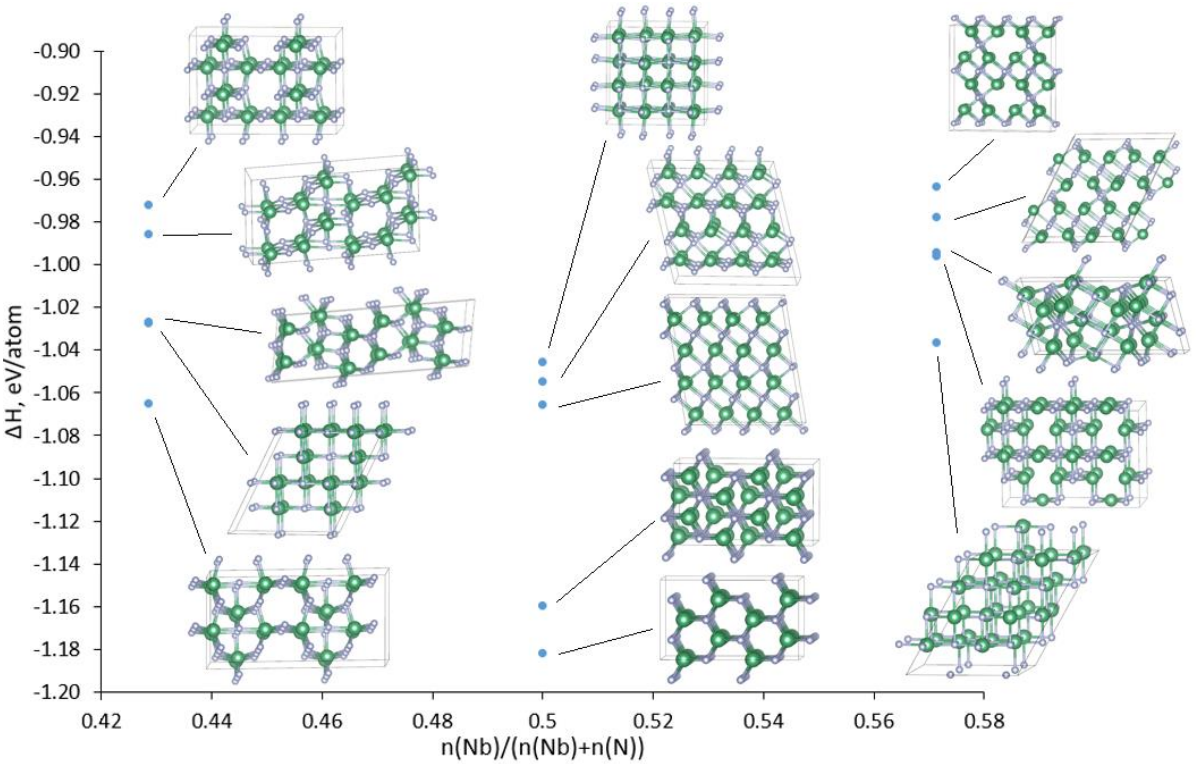


Рис. 1. Энтальпия образования и соответствующие им структуры 5 наиболее устойчивых фаз Nb_3N_4, NbN и Nb_4N_3.
Зелеными и серыми шарами обозначены Nb и N, соответственно. DFT расчеты и USPEX.

Ведется исследование более широкого списка фаз NbN_x. В дальнейшем мы планируем использовать накопленные результаты DFT расчетов для обучения и тестирования машиннообучемых межатомных потенциалов, таких как mlip-2 [5], DeepMD [6] или универсальных

межатомных потенциалов на основе машинного обучения Orb [7]. Это позволит значительно сократить время проведения расчетов и охватить более широкую область составов.

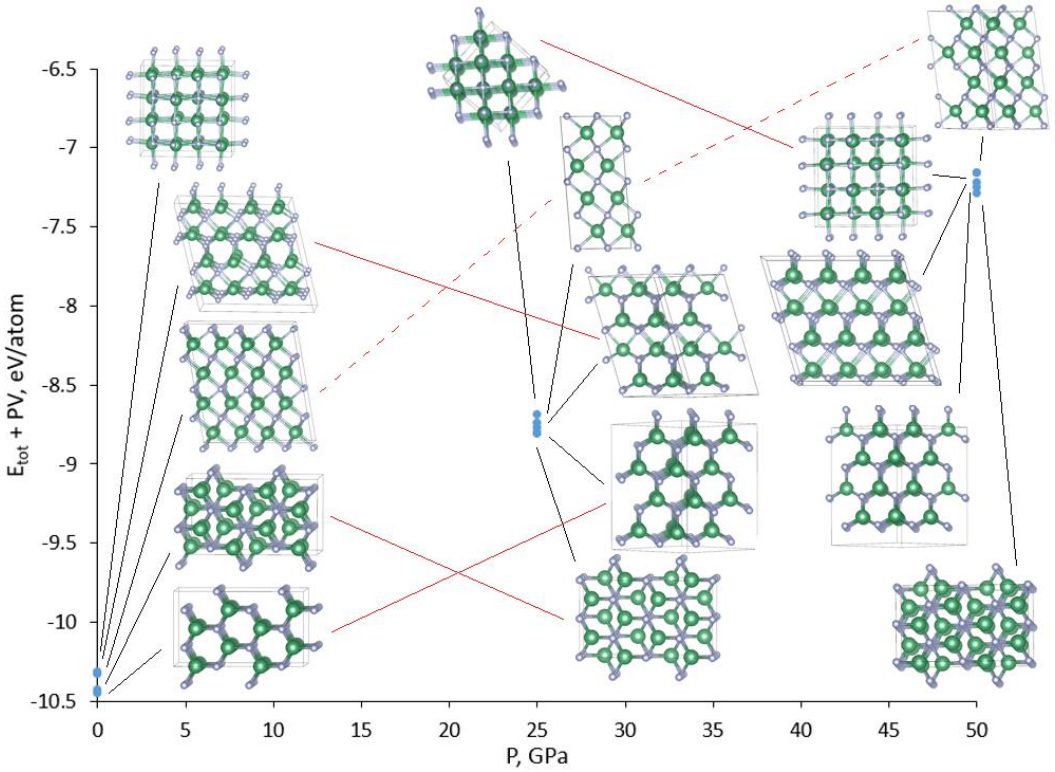


Рис. 2. Энергии и структуры 5 наиболее устойчивых фаз NbN_x в зависимости от давления. Зелеными и серыми шарами обозначены Nb и N, соответственно. DFT расчеты и USPEX.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20012-П, https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Литература

1. *Toth L.* (Ed). Transition metal carbides and nitrides. Elsevier. 2014.
2. *Hardy G.F., Hulm J.K.* // Phys. Rev. 1954. Vol. 93. P. 1004.
3. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169.
4. *Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H. et al.* // Comp. Phys. Comm. 2013. Vol. 184. P. 1172.
5. *Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V., Shapeev A.V.* // Mach. Learn.: Sci. Technol. 2021. Vol. 2. P. 025002.
6. *Wang H., Zhang L., Han J. et al.* // Comp. Phys. Comm. 2018. Vol. 228. P. 178.
7. *Neumann M., Gin J., Rhodes B. et al.* // Orbital Materials. 2024. https://arxiv.org/pdf/2410.22570

EVALUATING SCAN AND r^{2}SCAN meta-GGA FUNCTIONALS FOR PREDICTING TRANSITION TEMPERATURES IN ANTIFERROMAGNETIC MATERIALS

Nafise Rezaei[1], Mojtaba Alaei[1, 2], A. R. Oganov[1]
[1] Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
[2] Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
n.badafshani@skoltech.ru

Recent advancements in exchange-correlation functionals within density functional theory highlight the need for rigorous validation across diverse types of materials properties. In this study, we assess the performance of the newly developed meta-GGA r^{2}SCAN and its predecessor, SCAN, in predicting the Néel transition temperature of antiferromagnetic materials. Our analysis includes 48 magnetic materials, spanning both simple and complex systems. Using DFT, we compute the energies of various magnetic configurations and extract exchange interaction parameters through a least-squares fitting approach. These parameters are then used in classical Monte Carlo simulations to estimate the transition temperatures.

Our results demonstrate that both SCAN and r^{2}SCAN greatly outperform standard GGA and GGA + *U* methods, yielding predictions that closely align with experimental values. The Pearson correlation coefficients for SCAN and r^{2}SCAN are 0.97 and 0.98, respectively, when compared to experimental transition temperatures. Additionally, we calculate the energy differences between antiferromagnetic and ferromagnetic configurations to assess the performance of the hybrid HSE06 functional. We found that the HSE06 functional underestimates transition temperatures compared to the meta-GGA functionals and experimental values.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО Mn (II), МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С. И. Саунина[1], А. А. Васильева[1], И. Д. Васильева[1], Е. В. Третьяченко[2], Л. А. Максимова[2], А. А. Макаров[2], Н. В. Дурнова[2], Л. О. Лучников[3]

[1] *Челябинский государственный университет*

[2] *Саратовский технический университет имени Гагарина Ю.А.*

[3] *Университет науки и технологий «МИСИС», Москва*

sauninasi@mail.ru

Синтетические керамические материалы, содержащие структуры типа голландита, привлекают внимание в качестве материалов, показывающих высокую диэлектрическую проницаемость и малые диэлектрические потери. Одним из таких материалов является полититанат калия, модифицированный ионами переходных металлов, в процессе термообработки которого образуются структуры туннельного типа. Состав продуктов термической обработки зависит от условий модифицирования полититаната калия [1].

Объектами исследования являлись образцы полититаната калия (ПТК), модифицированные в водных растворах сульфата Mn (II) с различной концентрацией (0.02 и 0.03 моль/г ПТК). Фазовый состав исходных образцов и образцов, прошедших термообработку (ТО) при 600, 900°С соответственно, изучали методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные исходные образцы рентгеноаморфны. Комбинационное рассеяние света позволяет получать дополнительную информацию о структуре рентгеноаморфных систем, которую сложно получить дифракционными методами.

На рис. 1 представлены спектры КРС образцов ПТК – Mn (0.02 и 0.03 моль/г ПТК), не подвергнутых термообработке. Так, на спектре (рис. 1, *а, б*) исходного образца ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК) наблюдаются полосы, относящиеся к слоистой структуре типа $H_2Ti_3O_7$ (~180, 269, 449, 660, 669 см$^{-1}$), сформированной в модифицированном ПТК, из межслоевого пространства которого полностью деинтеркалированы катионы калия [2]. В образце присутствует слоистая структура с частично деинтеркалированными катионами калия, полосы ~283, 449, 663 см$^{-1}$ [2]. При этом предполагалось, что в составе исходного образца ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК) содержатся $Mn(OH)_2$ и MnOOH. Однако, по данным КРС полосы, относящиеся к данным соединениям, не определены. Полоса ~575 см$^{-1}$ принадлежит оксиду Mn – δ-MnO_2 [3]. Фиксируется полоса с малым волновым числом ~58 см$^{-1}$, которая может относиться к сдвиговым колебаниям слоев, колебаниям сжатия и расширения межслоевого пространства («дыхание слоев») [4].

По данным КРС (рис. 1, *с*), в исходном образце ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК) присутствует слоистая структура типа лепидокрокита, которой соответствуют полосы ~144, 278, 449, 850 см$^{-1}$. Фиксируются полосы Mn_3O_4 ~318, 370, 660 см$^{-1}$ [5]. Можно предположить наличие в образце титановой кислоты, но полосы, характерные для нее, накладываются на полосы других структур.

Данные рентгенофазового анализа образца ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК), прошедшего ТО при 600°С, показали, что в образце содержатся фазы – TiO_2 (модификации анатаз), Mn_2O_3 и фаза со структурой типа голландита $KMnTi_3O_8$. Образование фазы Mn_2O_3, возможно, является следствием перехода (1):

$$2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2\,O_2 \qquad (1).$$

На рентгенограммах образца ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК), прошедшего ТО при 600°С, присутствуют максимумы, относящиеся к фазам – TiO_2 (модификации анатаз), Mn_3O_4, $KMnTi_3O_8$.

После ТО при 900°С на спектрах КРС образца ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК) (рис. 2, *а*) фиксируются полосы $MnTiO_3$ (~202, 237, 338, 611 $см^{-1}$, 685max $см^{-1}$) [6], полосы, относящиеся к структуре типа голландита $KMnTi_3O_8$, полосы TiO_2 (модификации рутил) ~141, 237, 444, 611 $см^{-1}$.

В образце ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК) после ТО при 900°С на спектрах КРС определяются полосы $MnTiO_3$, полосы $KMnTi_3O_8$ (~132, 348, 666 $см^{-1}$ – широкая полоса с плечом вправо до 850 $см^{-1}$) (рис. 2, *с*) и Mn_2O_3 ~318, 654, 702 $см^{-1}$, (рис. 2, *б, с*).

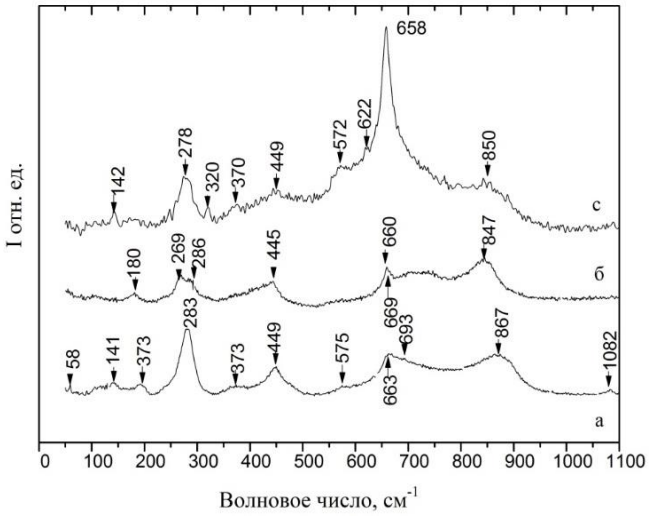


Рис. 1. Типичные спектры КРС исходных образцов:
а, б) ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК);
с) ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК).

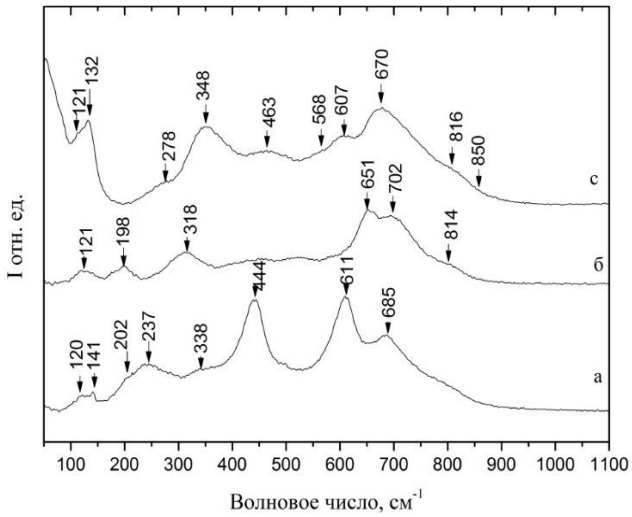


Рис. 2. Типичные спектры КРС после ТО при 900°С:
а) ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК;
б, с) ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК).

По данным рентгенофазового анализа в образце ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК), прошедшем ТО при 900°С, присутствуют максимумы $MnTiO_3$, TiO_2 (модификации рутил) и $KMnTi_3O_8$ фазы со структурой типа голландита. На рентгенограмме образца ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК) фиксируются рефлексы, относящиеся к фазе Mn_2O_3, которая образуется при окислении Mn_3O_4 в процессе термообработки (2):

$$2\,Mn_3O_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow 3\,Mn_2O_3 \qquad (2).$$

Наряду с этим на рентгенограммах образца наблюдаются максимумы, соответствующие фазам $KMnTi_3O_8$ со структурой типа голландита и $MnTiO_3$. Для исследуемых образцов с повышением температуры в интервале от 600 до 900°С степень кристалличности фазы $KMnTi_3O_8$ возросла. Данные, полученные методом КРС, для образцов, прошедших ТО при 900°С, совпадают с результатами рентгенофазового анализа. В исходном образце ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК) фиксируется большое количество фазы Mn_3O_4, которая образовалась в результате быстрого окисления $Mn(OH)_2$. При последующей ТО происходит окисление Mn_3O_4 до Mn_2O_3. Далее оксид Mn_2O_3 взаимодействует с TiO_2 с образованием $MnTiO_3$. Так как оксида Mn_2O_3 в образце ПТК – Mn (0.03 моль/г ПТК) больше, чем TiO_2, то избыток оксида Mn_2O_3 остается в виде свободной фазы, что и определяется обоими методами.

В образце ПТК – Mn (0.02 моль/г ПТК) количество образовавшегося TiO_2 больше, чем оксида Mn_2O_3. При этом часть этого оксида идет на образование $MnTiO_3$, а не прореагировавший TiO_2 к T ~900°С переходит в TiO_2 (модификации рутил).

Таким образом, модифицирование ПТК в водных растворах сульфата Mn(II) различной концентрации (0.02 и 0.03 моль/г ПТК) с последующей термообработкой приводит к образованию продуктов различного фазового состава. Наблюдается различие в стадийности протекания твердофазных реакций в процессе термообработки. В обоих случаях не удалось получить продукт, содержащий однофазную структуру типа голландита.

Литература

1. *Максимова Л.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В. и др.* // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 4. С. 170. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180
2. *Gao T., Fjellvag H., Norby P.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112, № 31. P. 9400. https://doi.org/10.1021/jp801639a

3. *Freitas R.M., Perilli T.A. G., Ladeira A.C.Q.* // J. Chem. 2013. P. 1. https://doi.org/10.1155/2013/287257
4. *Tushel D.* // Spectrosc. / Solution Mater. Anal. 2015. P. 18.
5. *Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Grube M.* // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 480, № 1. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.056
6. *Maurya R.K., Singh D.* // Mater. Lett. 2019. Vol. 246. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.026

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ Na- И Cl, F-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ

Е. В. Сидорова[1], А. М. Антипин[1], Е. И. Орлова[1, 2], Е. С. Смирнова[1], М. П. Трухачева[1, 2], Т. А. Сорокин[1], Е. П. Харитонова[1, 2], Н. В. Лысков[3, 4], Н. Е. Новикова[1], В. О. Япаскурт[2], Н. И. Сорокина[1], О. А. Алексеева[1], В. И. Воронкова[2]

[1] Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[3] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл.
[4] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва
soul7418@gmail.com

Соединения семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (*Ln* = La–Gd) с флюоритоподобной структурой представляют интерес для использования в качестве электродов для среднетемпературных (500–700°C) твердооксидных топливных элементов. Проводимость в соединениях $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ смешанного кислородно-электронного типа и может достигать 10^{-2} См/см при температуре воздуха 700°C. При более низком парциальном давлении кислорода в восстановительной атмосфере наблюдается увеличение электропроводности на два порядка. На механизм и величину проводимости в $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ влияет количество сверстехиометрического кислорода δ [1]. Введение гетеровалентных примесей влияет на концентрацию избыточного кислорода в структуре.

В рамках данной работы впервые синтезированы галогенсодержащие соединения номинального состава $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$ [2, 3]. Поликристаллические образцы получены методом твердофазного синтеза, монокристаллы выращены раствор-расплавным методом. Впервые установлено, что для получения монокристаллов, содержащих ионы хлора, необходимо использование Cl-содержащей керамики в качестве затравки.

Полученные поли- и монокристаллические образцы исследованы методами энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа и импедансной спектрокопии.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные соединения изоструктурны кубической флюоритоподобной фазе $Ln_5Mo_3O_{16}$, содержание флюоритоподобной фазы составило 96 %. В образцах также идентифицированы сопутствующие фазы La_2MoO_6 и $La_{2.4}Mo_{1.6}O_8$. По результатам энергодисперсионной спектроскопии элементный состав полученных образцов (в ат. %): Na 2.33, La 19.03, Mo 12.19, O 62.85, F 3.03, Cl 0.57, т. е. химическая формула образца $Na_{0.55}La_{4.46}Mo_{2.85}O_{14.71}F_{0.71}Cl_{0.13}$.

По данным термогравиметрии установлено, что в диапазоне 750–800°C в изученных керамиках наблюдается потеря массы, связанная с выделением фтора и, возможно, хлора. На полученных в ходе нагревания и охлаждения кривых ДСК образцов наблюдаются эндо- и экзотермические аномалии, интерпретированные как обратимый фазовый переход.

Измерения электрофизических свойств методом импедансной спектроскопии проводились в сухой и влажной атмосферах. Проводимость образцов с номинальным составом $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$ достигает 10^{-2} См/см при 600°C. Электропроводность образцов во влажной атмосфере значительно выше, чем в сухой, что указывает на протонную составляющую проводимости.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$ проведено в диапазоне температур 293–1050 K. Структура монокристаллов определена в кубической сингонии, пространственная группа $Pn\bar{3}n$, $Z = 4$. Около 65 % наблюдаемых рефлексов было проиндицировано при всех температурах, что свидетельствует об отсутствии разложения или рекристаллизации образца.

Структуру $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$ изучали при 293, 600, 1050 и 293 K (после охлаждения). В структуре присутствуют три независимые позиции катионов: две позиции атомов лантана La1, La2 и одна позиция атомов молибдена Mo1. Установлено, что атомы натрия частично замещают атомы лантана только в позиции La2 (2*a*). Катионная структурная формула исследуемого монокристалла по результатам уточнения 293, 600, 1050 и 293 K (после охлаждения) – $Na_{0.808(1)}La_{4.192(1)}Mo_3$.

В структуре кристаллов $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{0.5}Cl_{0.5}$ существуют три типа частично занятых позиций кислорода: основные кристаллографические позиции O1 и O2, позиции с низкой заселенностью сверхстехиометрического межузельного атома кислорода O3, а также расщепленные позиции с низкой заселенностью вблизи позиций O1 и O2. Атом кислорода O1 участвует только в окружении атомов лантана. В отличие от O1, атом кислорода O2 участвует в окружении не только атомов лантана, но и атомов молибдена, что делает данную позицию более выгодной для замещения атомами хлора и фтора. При анализе заселенности позиций O2 при 293 K обнаружена избыточная заселенность *q*(O2) = 1.093(5), что свидетельствует о наличии более тяжелого аниона хлора в этой позиции. С повышением температуры заселенность позиции O2 уменьшалась, и после охлаждения до 293 K полностью соответствовала заселенности позиции кислорода в структуре монокристаллов этой серии, не содержащих галоген. Концентрация хлора по результатам уточнения заселенности позиции O2/Cl2 составила 0.052(6) и 0.050(5) при 293 и 600 K соответственно. При анализе распределения остаточной электронной плотности в структуре внутри полости типа II [4] обнаружен пик высотой 5.10 э/Å^3. Эта полость наиболее благоприятна для встраивания F/Cl, так как окружена атомами кислорода O1, занимающими со 100 % вероятностью частное положение, в отличие от полости III типа, окруженной атомами кислорода O2, которые частично замещены атомами Cl и находятся в общем положении. В полости типа II локализованы атомы хлора, заселенность их составила 0.09(2) и 0.10(2) при 293 и 600 K соответственно. Уменьшение высоты пика остаточной электронной плотности внутри полости типа II в структуре до 0.87 э/Å^3 при повышении температуры до 1050 K и последующем охлаждении до 293 K свидетельствует о выходе атомов хлора из межузельной позиции типа II, что приводит к появлению дополнительных вакансий в положении O2 и дополнительным путям миграции ионов кислорода за счет высвобождения полости типа II. По результатам уточнения заселенностей кристаллографических позиций получены итоговые химические формулы для монокристалла: $Na_{0.808}La_{4.192}Mo_3(O,F)_{15.37\pm\delta}Cl_{0.68\pm\gamma}$ при 293 K (исходная), $Na_{0.808}La_{4.192}Mo_3(O,F)_{15.29\pm\delta}Cl_{0.65\pm\gamma}$ при 600 K, $Na_{0.808}La_{4.192}Mo_3(O,F)_{15.89\pm\delta}Cl_{0.11\pm\gamma}$ при 1050 K, $Na_{0.808}La_{4.192}Mo_3(O,F)_{15.35\pm\delta}$ при 293 K (после охлаждения). Скачок проводимости происходит при одновременном выполнении трех условий: увеличении числа вакансий, появлении новых путей переноса заряда и, возможно, увеличении подвижности основных носителей заряда, ионов кислорода, из-за электростатического отталкивания между анионами (O^{2-}, F^-, Cl^-).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00221).

Литература

1. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 673. P. 314. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.013
2. *Orlova E.I., Sorokin T.A., Kvartalov V.B. et al.* // Crystals. 2023. Vol. 13. P. 1009. https://doi.org/10.3390/cryst13071009
3. *Novikova N.E., Orlova E.I., Antipin A.M. et al.* // Crystals. 2023. Vol. 13. P. 1293. https://doi.org/10.3390/cryst13091293
4. *Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al.* // Acta Crystallogr. 2015. Vol. 71. P. 186.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

Г. С. Сизов[1, 2], М. Г. Кржижановская[1, 2], Р. С. Бубнова[1, 2], С. К. Филатов[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
st087348@student.spbu.ru

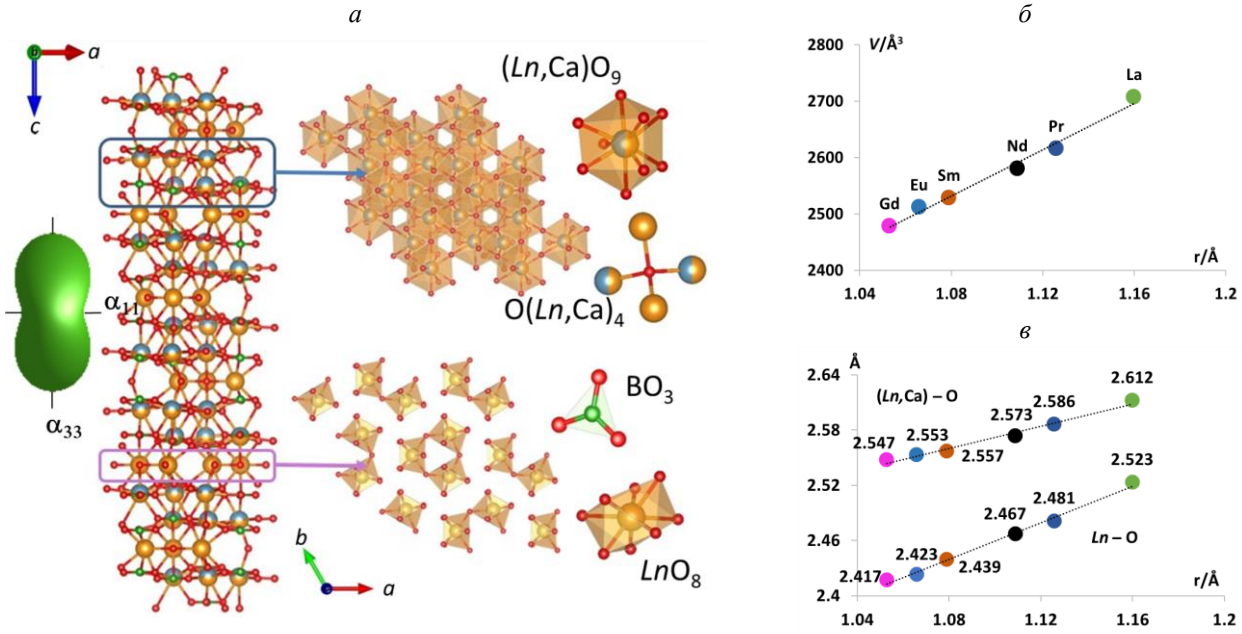
Бораты редкоземельных элементов (РЗЭ) зарекомендовали себя как хорошие оптические материалы. Множество исследований демонстрируют способность некоторых боратов к генерации гармоник *n*-порядка в различных диапазонах спектра, в том числе в ультрафиолетовом и глубоком ультрафиолетовом диапазонах [1]. Фазовая синхронизация в таких материалах достигается благодаря

проявлению в кристаллах среднего и высокого двулучепреломления [2]. Также многие структуры боратов являются хорошими матрицами, на основе которых синтезируются люминофоры широкого диапазона излучения [3, 4]. В частности, бораты кальция и РЗЭ активно изучаются в последнее время [5–7].

В настоящей работе методом твердофазных реакций синтезированы моно- и поликристаллы оксоборатов $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (*Ln* = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), неизвестные ранее, кроме $Eu_2CaO(BO_3)_2$ [8], которому они, по данным рентгеноструктуного анализа, оказались изоструктурны (тригональная сингония, пр. гр. $R\,\bar{3}\,c$). Для монокристаллов соединений с *Ln* = La, Pr, Nd, Sm кристаллические структуры решены прямыми методами, для *Ln* = Eu, Gd структуры уточнялись по порошковым данным методом Ритвельда. Для всех фаз исследовано термическое поведение в температурном диапазоне 30–1200°C. В процессе синтеза в системе La_2O_3–CaO–B_2O_3 побочно получена новая фаза близкой стехиометрии, обогащенная РЗЭ.

Порошковые дифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Miniflex II: CuK_α, 30 кВ / 15 мА, θ/2θ, PSD детектор D/teX Ultra. Синтез и термообработка образцов осуществлялись в муфельной печи Nabertherm L в интервале 1000–1200°C. Монокристаллы исследовали на Rigaku XtaLAB Synergy-S: MoK_α, 50 кВ / 1 мА, HPC детектор HyPix-6000HE. Термическое поведение изучено на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, λCuK_α, 40 кВ / 30 мА, θ/θ). Для обработки результатов использовались программные комплексы PDXL2 с базой PDF-2-2020, Topas 5, RietToTensor, CrysAlis Pro, Olex2.

Установлено, что кристаллизация в структурном типе $Eu_2CaO(BO_3)_2$ осуществляется только для легких лантаноидов (La–Gd). В ряду боратов кальция с тяжелыми лантаноидами образуются другие бораты: $CaYBO_4$ и $Ho_{8.67}B_4O_{19}$. Структура оксоборатов $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (рис., *а*) представлена псевдослоями из (*Ln*,Ca)O_9 и трехчленных колец *Ln*O_8 в плоскости *ab*, чередующимися вдоль направления [001]. Треугольники BO_3 расположены в плоскости *ab* в каналах, параллельных оси *c*. Параметры и объем ячейки меняются линейно при уменьшении радиуса катиона от La (V = 2707 Å^3) к Gd (V = 2477 Å^3) (рис., *б*).



Кристаллическая структура $Ln_2CaO(BO_3)_2$ в сопоставлении с фигурой КТР (*а*), объем элементарной ячейки (*б*) и длины связей в полиэдрах *Ln*O_8, (*Ln*,Ca)O_9 (*в*) в зависимости от радиуса *Ln*.

По данным терморентгенографии, фазы семейства стабильны в температурном диапазоне 30–1100°C. С увеличением температуры наиболее интенсивное увеличение отмечается у параметра *c*. Значения коэффициентов термического расширения в ряду близки между собой; средние КТР: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 7.9$, $\alpha_{33} = 23.9$, $\alpha_V = 39.4 \times 10^{-6}$ °C^{-1}. Несмотря на близость значений, в ряду отмечается слабый рост КТР в плоскости слоя и небольшое сжатие перпендикулярно псевдослоям при замещении лантаноида на элемент с большим радиусом. Объемные КТР слабо растут. Термическое расширение всего ряда имеет единый характер с максимальным расширением вдоль оси *c*, перпендикулярно плоскости треугольников BO_3 и псевдослоев (рис., *а*). По результатам

монокристальных и порошковых исследований выявлено практически линейное закономерное увеличение объема элементарной ячейки и средней длины связи (*Ln*,Ca)–O, *Ln*–O катионных полиэдров в ряду $Ln_2CaO(BO_3)_2$ (рис., *в*, *г*).

В ходе обработки некоторых порошковых рентгенограмм нами наблюдались дополнительные пики новой фазы, не относящиеся к фазе $Ln_2CaO(BO_3)_2$. При длительной выдержке образцов при более высокой температуре пики $Ln_2CaO(BO_3)_2$ полностью исчезали. Новые *HT*-фазы были получены чистыми, их рентгенограммы проиндицированы в вероятной гексагональной пр. гр. $P\bar{6}2c$ и параметры элементарных ячеек уточнены. В качестве примера в таблице приведено сравнение кристаллографических характеристик двух фаз: $La_2CaO(BO_3)_2$ и *HT*-фазы. По параметрам ячейки можно предположить, что базовый мотив структур сходный, параметры *a* обеих фаз практически идентичны, заметно меняется параметр *c* – в 4.6 раза, что может говорить об изменении чередования или строения слоев.

Кристаллографические характеристики $La_2CaO(BO_3)_2$ и новой *HT*-фазы

	$La_2CaO(BO_3)_2$	*HT*-фаза
Пр. гр.	$R\bar{3}c$	$P\,\bar{6}2c$
$a = b$, Å	8.945	9.005
c, Å	39.01	8.442
V, Å^3	2702.99	592.85

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Литература

1. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* // Chem. Rev. 2021. Vol. 121, № 3. P. 1130. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796
2. *Zhang W.G., Yu H.W., Wu H.P., Halasyamani P.S.* // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 2655. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00243
3. *Jubera V., Chaminade J., Garcia A. et al.* // J. Lumin. 2003. Vol. 101, № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/s0022-2313(02)00335-6
4. *Kuzmin N.N., Boldyrev K.N., Leonyuk N.I. et al.* // Opt. Spectrosc. 2019. Vol. 127, № 1. P. 107. https://doi.org/10.1134/s0030400x19070154
5. *Kelly N. D., Savvin S., Dutton S.E.* // Z. Kristallogr. 2022. Vol. 237, № 8–9. P. 317. https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0029
6. *Cheng Y., Liang F., Lu D. et al.* // Sci. & Appl. 2023. Vol. 12. P. 203. https://doi.org/10.1038/s41377-023-01243-x
7. *Azrour F., Viennois R., Long J. et al.* // ACS Omega. 2024. Vol. 9. P. 47672 https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07212
8. *Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38, № 6. С. 917.

ОБРАТИМЫЙ ТОПОТАКТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД КРИСТАЛЛ-В-КРИСТАЛЛ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ КОПИАПИТА

О. И. Сийдра, А. С. Борисов, В. Р. Абдулина
Санкт-Петербургский государственный университет
o.siidra@spbu.ru

Процессы трансформации минералов гидратированных сульфатов железа в различных физико-химических обстановках представляют интерес в свете исследований минерального и химического состава поверхности Марса. Изучение сульфатов железа и процессов их образования на Марсе позволяют сделать предположения о составе атмосферы и водных бассейнов на этой планете в далеком прошлом. Минералы из группы копиапита [1] с общей формулой $A{Fe^{3+}}_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{20}$, где $A = Fe^{2+}, {Fe^{3+}}_{0.67}, (Al, Mg), Mg, Cu^{2+}, Ca, Zn$ были ранее установлены спектроскопическими методами в северной части долины Маурта (Mawrth Vallis) на Марсе. На Земле минералы из группы копиапита являются широко распространенными и образуются в зонах окисления сульфидных

месторождений в гипераридных условиях, на фумаролах вулканов и в других геологических обстановках. Гидратированные сульфаты железа получили значительное внимание в контексте планируемой миссии Mars Sample Return [2]. Первая проблема, которая может возникнуть при транспортировке образцов минералов на Землю, – это возможная полная или частичная дегидратация сульфатов железа в различных температурных диапазонах. Вторая проблема касается поведения гидратированных сульфатных фаз в условиях вакуума. В рамках проекта по изучению эволюции минералов с сульфатным анионом в широком диапазоне температур и давлений нами был выполнен комплекс исследований для алюминокопиапита методами низкотемпературной и высокотемпературной монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции, Рамановской спектроскопии и термоанализа.

По результатам уточнения кристаллической структуры и рентгеноспектрального анализа изначальный состав кристалла алюминокопиапита, отобранного для исследования, соответствовал $(Al_{0.54}Fe^{3+}_{0.12})_{\Sigma=0.66}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{20}$. Поведение кристаллической структуры алюминокопиапита (пр. гр. $P\bar{1}$, a = 7.3545(2), b = 18.1456(4), c = 7.2895(2) Å, α = 94.033(2), β = 102.086(2), γ = 99.080(2)°, V = 933.92(4) Å^3) с ростом температуры является сильно анизотропным. Параметры элементарной ячейки, а также общий мотив кристаллической структуры, по данным монокристальной рентгеновской дифракции, соответствуют алюминокопиапиту в интервале от –173 до 27°C. Температурная кривая может быть разбита на два сегмента: I – от –173 до –43°C; II – от –33 до 17°C. Все параметры элементарной ячейки, кроме угла α, монотонно увеличиваются на протяжении всего сегмента I. Расширение кристаллической структуры алюминокопиапита в этом интервале происходит преимущественно вдоль оси b, т.е. почти перпендикулярно блокам $\{[A_{2/3}(H_2O)_6](H_2O)_4\}$ и $\{[Fe_4SO_4)_6(H_2O)_8(OH)_2](H_2O)_2\}$, и согласуется с псевдослоистым характером структуры. Начиная с температуры –33°C тренд изменения параметров элементарной ячейки алюминокопиапита меняется на преимущественно нисходящий. Структура показывает достаточно сильное отрицательное тепловое расширение вдоль оси b, в то время как вдоль осей a и c структура практически не изменяется.

Заселенность позиции A в структуре алюминокопиапита в интервале температур от –173 до 7°C остается практически одинаковой в пределах ошибки. Однако, при температуре 17°C в позиции A количество железа скачкообразно уменьшается до $Al_{0.582(2)}Fe^{3+}_{0.085(9)}\square_{0.33}$, сохраняя при этом структурный тип алюминокопиапита. При нагревании до 27°C исходная зеленая окраска кристалла алюмокопиапита сохраняется, но при 32°C цвет изменяется до желтого. Наблюдается резкое уменьшение объема элементарной ячейки до 786.02(8) Å^3, параметр b уменьшается больше, чем на три ангстрема до 15.1209(11) Å с сохранением триклинной симметрии, в то время как параметры a и c остаются практически неизменными (a = 7.4110(4), c = 7.3010(3) Å). По результатам уточнения структуры состав кристалла существенно изменяется после перехода: $(Al_{0.64}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma=0.66}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{12.44}$. На поверхности кристалла образуется тонкая пленка, соответствующая швертманниту, $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x\square nH_2O$ [3]. Кристалл посткопиапитовой фазы со швертманнитовой пленкой устойчив до температуры 130°C. Кристалл посткопиапитовой фазы, $(Al_{0.64}Fe^{3+}_{0.02})Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{12.44}$, оставленный при стандартных условиях на воздухе, через неделю возвращается к исходному составу, $(Al_{0.54}Fe^{3+}_{0.12})_{\Sigma=0.66}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2(H_2O)_{20}$, и копиапитовой структуре, а пленка швертманнита исчезает.

Аналогичный обратимый топотактический переход для монокристалла и поликристаллического агрегата алюминокопиапита в посткопиапитовую фазу и швертманнит выявлен нами и без воздействия температуры, в низком вакууме ~600 Pa, соответствующем таковому на поверхности Марса.

Выполненные исследования показывают, что минералы группы копиапита не могут существовать на поверхности Марса. Вместо этого достаточно распространенной должна являться посткопиапитовая фаза, не описанная пока в литературе в качестве минерального вида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-17-00157).

Литература

1. *Tosca N.J. et al.* // Astrobiology. 2022. Vol. 22. S-81.
2. *Majzlan J., Michallik R.* // Mineralogical Magazine. 2007. Vol. 71. P. 553.
3. *Schoepfer V.A., Burton E.D.* // Earth-Sci. Rev. 2021. Vol. 221. P. 103811.

СЕМЕЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ В СИСТЕМАХ M'_2XO_4–M''_2XO_4–$R_2(XO_4)_3$ (M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Tm–Lu, In, Sc; X = Mo, W): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Т. С. Спиридонова[1], С. Ф. Солодовников[2], Е. В. Ковтунец[1], А. А. Савина[3], З. А. Солодовникова[2], Е. Г. Хайкина[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

[2] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

[3] Сколковский институт науки и технологий, Москва

spiridonova-25@mail.ru

В ряду сложнооксидных соединений значительный интерес представляют тройные молибдаты и вольфраматы. Среди них представительна группа фаз, содержащих два одновалентных и один трехвалентный металл и демонстрирующих большое структурное разнообразие. Это способствует выявлению взаимосвязей между составом, структурой и свойствами и делает данные соединения привлекательными объектами для разработки новых функциональных материалов и прогнозирования их поведения.

Рассматриваемые в настоящей работе соединения $M'_5M''_7R_2(XO_4)_9$ (пр. гр. $R32$, $Z = 3$), $M'_{7+3x}M''_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ (пр. гр. $P\,\bar{6}\,c2$, $Z = 2$) образуются в системах M'_2XO_4–M''_2XO_4–$R_2(XO_4)_3$ (M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Tm–Lu, In, Sc; X = Mo, W) и формируют собственные структурные типы. Это наиболее представительные семейства в натриевых и серебряных системах указанного вида. Определены кристаллографические и термические характеристики полученных фаз, установлен инконгруэнтный характер их плавления. Проведены теоретические оценки ионной проводимости этих соединений (программа softBV [1], BVSE-моделирование), свидетельствующие о возможности реализации 3D ионного транспорта. Методом импедансной спектроскопии экспериментально определены их электрофизические характеристики и показано, что проводимость серебросодержащих солей достигает значений порядка 10^{-2} См/см при 400°C (см. рис. 1), у натрийсодержащих соединений такой порядок проводимости достигается при 500°C. Термические деформации исследовались методом терморентгенографии (рис. 2). Установлено, что это слабо анизотропные фазы. Полученные значения коэффициентов объемного расширения [2]: $\alpha_V = 70–100\times10^{-6}$ °C^{-1} для $M'_5M''_7R_2(XO_4)_9$ и $\alpha_V = (41–50)\times10^{-6}$ °C^{-1} для $M'_{7+3x}M''_{11}R_{4-x}(MoO_4)_{15}$ ($x = 0$) – позволяют отнести их к сильно и средне расширяющимся материалам соответственно.

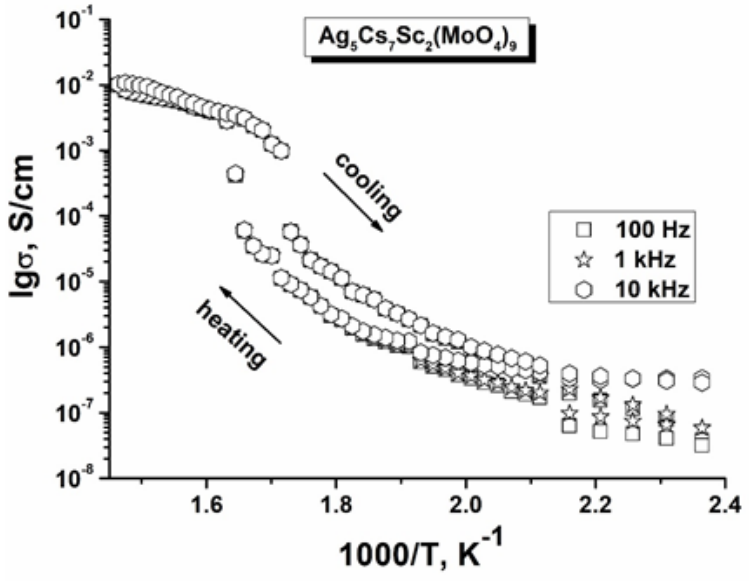


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$.

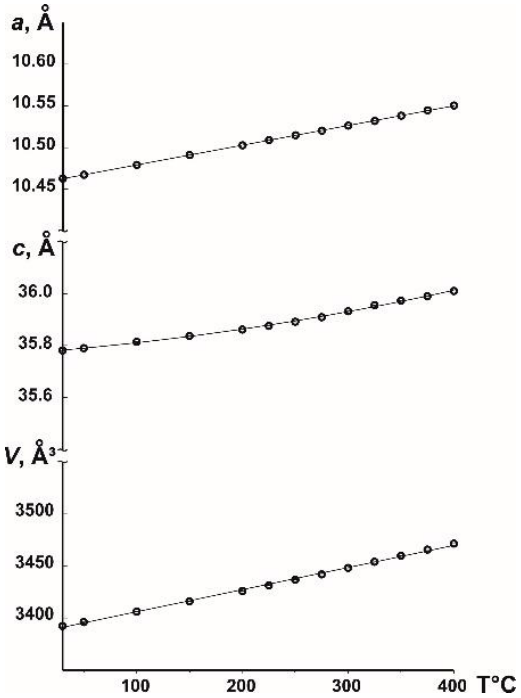


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$.

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и ИНХ СО РАН (№ 125021302132-4) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Chen H., Wong L.L., Adams S. //* Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2019. Vol. 75. P. 18. https://doi.org/10.1107/S2052520618015718
2. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. //* Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39, № 3. С. 505.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ЭТТРИНГИТА И ТАУМАСИТА

Е. В. Тарарушкин, Г. С. Смирнов
Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва
evgeny.tararushkin@yandex.ru

Эттрингит ($Ca_6[Al(OH)_6]_2[SO4]_3 \times 26\,H_2O$) и таумасит ($Ca_3[Si(OH)_6](CO_3)(SO_4) \times 12\,H_2O$) – природные минералы. Оба минерала имеют схожие столбчатые кристаллические структуры, которые ориентированы вдоль параметра *c* их элементарных ячеек. Столбики минералов представлены полиэдрами алюминия/кремния и кальция, а также молекулами H_2O: $[Ca_3[Al(OH)_6] \times 12\,H_2O]^{3+}$ – эттрингит и $[Ca_3Si(OH)_6] \times 12\,H_2O]^{4+}$– таумасит. Пространство (каналы) между столбиками эттрингита заполнены анионами SO_4^{2-} и молекулами H_2O, а в случае с таумаситом каналы заполнены только анионами SO_4^{2-} и CO_3^{2-}.

Эти минералы представляют интерес с точки зрения химии строительных цементов и бетонов по той причине, что оба отвечают за сульфатную коррозию бетонов (ESA – ettringite sulfate attack и TSA – thaumasite sulfate attack) [1]. При этом остается не решенным вопрос, каким образом происходит формирование таумасита в порах строительных бетонов. Предложено несколько путей формирования таумасита: так называемый прямой путь – зарождение и последующий рост кристаллов таумасита без присутствия эттрингита, либо таумасит формируется при наличии эттрингита и появляется твердый раствор этих минералов (вудфордит) [1]. В обоих случаях водные растворы необходимы в качестве питающей среды для роста кристаллов. В связи с этим возникает необходимость в знаниях различных свойств водных растворах в приповерхностных зонах эттрингита и таумасита.

Для исследования свойств водных растворов в приповерхностных зонах эттрингита и таумасита использовался метод классической молекулярной динамики. В качестве потенциала, описывающего взаимодействия между частицами, применена модифицированная версия силового поля ClayFF-MOH [2, 3]. Ранее на примере моделирования эттрингита и портландита [3, 4] было показано, что учет в явном виде угловых взаимодействий Me–O–H между катионами металлов и гидроксильными группами позволяет значительно улучшить воспроизведение механических и колебательных свойств этих минералов.

В результате моделирования вычислены структурные и динамические свойства водных растворов в приповерхностных зонах эттрингита и таумасита. Определены центры адсорбции на поверхностях обоих минералов. Показано, что как для эттрингита, так и для таумасита наблюдается обмен молекулами H_2O между твердой фазой и водным раствором. Вычисленные межфазные (твердое тело – жидкость) энергии показали, что эттрингит стабильнее при растворении по сравнению с таумаситом.

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Литература

1. *Crammond N.* // Cem. Concr. Comp. 2002. Vol. 24. P. 393.
2. *Cygan R., Greathouse J., Kalinichev A.* // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 32. P. 17573.
3. *Tararushkin E., Pisarev V., Kalinichev A.* // Cem. Concr. Res. 2022. Vol. 156. P. 106759.
4. *Tararushkin E., Pisarev V., Kalinichev A.* // Mater. 2023. Vol. 16, № 14. P. 5026.

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ

А. Н. Титов, А. С. Шкварин, А. И. Меренцов, М. С. Постников, А. А. Титов
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
antitov@mail.ru

Поверхностное натяжение на границе сред способно сдвигать термодинамическое равновесие между контактирующими фазами. Особенно ярко такое явление должно проявляться в низкоразмерных материалах, состоящих из одно- или двумерных структурных единиц, таких как слои, цепочки, иглы и т.п. При введении в структуру таких материалов атомов или молекул, сильно отличающихся в размерах от атомов или молекул основной решетки, можно ожидать фазового расслоения, стабилизированного поверхностным натяжением между структурными фрагментами разных фаз.

Настоящая работа посвящена изучению фазового расслоения в слоистых дихалькогенидах переходных металлов IV группы и ванадия. Фазовое расслоение изучено методами фотоэмиссионной микроскопии и атомно-силовой микроскопии на монокристаллах.

Установлено, что формирование твердых растворов замещения $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ и $Ti_{1-x}Zr_xSe_2$ приводит к формированию индивидуальных слоев $TiSe_2$, с одной стороны, и $CrSe_2$ или $ZrSe_2$ с другой. Слои имеют характерную толщину от 1 до 5 нм. Формирование смешанных слоев, сочетающих в себе титан и хром или цирконий не обнаружено. Индивидуальные слои формируются как минимум при концентрации Cr или Zr более 5 мол. %. При этом параметры решетки, как функции концентрации замещающего металла, показывают линейную зависимость. Это наводит на мысль о том, что такие системы следует рассматривать как раствор слоев MSe_2, M = Cr, Zr в решетке $TiSe_2$. При этом в системе $Cr_xTi_{1-x}Se_2$ слои $CrSe_2$ имеют турбостратное разупорядочение с решеткой $TiSe_2$, тогда как в системе $Zr_xTi_{1-x}Se_2$ сопряжение слоев $ZrSe_2$ и $TiSe_2$ когерентно. Площадь индивидуальных слоев определить трудно из-за ограниченного поля наблюдения в методах с достаточно высоким разрешением по глубине, однако оценки показывают, что она составляет не менее 100 мкм и может достигать 1000 мкм.

Анализ фотоэмиссионных спектров показывает, что слои MX_2 и TiX_2 заряжены друг относительно друга. Именно это позволяет им формировать твердый раствор, схожий по своей природе с коллоидным.

В системе $V_xTi_{1-x}Se_2$ обнаружена область настоящего твердого раствора в области $x = 0–0.2$. Дальнейшее увеличение x приводит к формированию коллоидного раствора, состоящего из слоев $V_{0.2}Ti_{0.8}Se_2$ и VSe_2. Характерная толщина слоев составляет 1.2–1.5 нм, площадь – 500–1500 нм^2.

При замещении по подрешетке халькогена в системе $Ti(Se_{1-x}S_x)_2$ обнаружено формирование Янус-слоев с общей структурой S–Ti–Se. Наличие таких слоев подтверждено просвечивающей электронной микроскопией и генерацией второй гармоники на таких нецентросимметричных образованиях. Отсутствие центра симметрии приводит к формированию различных последовательностей этих слоев – как S–Ti–Se / S–Ti–Se…, так и S–Ti–Se / Se–Ti–S... и их комбинаций. Кроме того, оказывается, что Янус слои не являются полностью плоскими и выгнуты в сторону более крупного халькогена, формируя вытянутые образования, похожие на фрагмент трубки. Поскольку решетка TiX_2, X = S, Se описывается в группе $P\,\bar{3}\,m1$ и имеет ось симметрии 3-го порядка, то существуют три эквивалентных ориентации оси этих псевдо-трубок. Все это приводит к исключительно сложной фазовой диаграмме такого простого с виду материала.

В работе обсуждаются причины формирования описанных неоднородностей в слоистых дихалькогенидах переходных металлов и природа устойчивости их коллоидных растворов.

P,T-ДИАГРАММЫ ДВОЙНЫХ МАНГАНИТОВ РЗМ

С. Г. Титова[1], Е. В. Стерхов[1], С. А. Упоров[1], В. А. Сидоров[2]
[1] Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург
[2] Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк
sgtitova@mail.ru

Двойные (упорядоченные) манганиты редкоземельных элементов (*R*), также как неупорядоченные манганиты, демонстрируют магнитные, электрические и структурные фазовые

переходы, что делает их интересными модельными системами для изучения сильнокоррелированных систем и обеспечивает широкое использование в электронике, электротехнике, катализе и других областях. Двойные манганиты формируют упорядоченные слои $R\mathrm{MnO_3}/\mathrm{BaMnO_3}$, чередующиеся в направлении, перпендикулярном слоям. Эквимолярное соотношение ионов R^{3+} и Ba^{2+} обеспечивает почти эквимолярное соотношение ионов Mn^{3+}/Mn^{4+}. При этом, в отличие от неупорядоченных манганитов $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$, двойные манганиты $R\mathrm{BaMn_2O_6}$ вместо состояния спинового стекла при достаточно низкой температуре ~50 K демонстрируют зарядовое упорядочение (выше 300 K, R = Sm), антиферромагнитное состояние (выше 200 K, R = Sm) и ферромагнитное состояние выше комнатной температуры (R = Pr) [1].

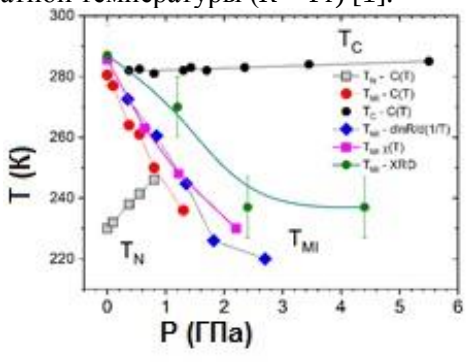


Рис. 1. *P-T* диаграмма фазовых переходов в $NdBaMn_2O_6$: температуры Кюри (T_C) и Нееля (T_N) получены по данным теплоемкости $C(T)$; температура перехода металл-изолятор (T_{MI}) – по результатам измерения теплоемкости $C(T)$, электрического сопротивления $d(\ln R)/d(1/T)$, *ac*-магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и данным порошковой дифракции (XRD).

Методами рентгенографии с применением синхротронного излучения (Elettra, Италия и ВЭПП-3, Россия), ДСК, измерений электрического сопротивления и *ac*-магнитной восприимчивости с использованием камер высокого давления (ИФВД РАН) изучены зависимости перехода металл-изолятор (T_{MI}) и температур магнитного упорядочения от давления для двойных (упорядоченных) манганитов $R\mathrm{BaMn_2O_6}$ (R = Sm, Nd, Pr). Полученная (P, T)-диаграмма фазовых переходов для состава R = Nd приведена на рис. 1. Для всех материалов при слабом давлении $P<2$ ГПа уменьшение объема сопровождается уменьшением искажений решетки в виде наклона MnO_6-октаэдров, что обеспечивает усиление ферромагнитных взаимодействий. При более высоких давлениях происходит сжатие октаэдров MnO_6 в апикальном направлении и их уширение в (ab)-плоскости. В результате исчезает разница в структуре в высокотемпературной проводящей фазы и низкотемпературной фазе изолятора; как следствие, переход металл-изолятор становится плавным. Для всех рассмотренных материалов рост давления уменьшает T_{MI} (рис. 2).

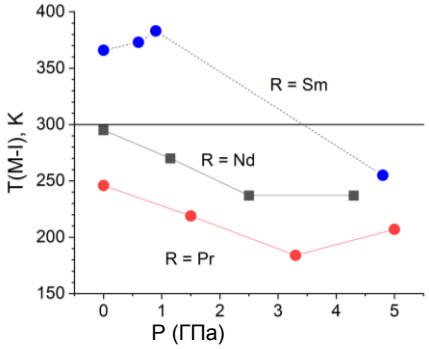


Рис. 2. Барическая зависимость температуры перехода металл-изолятор для двойных манганитов $R\mathrm{BaMn_2O_6}$, R = Sm, Nd, Pr.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00102).

Литература

1. *Nakajima T., Kageyama H., Yoshizawa H., Ueda U.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. Vol. 71. C. 2843.

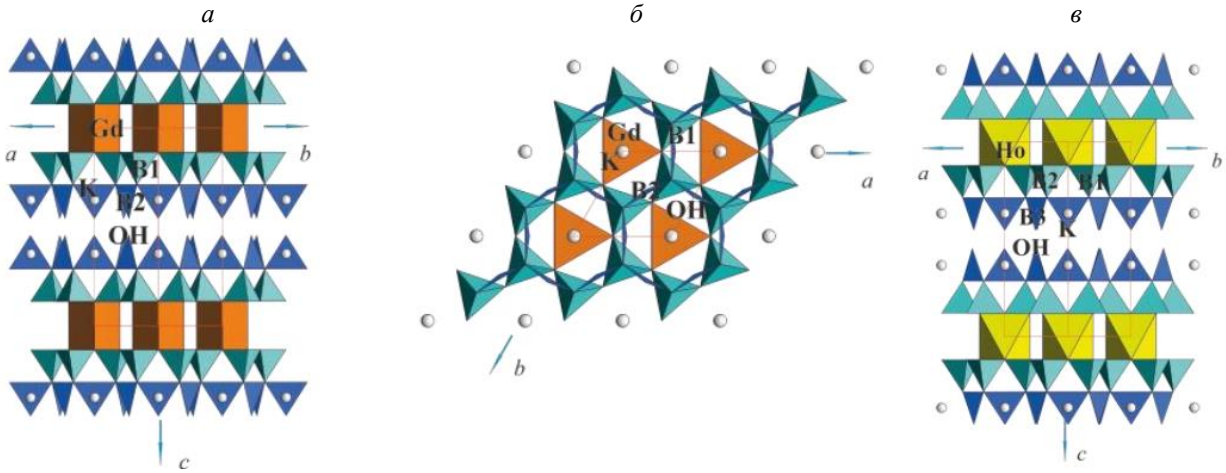
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЦЕНТРИЧЕСКОГО НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ И ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ БОРАТОВ

А. П. Топникова[1], Е. Л. Белоконева[1], О. В. Димитрова[1], А. С. Волков[2], С. Ю. Стефанович[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Сколковский институт науки и технологий, Москва
nastya_zorina@rambler.ru

Кристаллы боратов $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ и $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ получены в гидротермальных условиях при температурах 290 и 270°C, соответственно, и при равном давлении 70–100 атм. В эксперимент

с Gd для увеличения вязкости водного раствора была добавлена силикатная компонента SiO_2. Окончательные значения pH, измеренные после реакции, составляли: 5.6 для K,Gd-бората и 7.8 для K, Ho-бората.

Структуры обладают близкими параметрами элементарных ячеек, но различны в отношении симметрии: ацентричная $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ (пр. гр. $P\bar{6}\,2m$) и центросимметричная $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ (пр. гр. $P\bar{3}1m$). Новый полиборатный анионный радикал, одинаковый для обеих структур, состоит из слюдоподобного полярного слоя тетраэдров, дополненного по вершинам $B_2O_2(OH)$-треугольниками (рис.). Формула слоя – $[4\mathrm{T}+2\Delta]_{\infty\infty}$ или $[6\mathrm{T}+3\Delta]_{\infty\infty}$ на кольцо из шести тетраэдров. Симметрия размножения слоев и непосредственно *REE*-полиэдров, соединяющих два соседних слоя в пакет, различны для данных боратов: зеркальная плоскость и призма в Gd-борате (рис., *а*), центр инверсии и октаэдр в Ho-борате (рис., *в*). Новые структуры имеют наибольшее сходство с $KTa[B_4O_6(OH)_4](OH)_2\times 1.33\,H_2O$ – синтетической разновидностью минерала пепроссиита.



Кристаллическая структура $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$: проекция *bc* (*а*), проекция *ab* (*б*); кристаллическая структура $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ (*в*).

Несмотря на практически полную структурную идентичность, новый ацентричный K, Gd-борат демонстрирует высокую нелинейно-оптическую (сигнал ГВГ ~45 относительно кварцевого образца в случае 80–120-мкм порошка) в отличие от центросимметричного K, Ho-бората. Достаточно высокая генерация второй гармоники в K, Gd-борате обуславливает технический интерес к получению его кристаллов. Различные значения pH среды при гидротермальном синтезе, как и ионный радиус *REE*, возможно, также повлияли на проявление различной симметрии новых боратов. Разупорядочение вдоль *c* в ацентричном K, Gd-борате в связи со статистической заселенностью и перекрытием K- и B2-позиций может быть устранено в большей ячейке с утроением вдоль оси *c* и результирующей пр. гр. $P3_1$.

ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ЛИНЕЙНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

С. К. Филатов[1], Р. С. Бубнова[1, 2], М. Г. Кржижановская[1, 2], А. П. Шаблинский[1, 2], О. Ю. Шорец[1, 2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
filatov.stanislav@gmail.com

Частота встречаемости кристаллов, проявляющих отрицательное термическое расширение, прояснилась в 1982 г. [1]. Рассматривались оригинальные высокотемпературные рентгендифракционные измерения теплового расширения представительной выборки из неорганических и органических соединений. Для всех соединений были вычислены главные значения тензора термического расширения. Статистический анализ этих данных показал, что традиционное представление об отрицательном термическом расширении как об уникальном явлении справедливо лишь для кубических кристаллов. Но для гексагональных, тетрагональных, тригональных и ромбических кристаллических веществ оказалось, что отрицательное линейное термическое расширение проявляют несколько процентов таких кристаллов. Статистика оказалась

еще более разительной в случае моноклинной и триклинной сингоний – по крайней мере, одна треть таких (косоугольных) кристаллов сокращается по определенным направлениям при нагревании, т.е. отрицательное линейное термическое расширение косоугольных кристаллов является не исключением, а скорее нормой. При анализе статистических данных бросается в глаза резкий скачок между ромбическими и моноклинными кристаллами. Ключом к разгадке является то, что наличие этого скачка коррелирует с появлением углов ячейки (углов между координатными осями), не фиксированных симметрией: одного угла в моноклинных кристаллах и всех трех – в триклинных. Сдвиговые деформации резко анизотропны по своей природе. По сути, сдвиг – это шарнир (термин введен А. Слейтом [2]). Если угол шарнира увеличивается, то смежный ему угол должен уменьшаться. Тепловое расширение частично компенсирует эту анизотропию. Тем не менее, термические сдвиги часто сопровождаются отрицательным тепловым расширением. Подробному анализу роли шарниров в термическом расширении кристаллических веществ посвящены работы [2–4].

В работе приведены новые примеры соединений с линейным отрицательным термическим расширением за счет сдвиговых деформаций.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-П). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Литература

1. *Филатов С.К.* // Записки Всесоюз. минерал. об-ва. 1982. Т. 111. С. 674.
2. *Sleight A.W.* // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. P. 2854.
3. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
4. *Filatov S.K.* // Phys. Status Solidi. B. 2008. Vol. 245. P. 2490.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА $Nd_5Mo_3O_{16}$

Е. П. Харитонова[1, 2], Е. И. Орлова[1, 2], В. И. Воронкова[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2] *Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва*
harit@polly.phys.msu.ru

Соединения семейства $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ привлекают внимание как кислородные и смешанные кислород-электронные проводники [1, 2]. Проводимость соединений интерстиционного типа, движение кислорода осуществляется, главным образом, по межузельным полостям структуры. По данным рентгеновской дифракции, все соединения семейства относятся к пр. гр. $Pn\bar{3}n$ и имеют флюоритоподобную кубическую структуру, состоящую из кубов LnO_8 (*Ln* – редкоземельный катион) и тетраэдров MoO_4. Имеется три позиции атомов кислорода: O1 и O2 – в кристаллической решетке, O3 – в междоузлиях структуры [3]. Количество межузельного кислорода O3 может варьироваться в некоторых пределах в зависимости от валентности молибдена и от содержания кислорода в атмосфере [1]. Взаимное соотношение редкоземельного катиона и молибдена также может изменяться вследствие возможности взаимного замещения неодима и молибдена [2, 3]. Идеальной решетке кристалла, в которой нет дефектов структуры, соответствует состав $Ln_5Mo_3O_{16}$. Известно, что соединения типа $Ln_5Mo_3O_{16}$, содопированные щелочными катионами и фтором, испытывают фазовый переход в области 600°C, тогда как у беспримесных соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ и соединений, допированных только одним катионом, такой фазовый переход не наблюдается [4, 5].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование полиморфизма и проводимости соединений семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$: беспримесных соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ (*Ln* = Pr–Dy) и аналогичных соединений, допированных катионами металлов (Ca, Pb, V, Nb, W), а также соединений с совместным допированием щелочными катионами (Li, Na, K) и галогенами (F, Cl, Br).

Образцы для исследований получены с помощью твердофазного синтеза. Ряд соединений получен в виде монокристаллов методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил принадлежность керамики и кристаллов к семейству $Nd_5Mo_3O_{16}$. Полиморфизм и физические свойства образцов исследовались методами

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и импедансной спектроскопии.

Результаты исследований показали, что гетеровалентное допирование соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ примесями приводит к падению кислородной проводимости на два порядка величины. Причина этого явления состоит в уменьшении количества межузельного кислорода O3, которое происходит вследствие закона сохранения электронейтральности. В случае простого гетеровалентного допирования понижение проводимости соединений характерно для всего исследуемого диапазона температур (30–800°C), в то время как при содопировании щелочными катионами и галогенами проводимость низка только в низкотемпературной области, а выше точки обратимого фазового перехода она возвращается к исходным значениям, характерным для недопированных соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$. Такое поведение, вероятно, может быть связано с обратимым изменением положения галогенов в решетке при фазовом переходе.

Настоящая работа выполнена в рамках РНФ (проект № 23-12-00221).

Литература

1. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H.* // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. P. 253.
2. *Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. 395.
3. *Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al.* // Acta Cryst. 2015. B71. P. 186.
4. *Voronkova V., Kharitonova E., Orlova E. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 1250.
5. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 673. P. 314.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИИ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ СО СТРУКТУРОЙ KMZ

Д. В. Цыбенова[1], Е. В. Ковтунец[2], Т. С. Спиридонова[2], Ю. Л. Тушинова[2], А. В. Логвинова[2], Б. Г. Базаров[2]

[1] Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова, Улан Удэ
[2] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
darimatsybenova5@gmail.com

Из-за дороговизны лития фокус внимания при разработке твердых электролитов сместился на натрий- и калий-содержащие соединения, позволяющие в перспективе создать более доступные устройства.

В этом контексте большой интерес вызывают сложные молибдаты, обладающие широким спектром функциональных свойств, в том числе, кислород-ионной проводимостью, востребованной при разработке топливных элементов. Так расчеты методом валентных усилий (BVSE) [1] показали высокую вероятность переноса кислорода в соединениях со структурой $K_5Mg_{1/2}Zr_{3/2}(MoO_4)_6$ (KMZ) [2]. В этой связи представляется важным исследование ионной проводимости и термических свойств каркасных тройных KMZ-подобных молибдатов с общей формулой $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Ni, Cu, Cd, Ca, Sr, Pb).

Структуры соединений, полученных по керамической технологии, уточнены методом Ритвельда (метрики элементарных ячеек представлены в таблице). Трехмерный каркас формируется из октаэдров $(A/Hf)O_6$, соединенных посредством общих кислородных вершин с тетраэдрами MoO_4^{2-}. Атомы калия занимают пустоты (рис. 1).

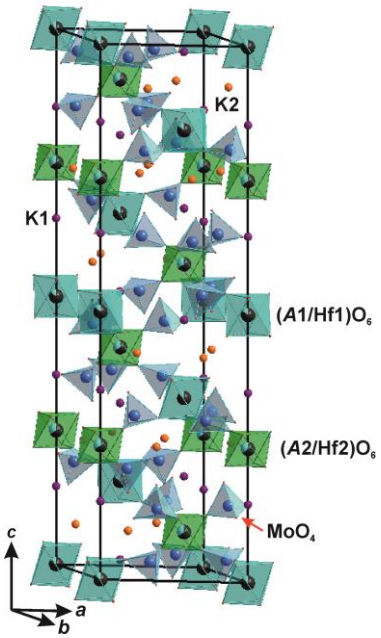


Рис. 1. KMZ-структура тройного молибдата $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_{4)6}$.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции исследованы термические деформации в интервале температур 30–500°C.

В качестве примера на рис. 2 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек трех представителей семейства $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Cu, Ca, Sr). Для всех изученных соединений параметры a и c увеличиваются анизотропно во всем температурном диапазоне.

Коэффициенты термического расширения (КТР) вычислялись с использованием уравнений аппроксимации кривых зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры, в таблице представлены объемные КТР. На основании полученных значений α_V соединения $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Ni, Cu, Cd, Ca, Sr, Pb) можно отнести к среднерасширяющимся материалам.

Методом импедансометрии изучены ионопроводящие свойства тройных молибдатов, при температуре 500°C проводимость соединений достигает 10^{-4} См/см (см. таблицу).

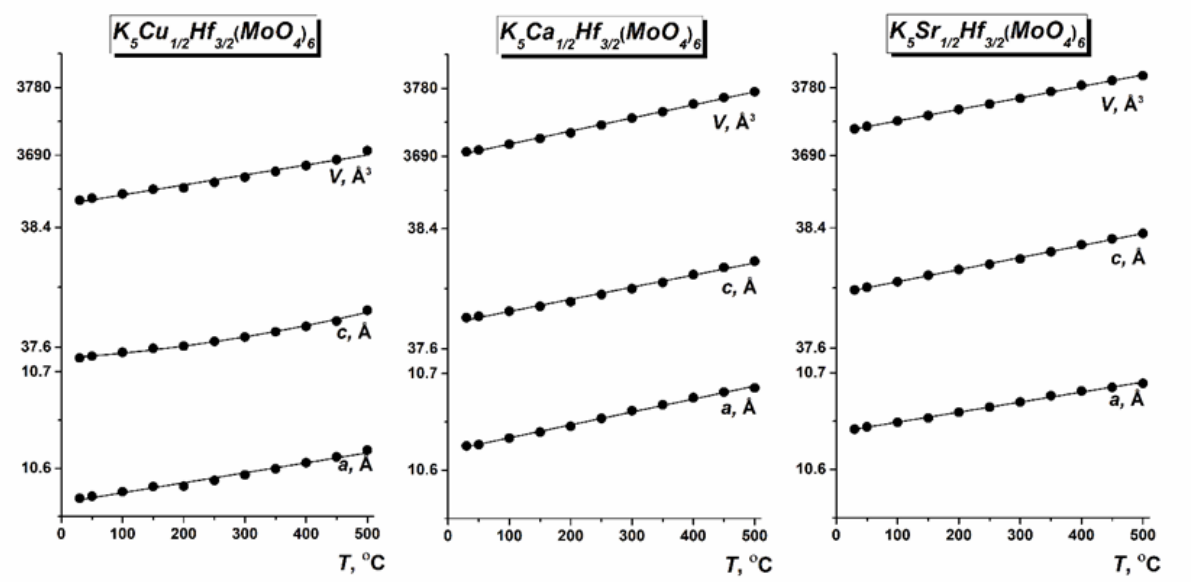


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Cu, Ca, Sr).

Исходя из теоретических расчетов по методу валентных усилий и полученных значений общей проводимости тройных молибдатов $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Ni, Cu, Cd, Ca, Sr, Pb), они представляют интерес в качестве объектов с возможной смешанной анионной (O^{2-}) и катионной (K^+) проводимостью. Дальнейшие исследования будут направлены на выявление ионов носителей заряда.

Кристаллографические метрики, КТР (α_V, 500°C) и проводимость (σ, 500°C) тройных молибдатов $K_5A_{1/2}Hf_{3/2}(MoO_4)_6$ (A = Ni, Cu, Cd, Ca, Sr, Pb)

A	Ni	Cu [3]	Cd	Ca [4]	Sr [1]	Pb [1]
R_{ion}, Å, К.Ч. 6	0.69	0.77	0.95	1	1.18	1.19
Пр. гр.	$R\bar{3}c$				$R\bar{3}$	
a, Å	10.5531 (4)	10.5617 (2)	10.6171 (2)	10.6372 (2)	10.6384 (2)	10.6444 (1)
c, Å	37.470 (2)	37.5017 (7)	37.7645 (7)	37.8406 (8)	37.9756 (9)	37.9738 (6)
V, (Å^3)	3613.9 (3)	3622.9 (1)	3686.6 (1)	3708.0 (1)	3722.1 (2)	3726.12 (9)
σ, См/см	1.1×10^{-4}	1.46×10^{-4}	–	5.11×10^{-4}	1.27×10^{-4}	1.24×10^{-4}
α_V, °C^{-1}	49×10^{-6}	45×10^{-6}	42×10^{-6}	47×10^{-6}	40×10^{-6}	57×10^{-6}

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования БИП СО РАН.

Литература

1. *Kovtunets E., Tushinova Yu., Spiridonova T. et al.* // Solid State Sci. 2025. Vol. 160. P. 107816. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107816
2. *Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др.* // Журн. структ. химии. 1994. Т. 35, № 3. С. 11.
3. *Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2025. Т. 27, № 3. С. 380.
4. *Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л. и др.* // Вестник ВСГУТУ. 2025. № 1 (95). С. 112. https://doi.org/10.53980/24131997_2025_1_112

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ *d-f*-КОМПЛЕКСОВ

Т. Г. Черкасова, Е. В. Черкасова, Д. А. Баранцев, Т. В. Панасина
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово
ctg.htnv@kuzstu.ru

Редкие и редкоземельные элементы являются материалами современных и будущих передовых технологий. Они необходимы для создания высокотехнологичных изделий в различных отраслях промышленности [1–3]. Биметаллические координационные соединения *d-f*-элементов представляют интерес для получения предшественников функциональных материалов на основе редких элементов, обладающих комплексом разнообразных физико-химических свойств, при этом их характеристики, в первую очередь, определяются кристаллохимическими параметрами [4, 5].

Молекулярные структуры комплексов и их кристаллохимические параметры установлены РСтА монокристаллов. Хром-лантаноидные соединения имеют структуры ионного островного типа. Соединения с никотиновой кислотой кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 1). Комплексы цериевой группы с ε-капролактамом кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, иттриевой группы моноклинные, пр. гр. $C2/c$ (рис. 2).

Комплекс $C_{24}H_{48}CuF_6N_4O_6Si$ кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) и имеет полимерное цепочечное строение (рис. 3), кристаллы соединения $C_{16}H_{12}N_8O_2S_4CoHg$ (рис. 4) моноклинные (пр. гр. $C2/c$). Изучены физико-химические свойства всех полученных веществ.

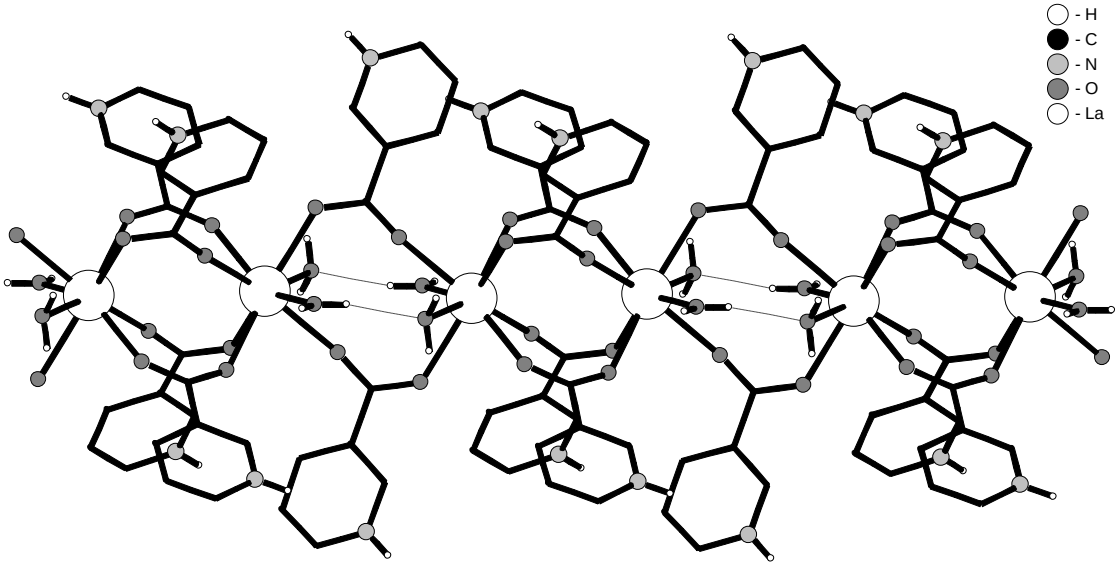


Рис. 1. Полимерное строение катиона в комплексе $C_{24}H_{21}N_9O_9S_6Nd$.

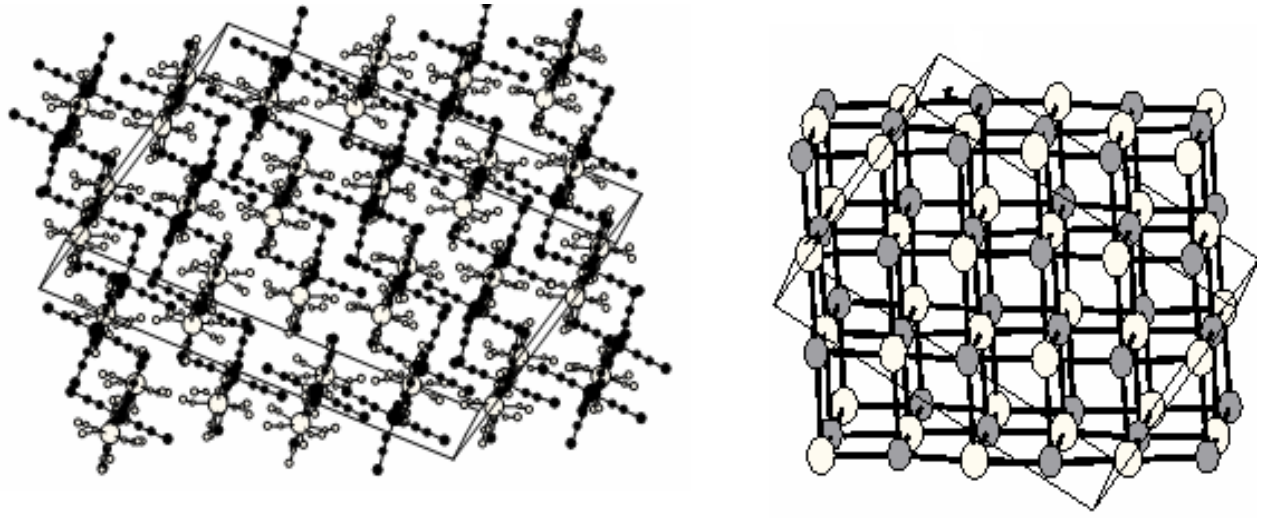


Рис. 2. Кристаллическая упаковка в соединении $C_{54}H_{88}N_{14}O_8S_6Er$.

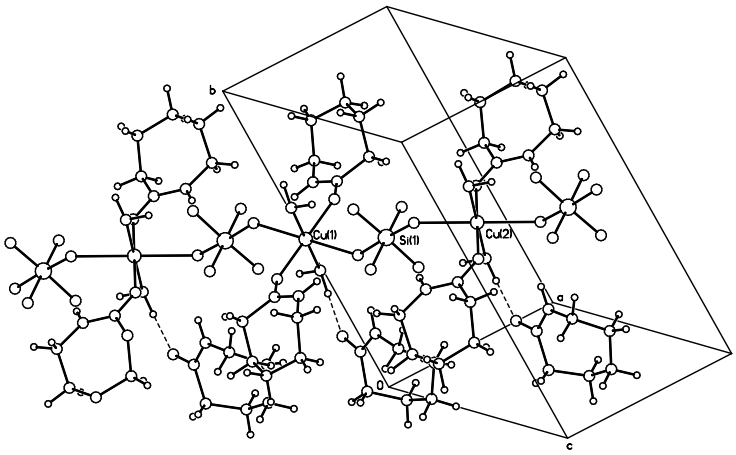


Рис. 3. Расположение фрагмента полимерной цепочки в ячейке $C_{24}H_{48}CuF_6N_4O_6Si$.

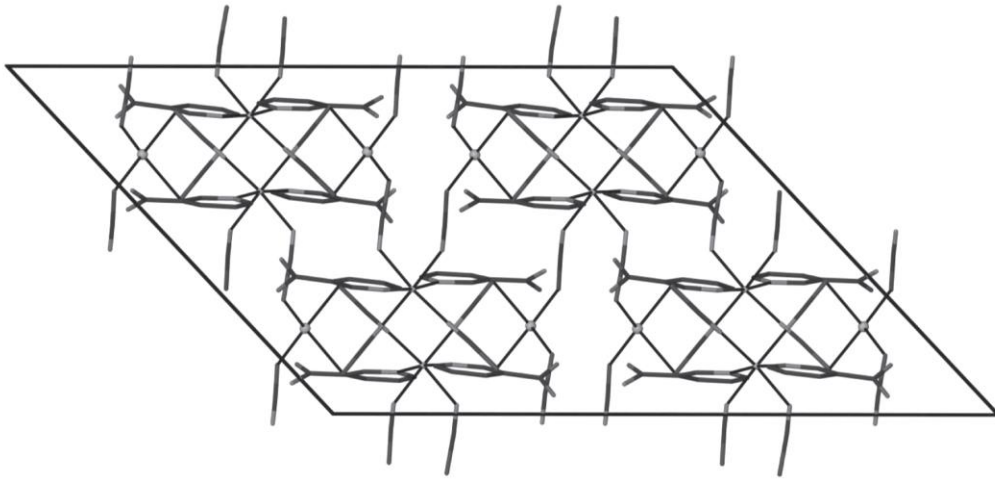


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $C_{16}H_{12}N_8O_2S_4CoHg$ на плоскость *ac*.

Авторы выражают благодарность за заинтересованное участие в работе и обсуждение результатов сотрудникам ИНХ СО РАН Н.В. Куратьевой, Н.В. Первухиной.

Литература

1. *Алдошин С.М.* // Тез. докл. XXII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. 2024. Т. 1. С. 12.
2. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В.* // Авиационные металлы и технологии. Спецвып. 2. 2013. С. 3.
3. *Душин В.А.* // ГИАБ. 2022. № 5. С. 52.
4. *Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю.* Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М: РУСАЙНС, 2020. 266 с.
5. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 899.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $LiCsMo_3O_{10}$ ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

И. С. Черняйкин, М. А. Беспятов, А. А. Назарова, В. А. Трифонов, Т. М. Кузин, Н. В. Гельфонд
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
cherny@niic.nsc.ru

Одной из важнейших задач ядерной физики является поиск безнейтринного двойного бета-распада. Разрабатываемая для этого методика криогенных сцинтилляционных болометров требует поиска и исследования новых сцинтилляционных материалов. Монокристаллические двойные молибдаты щелочных металлов представляются наиболее перспективными в этом отношении.

В данной работе представлено экспериментальное определение теплоемкости $LiCsMo_3O_{10}$ от 5 до 800 K, на основе которой были рассчитаны термодинамические функции.

Монокристаллы $LiCsMo_3O_{10}$ выращены низкоградиентным методом Чохральского на воздухе в установках с весовым контролем процесса роста [1]. Для дальнейших исследований из полученного монокристалла были изготовлены образцы различных размеров. Информацию о составе и содержании примесей получали методами атомно-эмиссионной спектроскопии («Гранд ИСП», ВМК Оптоэлектроника) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 8800 ICP-MS/MS). Рентгеноструктурный анализ монокристалла проведен на дифрактометре Bruker DUO. Проведенные исследования показали, что содержание примесей в полученном образце не превышает 0.1 % мас.

Термогравиметрический анализ с синхронным получением DSC-сигнала для выявления тепловых эффектов выполнен в интервале 300–1100 K с использованием прибора Netzsch STA 449 F1 Jupiter со скоростью нагрева 20 $K \cdot мин^{-1}$ в атмосфере аргона. Измерения проводились в платиново-родиевом тигле, исходная масса образца составляла 18.57 мг. На DSC-кривой в диапазоне 780–820 K наблюдается эндотермический пик с максимумом $T_{max} \approx 800$ K, связанный с плавлением вещества; температура начала плавления $T_{onset} = 791.1$ K, энтальпия плавления $\Delta H_{пл} = 111700$ Дж/моль. Других тепловых эффектов, связанных с фазовыми переходами, в исследуемом диапазоне температур (300–1100 K) не обнаружено.

В данной работе представлены результаты экспериментального определения теплоемкости $LiCsMo_3O_{10}$ методами вакуумной адиабатической (от 5 до 320 K) и сканирующей (от 300 до 800 K) калориметрии. Для адиабатического метода использовалась оригинальная установка, описанная в [2], для ДСК – прибор Netzsch 204 F1 Phoenix. Аномалий, связанных с фазовыми переходами, в исследуемой области температур обнаружено не было. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические функции (энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса) в интервале температур от 0 до 800 K.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-19-00405, https://rscf.ru/project/24-19-00405/).

Литература

1. *Serebrennikova P.S., Komarov V.Y., Trifonov V.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2024. Vol. 65, № 1. P. 169.
2. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. P. 5218.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ПРОБЛЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Е. С. Чиканова, Д. Р. Ахмадуллина, К. А. Кучеряев, У. У. Нурзуллоев, Д. В. Штанский
Университет науки и технологии «МИСИС», Москва

Анализируя состав всех биологических жидкостей организма, можно с уверенностью сказать, что они пересыщены по фосфатам или карбонатам кальция. В состоянии гомеостаза, т.е. физиологического равновесия, такие условия благоприятны для нормального поддержания структуры твердых тканей – костей и зубов. Однако, при возникновении патологических состояний может случиться нарушение баланса, что в конечном счете приведет к изменению минерального обмена. В таком случае со временем может развиться два противоположных вида заболеваний, связанных с кристаллизацией: первое – уменьшение твердости костей и зубов, второе – образование камней в различных органах и тканях. Поэтому чрезвычайно важно изучать процесс кристаллизации в организме человека всесторонне и комплексно. Существенный прогресс в изучении закономерностей строения и формирования физиогенных и патогенных органоминеральных агрегатов в организме человека намечается в результате модельных экспериментов по кристаллизации их аналогов, особенно при участии в этом процессе органических веществ и неорганических компонентов исходного физиологического раствора. Роль большинства из них до сих пор в этом процессе не ясна.

На сегодняшний день также нет понимания, как управлять составом многокомпонентного физиологического раствора для предотвращения камнеобразования. Кроме того, данные показывают,

что на начальной стадии кристаллизация в значительной степени контролируется кинетическими факторами, изучение которых является актуальным и необходимым.

В настоящей работе применен кинетический подход к описанию кристаллизации в биологических жидкостях на примере модельного раствора слюны человека взрослого и детского возраста. Состав слюны выбирался на основе данных обширного литературного обзора по содержанию основных неорганических и органических компонентов в норме и патологии (кариес, зубной камень).

Все опыты проводились в термостатируемых условиях при температуре 37°C. В эксперименте варьировали степень пересыщения по двуводному гидрофосфату кальция от 5 до 50, pH от 5.5 до 8.0, а также изучали действие изменения содержания неорганических (катионы – Mg^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}; анионы – F^{-}, HCO_3^{-}) и органических (глюкоза, белок, аминокислоты) добавок. Физико-химическими методами (турбидиметрия, лазерная дифракция) изучали стадии нуклеации, роста и агрегации частиц в растворе. Методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа проводили исследование и характеризацию образующейся твердой фазы.

Таким образом, в результате работы получены обширные экспериментальные данные о кинетических параметрах кристаллизации в модельных растворах слюны человека взрослого и детского возраста (скорости зарождения, роста и агрегации частиц), выведены кинетические уравнения в зависимости от состава исходного раствора. Установлено достоверное влияние пересыщения, pH среды, ионно-электролитного состава на каждой стадии кристаллизации, на конечную форму и размеры образующихся частиц. Выявлены промотирующие и ингибирующие добавки. Определены возрастные особенности кинетических параметров. Рассчитаны критические размеры зародыша, кажущаяся энергия активации стадии роста и агрегации. Установлено, что в зависимости от условий эксперимента, в модельных системах возможно образование гидроксиапатита, октакальций фосфата и брушита в разном процентном соотношении, что согласуется с литературными данными.

Данная работа показывает, что, используя кинетический подход, можно получать новые интересные сведения о механизмах и условиях физиогенной и патогенной кристаллизации. Эти сведения могут быть полезными для создания комплексных подходов к лечению и профилактики заболеваний, связанных с нарушениями кристаллизации, например, с кариесом зубов и камнеобразованием в ротовой полости. Кроме того, они могут помочь в разработке новых технологий для мониторинга процессов кристаллизации в реальном времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического лидерства «Приоритет 2030» в НИТУ «МИСИС».

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ В СИСТЕМЕ Rb_2MoO_4–$Ho_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

О. Д. Чимитова[1], С. Ф. Солодовников[2], М. С. Молокеев[3], Е. В. Ковтунец[1], В. Н. Юдин[2], А. С. Орешонков[3], Б. Г. Базаров[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

[2] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

[3] Институт физики имени Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

chimitova_od@mail.ru

В системах Rb_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Э(MoO_4)_2$ (Ln = Ce–Lu, $Э$ = Hf, Zr) образуются тройные молибдаты составов $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ и $Rb_2LnЭ_2(MoO_4)_{6.5}$. Настоящая работа посвящена синтезу, структурной характеризации и изучению свойств представителей этих семейств, формирующихся в гольмий-циркониевой системе (рис. 1).

Раствор-расплавной кристаллизацией получены кристаллы фазы $Rb_{4.81}Ho_{0.81}Zr_{1.19}(MoO_4)_6$ и методом РСтА определено ее строение. Установлено, что $Rb_{4.81}Ho_{0.81}Zr_{1.19}(MoO_4)_6$ кристаллизуется в пр. гр. $R\,\bar{3}\,c$ (a = 10.7627(1), c = 39.6831(9) Å, R = 0.019) и принадлежит к структурному типу $K_5InHf(MoO_4)_6$ [1], характерному для большой группы тройных молибдатов $M_5RЭ(MoO_4)_6$ (M = K, Tl, Rb; $Э$ = Zr, Hf).

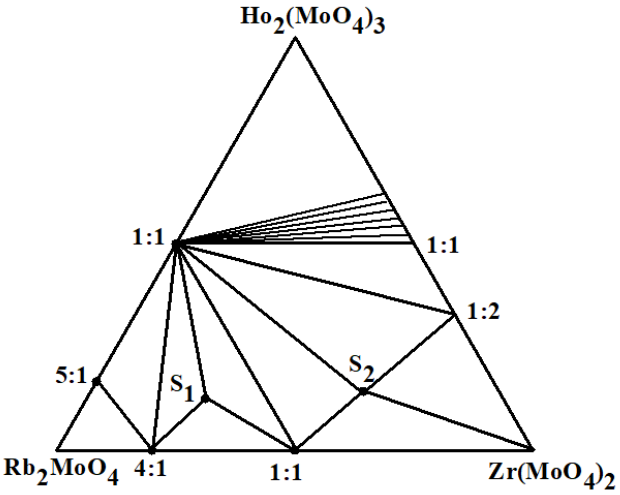


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе Rb_2MoO_4–$Ho_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$, S_1 – $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$, S_2 – $Rb_2HoZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

В структуре рассматриваемой фазы октаэдры $(Ho, Zr)O_6$ и $(Zr, Ho)O_6$ соединяются с тетраэдрами MoO_4 через вершины с образованием трехмерного каркаса, в пустотах которого находятся атомы рубидия (рис. 2, *а*). Данный каркас можно разделить на два вида слоев: слой, содержащий октаэдры $(Ho, Zr)O_6$, тетраэдры MoO_4 и полиэдры RbO_9 (рис 2, *б*), и слой, содержащий октаэдры $(Zr, Ho)O_6$ и полиэдры RbO_{12} (рис. 2, *в*). Используя полученные результаты, методом Ритвельда по порошковым данным уточнена структура синтезированного по керамической технологии соединения $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$ (рис. 3).

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии, $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$ претерпевает два обратимых полиморфных превращения и плавится при 688°C (рис. 4).

Методом терморентгенографии в интервале температур 25–660°C изучено термическое расширение этого соединения. Как видно (рис. 5), на линейных температурных зависимостях параметров и объема элементарной ячейки $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$ наблюдается перелом в области ~400–450°C, что согласуется с данными ДСК.

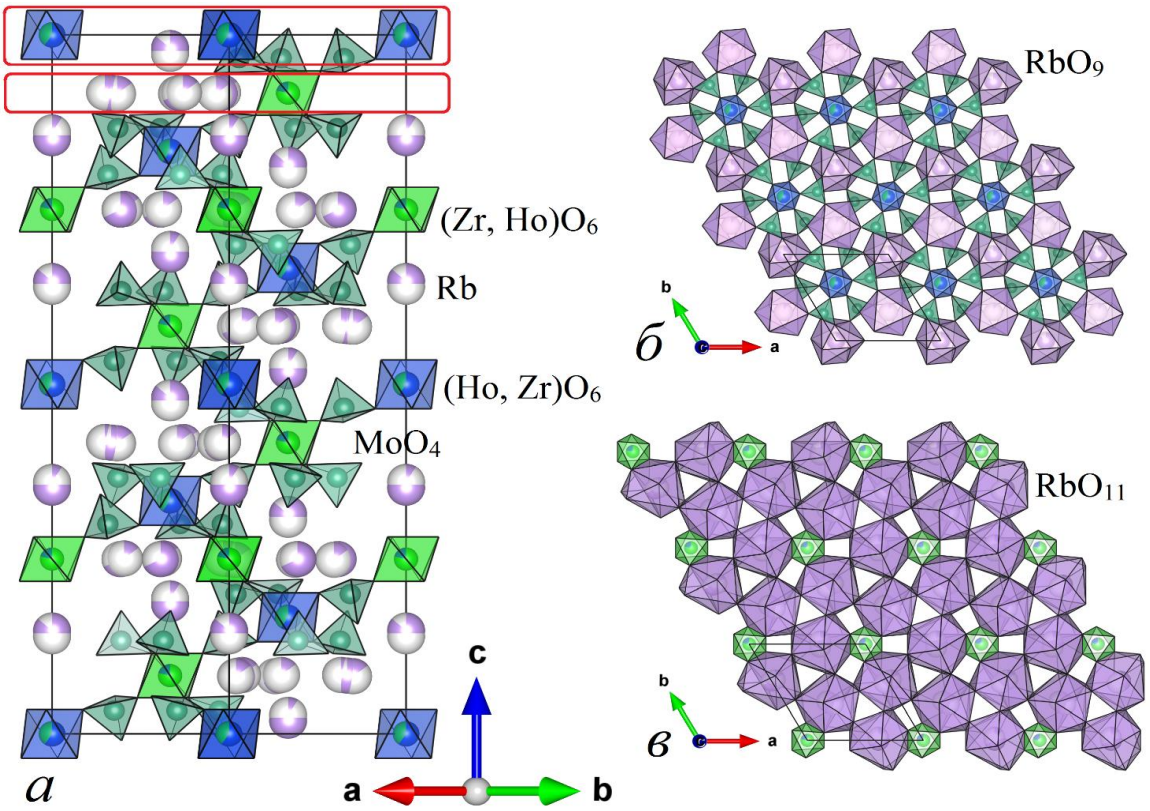


Рис. 2. Общий вид структуры $Rb_{4.81}Ho_{0.81}Zr_{1.19}(MoO_4)_6$ (*а*), слой $(Ho, Zr)O_6$, MoO_4 и RbO_9 (*б*), слой $(Zr, Ho)O_6$ и RbO_{12} (*в*).

До температуры первого фазового перехода расширение практически изотропно, выше указанной температуры значения коэффициентов термического расширения резко возрастают, в большей степени в направлении оси *c* за счет растяжения связей Rb–O.

Электронная структура $Rb_{4.81}Ho_{0.81}Zr_{1.19}(MoO_4)_6$ рассчитана методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE+U. Показано, что на выбранном наборе значений поправки Хаббарда U расчетная ширина запрещенной зоны может варьироваться от 3.28 до 3.82 эВ. Выполнено

моделирование коэффициента поглощения, на основании чего сделан вывод о значении ширины запрещенной зоны, равном 3.78 эВ. Электронный переход прямой, расположен в точке M зоны Бриллюэна.

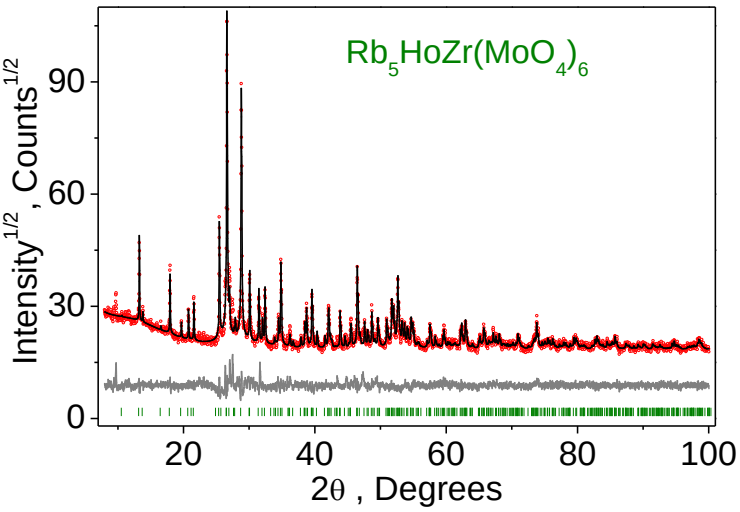


Рис. 3. Экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$.

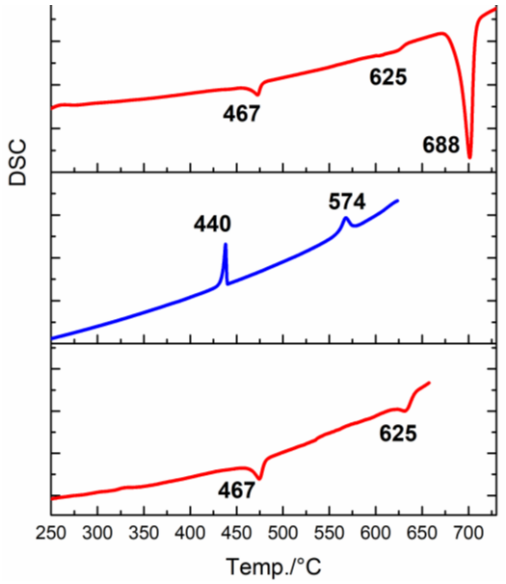


Рис. 4. ДСК $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$: нагрев (красные кривые) и охлаждение (синяя кривая).

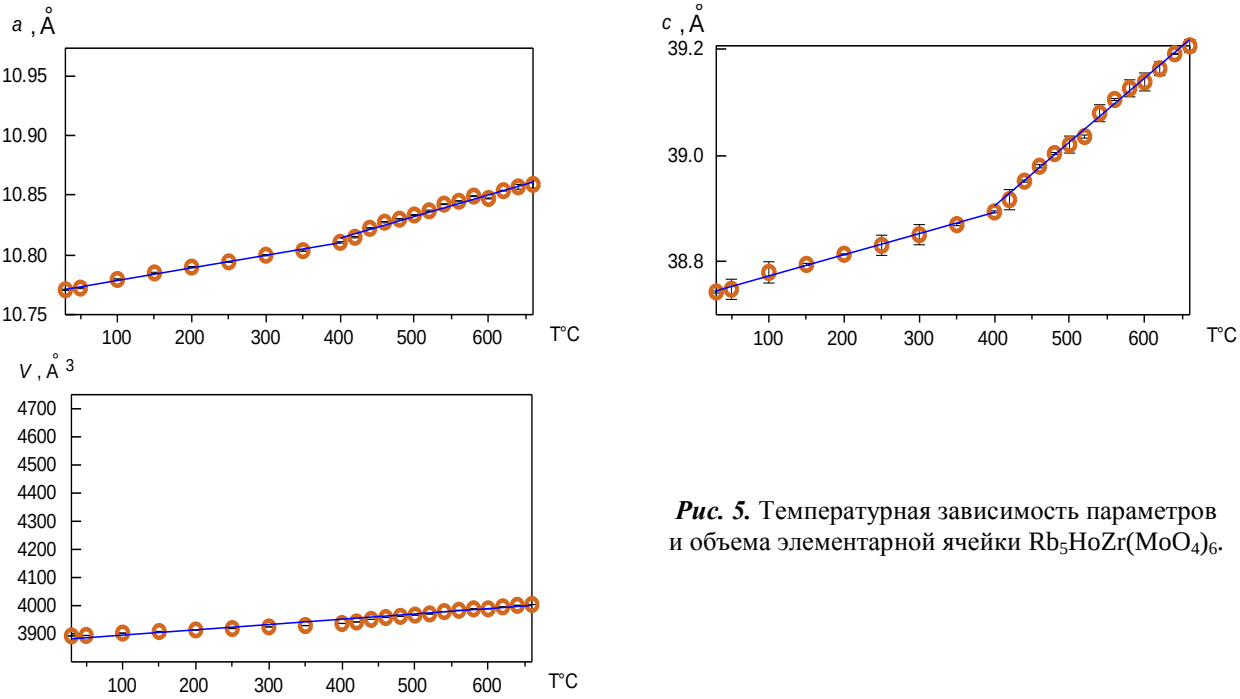


Рис. 5. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки $Rb_5HoZr(MoO_4)_6$.

Методом твердофазных реакций получен тройной молибдат $Rb_2HoZr_2(MoO_4)_{6.5}$. Впервые методом Ритвельда по порошковым данным уточнена кристаллическая структура этого соединения (пр. гр. $R\bar{3}$). Структура принадлежит к структурному типу $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$ [3], для которого характерен трехмерный смешанный каркас из чередующихся MoO_4 тетраэдров и (Ho, Zr)-октаэдров, в котором задействованы все вершины октаэдров и три из четырех вершин тетраэдров.

В параллельных оси *c* широких каналах каркаса попарно размещаются катионы Rb^+, что обусловлено разбиением внутриканального пространства на цепь больших полостей, в каждой из которых содержатся два катиона рубидия. Именно сложная конфигурация такой полости и задает, видимо, неопределенную координацию рубидия. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучено его термическое поведение. На кривой ДСК (рис. 6) наблюдаются два эндотермических эффекта при 818 и 944 К, второй из которых соответствует температуре плавления.

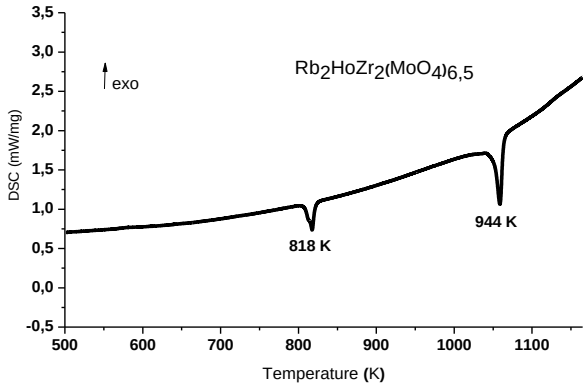


Рис. 6. ДСК тройного молибдата $Rb_2HoZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

Работа выполнена в рамках государственных заданий БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и ИНХ СО РАН (№ 125021302132-4) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 8. С. 1240.
2. *Tsyrenova G.D., Solodovnikov S.F., Pavlova N.N. et al.* // J. Neorgan. Khim. 2010. Vol. 55, № 5. P. 826.

ФОСФАТЫ НИКЕЛЯ – ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ α-$CrPO_4$: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Л. В. Шванская[1], А. С. Волков[2], Е. А. Манохина[1], О. В. Якубович[1], Г. В. Кирюхина[1], О. В. Димитрова[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Сколковский институт науки и технологий, Москва
lshvanskaya@mail.ru

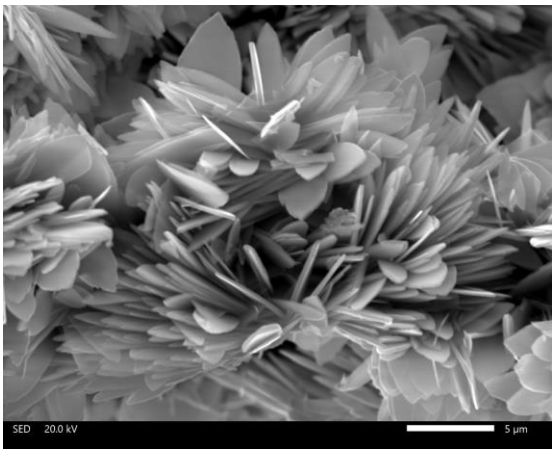
Кристаллическая структура α-$CrPO_4$ является прототипом для большого числа соединений, перспективных для проявления ионно-проводящих и магнитных свойств. Так, например, в качестве анодных / катодных материалов были изучены $Na_2Ni_2Fe(PO_4)_3$, $Na_3V_2(PO_4)_3$ фосфаты [1, 2]. Обе фазы демонстрировали высокую стабильность при длительных циклах заряда – разряда. Заметим, что большинство соединений семейства α-$CrPO_4$ и производных получают путем высокотемпературного отжига, что приводит к специфической морфологии кристаллов, обуславливающей низкие электрохимические характеристики. Поэтому в последнее время оптимизируют процедуры синтеза, применяя метод гидротермального синтеза. Недавно в гидротермальных условиях синтезирована новая модификация фосфата ванадия, α-VPO_4, кристаллизующаяся в структурном типе α-$CrPO_4$ [3]. Для α-VPO_4 продемонстрирована возможность интеркаляции Li-, Na- и K-щелочных металлов. Показано, что материал на основе натрия, $Na_{0.7}V_3(PO_4)_3$, стабильно обеспечивает производительность около 80 мА ч/г.

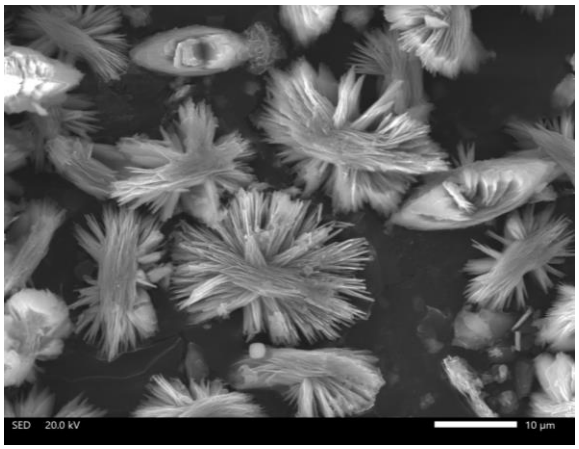
Монокристаллы нового фосфата натрия, никеля и алюминия $Na_{4.36}(Ni_{0.57}Al_{0.43})_2(Ni_{0.14}Al_{0.86})(PO_4)_4$ (упрощенная формула $Na_4(Ni, Al)_3(PO_4)_4$) получены в гидротермальных условиях при температуре 450°C из смеси реактивов $AlCl_3$, $NiCl_2$ и NaH_2PO_4, взятых в массовом соотношении 1 : 1 : 2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение относится к «нашпигованному» структурному типу α-$CrPO_4$ и кристаллизуется в пр. гр. *Cccm* с параметрами элементарной ячейки a = 6.3892(4), b = 19.6003(15), c = 10.3570(6) Å, V = 1297.01(15) Å^3, Z = 2. Основой его кристаллической структуры являются гетерополиэдрические блоки из смешанных Al / Ni октаэдров и PO_4 тетраэдров; блоки перпендикулярны оси b кристаллической структуры. Катионы натрия занимают разупорядоченные позиции в межблоковом пространстве и в их каналах вдоль направления [010].

После определения кристаллической структуры $Na_4(Ni, Al)_3(PO_4)_4$ были оптимизированы условия его получения. Наибольший выход кристаллического продукта, сростки пластинчатых кристаллов (рис, слева), наблюдался при избытке натрия в исходной системе при мольных соотношениях компонентов: $Na_2CO_3 : Al_2O_3 : NiCl_2 \times 6H_2O : (NH_4)_2HPO_4$ = 8.5 : 3.5 : 5 : 16. Максимальная температура синтеза достигала 230°C.

Далее предпринята попытка замещения атомов алюминия на трехвалентный ванадий. В этих экспериментах в качестве источника ванадия использовали метаванадат натрия $NaVO_3$. При замене карбоната натрия Na_2CO_3 на хлорид получен мелкокристаллический порошок зеленого цвета, представляющий собой веретеновидные сростки пластинчатых кристаллов (рис., справа). По данным электронно-зондового и рентгенофазового анализов, полученная фаза $Na_4(Ni, V)_3(PO_4)_4$ структурно

связана с α-$CrPO_4$. В докладе будут представлены результаты измерения электрохимических и магнитных свойств синтезированных фаз.





Сростки кристаллов $Na_4(Ni/M)_3(PO_4)_4$, где M = Al (слева), V (справа), полученных гидротермально.

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

Литература

1. *Fedotov S.S., Samarin A.S., Nikitina V.A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11, №. 13. P. 12431.
2. *Wang X., Hu P., Chen L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, № 8. P. 3839. https://doi.org/10.1039/C6TA10862H
3. *Essehli R., Belharouak I., Ben H. et al.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 4526. https://doi.org/10.1039/C5DT00971E

ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ СОЕДИНЕНИЙ С $M(SO_4)_6$ (M = Na, K, Rb, Cs, Ca, Y, Sc) МОДУЛЯМИ

А. П. Шаблинский[1], О. Ю. Шорец[1], С. В. Демина[1], Я. П. Бирюков[1], Р. С. Бубнова[1], М. Г. Кржижановская[2], С. К. Филатов[2]

[1] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург

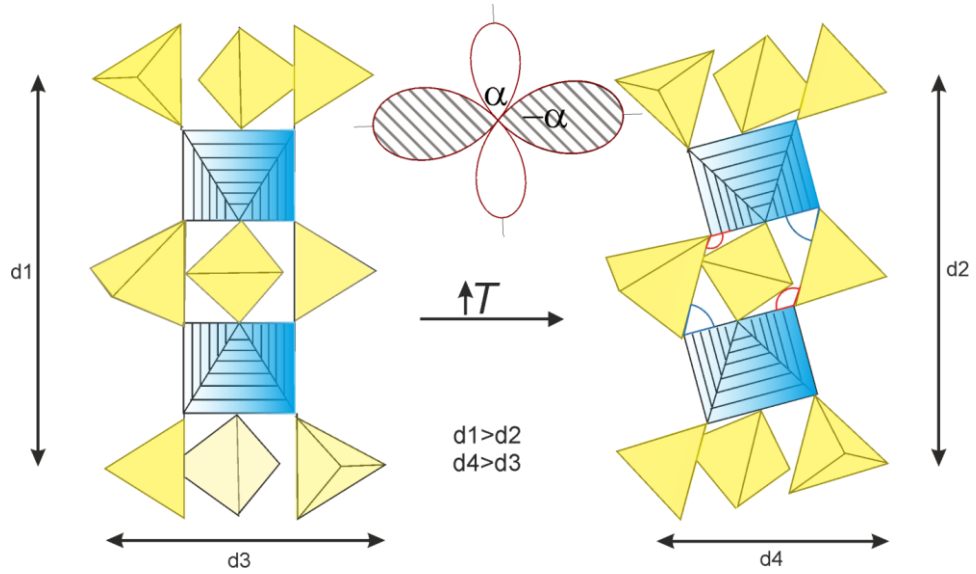
[2] Санкт-Петербургский государственный университет

shablinskii.andrey@mail.ru

В последние годы идея модулярного дизайна кристаллов активно развивается. Зачастую сложно выбрать структурный модуль, если неизвестны модулярные ряды аналогичных соединений или минералов. В соответствии с [1], фундаментальная строительная единица (FBB) представляет собой прочную структурную группировку. FBB чаще всего состоит из гомо- или гетерополиэдрических кластеров координационных полиэдров с наиболее прочными связями в структуре [1]. Кристаллические структуры ряда Na_2SO_4–K_2SO_4, $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ и $Na_4Ca(SO_4)_6$ были рассмотрены нами как модульные [2]. Микроблок, модуль [$M(TO_4)_6$], или структурная единица, состоящая из октаэдра, имеющего шесть общих углов с шестью соседними тетраэдрами, который впервые был идентифицирован в [3], рассматривался, как унаследованный фрагмент кристаллических структур из неупорядоченной родительской структуры. Описана взаимосвязь между «материнским» микроблоком и микроблоками, образующимися при охлаждении от высокой температуры. На основе этого соотношения были получены пятнадцать возможных типов модулей при сохранении тригональной симметрии микроблоков.

Колонны из микроблоков $M(TO_4)_6$, из которых сложены соединения, рассмотренные в настоящей работе, могут быть рассмотрены как шарнирные единицы. Ребра O–O тетраэдров SO_4 и грани октаэдров являются сторонами шарнира, а атомы O являются углами шарнира. Схематическое изображение шарнира микроблока в терминах покачивающихся полиэдров показано на рисунке.

Некоторые углы *M*–O–*T* увеличиваются (рис., красные линии), а некоторые уменьшаются (рис., синие линии). Поэтому деформации данного шарнира резко анизотропны, и это приводит к отрицательному термическому расширению в направлении оси *z* микроблока, и к положительному расширению вдоль осей *x* и *y*. С увеличением температуры возрастает гофрировка колонн, состоящих двух микроблоков, связанных через 3 тетраэдра. Поэтому вдоль оси *z* данного микроблока термическое расширение отрицательно, а в направлениях, перпендикулярных ему – положительное.



Схематическое изображение шарнира на уровне микроблока (покачивающиеся полиэдры).
Синим и желтым цветами обозначены октаэдры и тетраэдры,
d1, d2, d3 и d4 обозначают размерности микроблока в различных направлениях.
Красные линии показывают углы, которые возрастают, а синие углы, которые уменьшаются.
Заштрихованные области на сечении фигуры тензора обозначают области
с отрицательным термическим расширением.

В работе рассмотрено термическое расширение и полиморфные переходы соединений с $M(SO_4)_6$ (*M* = Na, K, Rb, Cs, Ca, Y, Sc), проявляющих гигантское положительное или отрицательное объемное термическое расширение. Приведена трактовка такого расширения и его анизотропии в каждом конкретном случае.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 23-77-10066). Эксперименты по рентгенографии выполнены в ресурсном парке СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».

Литература

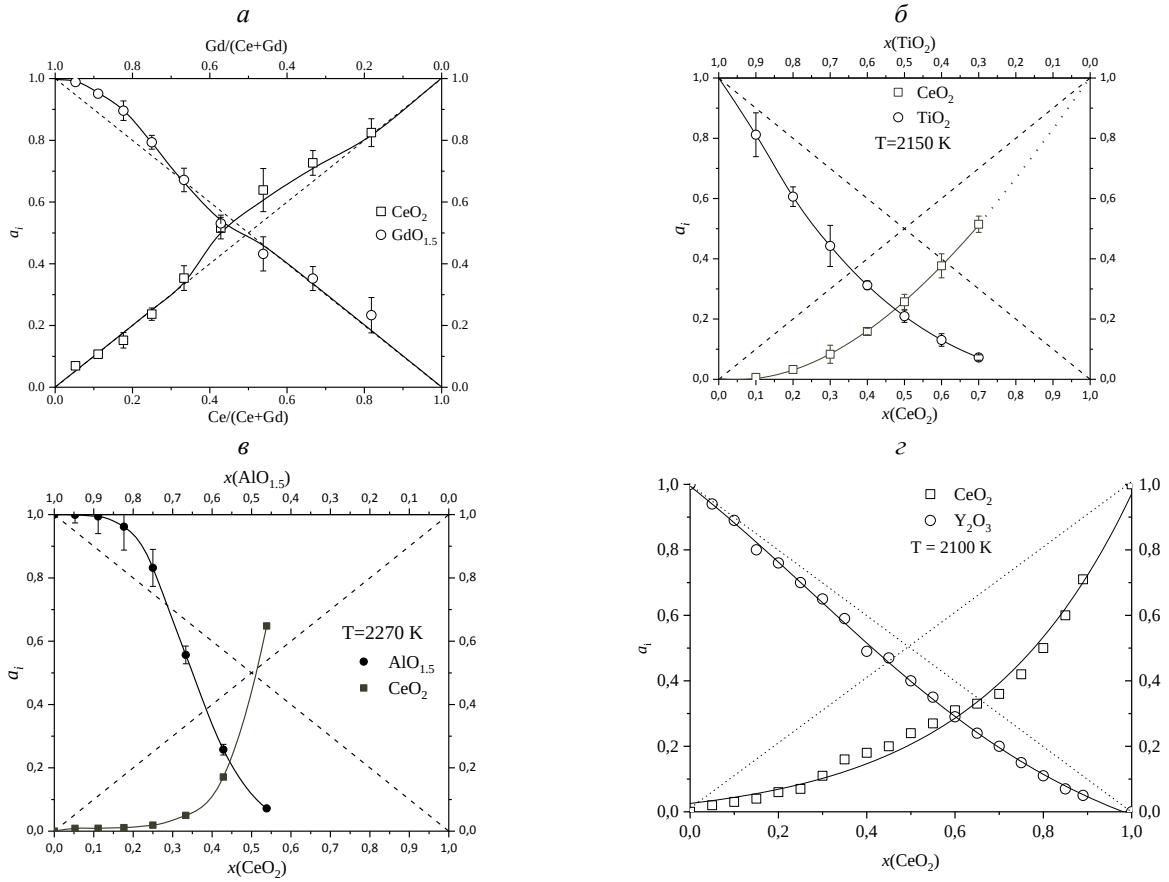
1. *Hawthorne F.C.* // Acta Crystallogr. 1994. Vol. B50. P. 481.
2. *Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P.* // Phys. Chem. Miner. 2023. Vol. 50. P. 30.
3. *Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДИОКСИД ЦЕРИЯ

С. М. Шугуров[1], О. А. Жинкина[1], Е. А. Балабанова[1], Д. А. Репин[1], С. И. Лопатин[2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова, Санкт-Петербург
s.shugurov@spbu.ru

Различные системы на основе CeO_2 представляют практический интерес из-за их высокой ионной проводимости и потенциального использования в твердооксидных топливных элементах. Прогнозирование поведения таких систем при высоких температурах требует информации о количественном составе паров, а также термодинамических свойствах (таких как активность,

коэффициенты активности и парциальные термодинамические функции) для всех компонентов. В данном исследовании некоторые системы, содержащие диоксид церия, были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В частности, были изучены процессы испарения и определены термодинамические свойства систем CeO_2–XO_2 (X = Ti, Zr) CeO_2–M_2O_3 (M = Al, Y, Gd), а также тройных систем CeO_2–TiO_2–Al_2O_3 и CeO_2–TiO_2–Gd_2O_3. Исследование проводилось с использованием масс-спектрометра МС 1301 при энергии ионизирующих электронов, равной 30 эВ. Испарение исследуемых образцов осуществлялось из вольфрамовых эффузионных ячеек, нагреваемых электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Синтез образцов системы осуществлялся керамическим методом. Идентификация образцов проводилась методами рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.



Зависимости активностей CeO_2 и второго компонента от состава для систем
а) CeO_2–Gd_2O_3, *б*) CeO_2–TiO_2, *в*) CeO_2–Al_2O_3, *г*) CeO_2–Y_2O_3 при различных температурах.

Ионы CeO^+ и CeO_2^+ обнаружены в масс-спектрах над всеми исследованными системами в диапазоне температур 1950–2200 К. Для систем CeO_2–M_2O_3 также были обнаружены ионы M^+, MO^+ Al_2O^+, а для систем CeO_2–XO_2 – ионы XO^+ и XO_2^+. Анализы масс-спектров и энергии появления ионов в масс-спектре показали, что пар над системами в температурном интервале 1950–2000 К состоит из молекул CeO, CeO_2 и O. При более высоких температурах в пар начинает переходить второй компонент системы. Парциальные давления этих видов пара были получены с использованием метода сравнения ионных токов. Методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена определены активности диоксида церия во всех изученных системах с использованием чистого CeO_2 в качестве стандарта. Зависимости активностей от мольной доли CeO_2 представлены на рисунке.

Во всех изученных системах церий стабилизирован вторым компонентом, и разложение до Ce_2O_3 в конденсированной фазе не наблюдалось. Активности второго компонента системы в изученных образцах бинарных систем были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема. Для тройных систем получены линии изоактивности диоксида церия в треугольнике составов систем. Все изученные системы демонстрируют низкое отрицательное отклонение от идеального случая, за исключением системы CeO_2–Gd_2O_3, поведение которой близко к идеальному.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00047).

Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за проведение рентгенофазового, рентгенофлюоресцентного анализов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также криогенному отделу Научного парка СПбГУ за бесперебойную подачу жидкого азота.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМ ОКСОАНИОНОМ СОСТАВА $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$

М. С. Яковлева[1], А. А. Филатова[1], Т. С. Спиридонова[2], Е. Г. Хайкина[1, 2]

[1] *Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова, Улан-Удэ*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

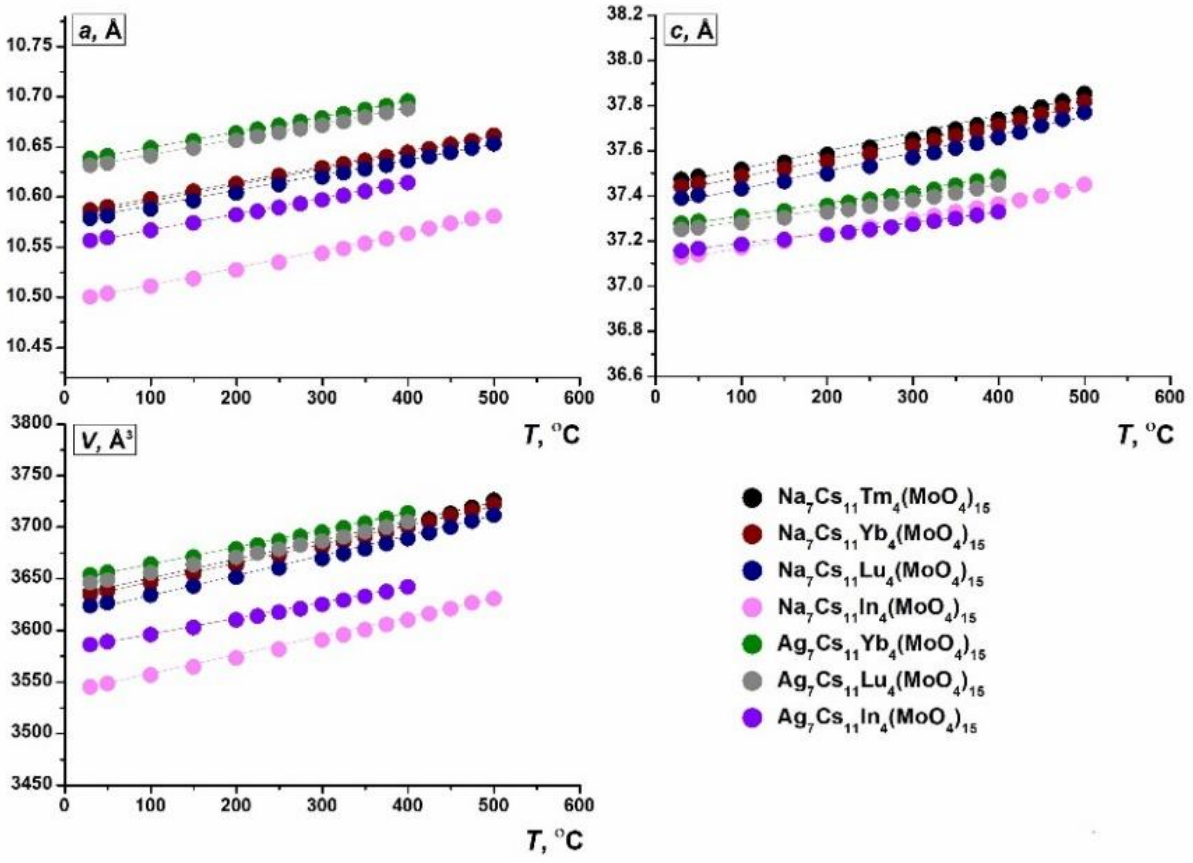
spiridonova-25@mail.ru

В индиевых и ряде лантаноидных натрий- и серебросодержащих молибдатных систем образуются изоформульные и изоструктурные тройные молибдаты $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ (M = Na, R = Tm, Yb, Lu, In; M = Ag, R = Yb, Lu, In). Соединения формируют новый структурный тип, строение определено методом РСА по монокристальным данным тройного молибдата натрия, цезия и тулия (гексагональная сингония, пр. гр. $P\bar{6}c2$, $Z = 2$). В настоящей работе обобщены результаты исследования термического расширения указанных соединений.

$M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$ получены по керамической технологии 100 часовым отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов при 500 (M = Na) и 400°C (M = Ag).

Термическое расширение исследовалось методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 30–500 (M = Na) и 30–400°C (M = Ag). Параметры элементарных ячеек определяли в программном пакете TOPAS 4.2, визуализация и расчет тензора теплового расширения выполнялись с использованием программного обеспечения TTT [1].

Установлено, что параметры a и c увеличиваются во всем температурном диапазоне практически линейно (рис.).



Температурные зависимости параметров элементарных ячеек $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$.

Тепловое расширение рассматриваемых фаз слабоанизотропно, причем для натриевых соединений коэффициент теплового расширения вдоль оси *c* (α_c) больше, чем вдоль оси *a* (α_a), а для серебряных $\alpha_a > \alpha_c$. Объемное расширение меняется от 41.3 до 50.4×10^{-6} °C^{-1}, что позволяет отнести изученные фазы к средне расширяющимся соединениям.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39, № 3. С. 505.

Секция 2

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

СИНТЕЗ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

А. А. Алексеев, Ю. А. Аликина, О. Ю. Голубева
Филиал ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург
Andre_alekseev_2017@mail.ru

Геополимеры – неорганические полимерные материалы, содержащие аморфные и кристаллические фазы в различных соотношениях [1]. Образование данных материалов происходит в результате взаимодействия раствора щелочного активатора и алюмосиликатного прекурсора природного или техногенного происхождения (минералы подгруппы каолинита, бентонит, зола-уноса, красный шлам, шлаки металлургических производств). Геополимерные материалы характеризуются высокими прочностными свойствами [2], термостабильностью [3], химической стойкостью по отношению к агрессивным химическим средам. Основными областями применения данных материалов являются экологичное строительство с применением аддитивных технологий, получение покрытий, носителей катализаторов, пористых, огнеупорных, вяжущих и биосовместимых материалов, а также иммобилизация радиоактивных и токсичных отходов. Широкая сфера применения и уникальные свойства геополимеров обуславливают повышенный интерес исследователей к изучению физико-химических закономерностей процесса их формирования из алюмосиликатного сырья различного происхождения.

Процесс геополимеризации включает две основные стадии: растворение термоактивированного (750°C, 2 ч) алюмосиликатного прекурсора в щелочной среде (растворы NaOH 10 М и Na_2SiO_3 различной концентрации) и поликонденсацию образовавшихся в растворе олигомерных сиалат-ионов с образованием трехмерной сетчатой структуры геополимерной матрицы [4]. Общая формула геополимера, может быть представлена в следующем виде: $M_n[(SiO_2)_z–AlO_2–]_n \times w\,H_2O$, где M – катион (Na^+, K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$ [1].

Химический состав, размеры и морфология частиц алюмосиликатного прекурсора оказывают существенное влияние на интенсивность протекания реакции геополимеризации, процессы фазообразования в реакционной смеси и механические свойства получаемых материалов. Наиболее исследованными прекурсорами для синтеза геополимеров являются минералы подгруппы каолинита ($Al_2O_3 \times 2\,SiO_2 \times 2\,H_2O$), которые характеризуется относительно простым химическим составом, что делает их удобными для изучения физико-химических процессов синтеза геополимеров. Частицы природного каолинита, как правило, представляют собой блоки псевдогексагональных пластин, соединенных по базальной плоскости. Однако для минералов подгруппы каолинита, известны и другие морфологии частиц (пластины, сферы, нанотрубки), которые значительно менее изучены в качестве прекурсоров для получения геополимеров.

Целью работы являлось исследование влияния морфологии и фактора формы частиц прекурсора на фазовый состав и механические свойства геополимеров на примере нанотрубчатого галлуазита (H), синтетического каолинита с пластинчатой (KS-plates) и сферической морфологией частиц (KS-spheres) и природного каолина (K).

На рис. 1 представлена зависимость механических свойств геополимерных материалов от заданного значения силикатного модуля реакционных систем.

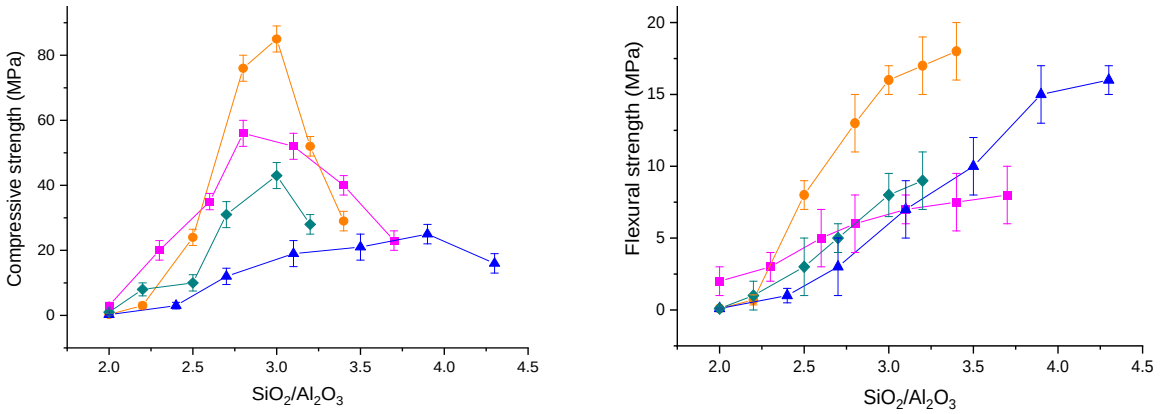


Рис. 1. Зависимость механических свойств геополимеров на основе прекурсоров с различной морфологией частиц от силикатного модуля: ■ – K; ▲ – KS-plates; ● – H; ♦ – KS-spheres.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы геополимерных материалов на основе прекурсоров различной морфологии, полученных при заданных значениях силикатного модуля (SiO_2 / Al_2O_3). Из полученных данных видно, что в процессе геополимеризации конкурируют процессы перекристаллизации и поликонденсации с образованием рентгеноаморфных структур.

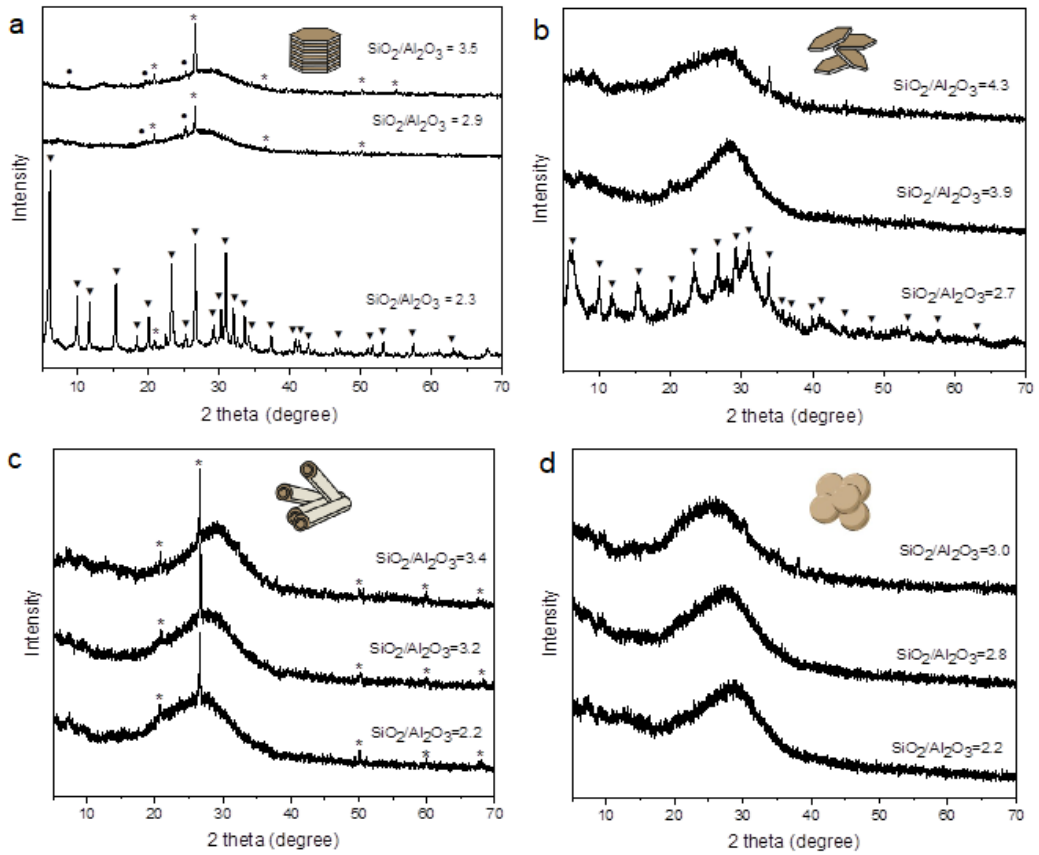


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы геополимеров, полученных при заданном значении SiO_2 / Al_2O_3 реакционной смеси на основе алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц: *a* – K, *b* – KS-plates, *c* – H, *d* – KS-spheres.
* – кварц (PDF № 85-539), ● – мусковит (PDF № 80-743); ▼ –цеолит NaY (PDF № 38-238).

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие *выводы*:

1. При различных значениях силикатного модуля в исследованных реакционных системах наблюдается кристаллизация цеолитных фаз и образование рентгеноаморфных фаз различной структуры. Образование цеолитов в данных системах представляет особенный интерес для получения объемных цеолитных материалов. 2. Наибольшей прочностью на сжатие характеризуются ретнгеноаморфные геополимерные материалы, образование которых для различных морфологий наблюдается при определенных значениях SiO_2 / Al_2O_3. 3. С увеличением SiO_2 / Al_2O_3 прочность полученных материалов на изгиб увеличивается, что связано с образованием прочной структуры жидкого стекла, используемого в качестве реагента в процессе синтеза. 4. Прочность геополимерных материалов снижается при образовании кристаллических фаз.

Выявленные закономерности процессов геополимеризации и перекристаллизации могут быть использованы для получения геополимерных материалов с заданными механическими характеристиками.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 25-19-00076, https://rscf.ru/project/25-19-00076/).

Литература

1. *Davidovits J.* // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. Vol. 8, № 3. P. 335.
2. *Esparham A., Ghalatian F.* // J. Compos. Compd. 2022. Vol. 4, № 11. P. 89. http://dx.doi.org/10.52547/jcc.4.2.4
3. *Mostazid M.I.* // J. Brilliant Eng. 2023. Vol. 4. ID: 4875. http://dx.doi.org/10.36937/ben.2023.4875
4. *Fernández-Jiménez A., Vallepu R., Terai T. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2006. Vol. 352, № 21–22. P. 2061. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.037

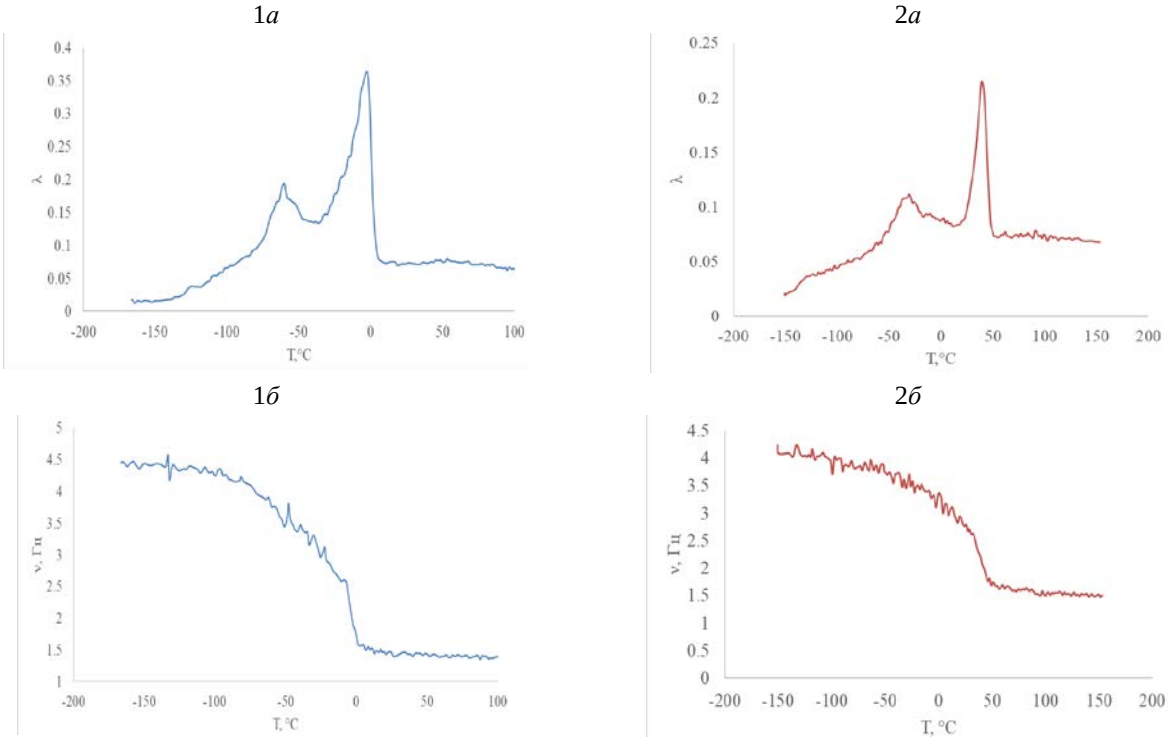
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭГ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ –150 ДО +150°С

Р. А. Алехина, В. А. Ломовской
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
rioraya9@gmail.com

Методом релаксационной спектрометрии получены экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в низкомолекулярных системах полиэтиленгликоля (ПЭГ). ПЭГ также известен как полиэтиленоксид (ПЭО) или полиоксиэтилен (ПОЭ), в зависимости от его молекулярной массы.

Структура ПЭГ обычно выражается как $H{-}(O{-}CH_2{-}CH_2)_n{-}OH$.

Низкомолекулярные ПЭГ представляют собой жидкие системы, а высокомолекулярные ПЭГ имеют твердое агрегатное состояние при температурах до ~100°С. Релаксационные характеристики ПЭО с $M_W = (1.6 \div 6.3)10^6$ были ранее исследованы подобным методом. Однако исследований ПЭГ с $M_W \leq (4 \div 15)10^2$ (вследствие их жидкого агрегатного состояния, не позволяющего изготовить образец для исследований в установке) до сего времени не проводилось. Поэтому в данном исследовании был использован комбинированный образец с целлюлозной подложкой, пропитанной ПЭГ и являющийся составной частью колебательной системы устройства для получения $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$. Полученные экспериментальные спектры $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ представлены на рисунке.



Спектры $\lambda = f(T) - (а)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T) - (б)$ для ПЭГ с $M_W = 15 \cdot 10^2$ (кривая 1, *а*) и для ПЭГ с $M_W = 4 \cdot 10^2$ (кривая 2, *а*).

Для каждой системы на спектре присутствует по два интенсивных пика диссипативных потерь (и несколько мелкомасштабных): один в области низких температур, а второй – в области высоких температур, что свидетельствует о том, что в данных системах имеется две основные квазинезависимые структурно-кинетические подсистемы, элементы которых различно реагируют на одинаковое внешнее воздействие. Следовательно, каждый диссипативный процесс будет иметь свою переходную функцию от неравновесного (механически и термодинамически) состояния к равновесному состоянию и свои физико-механические и физико-химические характеристики. Теоретический анализ полученных результатов (проведенный в данной работе) позволяет определить эти характеристики и дать возможную структурную интерпретацию локальной подвижности элементов каждой подсистемы. В соответствии с теорией релаксационной спектрометрии, каждый пик

диссипативных потерь, проявляемый на спектре $\lambda = f(T)$, может быть описан уравнением феноменологической модели стандартного линейного тела:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta}\sigma = \left[(G_1 + G_2)i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta}\right]\gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (1),$$

где σ – напряжение, возникающее в исследуемой системе; G_1 и G_2 – модули сдвига подсистемы, вызывающей появление пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f$ (T) и агрегатной подсистемы, отвечающей за форму и жесткость образца исследуемой системы в целом; η – вязкость структурно-кинетической подсистемы, вызывающей появление пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f$ (T); ω – круговая частота колебательного процесса, возбуждаемого в образце [1, 2].

Рассчитанные по приведенным выше формулам физико-химические характеристики релаксационных процессов для низкомолекулярных ПЭГ представлены в таблице.

Физико-механические и физико-химические характеристики 2 видов ПЭГ

п/п	Материал	T_{max}(°K)	T_{max} (°C)	λ_{max}	ν_{max}, Гц	U_α, кДж/моль	$\tau_{\alpha\,max}$
		Пик I					
1	ПЭГ 400	147.34	–125.81	0.04	4.33	32.05	0.04
2	ПЭГ 1500	242.79	–30.87	0.11	3.45	53.26	0.05
		Пик II					
3	ПЭГ 400	213.05	–60.10	0.19	3.76	46.59	0.04
4	ПЭГ 1500	312.385	39.04	0.21	2.20	69.70	0.07
		Пик III					
5	ПЭГ 400	270.64	–2.51	0.36	1.92	60.69	0.08
6	ПЭГ 1500	363.504	90.35	0.08	1.53	82.21	0.10

По данным таблицы, для ПЭГ 400 значения времен релаксации относительно ниже во всем температурном интервале, что указывает на более быстрые процессы релаксации и объясняется меньшей молекулярной массой и, следовательно, более высокой подвижностью цепей. Для ПЭГ 1500 значение времен релаксации выше, особенно для пика III – более длинные цепи материала ограничивают подвижность молекул, увеличивая время, необходимое для релаксации. Энергия активации ПЭГ 400 возрастает от 32.05 кДж/моль (пик I) до 60.69 моль (пик III), что связано с необходимостью большего количества энергии для того, чтобы преодолеть межмолекулярные взаимодействия по мере повышения температуры. У ПЭГ 1500 значения энергии активации выше, чем у ПЭГ 400, что связано с более сильными межмолекулярными взаимодействиями между цепями, однако требует большего количества энергии для переходов.

В данной работе использованы также другие методы исследований, позволяющих провести структурную интерпретацию полученных результатов, в частности: оптический (Levenhuk MedPro 600 FLUO), ИК-спектроскопия, ДСК + ТГА, рентгенодифракционный анализ и т.д.

Литература

1. *Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А.* // Науч. приборостроение. 2023. Т. 33, № 4. С. 60.
2. *Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А. //* Науч. приборостроение. 2024. Т. 34, № 1. С. 3.

ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГРАДИЕНТНОЙ КЕРАМИКЕ SmS

О. В. Андреев[1, 2], И. О. Юрьев[1, 3], Н. А. Шулаев[1], О. И. Ефремова[1], А. А. Полковников[1], О. В. Трофимова[1]

[1] Тюменский государственный университет

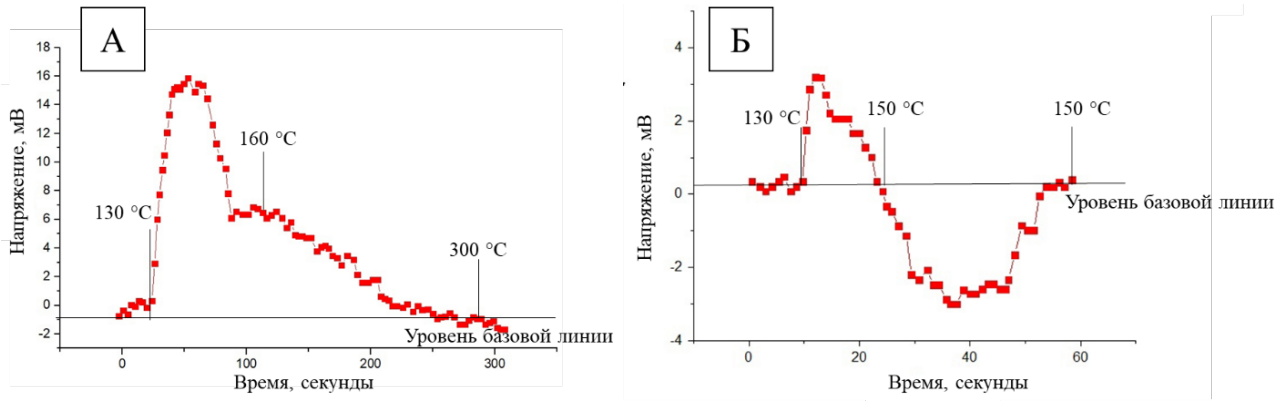
[2] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

[3] Курганский государственный университет

o.v.andreev@utmn.ru

Ампульным методом получены образцы моносульфида самария, содержание Sm и S в которых определено с помощью растровой электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией (РЭМ-ЭДС) с точностью ± 1 ат. % Sm. Образцы имеют состав $Sm_{1.0}S_{1.0}$ и $Sm_{1.2}S_{1.0}$. Порошки образцов стадийно засыпаны в пресс-форму и спрессованы при давлении 3.7 кбар. Полученный цилиндрический образец диаметром 10 мм, высотой 1.5 мм отожжен в генераторе токов высокой частоты при температуре 1500°C в течение 30 минут. Концентрация самария в перпендикулярном сечении

образца измерена также методом РЭМ-ЭДС. Зафиксирован градиент содержания ионов самария от 48 ± 1 ат. % Sm до 55 ± 1 ат. % Sm. На образце наблюдается проявление термовольтаического эффекта Каминского (рис.).



Проявление термовольтаического эффекта Каминского в градиентной керамике SmS при постоянном повышении температуры (*А*), в изотермическом режиме при температуре начала проявления эффекта (*Б*).

Термовольтаический эффект проявляется при нагреве образца в интервале от 130 до ориентировочно 300°C. Зафиксировано два вида проявления эффекта: без изменения полярности и с изменением полярности.

В случае постепенного нагрева образца начиная с 130°C наблюдается электродвижущая сила термовольтаического эффекта. При температуре 140–150°C величина электродвижущей силы (ЭДС) достигала 16 мВ. В дальнейшем величина эффекта сначала резко, а затем плавно уменьшалась. При температуре 300°C и выше термовольтаический эффект не фиксируется.

Наблюдался также эффект разнонаправленных значений ЭДС. В образце при температуре 130°C эффект начал проявляться с величиной до 3.5 мВ. При повышении температуры величина ЭДС понижалась. При 150°C значение ЭДС кратковременно не фиксировалось, после чего изменилась полярность проявления термовольтаического эффекта. Эффект проявлялся в течение 40 секунд, система в дальнейшем релаксировала, и эффект не наблюдался. В случае понижения температур проявления термовольтаического эффекта до температур окружающей среды эффект может рассматриваться как малый источник энергии [1].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-23-00488 «Поиск условий генерации ЭДС в градиентной керамике моносульфида самария (SmS)».

Литература

1. *Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 6. С. 29. https://www.elibrary.ru/ item.asp?id=21324796

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНА НА СПЛАВНОМ НИКЕЛЬ-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С. Д. Афонникова[1], Р. А. Сайгареев[1, 2], А. А. Шишин[3], Ю. И. Бауман[1], Ю. В. Шубин[4], И. В. Мишаков[1], Е. В. Шелепова[1]

[1] *ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск*

[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

[3] *Новосибирский государственный технический университет*

[4] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

afonnikova@catalysis.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) или природный газ (ПГ) образуются при переработке нефти. В промышленности существует проблема, связанная с утилизацией этих побочных продуктов, поскольку их сжигание наносит экологический вред окружающей среде, а также приводит к финансовым потерям [1]. ПНГ и ПГ преимущественно состоят из метана (60–90 об. %), легких

углеводородов (C_2–C_4) и прочих примесей. Для разложения такого типа сырья подходит процесс каталитического пиролиза (КП). К преимуществам КП углеводородов относят простоту, универсальность в использовании и сравнительно низкую себестоимость. Стоит отметить, что в результате процесса удается получать два основных продукта – углеродные наноматериалы (УНМ) и водородсодержащий газ (ВСГ). Последний, в свою очередь, может быть использован в качестве источника водорода, который считается альтернативным топливом, а также используется во множестве химических процессов [2]. В то же самое время, разработка новых УНМ привлекает внимание материаловедов. В наше время изготовление новых композитов, электроники и катализаторов не обходится без добавления в них УНМ [3]. В связи с этим, использование каталитического пиролиза для переработки ПНГ и ПГ будет способствовать развитию энергетики и получению новых более прочных материалов.

Обычно в качестве катализаторов пиролиза углеводородов используются частицы, состоящие из металлов подгруппы железа (Fe, Ni, Co). Наибольшей активностью среди них обладает никель [4]. Наиболее эффективной модифицирующей добавкой к никелю является медь [5]. В связи с этим, данная система была выбрана нами для последующих испытаний в реакции разложения смесей C_1–C_4. Для создания каталитических частиц в работе использовалось явление углеродной эрозии (УЭ). Процесс УЭ заключается в разрушении массивного сплава в ходе контакта с углеродсодержащей атмосферой при высоких температурах (400–800°C). Таким образом, формируются каталитические частицы, которые в дальнейшем работают как центры роста УНМ.

В данной работе будет проанализировано влияние особенностей синтеза сплавного никель-медного предшественника на его активность в реакции разложения метана. Синтез Ni–Cu сплавов проводился с помощью метода механохимического сплавления (МХС) на планетарной мельнице Активатор-2S. Такой подход позволяет получать в одну стадию порошки сплава Ni–Cu без каких-либо побочных продуктов и сточных вод. Стоит отметить, что МХС легко масштабируем, а это, в свою очередь, может поспособствовать более быстрому переходу разработки на промышленный уровень. В ходе синтеза порошка варьировали несколько параметров: концентрацию меди в составе никелевого сплава (от 12 до 60 мас. %) и длительность активации (3–20 мин). После проведения реакции разложения метана (CH_4 / H_2) в горизонтальном кварцевом реакторе было определено, что наибольшую активность проявляет сплав, в составе которого присутствует 30 мас. % Cu (выход УНВ – 35 г/$г_{кат}$, 1 час). Для более подробного изучения хода процесса отложения УНМ эксперименты также проводились в реакторе, оснащенном весами Мак-Бейна. В результате проведенных экспериментов изучены такие параметры, как индукционный период, скорость накопления УНМ и длительность стабильной работы катализатора.

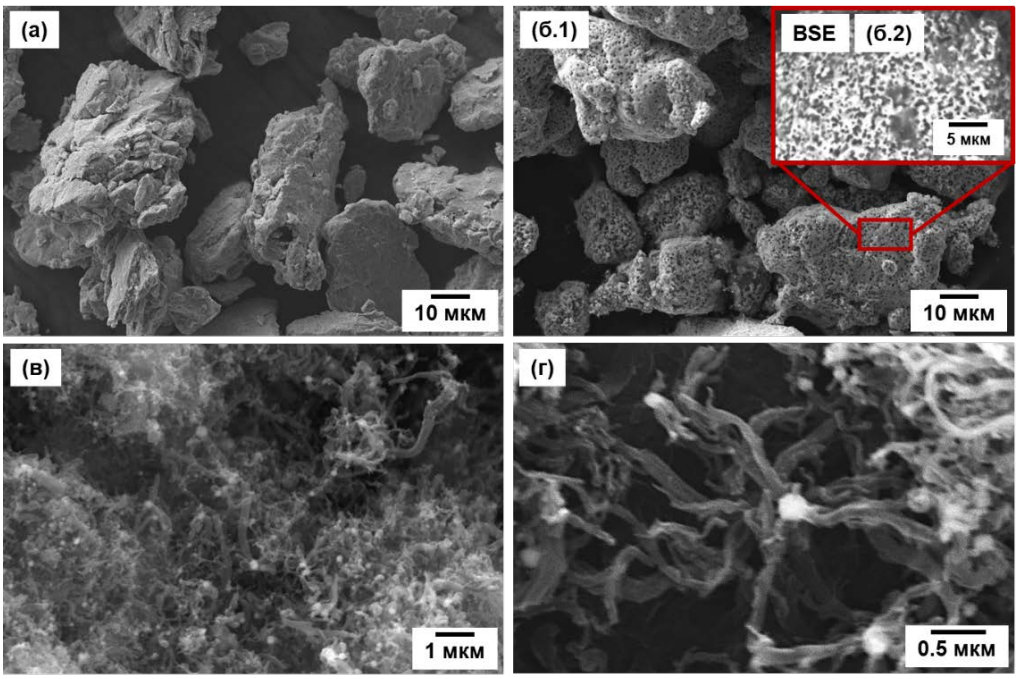


Рис. 1. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходного образца сплава Ni–Cu (60 мас.% Cu) (*а*); после его взаимодействия со смесью CH_4 / H_2 в течение 60 мин (*б.1, б.2*); после 90 мин реакции (*в, г*) (T = 650°C).

Отдельное внимание в докладе будет уделено описанию морфологии и структуры полученных УНМ. Согласно данным СЭМ, материал представляет собой совокупность углеродных нановолокон (УНВ), в структуре которых закреплены каталитические частицы. Особенностью синтезируемых УНВ также можно назвать низкий насыпной вес, который варьирует от 40 до 100 г/л. Данная характеристика важна для последующего применения УНВ в качестве модифицирующих добавок в различные матрицы (полиэтилен, цемент и т.д.). Также установлено, что полученные материалы обладают развитой удельной поверхностью ($S_{БЭТ}$ ~ 200 м^2/г, $V_{пор}$ ~ 0.42 см^3/г). УНВ с такими характеристиками потенциально могут быть использованы в адсорбционных процессах, например, в качестве активного материала газового сенсора для определения NO_2. Первые результаты испытаний также будут продемонстрированы в докладе.

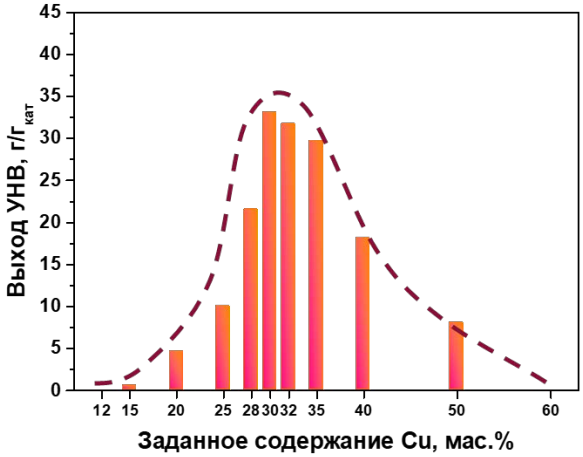


Рис. 2. Зависимость выхода УНВ (г/гкат) от заданного содержания Cu в составе Ni (мас. %). Условия реакции: CH_4 / H_2, 650°C, 60 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-20095, от 12.04.24, https://rscf.ru/project/24-29-20095/, ИК СО РАН) и правительства Новосибирской области (соглашение № р-87 от 22.03.2024, ИК СО РАН).

Литература

1. *Сигиневич Д.А., Ефимова А.Н.* // Вестник евразийской науки. 2018. Т. 10, № 5. С. 43.
2. *Kovač A., Paranos M., Marciuš D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46, № 16. C. 10016.
3. *Petukhova E.S., Afonnikova S.D., Fedorov, A.L. et al.* // Colloids Surf., A: 2024. Vol. 699. P. 134682.
4. *Jourdain V., Bichara C.* // Carbon. 2013. Vol. 58. P.2.
5. *Karimi S., Bibak F., Meshkani F. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46, № 39. P. 20435.

ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИНИТРИДЫ АЛЮМИНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

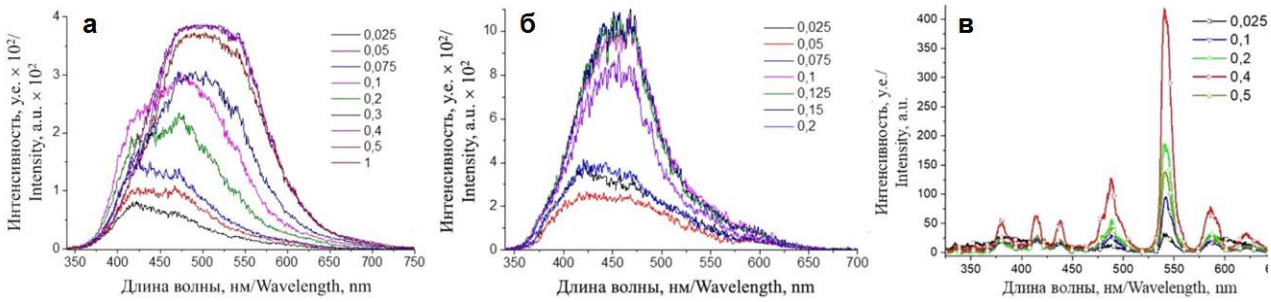
Н. С. Ахмадуллина
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва
nakhmadullina@mail.ru

Оксонитрид алюминия $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{(8-3x)}O_{(32-x)}N_x$ (AlON, алон) – твердый раствор со структурой шпинели с широкой областью гомогенности – привлекает внимание исследователей как материал с выдающимися физико-механическими свойствами и высокой термической и химической стабильностью. Среди множества применений оксонитрида алюминия особо можно выделить два – получение прозрачной керамики (в т.ч. для прозрачной брони) и использование в качестве матрицы люминофоров для производства светодиодов, в том числе светодиодов белого света (WLED – white light-emitting diodes). На основе AlON могут быть получены люминофоры в широком спектральном диапазоне.

Нами был изучен процесс синтеза, фазовый состав и оптические свойства, включая характеристики импульсной кадотолюминесценции (ИКЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) для широкого ряда люминофоров на основе алонов, легированных ионами РЗМ и переходных металлов (ПМ). Разработан метод синтеза, основанный на взаимодействии аморфного высокодисперсного Al_2O_3 с AlN в токе азота без давления при температуре 1600–1750°C. Al_2O_3 получали контролируемым гидролизом $Al(O^iPr)_3$

в смеси изопропанол-вода в присутствии лимонной кислоты с добавкой ацетата магния с последующей сушкой и обжигом на воздухе. Использование полученного таким образом Al_2O_3 позволяет избежать необходимости повышенного давления азота (достаточно небольшого тока N_2 под давлением в 1 атм), добиться снижения температуры синтеза на величину от 100 до 350°C, а также сократить время высокотемпературной обработки до 1–2 часов.

При помощи разработанного метода были синтезированы алоны γ-AlON (Al_5O_6N), легированные ионами Eu^{2+}, Ce^{3+} [1] и Tb^{3+} [2], а также легированные парами ионов Eu^{2+}/Ce^{3+}, Eu^{2+}/Tb^{3+} и Ce^{3+}/Tb^{3+} [3]. При синтезе люминофоров γ-AlON: Eu^{2+} и γ-AlON: Ce^{3+} в качестве источников ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} использовались комплексы $Eu/Ce(acac)_3$ и оксиды Eu_2O_3 и CeO_2 [1]. Обнаружено, что Eu_2O_3 и CeO_2 являются более подходящими предшественниками для γ-AlON: RE^{n+} при концентрациях ионов РЗМ в диапазоне 0.025–0.1 ат. %. В спектрах излучения ИКЛ AlON: Eu^{2+} и Al_5O_6N: Ce^{3+} максимумы полос лежат в диапазонах 422–505 и 440–460 нм соответственно (рис., *а*, *б*). Наибольшая интенсивность излучения наблюдается для γ-AlON: Eu^{2+} при концентрации Eu^{2+} около 0.5 ат. % и для γ-AlON: Ce^{3+} при концентрации Ce^{3+} около 0.1 ат. %. Интенсивность излучения γ-AlON: RE^{n+}, полученных с использованием Eu_2O_3 и CeO_2, в 2–5 раз выше по сравнению с образцами, приготовленными с использованием соответствующих ацетилацетонатов.



ИКЛ-спектры образцов γ-AlON: Eu^{2+} (*а*), γ-AlON: Ce^{3+} (*б*) и γ-AlON: Tb^{3+} (*в*).

Люминофоры зеленого света получены на основе γ-AlON, легированного ионами Tb^{3+} в диапазоне концентраций 0.025–0.5 ат. % [2]. Изучены люминесцентные свойства полученных образцов люминофоров при возбуждении электронным пучком и УФ-светом. Показано, что в спектрах ФЛ и ИКЛ γ-AlON: Tb^{3+} наблюдаются характерные для ионов Tb^{3+} полосы свечения (рис., *в*). Максимальная интенсивность свечения обнаруживается у образцов, содержащих 0.2–0.4 ат. % Tb. Обнаружен эффект кросс-релаксации в ионах Tb^{3+} в матрице γ-AlON.

Синтезирован широкий ряд люминофоров γ-AlON: RE_1, RE_2 (RE = Eu, Ce, Tb) с содержанием Eu 0.1–0.8 ат. %, Ce 0.01–0.08 ат. % и Tb 0.4 ат. % [3]. Все приготовленные образцы представляют собой практически однофазные материалы γ-AlON, содержащие в некоторых случаях следы исходных Al_2O_3 и AlN и других оксинитридов алюминия. Для γ-AlON: Ce^{3+},Eu^{2+} и γ-AlON: Ce^{3+},Tb^{3+} наблюдалось сенсибилизирующее действие Ce^{3+} на Eu^{2+} и Tb^{3+}. В спектрах ИКЛ фосфоров γ-AlON: Ce^{3+}, Eu^{2+} обнаружена одна интенсивная неэлементарная полоса с максимумом при ~405 нм, которая является суммой полос, приписываемых переходам $d \rightarrow f$ в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+}. Наибольшая интенсивность полосы получена для образца γ-AlON: 0.04 Ce^{3+}, 0.25 Eu^{2+}. В спектрах ИКЛ фосфоров γ-AlON: Ce^{3+}, Tb^{3+} наблюдается полный набор полос, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ и $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3) в Tb^{3+}. Интенсивность люминесценции Tb^{3+} увеличивается во всем диапазоне концентраций легирования Ce^{3+} до 0.08 % Ce^{3+}. В спектрах ИКЛ γ-AlON: Tb^{3+}, Eu^{2+} наблюдался набор полос, связанных с ионами Tb^{3+}, и широкая асимметричную полоса, приписываемую $d \rightarrow f$ переходам в Eu^{2+}. Выраженной зависимости интенсивности люминесценции Tb^{3+} от содержания Eu^{2+} обнаружено не было. Концентрационное тушение люминесценции Eu^{2+} наблюдалось при содержании Eu^{2+} более 0.3 ат. %. Рассчитаны координаты цветности полученных люминофоров. Цвет излучения варьируется от глубокого синего до зеленого. Образцы γ-AlON: 0.25 Eu^{2+}, 0.01 Ce^3 и γ-AlON: 0.4 Tb^{3+}, 0.01 Ce^{3+} при УФ-возбуждении показали цвета, близкие к белому.

Совсем недавно нами проведены исследования алонов, легированных ионами титана [71], кобальта [72] и железа [73]. Как и образцы алонов, легированных ионами РЗМ, их получали высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 (в случае кобальта – предварительно легированного с использованием $Co(OAc)_2 \times 4H_2O$) AlN и (в случае титана и железа) оксида ПМ в токе азота под давлением в 1 атм. в течение 2 ч при температуре 1750°C. Содержание ПМ составляло от 0.01 до 5.0 ат. % относительно алюминия.

Для γ-AlON: Ti обнаружено, что во всем диапазоне содержаний титана образовывался практически чистый Al_5O_6N [71]. Когда содержание титана достигало 0.5 ат. %, наблюдалось образование фазы TiN. Доля фазы TiN увеличивается с увеличением содержания титана, как и ожидалось. РФЭС показала, что ионы титана занимают октаэдрические позиции в структуре AlON, образуя блоки $[TiO_6]$ и $[TiO_xN_{6-x}]$. Сигнал от $[TiN_6]$ в TiN также присутствует в спектре Ti. Данные КР-спектроскопии позволяют предположить образование TiN в основном на поверхности частиц AlON. Таким образом, можно сделать вывод, что предел растворимости титана в матрице AlON лежит в пределах от 0.2 до 0.5 ат. %. В спектрах импульсной катодолюминесценции наблюдаются три полосы с максимумами при ~485, 595 и 770 нм, которые были приписаны собственным дефектам AlON.

Образцы γ-AlON: Co с содержанием кобальта от 0.01 до 5.0 ат. % (относительно Al) продемонстрировали схожие свойства. Согласно данным РФЭС, ионы кобальта входят в матрицу оксинитрида алюминия в формальной степени окисления Co^{2+} и образуют связи Co–O и Co–N в соотношении 92 / 8. В спектрах импульсной катодолюминесценции обнаружено пять полос излучения с максимумами при 380, 480–500, 600, 680, 765 нм. Полосы при 380 и 680 нм соответствуют дефекту типа $(V_{Al} - O_N)$ в примеси AlN. Широкая полоса в области 480–500 нм может быть отнесена к сложным дефектам типа $[V'''_{Al} - 3O^{\bullet}_{N}]$ в AlON. Полосы в области 600 и 765 нм, вероятно, обусловлены примесными ионами в структуре AlON.

Образцы γ-AlON: Fe с содержанием железа 0.01–5 ат. % представляют собой практически чистый Al_5O_6N с примесями AlN и α-Fe, появляющейся при концентрациях железа 0.2 ат. % и более. Наличие ионов железа в γ-AlON не приводит к появлению новых полос поглощения в оптическом диапазоне спектра, однако приводит к увеличению коэффициента поглощения при увеличении концентрации железа, вследствие появления фазы металлического α-Fe. Ширина запрещенной зоны E_g γ-AlON также зависит от концентрации железа и лежит в диапазоне 5.76–5.88 эВ. В спектрах ИКЛ γ-AlON: Fe обнаружены четыре полосы свечения, не связанных с люминесценцией ионов железа и относящихся к люминесценции примеси AlN, собственных дефектов типа $[V'''_{Al} - 3O^{\bullet}_{N}]$ и примесных ионов.

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

Литература

1. *Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A. et al.* // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P. 2863. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410
2. *Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55, № 12. P. 1223. http://dx.doi.org/10.1134/S002016851912001X [Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В. и др. // Неорг. матер. 2019. Т. 55, № 12. С. 1298. https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017]
3. *Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Lysenkov A.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 887. P. 161410. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410
4. *Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 934. P. 167792. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167792
5. *Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I. et al.* // Physica B Condens. Matter. 2024. Vol. 695. P. 416593. https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416593
6. *Ищенко А.В., Ахмадуллина Н.С., Пастухов Д.А. и др.* // Неорган. матер. 2024. Т. 60, № 3. С. 322.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУТУРЫ 3*d*-МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ EXELFS СПЕКТРОСКОПИИ

О. Р. Бакиева
Удмуртский ФИЦ УрО РАН, Ижевск
ftiran@mail.ru

Современные материалы с особыми функциональными свойствами зачастую имеют атомное строение, существенно отличающееся от объемных аналогов. Примером могут служить системы ядро-оболочка, многослойные покрытия, наноразмерные включения в массивной матрице, двумерные системы. Основой возникновения высоких функциональных свойств является особое окружение атомов, зачастую это окружение атомов металлов комплексом легких элементов, строение которого существенно отлично от стехиометрии. Управляя локальным атомным строением, можно добиться заданных параметров физико-химических свойств. Одним из методов исследования локальной атомной структуры является EXAFS (Extended X-ray Absorb Fine Structure) спектроскопия, основанная

на возбуждении внутреннего уровня атома рентгеновским квантом и регистрации когерентного рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении. Результатом анализа данных спектров является информация о параметрах структуры – межатомном расстоянии, парциальных координационных числах и параметра Дебая-Валлера. Данный метод давно и с успехом применяется на станциях синхротронного излучения для исследования окружения атомов металлов, однако для исследования координации легких элементов более подходящим способом является возбуждение внутреннего уровня атома вещества электронным ударом. Этот способ реализован в EXELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure) спектроскопии, которая по своей природе является XAFS-подобным методом. При этом вариация энергии падающего электронного потока позволяет не только сфокусировать электронный луч на локальных особенностях, но также и исследовать окружение атомов металлов и легких элементов в пределах одной глубины анализа. Для количественного анализа разработана авторская методика, позволяющая учитывать мультипольность электронного удара при воздействии на внутренний уровень атома вещества.

В настоящей работе EXELFS спектры были получены в режиме отражения от поверхности образца на на оже-микрозонде Jamp-10S (Jeol, Япония). Приведены примеры использования EXELFS спектроскопии для определения изменений в локальной атомной структуре соединений 3*d*-металлов, вызванных воздействием ионов различной химической активности. Проведено исследование тонких поверхностных слоев углеродных пленок, нанесенных на матрицу армко-железа до и после облучения ионами аргона средних энергий. Интерес к данным объектам вызван их особыми свойствами, возникающими после ионного воздействия. Пленки углерода на поверхности железа показали повышение твердости и электросопротивления. Ионное воздействие на поверхность сплавов 3*d*-металлов привело к повышению коррозионной стойкости в нейтральных и щелочных средах. Таким образом, возникла необходимость исследования изменений в химическом составе и атомном строении исследуемых объектов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351. Исследования проводились с использованием средств совместного исследовательского центра «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

ВАНАДАТЫ СТРОНЦИЯ, БАРИЯ И СВИНЦА СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

О. В. Барышникова, Э. М. Галлямов, В. Н. Марагаева, В. А. Морозов, А. В. Мосунов, Б. И. Лазоряк, С. Ю. Стефанович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

sheoksana@yandex.ru

Синтетические аналоги минерала витлокит активно изучаются как обладатели ряда полифункциональных свойств: нелинейно-оптических, люминесцентных, сегнето- и антисегнетоэлектрических. Такому разнообразию свойств способствует наличие в кристаллической структуре витлокита шести неэквивалентных позиций по окружению, по размеру их полиэдров и геометрии. Замещение кальция различными катионами изменяет свойства новых представителей класса витлокита. Кальций замещенные представители этого класса соединений весьма широко изучены, в то время как стронций замещенные ванадаты того же структурного типа изучены в меньшей мере.

В настоящей работе изучались две серии образцов с частичным замещением катионов стронция на свинец или барий в $Sr_9In(VO_4)_7$ со структурой витлокита. Все образцы получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза при температурах 1200–1300 К в виде мелкодисперсных порошков. Однофазные образцы $Sr_{9-x}M_xIn(VO_4)_7$ (M = Ba, Pb) получены для составов с $0 \le x \le 1.75$. Измерения нелинейно-оптических свойств проводили на порошках, диэлектрических свойств – на керамических таблетках с нанесением платиновых электродов на торцевые поверхности.

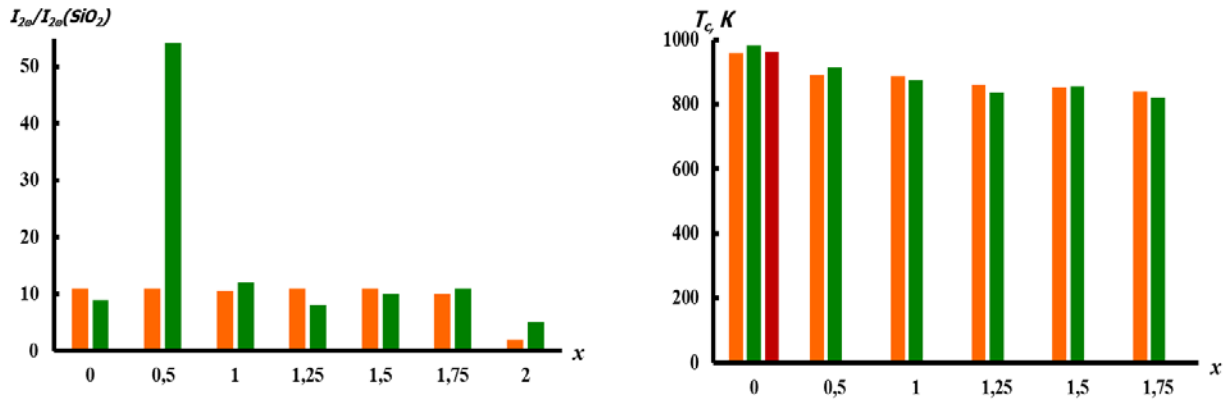
Методом диэлектрической спектроскопии обнаружен обратимый фазовый переход 1-го рода во всех однофазных образцах двух серий. Сегнетоэлектрическая природа перехода подтверждается, тем, что температура характерных аномалий на кривых $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$ не зависит от приложенной частоты электрического поля (ω) и минимуму на кривых $tg\delta(T)$ предшествует максимум на кривых $\varepsilon(T)$. Величина максимального значения ε уменьшается с увеличением частоты.

Показано (рис., *а*), что увеличение содержания катионов Ba^{2+}, практически не влияет на величину сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ), что может быть связано со статистическим

перераспределением катионов по позициям структуры. Увеличение содержания катионов Pb^{2+} приводит к аномально высокому значению сигнала ГВГ при $x = 0.5$, что связано с наличием легко поляризуемой неподеленной электронной пары у катиона свинца, но вклад статистического распределения катионов по позициям снижает величину сигнала при дальнейшем увеличении содержания свинца.

Изменение температуры фазового перехода от содержания катиона-заместителя показано на рис., *б*. Температура уменьшается с увеличением содержания катиона-заместителя, так как введение крупных катионов заместителей приводит к некоторому увеличению объемов ячейки и, следовательно, облегчает ее перестройку при реализации сегнетоэлектрического фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик.

а *б*



Интенсивность сигнала генерации второй оптической гармоники (*а*) и температуры фазового перехода (*б*) для $Sr_{9-x}M_xIn(VO_4)_7$ (M = Ba, Pb). *Ba – оранжевый; Pb – зеленый; Sr – красный.*

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-23-00061, https://rscf.ru/project/24-23-00061/).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОСЕЛЕНИДОВ ИТТРИЯ

А. В. Бауск[1], М. С. Молокеев[3], Е. И. Сальникова[1], И. О. Юрьев[1, 2], О. В. Андреев[1]
[1] *Тюменский государственный университет*
[2] *Курганский государственный университет*
[3] *Институт физики имени Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*
stud0000198251@study.utmn.ru

Матричная структура Y_2O_2Se, легированная редкоземельными элементами, проявляет люминесценцию практически во всем интервале видимой области спектра [1]. Сведений по фазовой диаграмме системы Y_2Se_3–Y_2O_3 не обнаружено. Синтезированы оксоселениды иттрия и изучены их физико-химические свойства.

Селенид иттрия состава Y_2Se_3 получен из металлического иттрия и элементарного селена (оба 99.9 мол. %) при взятии навесок в соотношении 2.000 : 3.005 ампульным методом. Ампулу с шихтой нагревали со скоростью 50°C в сутки до 900°C и выдерживали до 300 ч. Синтезированная фаза (структурный тип Sc_2S_3, пр. гр. *Fddd*, $Z = 16$) имела параметры элементарной ячейки $a = 8.2262$ Å, $b = 11.5296$ Å, $c = 24.5292$ Å, $V = 2326.4873$ Å^3 и энтальпию плавления $\Delta H = 4 \pm 0.4$ J/g. Измерена оптическая ширина запрещенной зоны.

Y_2O_2Se в однофазном состоянии получен из Y_2O_3 (99.9 мол. %) в потоке H_2Se при 850°C в течение 8 ч. Соединение плавится конгруэнтно и кристаллизуется в СТ La_2O_2S (пр. гр. $P\bar{3}m1$), $a = 3.81021$, $c = 6.7708$ Å, $V = 180.8314$ Å^3, $Z = 2$, ширина запрещенной зоны составляет 3.3 эВ.

Впервые синтезировано соединение Y_2OSe_2 (рис. 1). Построены кинетические зависимости его образования в образцах, полученных кристаллизацией из расплава и при отжиге перетертых порошков 1 Y_2Se_3 : 1 Y_2O_2Se, спрессованных в таблетки. Отжиг проводился при $T = 900$°C. В литых образцах в процессе кристаллизации происходит разделение первичных кристаллов Y_2O_2Se и кристаллов фазы Y_2Se_3, находящихся в эвтектике. Образование фазы Y_2OSe_2 связанно с длительными процессами диффузии. Механическая активация микроразмерных частиц в процессе отжига способствует образованию целевого продукта. Соединение плавится инконгруэнтно при 1400 ± 10°C,

разлагаясь при плавлении на жидкость и Y_2O_2Se, и принадлежит к структурному типу Dy_2OS_2 (пр. гр. *Pnma*, a = 16.1993, b = 3.9645, c = 7.0734 Å). В структуре Y_2OSe_2 иттрий занимает две кристаллографически неэквивалентные позиции. В первом положении Y^{3+} находится в центре двухшапочной тригональной призмы $[YSe_5O_3]$ в координации с пятью Se^{2-} и тремя эквивалентными анионами O^{2-}. Во втором положении Y^{3+} находится в центре искаженного октаэдра $[YSe_5O]$, образуя цепочку искаженных октаэдров YSe_5Se_5O (рис. 2).

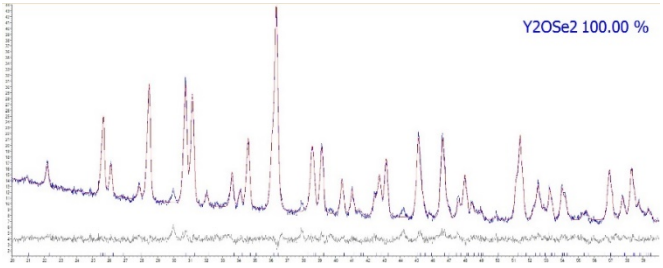


Рис 1. Рентгенограмма соединения Y_2OSe_2.

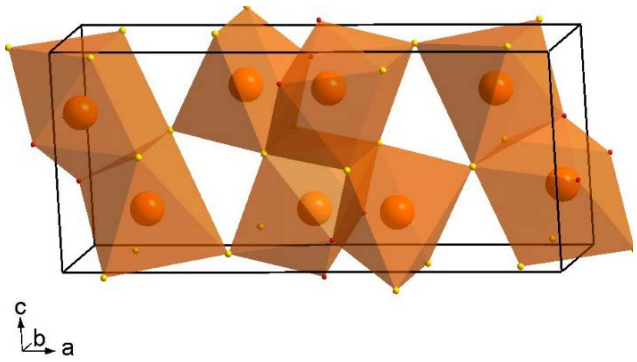


Рис. 2. Структура соединения Y_2OSe_2.

Построена ориентировочная фазовая диаграмма системы Y_2Se_3–Y_2O_3 (рис. 3). Определены координаты эвтектических точек, составлены балансные уравнения пяти фазовых превращений, протекающих в системе.

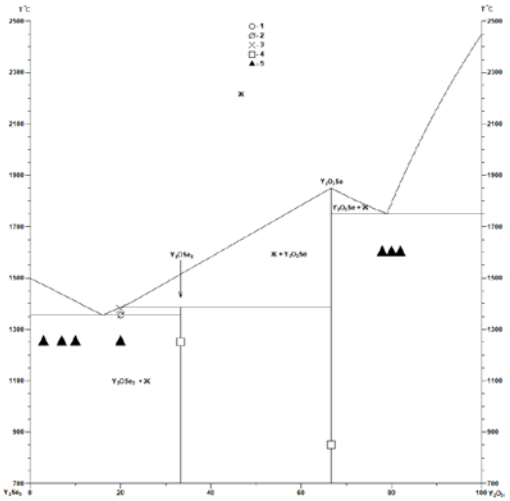


Рис. 3. Ориентировочная фазовая диаграмма системы Y_2O_3–Y_2Se_3.

Литература

1. *Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H.* Phosphor Handbook. 2 ed. CRC Press. Boca RatonLondon-New York, 2006.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СТАНДАРТОВ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС

А. М. Бахадур[1], А. О. Климов[2], К. А. Кох[2]

[1] *Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

[2] *Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

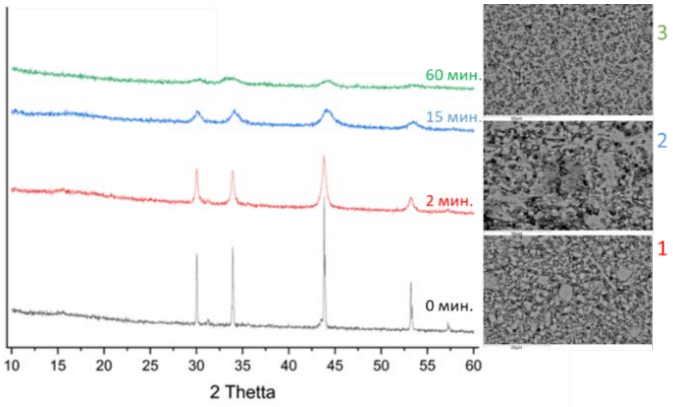
askar.bakhadur@gmail.com

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) представляет собой высокочувствительный метод для анализа элементного и изотопного состава широкого спектра материалов. Благодаря высокому пространственному разрешению, достигающему вплоть до 5 мкм, данный метод стал незаменимым инструментом для исследований образцов в минералогии, геохимии и материаловедении. Существенным преимуществом ЛА-ИСП-МС является простота пробоподготовки, исключающая необходимость сложных и затратных химических процессов разложения образцов, что позволяет значительно повысить производительность анализа. Однако точность количественного анализа при использовании ЛА-ИСП-МС сильно зависит от качества образцов сравнения, необходимого для калибровки. Одной из основных проблем метода является выраженный матричный эффект, связанный с различиями в макрокомпонентном составе между исследуемым образцом и стандартом, что может привести к значительным ошибкам анализа. Помимо этого, важным требованием к стандартам является высокая гомогенность распределения

микропримесей в матрице, так как неравномерность состава может существенно повлиять на результаты измерений. Одним из эффективных способов повышения гомогенности стандарта является механическая гомогенизация с использованием лабораторных шаровых мельниц. Этот подход позволяет добиться равномерного распределения примесей в объеме материала. Однако в настоящее время отсутствуют данные о систематическом исследовании влияния параметров механической гомогенизации на материал матрицы и его микроструктуру.

В данной работе изучено влияние параметров механической гомогенизации на фазовый состав и степень измельчения синтетических железосодержащих сульфидов (пирротин, пирит, халькопирит), используемых в качестве матриц для стандартов в ЛА-ИСП-МС. Синтез матриц осуществляли методом прямого сплавления элементарных компонентов. Для гомогенизации материалов применяли планетарную шаровую мельницу с чашами и мелющими телами из оксида циркония. Эксперименты проводили в условиях сухого и мокрого помола (с использованием ацетона) при скорости вращения 200 и 400 об/мин и длительности обработки 2, 15 и 60 минут. После механической обработки образцы стабилизировали прессованием в таблетки и дальнейшим отжигом.

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовая чистота образцов сохраняется после механической обработки. Уширение дифракционных пиков свидетельствует о значительном уменьшении размеров кристаллитов и частичной аморфизации материала. Максимальная степень измельчения достигалась при сухом помоле со скоростью 400 об/мин и продолжительности 60 минут. Сканирующая электронная микроскопия отожженных образцов подтвердила постепенное уменьшение размеров частиц всех матриц по мере увеличения длительности помола с 2 до 60 минут, вплоть до субмикронного уровня (рис.). Энерго-дисперсионная спектроскопия образцов после отжига выявила различия в устойчивости фазового состава. В случае пирротина, подвергнутого сухому помолу, обнаружены следы пирита и магнетита, тогда как в образцах, обработанных в условиях мокрого помола, разложения не наблюдалось. Для остальных матриц (пирита, халькопирита) фазовый состав оставался стабильным независимо от условий обработки.



Дифрактограммы пирротина после сухого помола и снимки СЭМ (1 – 2 мин, 2 – 15 мин, 3 – 60 мин) после отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19576851).

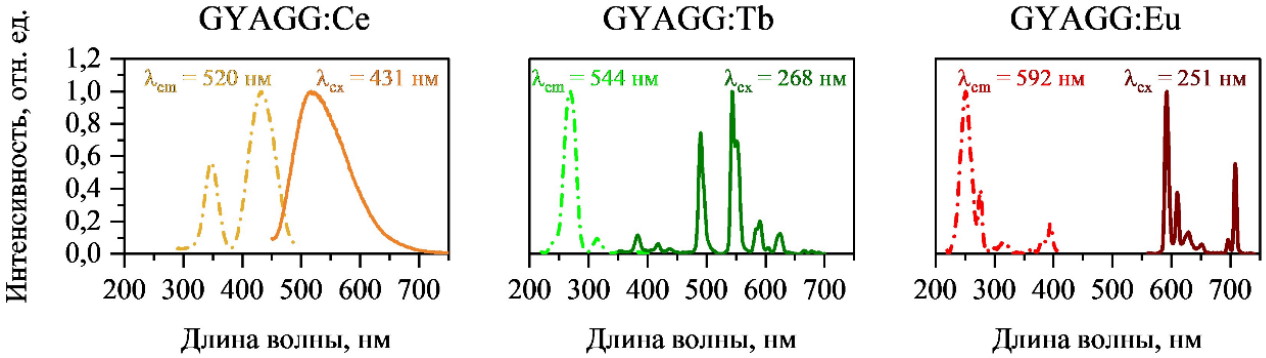
ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЙ-ИТТРИЙ АЛЮМИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}

В. Д. Белоусова[1, 2], В. М. Ретивов[2], В. В. Дубов[2], П. В. Карпюк[2], И. Ю. Комендо[2]
[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
varibelousova@gmail.com

Сложнооксидные соединения со структурным типом граната, активированные редкоземельными элементами, представляют большой интерес для получения прозрачных или транслюцентных сцинтилляционных материалов в виде керамики [1, 2], композитов или порошковых покрытий, которые успешно используются для регистрации ионизирующего низкопроникающего излучения. Они находят свое применение, например, в позитронно-эмиссионной томографии. Таким образом, прозрачная сцинтилляционная керамика представляет интерес для практического использования, и исследование различных технологических подходов ее производства является актуальной задачей.

В данной работе были получены порошки $(Gd, Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$:*RE* (далее GYAGG:*RE*), активированными ионами *RE* = Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, и изготовлена керамика на их основе путем

измельчения, одноосного прессования и последующего спекания. Гидроксокарбонатные прекурсоры получены совместным осаждением металлов из смесевых азотнокислых растворов Al, Ga, Y, Gd и соответствующего активатора (Ce, Tb, Eu) раствором гидрокарбоната аммония при среднем pH суспензии 1.8. Растворы одновременно приливали в реакционную емкость при постоянном перемешивании, такой подход позволяет равномерно распределять компоненты на уровне ионов и получать однородные по химическому составу и однофазные порошки. Далее они были подвергнуты обработке при температурах свыше 800°C и измельчению в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Полученные порошки компактировали в плоские цилиндры методом одноосного прессования, после чего спекали в трубчатой печи при температуре выше 1600°C [3] в атмосфере кислорода. Таким образом были получены образцы прозрачной керамики, которые затем шлифовали и полировали для улучшения оптических и люминесцентных свойств, которые были измерены в данной работе (рис.). Все образцы демонстрировали высокую плотность (более 99 % от теоретической) и оптическую прозрачность.



Спектры фотовозбуждения (штрихпунктирные линии) и фотолюминесценции (сплошные линии) керамик.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. *Philip O. et al.* // 2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2015. P. 1.
2. *Zhu Y., Qian S., Wang Z. et al.* // Opt. Mater. 2020. Vol. 105. P. 109964.
3. *Dubov V., Bondarau A., Kuznetsova D. et al.* // J. Appl. Phys. 2024. Vol. 135, № 5. P. 053104.

О МЕХАНИЗМЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА ПРИ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ НЕКОГЕРЕНТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

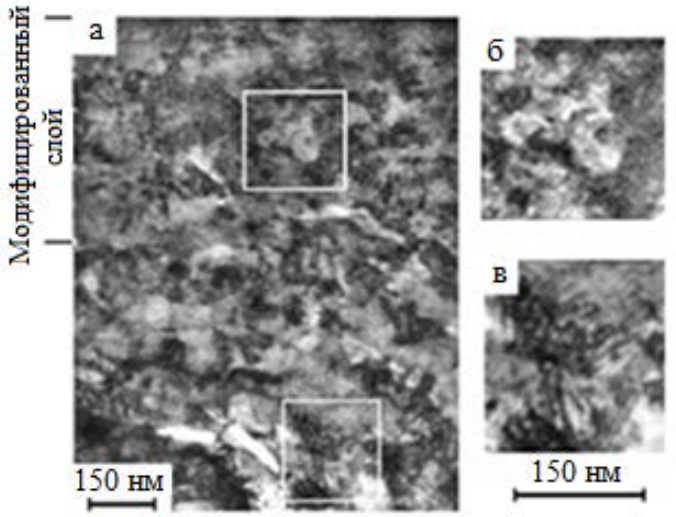
Е. К. Белоногов[1, 2], С. Б. Кущев[1], Д. В. Сериков[3], С. А. Солдатенко[1], Т. Л. Тураева[1]
[1] Воронежский государственный технический университет
[2] Воронежский государственный университет
[3] Воронежское конструкторское бюро средств связи
dmitriy.tut@mail.ru

Методами ПЭМ, РД и фотометрии исследованы субструктура и оптические характеристики материала термоэлектрических ветвей на основе Bi_2Te_3–Bi_2Se_3, модифицированных фотонной обработкой излучением мощных ксеноновых ламп (ФО).

Установлено, что в результате ФО поверхности Bi_2Te_3–Bi_2Se_3 в приповерхностной области формируется градиентная нано-кристаллическая субструктура толщиной 500 нм (модифицированный слой) с размером зерна 15–30 нм, тогда как в объеме материала размер зерна составляет 0.5–3 мкм (рис.).

По результатам фотометрии показано, что поглощение энергии излучения происходит в скин-слое глубиной не более 90 нм. Полученные спектральные зависимости коэффициента отражения (R)

и глубины скин-слоя (δ) близки к зависимостям, свойственным металлам, что связано с возбуждением электронной подсистемы полупроводника во время облучения.



ПЭМ-изображение поперечного среза образца $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ после ФО в аргоне при $E \sim 175$ Дж/см^2 [1].

Оценка показала, что при ФО с интенсивностью ~ 100 Вт/м^2 практически все связи в скин-слое $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ будут возбуждены, и как следствие снижена на величину ширины запрещенной зоны энергия образования вакансий. Кроме того, возможен безизлучательный распад возбужденных узлов, генерирующий, согласно принципу Франка-Кондома, гиперзвуковые волны большой амплитуды, также способствующие облегченному дефектообразованию. Снижение порога дефектообразования при ФО приводит к неравновесной концентрации вакансий и электронно-дырочных пар в скин-слое, а поглощение энергии фотонов обуславливает его повышенную температуру [2].

В результате от поверхности в объем материала устанавливаются следующие диффузионные потоки: температуры, электронно-дырочных пар, вакансий, имеющих различную диффузионную длину. Согласно оценке по известным значениям диффузионных параметров для $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ температурная диффузионная длина (L_T) составляет около 1–2 мм, электронно-дырочных пар ($L_{ПР}$) – 1–2 мкм, вакансий (L_V) – 300–600 нм при T = 800 K.

Из сравнения оценок диффузионных длин и толщины модифицированного слоя в работе сделан вывод, что реструктуризация материала в приповерхностном слое обусловлена в основном неравновесной концентрацией вакансий, диффундирующих из возбужденного слоя. При этом необходимо учитывать действие термических напряжений сжатия, возникающих вследствие градиента температуры, значение которого близко к пределу текучести $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (σ = 0.6 ГПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 (договор № 03.G25.31.0246).

Литература

1. *Belonogov E.K., Kuschev S.B., Sumets M.P. et al.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2023. Vol. 14, № 3. P. 595. https://doi.org/10.1134/s2075113323030061
2. *Иевлев В.М.* // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 9. Р. 815.

$Ba_3La_2(Ge_3O_9)_2$: Tb^{3+}, Tb^{3+} / Eu^{3+}: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

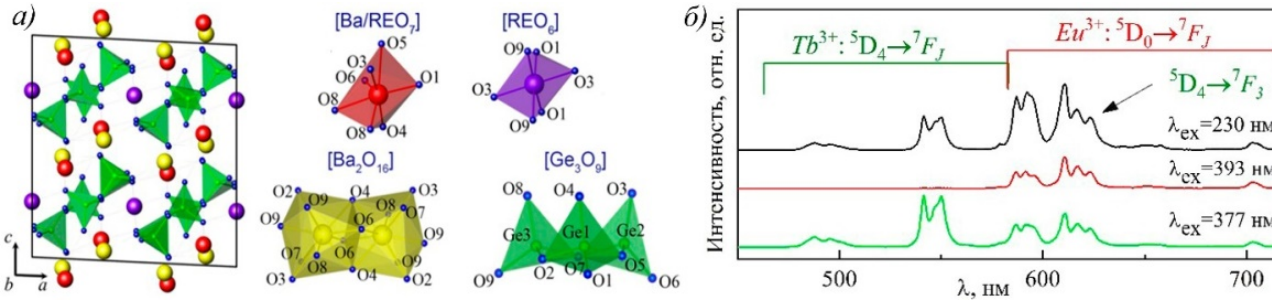
А. В. Бигбаева, О. А. Липина, Л. Л. Сурат, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
chvanova10_99@mail.ru

В последнее время люминесцентные датчики температуры привлекают большое внимание благодаря *ряду преимуществ по сравнению с традиционными термометрами:* высокому тепловому разрешению, быстрому отклику и возможностью проведения измерений на расстоянии. Такой датчик работает путем измерения температурно-зависимых оптических характеристик, которыми могут выступать интенсивность люминесценции, ширина люминесцентных линий, время жизни, а также отношение интенсивностей двух эмиссионных полос (*LIR*), обусловленных переходами с термически несвязанных уровней двух люминесцирующих ионов, таких как Tb^{3+}/Eu^{3+}, Bi^{3+}/Eu^{3+}, Tb^{3+}/Pr^{3+}.

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры и люминесцентных свойств соединений $Ba_3La_2(Ge_3O_9)_2$: Tb^{3+}, Tb^{3+}/Eu^{3+}, полученных твердофазным методом. Для синтеза $Ba_3La_{2-x}Tb_x(Ge_3O_9)_2$ и $Ba_3La_{1.3}Tb_{0.7-x}Eu_x(Ge_3O_9)_2$ (x = 0.1–0.7, Δx = 0.1) использованы следующие вещества: $BaCO_3$ (99.9 %), Gd_2O_3 (99.999 %), Tb_4O_7 (99.998 %), Eu_2O_3 (99.999 %), GeO_2 (99.9 %). Оксид Tb_4O_7 предварительно восстанавливали до Tb_2O_3, отжигая в потоке Ar/H_2 при 1573 K в течение 24 ч. Исходные соединения смешивали в ступке и тщательно перетирали, затем подвергали стадийному отжигу в интервале температур 1073–1473 K. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, Z = 4). Кристаллическая решетка соединений содержит два типа слоев, чередующихся вдоль направления [10$\bar{1}$], которые образованы из колец $[Ge_3O_9]^{6-}$ либо катионов Ba^{2+}/RE^{3+} (рис., *а*).

Спектры люминесценции германатов $Ba_3La_{2-x}Tb_x(Ge_3O_9)_2$ (λ_{ex} = 312 нм) состоят из ряда полос в области 365−650 нм, обусловленных переходами $^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ в ионах Tb^{3+}. Содопирование фаз ионами Eu^{3+} приводит к появлению в спектрах дополнительных линий в оранжево-красной области. Спектры люминесценции образца $Ba_3La_{1.3}Tb_{0.6}Eu_{0.1}(Ge_3O_9)_2$, полученные при возбуждении УФ-излучением (230, 377, 393 нм) представлены на рис., *б*. Линии, наблюдаемые при 470–620 и 590–725 нм, обусловлены переходами с уровня $^5D_4$ на уровни $^7F_6$ (487 нм), $^7F_5$ (542 нм), $^7F_4$ (583 нм), $^7F_3$ (620 нм) в ионах Tb^{3+} и с уровня $^5D_0$ на уровни $^7F_1$ (591 нм), $^7F_2$ (611 нм), $^7F_3$ (654 нм), $^7F_4$ (703 нм) в ионах Eu^{3+}, соответственно. Спектр люминесценции германата (λ_{ex} = 393 нм) содержит характерные для Eu^{3+} линии в видимой области спектра. Использование излучения с λ_{ex} = 377 нм позволяет возбудить как Eu^{3+}, так и Tb^{3+}. В полученном спектре доминирующим является пик при 542 нм (переход $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в Tb^{3+}), при этом интенсивность линий в длинноволновой области остается прежней. Возбуждение излучением с λ_{ex} = 230 нм способствует увеличению интенсивности линий в оранжево-красной области спектра, и наиболее интенсивным становится пик при 611 нм (переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в Eu^{3+}).

Люминесцентные характеристики $Ba_3La_{1.3}Tb_{0.1}Eu_{0.6}(Ge_3O_9)_2$ дополнительно исследованы при 298−498 K. Обнаружено, что увеличение температуры приводит к неравномерному снижению интенсивности и увеличению отношения $I_{611нм}(Eu^{3+})/I_{542нм}(Tb^{3+})$. Рассчитанные значения относительной и абсолютной чувствительностей уменьшаются с температурой. Максимальные значения S_a (1.05 % K^{-1}) и S_r (1 % K^{-1}) достигаются при T = 298 K, что позволяет говорить о перспективности дальнейшего использования $Ba_3La_{1.3}Tb_{0.1}Eu_{0.6}(Ge_3O_9)_2$ в качестве чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры.



Проекция кристаллической структуры $Ba_3La_2(Ge_3O_9)_2$: Tb^{3+}, Tb^{3+}/Eu^{3+} на плоскость (101) (*а*); спектры люминесценции германата $Ba_3La_{1.3}Tb_{0.6}Eu_{0.1}(Ge_3O_9)_2$ при λ_{ex} = 230, 393 и 377 нм (*б*).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-73-10090).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НАПРОКСЕНА РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Е. О. Булышева, Р. А. Зильберг, Г. И. Ишмакаева
Уфимский университет науки и технологий
elenabulysheva@mail.ru

Разработка новых эффективных и недорогостоящих аналитических платформ для контроля качества, идентификации и пригодности к использованию лекарственных средств является актуальной задачей в последние десятилетия. Перспективу представляют мультисенсорные системы типа «электронный язык» [1–3], обладающие высокой стабильностью и перекрестной чувствительностью

к нескольким веществам в анализируемом растворе. Для однозначной идентификации лекарственных средств анализ проводят совместно с хемометрическими методами, выявляющими основные взаимосвязи между измеренными аналитическими сигналами и химическими свойствами образцов.

В данной работе была разработана мультисенсорная система типа «электронный язык» из четырехкомпозитных сенсоров на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и N-сукцинилхитозана (ПЭК) с однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ), оксидом графена (ОГ), CarboblackC и Carbopack для идентификации лекарственных средств с действующим веществом напроксен. Для исследования взяли препараты трех производителей: «Налгезин» (АО «КРКА», Словения), «Терали в» (АО «Байер Биттерфельд», Германия) и «Нексемезин» (АО «Фармасинтез», Россия). Растворы готовили растворением 1 измельченной таблетки (275 мг действующего вещества) в 20 мл фосфатного буферного раствора с pH = 6.86, выдерживанием в ультразвуковой ванне в течении 20 минут и фильтрованием на «черной ленте». Композиты ПЭК@ОУНТ, ПЭК@ОГ, ПЭК@CarboblackC, ПЭК@Carbopack получили по известной методике [4]. Полученные дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ВА) препаратов напроксена незначительно различаются по форме ВА кривой, высотам пиков и потенциалам, что ограничивает возможность идентификации по производителю.

Для установления сходств и различий между препаратами разных производителей былаиспользована хемометрическая обработка полученных вольтамперограмм методами МГК и СИМКА. Оптимальное количество основных компонентов выбрано таким образом, чтобы сумма объясняемых отклонений составляла не менее 90 %. При использовании односенсорного датчика кластеры различных препаратов напроксена пересекаются, что не позволяет надежно идентифицировать их и отнести к конкретному производителю. Для повышения вероятности распознавания использовались различные варианты мультисенсорных систем с двумя, тремя и четырьмя индикаторными электродами. Модели РСА с двумя и тремя сенсорными системами не позволили провести различия между исследуемыми образцами. Графики оценки для системы с четырьмя датчиками показывают формирование непересекающихся кластеров препаратов напроксена от разных производителей.

Для определения производителей напроксена по производителю использовали метод SIMCA. По полученным данным можно сделать вывод, что для систем с одним датчиком ошибки второго рода при распознавании препаратов напроксена достигают 100 %. Результаты классификации препаратов напроксена SIMCA с использованием четырехсенсорной системы указывают на их однозначную идентификацию. При этом доля неверно распознанных образцов сводится к минимуму за счет перекрестной чувствительности, что позволяет провести идентификацию препаратов напроксена по производителю.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00119).

Литература

1. *Yarkaeva Y.A., Dubrovskii D.I., Zil'berg R.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2020. Vol. 56, № 7. P. 544. https://doi.org/10.1134/S102319352007006X
2. *Zilberg R.A., Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I. et al.* // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72, № 4. P. 348. https://doi.org/10.1134/S1061934817040177
3. *Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Teres Y.B. et al.* // J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78, № 7. P.933. https://doi.org/10.1134/S1061934823070158
4. *Zilberg R., Salikhov R., Mullagaliev I. et al.* // Chimica. Techno. Acta. 2024. Vol. 11, № 3. P. 202411302. https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.3.02

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ $HfIr_3$

Д. В. Валяев[1, 2], В. В. Лозанов[1, 2], М. А. Голосов[2], Н. И. Бакланова[2]
[1] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
[2] Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
d.valyaev@g.nsu.ru

Сплавы иридия с переходными металлами IV и V групп, например Hf и Ta, а также интерметаллические соединения иридия являются перспективными материалами для использования в высокотемпературных применениях, например в качестве защитных антиокислительных покрытий

[1]. Иридий обладает низкой скоростью окисления и кислородной проницаемостью даже при высоких температурах, а переходный металл при окислении образует защитный слой тугоплавкого оксида на поверхности материала, который препятствует дальнейшему окислению. Поэтому такие соединения обладают высокой окислительной устойчивостью и более низкой скоростью рецессии по сравнению с чистым иридием [2]. При этом наибольший интерес представляют интерметаллические соединения типа MIr_3, например, $HfIr_3$. Именно эти материалы обладают наибольшей температурой плавления, высокими механическими свойствами, а также окислительной и абляционной устойчивостью.

В литературе существует ограниченное количество работ, посвященных окислению интерметаллических соединений иридия и особенно исследующих кинетику окисления таких материалов. Наиболее изученным является окисление при высоких температурах (1400–2000°C). Установлено, что в интервале температур 1500–1800°C окисление проходит в параболическом режиме, так как лимитирующей стадией является диффузия кислорода через оксидный слой [3]. Однако кинетика окисления при более низких температурах может иметь другой характер. К сожалению, литературные данные об окислении в низкотемпературной области немногочисленны. Знание характера и скорости окисления способствует более эффективному применению таких материалов и предсказанию их поведения в эксплуатационных условиях.

Таким образом, целью данной работы является синтез и изучение окислительной устойчивости $HfIr_3$ в температурном интервале 800–1000°C. Порошок $HfIr_3$ синтезирован взаимодействием порошков металлического гафния и иридия при 1900°C в атмосфере аргона. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что $HfIr_3$ является единственным интерметаллическим продуктом реакции (рис. 1, *а*). Определенный параметр элементарной ячейки оказался больше, чем для стехиометрического $HfIr_3$, что может быть связано с образованием твердого раствора состава $HfIr_{3-x}$.

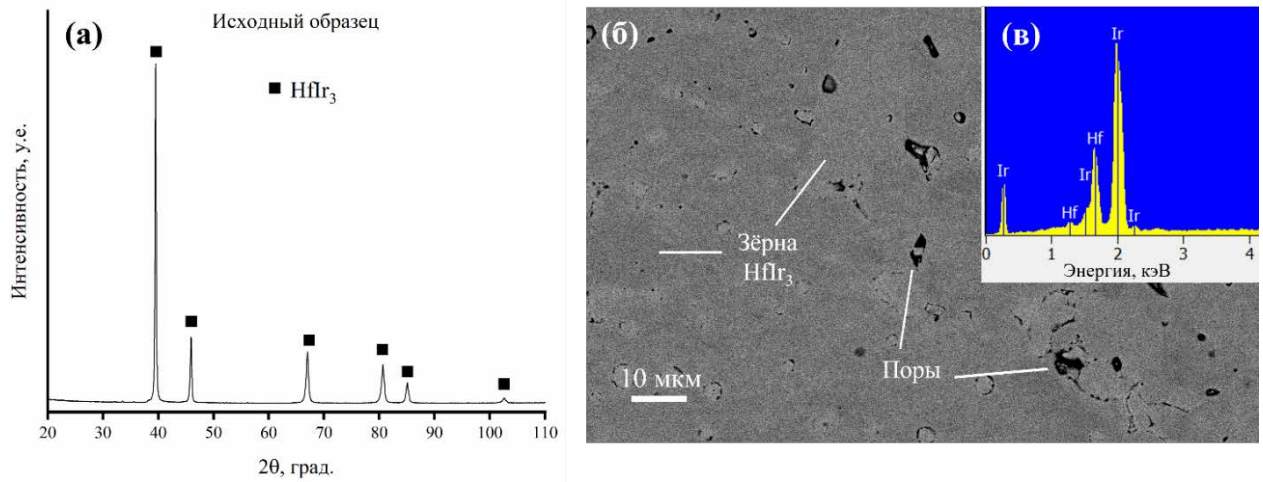


Рис. 1. Рентгенограмма (*а*), СЭМ снимок (*б*) и ЭДС анализ (*в*) исходного образца.

После очистки порошка от примесей методом горячего прессования при температуре 1900°C и нагрузке 20 МПа из него были изготовлены таблетки $HfIr_3$. Полученные таблетки были отшлифованы и отполированы. Образцы имеют зернистую структуру с размером зерен 20–50 мкм и небольшими порами размером 2–6 мкм (рис. 1, *б*). Относительная плотность полученных таблеток определена методом гидростатического взвешивания и составила более 92 %. Методом энерго-дисперсионного анализа (ЭДС) определен химический состав, который варьируется от $HfIr_{2.69}$ до $HfIr_{3.01}$ (рис. 1, *в*) и согласуется с данными РФА. Далее проводилось окисление таблетированных образцов на воздухе в проточном кварцевом реакторе при температурах 800–1000°C с шагом 100 градусов в течение 1–4 часов с интервалами в 1 час. Особенностью процесса является быстрое окисление с образованием черного продукта реакции (рис. 2, *а*). После окисления в течение 4 часов при 1000°C исходный образец потерял геометрическую целостность и рассыпался в черный порошок, что может быть связано со значительным объемным расширением (более чем в два раза) в процессе окисления. РФА образцов показал, что в твердых продуктах окисления, образующихся в интервале температур 800–1000°C, присутствуют металлический иридий, HfO_2 (моноклинный) и IrO_2 (рис. 2, *б*). Этот набор продуктов отличается от того, который был ранее обнаружен при окислении $HfIr_3$ при высоких температурах [4]. Наличие иридия объясняется медленной скоростью его окисления и смещением равновесия реакции образования IrO_2 в сторону металлического иридия. IrO_2 в этом температурном интервале находится в твердом состоянии, равновесное давление $IrO_{3(г)}$ над $IrO_{2(тв)}$ составляет 2×10^{-4} атм при 1000°C [5].

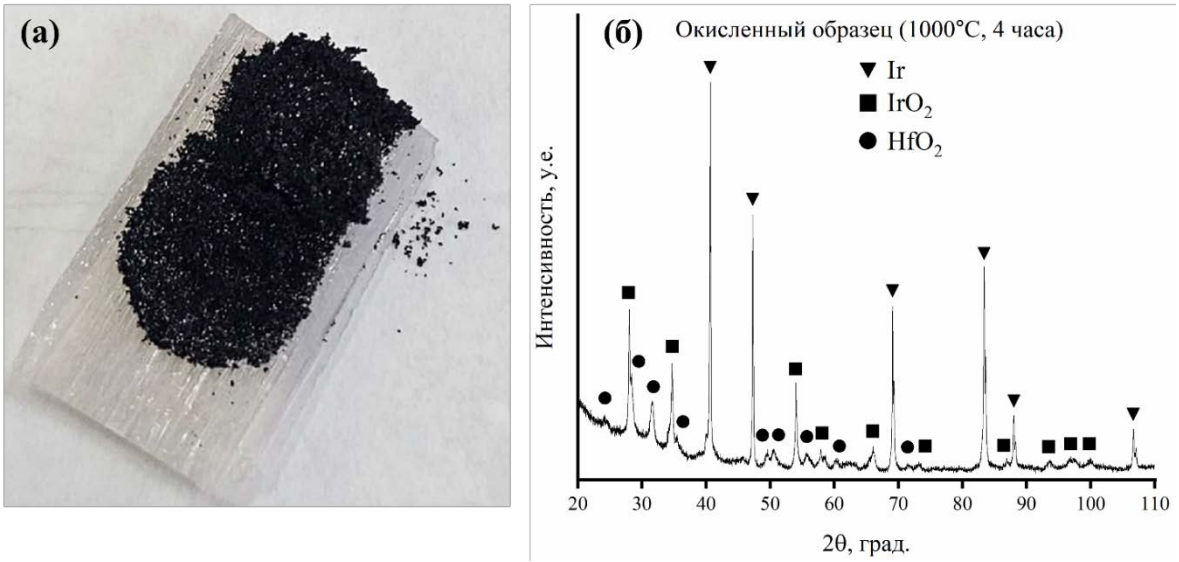


Рис. 2. Фотография (а) и рентгенограмма (б) окисленного при 1000°C в течение 4 часов образца.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможном отличии механизма окисления $HfIr_3$ в исследованном интервале температур, по сравнению с высокими температурами.

Работа поддержана РНФ (проект № 23-19-00212).

Литература

1. *Fisher R.F., Alvey M.D., George P.M.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. Vol. 10, № 4. P. 2253. https://doi.org/10.1116/1.577927
2. *Ohriner E.K.* Rhenium and iridium. Report № CONF-970201--6. 1996. P. 17.
3. *Lee K.N., Worrell W.L.* // Oxid. Met. 1989. Vol. 32, № 5. P. 357. https://doi.org/10.1007/ BF00665443
4. *Li F., Zhu L., Zhang K. et al.* // SSRN Electronic J. 2022. Vol. 466. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129640
5. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ГЛУБОКОГО МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РФЭС

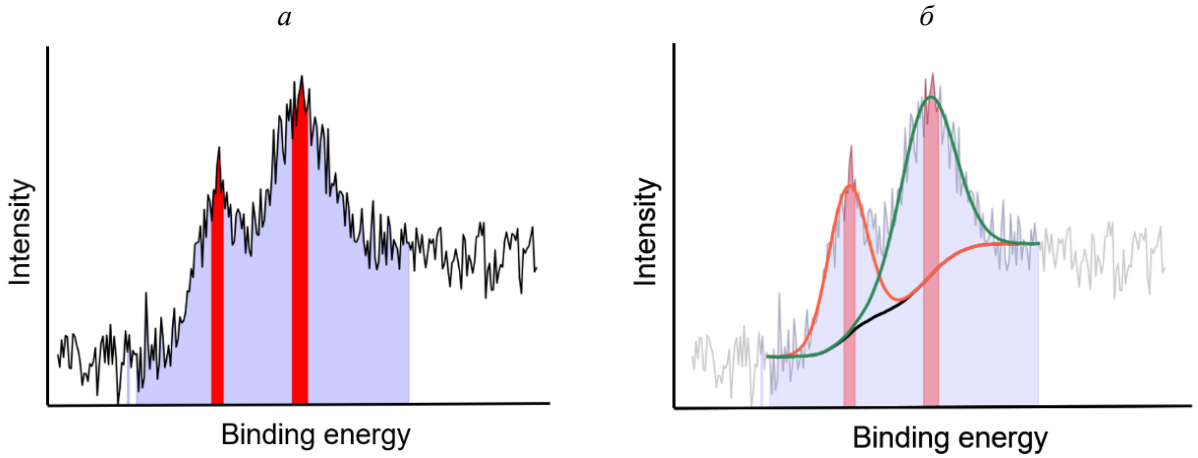
А. А. Вахрушев[1, 2], А. В. Нартова[1, 2], А. В. Матвеев[1]
[1] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
[2] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
matveev.nsu@mail.ru

Автоматизация анализа данных с использованием машинного обучения в настоящее время реализуется для самых разных физико-химических методов [1, 2]. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) является одним из самых распространенных спектроскопических методов в материаловедении. Использование синхротронного излучения в качестве источника возбуждающего излучения позволяет существенно расширить возможности РФЭС, при этом, однако, кратно возрастает объем получаемых данных. В большинстве случаев анализ спектров проводится вручную и является времязатратным, так как существующие классические алгоритмы анализа спектров обладают высокой ошибкой отнесения пиков, особенно на зашумленных спектрах, и потому не могут быть применены для автоматизации. Однако эта задача может быть решена методами глубокого машинного обучения, так как нейронные сети способны успешно обрабатывать последовательности сигналов, находя в них закономерности и оптимизируя ручной труд.

В рамках предварительной работы для сегментации спектров РФЭС мы использовали сверточную нейросеть (convolutional neural network, CNN) [2]. Показано, что обученная модель решает две задачи, которые не могут быть решены классическими машинными алгоритмами: детектирование области пика и детектирование максимума пика (рис., *а*) В качестве данных для обучения использовались спектры, полученные в ИК СО РАН, а также был написан алгоритм для генерации искусственных

спектров. Для валидации модели использовалась метрика Intersection-over-Union (IoU), ошибка модели на валидационном наборе данных составила 10 %.

Область пиков используется для расчета фона Ширли, учитывающего неупругое рассеяние электронов. Обнаруженные максимумы пиков на спектрах применяются для определения параметров пиков при аппроксимации. Начальные параметры пиков (ширина на полувысоте, интенсивность, соотношение между линиями Гаусса и Лоренца) выбираются на основе алгоритма дифференциальной эволюции, реализованного в библиотеке SciPy. Окончательная оптимизация для точного определения параметров пиков проводится с помощью метода наименьших квадратов (рис., *б*).



Результаты определения областей максимумов пиков (*а*) и последующая аппроксимация пиков РФЭС (*б*).

Программный код пред-, постобработки и генерации искусственных спектров написан на Python 3.10, модель нейронной сети создана и обучена с помощью библиотеки PyTorch 2.2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032), а также при поддержке Программы «Приоритет-2030».

Литература

1. *Нартова А.В., Матвеев А.В., Машуков М.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64, № 4. С. 457. https://doi.org/10.1134/S0023158423040092
2. *Melnikov A.D., Tsentalovich Y.P., Yanshole V.V.* // Anal. Chem. 2020. Vol. 92. P. 588. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04811

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Ю. Гагарина, Д. А. Козодаев, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников
ООО «Активная фотоника», Зеленоград, Москва
a.gagarina@ntmdt-russia.com

В настоящий момент сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) представляет собой универсальный метод исследования и диагностики свойств низкоразмерных структур, поскольку сочетает в себе большое количество разнообразных подходов, позволяющих оценить широкий спектр специфических свойств исследуемых нанообъектов с высоким разрешением. Современные методы СЗМ, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), позволяют визуализировать поверхность с субнанометровым разрешением. Однако СЗМ не ограничивается топографией: дополнительные режимы, такие как магнитно-силовая микроскопия (MFM) и кельвин-зондовая микроскопия (КЗМ), позволяют изучать магнитные и электронные свойства на наномасштабе, прыжковая микроскопия (ПМ) позволяет получить информацию о таких механических свойствах, как деформация, жесткость и модуль Юнга, а также построить карту адгезионных сил. Вышеперечисленные подходы СЗМ открыли возможность решать задачи в различных областях науки и техники: от картографирования поверхности в различных аналитических

откликах до манипуляции микро- и нанообъектами и сборки на атомарном уровне. Наибольшее применение метод нашел в области субмикронной электроники, где стал стандартным инструментом как для оперативного контроля, так и для планового мониторинга литографических процессов. Не менее востребованной оказалась СЗМ и в других высокотехнологичных отраслях – при разработке систем сверхплотной магнитной и оптической записи информации, в различных технологиях обработки поверхностей, включая процессы нанесения тонкопленочных покрытий. В каждом из этих направлений возможность получения высокоточной информации о поверхности на наноуровне стала критически важным фактором технологического прогресса.

Для достижения новых аналитических возможностей АСМ предлагается два подхода: подход с точки зрения «активной метрики» и модификация зонда. Под «активной метрикой» понимается подход, когда для проявления новых аналитических возможностей метода анализа для выявления скрытых особенностей свойств и строения материала над образцами проводится целенаправленная последовательность специальных технологических операций. Так, например, был разработан комплекс комбинированных методов на основе атомно-силовой микроскопии, обеспечивающих контроль строения наноструктурированных оболочечных иерархических систем на основе пористых нанокристаллических халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе, инкапсулированных в оболочках собственных оксидов [1, 2]. Разработанная методика позволила локально диагностировать фазовый состав сложных многокомпонентных материалов, а также формирование *p-n* перехода внутри ядра, что было принципиально недоступно другими методами [3].

Второй подход, связанный с модификацией АСМ зондов и влиянием магнитного поля [4–8], преследует цель разработки принципиально новой идеологии зондового анализа наноматериалов с изменением функциональных свойств зонда в процессе измерения и позволяет адаптировать метод под конкретные исследовательские задачи. Например, в [4] для этих целей был разработан капиллярный зонд на основе коллоидных квантовых точек перовскитов, способный к переизлучению света в видимом диапазоне под действием ультрафиолета. При этом для возбуждения света не требуется электрический контроль. Также возможно создание вариации сопротивления зонда от диэлектрического до проводящего за счет модификации зонда покрытием из полианилина, сопротивление которого меняется на порядки в зависимости от pH среды [9].

Особый интерес представляет функционализация зондов с помощью различных химических групп или биологических молекул. Такой подход, известный как «химическая силовая микроскопия», позволяет исследовать специфические взаимодействия на молекулярном уровне. Например, прикрепляя к зонду определенные индикаторы, можно изучать распределение соответствующих адсорбционных центров по поверхности исследуемого образца [10].

Также стоит отметить, что актуальной задачей для АСМ является получение метрологических поверхностей со ступенями с атомно-гладкими гранями, высоты которых имеют калиброванный размер, кратный высоте одного монослоя, как, например, было сделано в [11] на основе эпитаксиальных слоев теллурида свинца с подслоем фторида кальция на подложках монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (111).

Совокупность этих подходов свидетельствует о значительном потенциале дальнейшего развития методов СЗМ. Комбинация традиционных методик с инновационными решениями в области модификации зондов и образцов продолжает расширять границы применимости зондовой микроскопии, делая ее все более мощным инструментом для решения актуальных задач нанотехнологий, материаловедения и молекулярной диагностики. Дальнейшее совершенствование этих методов обещает открыть новые возможности для исследований на стыке различных научных дисциплин, обеспечивая прогресс в создании материалов и устройств следующего поколения.

Литература

1. *Спивак Ю.М., Мошников В.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. Т. 1. С. 97.
2. *Спивак Ю.М.* Дис. … уч. степ. к.ф.-м.н. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Санкт-Петербург, 2008.
3. *Spivak Y.M., Kononova I.E., Kononov P.V. et al.* // Crystals. 2021. Vol. 11. P. 1143.
4. *Белорус А.О., Пастухов А.И., Краснобородько С.Ю. и др.* Патент на изобретение RU 2731164 C1, 31.08.2020. Заявка № 2020110147 от 11.03.2020.
5. *Козодаев Д.А., Яковлева А.А., Новиков И.А. и др.* Патент на изобретение RU 2818681 C1, 03.05.2024. Заявка № 2023129275 от 13.11.2023.
6. *Козодаев Д.А., Погонышев А.О., Пщелко О.С., Пщелко Н.С.* Патент на изобретение RU 2822210 C1, 03.07.2024. Заявка № 2024103829 от 15.02.2024.

7. *Козодаев Д.А., Новиков И.А., Костромин С.В.* Патент на изобретение RU 2833421 C1, 21.01.2025. Заявка № 2024111385 от 25.04.2024.
8. *Козодаев Д.А., Яковлева А.А., Бобков А.А. и др.* Патент на изобретение RU 2825297 C1, 23.08.2024. Заявка № 2023129274 от 13.11.2023
9. *Пермяков Н.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. и др.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2018. Т. 60, № 3. С. 262. https://doi.org/10.7868/S2308112018030100
10. *Самсонов В., Спивак Ю.М.* // Наука настоящего и будущего. 2021. Т. 1. С. 160.
11. *Козодаев Д.А., Гагарина А.Ю., Спивак Ю.М., Мошников В.А.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Т. 15. С. 127. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.127

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ И ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. С. Гаркави[1, 3], А. В. Артамонов[1], С. З. Гаркави[1], Е. В. Колодежная[2], С. А. Дергунов[3], С. В. Сериков[3]

[1] ЗАО «Урал-Омега», Магнитогорск, Челябинская обл.

[2] Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН, Москва

[3] Оренбургский государственный университет

mgarkavi@mail.ru

Минеральные наполнители в композиционных материалах широко используются для изменения в требуемом направлении их технологических и эксплуатационных свойств. Свойства композиционных материалов зависят от интенсивности и характера межфазного взаимодействия между матрицей и минеральным наполнителем, которые определяются состоянием поверхности последних.

Средством направленного изменения свойств минеральных наполнителей является их механохимическая активация. В процессе измельчения осуществляется регулирование физико-химического состава и свойств поверхности наполнителя за счет механохимического взаимодействия между твердыми частицами и химическими модифицирующими добавками. Привлекательность механохимической активации заключается в простоте ее реализации, а также в том, что мельница – один из наиболее распространенных аппаратов для осуществления механического воздействия.

При механохимической активации происходит рост реакционной способности твердого тела вследствие накопления в нем различных дефектов, а также образуются метастабильные химически активные структуры, и изменяются сорбционные свойства твердой поверхности, т.к. на ней образуются активные центры, имеющие радикальную природу. Эти изменения твердых веществ предопределяют возможность использования жидких химических модификаторов, которые также облегчают процесс измельчения. Совмещение операций измельчения и модифицирования минерального наполнителя позволяет наносить раствор модификатора при максимальной химической активности образованных поверхностей.

Наиболее эффективным аппаратом для осуществления процесса механохимической активации является центробежно-ударная мельница, обеспечивающая высокую энергонапряженность (более 10 кВт/кг). В этой мельнице в высокоскоростном потоке воздуха в камере помола (скорость движения порядка 100 м/с) раствор химического модификатора превращается в аэрозоль, и происходит его «прививка» к поверхности твердых частиц, которая реализуется по механизму молекулярного наслаивания. В результате на поверхности твердых частиц формируются наноструктуры с точностью до одного мономолекулярного слоя, что позволяет не только стабилизировать их состояние, но и придать необходимые функциональные свойства конечному продукту – минеральному наполнителю.

Одной из задач, которая достаточно успешно решается на основе химического модифицирования, является создание олеофобных и гидрофобных наполнителей. Как показали проведенные исследования, применение тонкодисперсных (d_{50} = 2 мкм) гидрофобных функциональных наполнителей в составе ПВХ-композиций обеспечивает увеличение их физико-технических и технологических показателей, а также позволяет в 1.5 раза повысить его долю в составе композиционного материала.

Механохимическая активация в центробежно-ударной мельнице применяется также для получения прекурсоров – механокомпозитов, используемых для получения различных композитов. Прекурсоры выполняют в них роль активных поверхностных центров и усилителей адгезии при взаимодействии с матрицей композита.

Формирование механокомпозитов при измельчении бинарной порошковой смеси происходит путем «намазывания» одного из компонентов смеси на другой в местах их фрикционного контакта. В ходе механообработки происходит непрерывное измельчение таких слоистых образований и формирование из них новых частиц с более сложной внутренней структурой. Одновременно с измельчением и образованием механокомпозитов в компонентах смеси создаются дополнительные структурные дефекты, в которых аккумулируется избыточная энергия. В макроскопическом приближении часть этой энергии снижает активационный барьер последующего взаимодействия прекурсора и матрицы композита. Характеристики образующихся механокомпозитов (прекурсоров) – размер частиц, состав, структура – зависят от многих факторов. Очевидно, что их наличие в композите оказывает влияние на его структуру и свойства.

НОВЫЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, СОАКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ИТТРИЯ И САМАРИЯ, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, И. Н. Анфимова, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург
girsovama@yandex.ru

Медьсодержащие материалы, соактивированные ионами иттрия и/или самария, представляют интерес в связи с возможностью их применения в сенсорных, фотокаталитических, биомедицинских, дисплейных, оптических приложениях [1–7].

В данной работе синтезированы медьсодержащие композиционные материалы (КМ) на основе матриц из пористых стекол (ПС), активированных ионами иттрия и самария (в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин размером $15–10 \times 15 \times 1.5$ мм^3), и исследованы их спектрально-оптические и люминесцентные свойства. Использовали ПС-матрицы (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30 %) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na_2O, 3.14 B_2O_3, 0.11 Al_2O_3, 96.45 SiO_2, полученные из двухфазного стекла 8В-НТ [8]. Для получения КМ образцы ПС-8В-НТ пропитывали в водно-солевых растворах тригидрата нитрата меди в присутствии гексагидрата нитрата иттрия и гексагидрата нитрата самария (при разном массовом соотношении нитратов в растворах) при комнатной температуре с последующей сушкой при 50°С, а затем тепловой обработкой в воздушной атмосфере при 650–870°С. Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии в области частот 11000–4000 см$^{-1}$ выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением 2 см$^{-1}$. Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Изучены спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм. Исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии выполнены с помощью спектрофлуориметра RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Исследования КМ указанными методами проводили при комнатной температуре.

Установлено, что КМ в зависимости от их состава и режима тепловой обработки обладают UV-VIS-NIR люминесценцией (в диапазоне 200–900 нм), обусловленной присутствием различных активных центров, в том числе Cu^{2+} и Sm^{3+} ионов, радикалов Y = O, F центров в Y_2O_3, молекулярных ионов O_3^{2-}, ассоциированных с катионными вакансиями Y^{3+}, а также благодаря наличию различных кремниевых дефектных центров и кислородных вакансий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС (государственная регистрация № 1024030700034-2-1.4.3, 0081-2025-0003, тематика 3).

Литература

1. *Somu S.K., Selvakumar P., Swaminathan S.V. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2024. Vol. 47. P. 230.
2. *Jiménez J.A.* // Chem. Phys. 2022. Vol. 559. P. 111555.

3. *Singkiburin N., Srisittipokakun N., Rajaramakrishna R. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2024. Vol. 224. P. 112029.
4. *Srinath N.R., Manjunatha H.C., Vidya Y.S. et al.* // Microchem. J. 2024. Vol. 205. P. 111151.
5. *Karthikeyan M., Gajendiran J.* // Inorg. Chem. Commun. 2024. Vol. 170. P. 113229.
6. *Volochova D., Antal V., Piovarci S. et al.* // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. Vol. 26, № 3. P. 7200604.
7. *Rajesh T.S.F., Jeyakumar S.C., Dhas S.S.J. et al.* // Chem. Select. 2024. Vol. 9, № 14. P. e202400193.
8. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2014. Vol. 401. P. 139.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И. В. Гасенкова, Н. И. Мухуров, И. М. Андрухович
ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь
irini.andrukhovich@gmail.com

Возможность формирования хорошо организованных и высокоупорядоченных массивов пор идеальной геометрической формы в анодном оксиде алюминия открыла новые пути для оптических применений, например, для изготовления фотонных кристаллов. При периодическом изменении импульса тока или напряжения анодирования происходит формирование перемежающихся нанопористых слоев оксида с различным диаметром пор и ячеек. Полученные структуры характеризуются наличием фотонной запрещенной зоны, расположение которой зависит от морфологических параметров анодного оксида алюминия (диаметр пор и ячеек, толщина слоев). В работе приведены результаты формирования и свойства фотонно-кристаллических структур на основе анодного оксида алюминия в электролитах серной кислоты различной вязкости. Исследовано влияние состава и температуры электролита анодирования, количества и толщины чередующихся пористых слоев на спектральное положение фотонных запрещенных зон. Объяснены свойства анодного оксида алюминия (оптическая толщина, пористость и т.д.) в рамках модели эффективной среды. Повышение температуры электролита анодирования приводит к уменьшению размеров ячеек анодного оксида алюминия, что увеличивает пористость оксида и смещает положение фотонной запрещенной зоны в сторону коротких длин волн. Это подтверждается представленными спектрами зеркального отражения образцов фотонных кристаллов анодного оксида алюминия (рис. 1). Такое изменение морфологии анодного оксида вызвано уменьшением напряжения формирования, от которого зависит диаметр ячеек, поскольку он пропорционален напряжению. На рис. 2 показаны зависимости напряжения и плотности тока в процессе анодирования алюминия, увеличение температуры на 5°C при анодировании в 10 % водном растворе серной кислоты приводит к понижению максимума напряжения на 4.6 В.

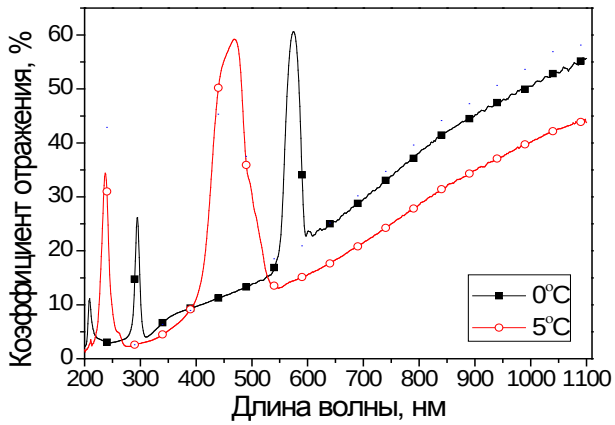


Рис. 1. Спектры зеркального отражения фотонных кристаллов анодного оксида алюминия при угле наблюдения 45°.

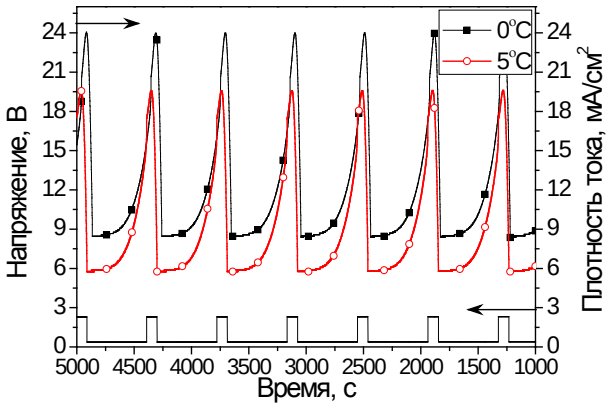


Рис. 2. Зависимости напряжения и плотности тока анодирования от времени фотонных кристаллов анодного оксида алюминия.

Определено, что увеличение времени формирования и температуры электролита приводит к увеличению пористости верхних слоев оксида вследствие химического растравливания пор в процессе роста анодного оксида, что сказывается на постоянстве оптического периода и смещении

положения фотонной запрещенной зоны в сторону более коротких длин волн. Для уменьшения данного эффекта использовалось повышение вязкости электролита добавлением в него этиленгликоля и уменьшением толщины каждого последующего слоя. Получена величина сдвига фотонной запрещенной зоны фотонного кристалла анодного оксида алюминия при замене в электролите 25 об. % воды на этиленгликоль и увеличении температуры с 7 до 12°C.

Используя диаграмму цветности, вычислены координаты цвета и цветности фотонных кристаллов анодного оксида алюминия, обнаружено существенное различие координат при различных углах наблюдения. Построены угловые зависимости спектров зеркального отражения образцов в диапазоне углов 25°– 60°.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ TiO_2/Pt ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

А. А. Гребенкина, П. С. Кутуков, А. М. Хисметов, В. В. Кривецкий
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
nastya.greb@yandex.ru

Материалы на основе диоксида титана являются перспективными для создания полупроводниковых газовых сенсоров ввиду его высокой стабильности. Однако чистый нанокристаллический TiO_2 обладает высоким электрическим сопротивлением, что ограничивает его применение. Для увеличения электропроводности проведено гетеровалентное легирование TiO_2 донорной примесью Nb(V) в количестве 4 мол. % [1], а для интенсификации протекания поверхностных реакций введены каталитические добавки Pt. Платина введена в оксидную матрицу двумя различными способами: 1) В одну стадию синтеза методом распылительного пиролиза в пламени (FSP). В качестве прекурсоров использованы изопропилат Ti(IV), 2-этилгексаноат Nb(V) и ацетилацетонат Pt(II) в толуоле; 2) Методом пропитки синтезированного TiO_2-4 Nb раствором ацетилацетоната Pt(II) в ацетоне.

Фазовый состав и параметры микроструктуры полученных образцов охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (табл.). Синтезированные материалы представляют собой нанокристаллический диоксид титана со средним размером частиц 13–14 нм, содержащий кристаллические фазы анатаза и рутила. Введение Nb(V) и Pt (вне зависимости от способа синтеза) не оказывает существенного влияния на размеры частиц TiO_2. Однако введение платины методом пропитки позволяет сформировать крупные (~50 нм) агломераты Pt (рис. 1, *А*), в то время как в результате синтеза в одну стадию образуются частицы Pt 1–2 нм (рис. 1, *Б*). Введение Pt в одну стадию также приводит к существенному увеличению доли анатаза $w_{ан}/w_{рут}$.

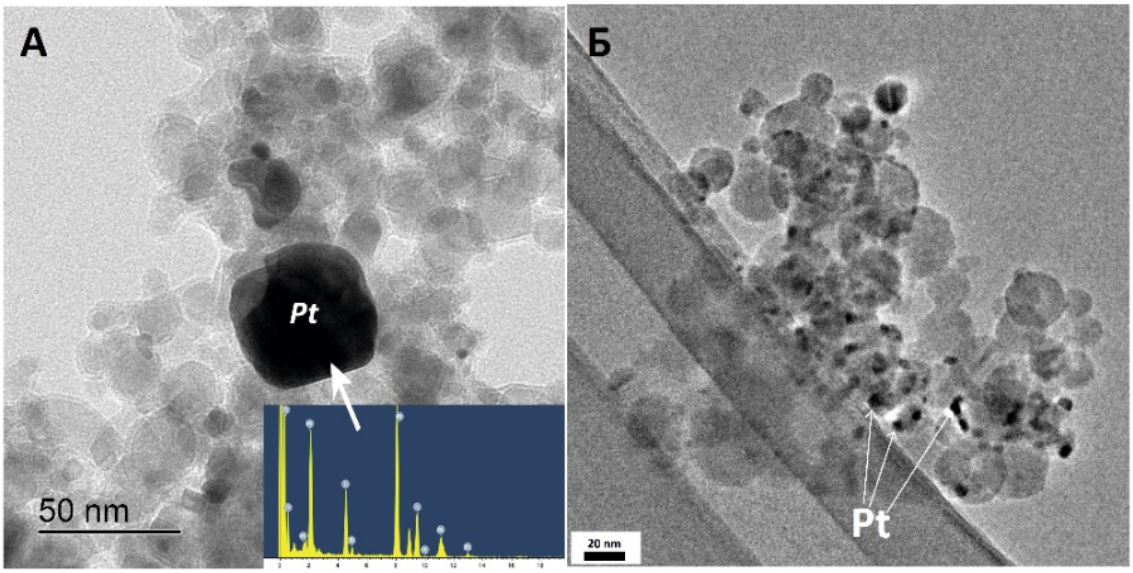


Рис. 1. ПЭМ-изображения: *А*) материала TiO_2-4Nb-1Pt: агломерат частиц платины на поверхности; *Б*) материала TiO_2-4Nb-1Pt-1st: мелкие частицы Pt (1–2 нм) на поверхности частиц оксидной матрицы.

Характеристики синтезированных материалов

Материал	Метод синтеза	Условия отжига	Количество Pt, мас. %	$w_{ан}/w_{рут}$ (XRD)	d_{TiO_2} (ПЭМ, рис. 1)
TiO_2	FSP	500°C, 24 ч	–	4.3	
TiO_2-4Nb-1Pt	TiO_2-4Nb (FSP) + пропитка	500°C (24 ч + 10 ч)	1	5.0	13 ± 6
TiO_2-4Nb-0.1Pt-1st	FSP (1 стадия)	450°C, 10 ч	0.1	13.3	14 ± 5
TiO_2-4Nb-1Pt-1st	FSP (1 стадия)	450°C, 10 ч	1	11.5	13 ± 5

Сенсорные свойства полученных материалов исследованы методом *in situ* измерения электропроводости при детектировании смеси меркаптанов в температурном интервале 50–450°C в темновых условиях и при УФ подсветке (365 нм). На рис. 2 представлены температурные зависимости сенсорного отклика.

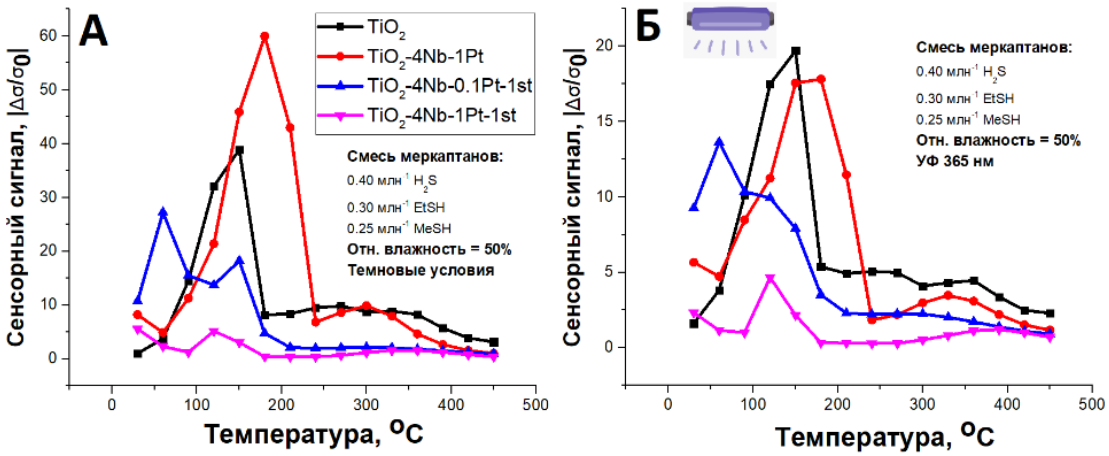


Рис. 2. Температурные зависимости сенсорного отклика на смесь меркаптанов в условиях влажного воздуха: *А*) в темновых условиях; *Б*) в условиях активации УФ-излучением с длиной волны 365 нм.

Сенсорные сигналы по отношению к меркаптанам выражены как в темновых условиях, так и в условиях активации УФ-излучением с длиной волны 365 нм. Фотоактивация позволяет снизить базовое сопротивление сенсорного материала на 1 порядок во всем температурном интервале, однако величины сенсорных сигналов уменьшаются вследствие перенаселения зоны проводимости и уменьшения вклада поверхностных реакций окисления серосодержащих газов в изменение проводимости. Материалы, полученные в одну стадию, демонстрируют пониженную температуру, отвечающую максимальному сенсорному отклику. Совместное легирование и модифицирование диоксида титана позволило усилить сенсорный сигнал в случае введения платины методом пропитки. Вероятно, более крупные формирования Pt лучше катализируют процесс окисления меркаптанов за счет большего содержания Pt^0 в структуре типа ядро-оболочка. С помощью термопрограммируемой десорбции H_2S показано, что на поверхности TiO_2-4Nb-1Pt H_2S адсорбируется при комнатной температуре и покидает поверхность в виде SO_2 только при температуре выше 250°C (рис. 3, *А*).

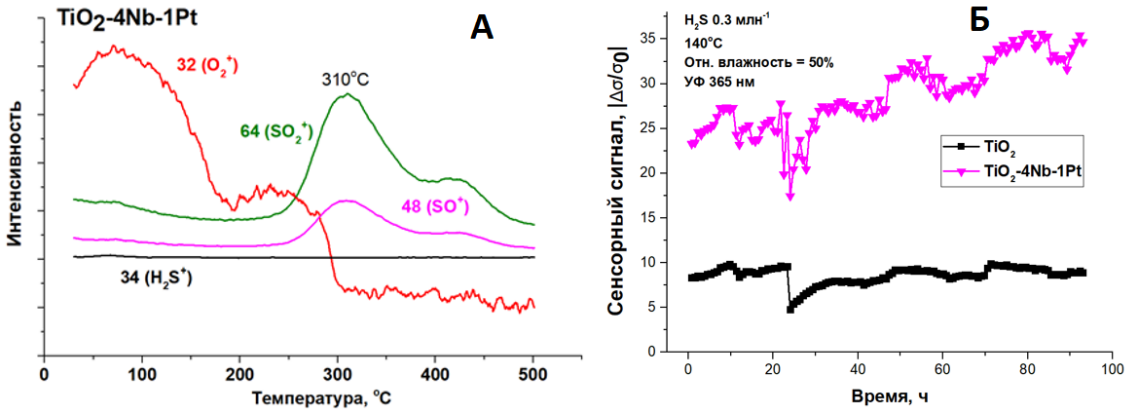


Рис. 3. *А*) Результаты масс-спектрометрического детектирования отходящих газов при термопрограммируемой десорбции продуктов окисления H_2S для материала TiO_2-4Nb-1Pt; *Б*) Изменение сенсорного сигнала по отношению к H_2S со временем в режиме повторения циклов «воздух-газ» с кратковременным нагревом.

В связи с этим при непрерывной работе при 140°C в изотермических условиях сигнал сенсора TiO_2-4Nb-1Pt уменьшается в два раза в течение 48 ч. Предложен оптимальный режим работы сенсора, включающий стадию кратковременного нагрева (5 секунд) до 450°C во время этапа продувки воздухом. В этом случае сероводород постепенно покидает поверхность, а сенсорный отклик не уменьшается со временем, либо же увеличивается (рис. 3, *Б*).

Разработанный режим позволяет не допустить деградацию и снижение до нуля сенсорного отклика со временем, что означает возможность практического применения сенсорного материала при определенных условиях работы нагревательного элемента.

Литература

1. *Kuranov D.Y, Platonov V.B., Konstantinova E.A. et al.* // Sens. Actuators, B. 2023. Vol. 396. 134618. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134618

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЛИТИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

В. Д. Григорьева
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
grigoryeva@niic.nsc.ru

Изоморфные кристаллы $Na_2W_2O_7$ и $Na_2Mo_2O_7$ проявляют люминесцентные свойства при низких температурах, связываемые с экситон-дырочными парами полиэдров вольфрама и молибдена. Однако диапазон высвечивания у этих кристаллов различается, и изменение люминесценции при замещении вольфрама на молибден исследовано мало. Дополнительно следует отметить более высокий световыход вольфраматов по сравнению с молибдатами тех же катионов. Молибдат лития Li_2MoO_4 является сцинтиллятором, задействованным в проектах физики редких событий. Однако для регистрации слабовзаимодействующих массивных частиц (WIMP) ядро молибдена является слишком легким, что обуславливает интерес к кристаллу более тяжелого вольфрамата лития Li_2WO_4. По литературным данным, Li_2WO_4 обладает полиморфным фазовым переходом шпинель → фенакит, что может приводить к разрушению кристаллов при охлаждении [1]. В настоящее время на роль детектора WIMP-частиц рассматривается $Na_2W_2O_7$, однако при решении проблемы фазового перехода Li_2WO_4 может оказаться перспективным аналогом. К его плюсам относится большая, чем у $Na_2W_2O_7$, разница масс катиона и аниона (Li–W и Na–W), а также отсутствие плоскостей спайности в структуре.

В предыдущих работах было показано, что молибдаты и вольфраматы формируют непрерывные ряды твердых растворов [2]. Таким образом, поскольку кристаллическая структура и параметры ячейки Li_2MoO_4 аналогичны Li_2WO_4, полиморфный переход может быть подавлен частичным замещением вольфрама молибденом с образованием твердого раствора со структурой фенакита.

Другой подход к получению структурно совершенных кристаллов Li_2WO_4 заключается в применении низкоградиентного метода Чохральского (LTG Cz). Ключевой особенностью метода LTG Cz являются температурные градиенты менее 1 град/см, что на два порядка ниже, чем в традиционном методе Чохральского. Благодаря отсутствию локальных перегревов расплава подавляются процессы разложения расплава и испарения легколетучих оксидов молибдена и вольфрама. Дополнительно, поскольку весь процесс роста проходит в «горячей зоне», близкой к температуре плавления соединения, уменьшается количество термоупругих напряжений в кристаллах и повышается их механическая стабильность [3]. Таким образом, теоретически возможно получение высокотемпературной полиморфной модификации и сохранение ее в метастабильном состоянии после охлаждения. получение высокотемпературной полиморфной модификации и сохранение ее в метастабильном состоянии после охлаждения.

Исходные материалы синтезированы из Li_2CO_3 (Новосибирский завод редких металлов, ОСЧ, ТУ 6-09-4757-79) и глубоко очищенных MoO_3 и WO_3 [4]. Твердофазный синтез проводился в муфельной печи при температуре 450°C, со скоростью нагрева 25°C/час, выдержка 10 часов. Для получения расплава полученная загрузка нагревалась в установке LTG Cz до температуры 770°C и выдерживалась в течение 4 часов. Кристаллизация проводилась при температуре 735°C.

Получены кристаллы длиной 25 мм, диаметром 30 мм (рис.).

Настоящая работа поддержана РНФ (проект № 23-79-00070).



Кристалл Li_2WO_4,
выращенный методом LTG Cz.

Литература

1. *Barinova O.P., Sadovskiy A., Ermochenkov I.* // J. Cryst. Gr. 2017. Vol. 468. P. 365. https://doi.org/ 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.009
2. *Bondareva A.F., Grigorieva V.D. et al.* // J. Str. Chem. 2024. Vol. 65, № 4. P. 683. https://doi.org/0.26902/JSC_id124819
3. *Shlegel V.N., Grigorieva V.D. et al.* // JINST. 2017. Vol. 12. C08011. https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/08/C08011
4. *Grigorieva V.D., Ivannikova N.V. et al.* // AIP Conf. Proc. 2018. Vol. 1921. 080002. https://doi.org/10.1063/1.5019010

КРИСТАЛЛЫ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛИМОЛИБДАТОВ: РОСТ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. Д. Григорьева[1, 2]

[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

grigoryeva@niic.nsc.ru

Для получения монокристаллов применялся низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz), разработанный в ИНХ СО РАН. Конструкционные изменения ростовой установки снижают температурные градиенты на два порядка по сравнению с традиционным методом Чохральского до значений менее 1 град/см. Благодаря отсутствию локальных перегревов подавляются процессы разложения расплава и испарения MoO_3. Другим преимуществом является уменьшение количества термоупругих напряжений в растущих кристаллах, что позволяет получить крупные монокристаллы, однородные по всему объему [1]. Это является важным фактором при росте функциональных кристаллов, поскольку сцинтилляция является объемным эффектом, а не поверхностным.

Методом LTG Cz получены монокристаллы $Li_4Mo_5O_{17}$ оптического качества размером $60 \times 30 \times 20$ мм^3. Оптимальная скорость роста составила 1 мм/ч, скорость вращения 5 об/мин. $Li_4Mo_5O_{17}$ проявлял высокую склонность к растрескиванию вдоль плоскостей спайности, но эта склонность была подавлена путем роста на ориентированные затравки благодаря триклинной структуре соединения. Результаты рентгеноструктурного анализа (РСтА) кристаллов $Li_4Mo_5O_{17}$ хорошо коррелируют с литературными данными для порошковых образцов, пространственная группа определена как $P\bar{1}$. Воспроизводимость ростовых экспериментов подтверждена близостью параметров элементарных ячеек, полученных на образцах из разных кристаллов $Li_4Mo_5O_{17}$. На кривых ДСК наблюдался один эндотермический пик при 546°C, соответствующий температуре плавления образца. Фотолюминесценция (ФЛ) $Li_4Mo_5O_{17}$ зарегистрирована при комнатной температуре с максимумами при 670 нм (возбуждение 370 нм) и 645 нм (возбуждение 300 нм). Время затухания наблюдаемого красного излучения находилось в диапазоне миллисекунд (0.5 мс) [2].

Кристаллы $Na_6Mo_{11}O_{36}$ высокого оптического качества получены методом LTG Cz. Их однородность контролировалась методами РФА и ДСК. Обнаружено, что $Na_6Mo_{11}O_{36}$ проявляет сильную анизотропию направления роста и склонность к двойникованию. Получен двойник, демонстрирующий изменение направления роста с [001] на [100] в ходе процесса роста, что является уникальным событием при принудительном росте кристаллов, который, как предполагается, стабилизирует определенное направление затравки. Определены два оптимальных направления роста: [100] для получения кристаллов, образованных множеством крупных граней, и [010], в котором растут округлые однородные кристаллы для применения в качестве сцинцилляторов. Методом LTG Cz получены объемные монокристаллы $Na_6Mo_{11}O_{36}$ размером $70 \times 40 \times 20$ мм^3 и 70×40 мм^3 на затравки, ориентированные в направлениях [100] и [010], соответственно. Изучена огранка кристалла и построена эталонная модель $Na_6Mo_{11}O_{36}$ на основе семейств граней, определенных методом РФА.

Рентгеноструктурные исследования показали отсутствие фазовых переходов и полиморфных модификаций. Пространственная группа определена методом РСтА как C2/*c* (*a* = 7.2229(1), *b* = 17.8065(4), *c* = 22.2789(5) Å, β = 90.311(1)°). Кристаллическая структура $Na_6Mo_{11}O_{36}$ сложена искаженными октаэдрами $[MoO_6]^{6-}$ с общими ребрами и вершинами, образующими трехмерный каркас, который включает изолированные бесконечные цепочки и тримеры искаженных октаэдров $[NaO_6]^{11-}$, ориентированных вдоль оси *c*. Зарегистрирована фотолюминесценция (ФЛ) с максимумом 610 нм при возбуждении длиной волны 290 нм. Исследование температурной зависимости ФЛ показало резкое увеличение интенсивности излучения при температуре 175 К [3].

Литература

1. *Shlegel V.N., Grigorieva V.D. et al.* // JINST. 2017. Vol. 12. C08011. https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/08/C08011
2. *Grigorieva V.D., Kuznetsov A.B., Ryadun A.A. et al.* // J. Cr. Gr. 2024. Vol. 627. 127520. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127520
3. *Grigorieva V.D., Kuznetsov A.B., Ryadun A.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2025. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c01315

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ СЫННЫРИТОВ

П. А. Гуляшинов[1], И. Г. Антропова[1], А. С. Сыренжапова[2]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

[2] Бурятская государственная сельскохозяйственная академия имени В.Р. Филиппова, Улан-Удэ

gulpasha@mail.ru

В настоящее время для производства калийных удобрений используются преимущественно природные соли калия: сильвин, сильвинит и карналлит – это хлоридные соли. Выпускаемый в России хлористый калий (KCl) в основном поставляется на внешние рынки, а потребление его в качестве удобрения непосредственно в сельском хозяйстве страны в течение многих лет составляет примерно 300–400 тыс. т. K_2O в год, и это касается главным образом центральные и южные регионы. Значительное количество хлора в хлориде калия может негативно влиять на рост и развитие растений, а содержание натрия (в калийной соли и сильвините) ухудшает физико-химические свойства многих почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых.

В связи с этим острой проблемой является обеспечение сельского хозяйства бесхлорными видами удобрений. Альтернативой растворимой соли KCl выступает прямое внесение в почву калийных пород, которые имеют магматическое происхождение, в частности, калийсодержащих алюмосиликатных пород – сынныритов. Сынныриты – ультракалиевые породы (K_2O 17–20 %), состоящие из упорного калиевого полевого шпата (65–80 %) и химически активного кальсилита (20–25 %). При этом K_2O распределен примерно поровну между указанными минералами. Минеральный и химический состав сыннырита позволяет его рассматривать в качестве экологически чистой бесхлорной калийсодержащей агроруды.

В настоящей работе предложены технологические решения получения трех удобрений на основе сыннырита с использованием механохимической, термохимической активации и охарактеризованы их составы. Молотый сыннырит класса крупности 0.071 мм с содержанием лимонно-растворимого калия (6.9 %) предложен в качестве первого удобрения для прямого внесения. Выбор такого класса крупности сыннырита в качестве удобрения обусловлен тем, что при достижении такой размерности весь калий кальсилита извлекается лимонной кислотой (2 %), соответственно такая крупность частиц будет обеспечивать достаточный уровень калийного питания для растений в первые годы внесения. Калийное органоминеральное удобрение (ОМУ) получено в процессе совместной механоактивации сыннырита с окисленным бурым углем в шаровой мельнице при соотношении сыннырита к углю, равном 3 : 1. Для агрохимических испытаний была наработана удобрительная смесь с содержанием окисленного угля 25 %, калия лимонно-растворимого – 5.5 % и гуминовых кислот – около 20 %. Крупность ОМУ составляла – 0.1 мм при содержании класса < 0.071 мм 60–70 %. Молотый сыннырит и калийное органоминеральное удобрение получены в процессе механохимической активации без воды, химических растворителей и реактивов. Третья технология получения удобрения на основе сыннырита базируется на получении кальсилит-лейцитового концентрата термохимическим

обогащением с использованием в качестве добавки доломита ($Ca, Mg(CO_3)_2$). При спекании сыннырита с доломитом в соотношении 2 : 1, температуре 1150°C был получен кальсилит-лейцитовый концентрат с содержанием общего калия K_2O 15.6 % и лимонно-растворимого K_2O (ЛР) – 5.9 %. Данный способ позволяет получить кальсилит-лейцитовый концентрат, обогащенный помимо калия такими полезными компонентами, как магний и кальций (MgO – 8.0 %, CaO – 11.5 %). Новые виды бесхлорных калийсодержащих удобрений на основе сыннырита – это водонерастворимые, невымываемые и экологически чистые агромелиоранты, имеющие большое значение для условий Байкальского региона.

Результаты исследований эффективности действия бесхлорных калийсодержащих удобрений на основе сыннырита при возделывании свеклы столовой, картофеля и пшеницы яровой показали, что исследуемые образцы характеризуются положительным стимулирующим эффектом. В целом можно отметить, что по своей эффективности эти удобрения не уступают сульфату калия, а по некоторым показателям даже незначительно превосходят.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ-Бурятия № 24–26–20061 «Влияние бесхлорных калийсодержащих удобрений на основе сынныритов на урожайность и качество сельскохозяйственных культур в условиях Бурятии».

3D И 2D ДИОКСИД ОЛОВА, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ CO И H_2

А. А. Добровольский[1, 2], В. Б. Платонов[1], А. А. Михайлов[2], П. В. Приходченко[2], М. Н. Румянцева[1]
[1] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
[2] Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва
andraldobr@mail.ru

Несмотря на более чем шестидесятилетнюю историю, газовые сенсоры на основе диоксида олова до сих пор не обрели заслуженного распространения из-за ряда нерешенных проблем. Одной из них является практически неизбежное загрязнение диоксида олова хлорид-анионами в случае его получения с использованием в качестве прекурсора $SnCl_4$. Существующие на сегодняшний день альтернативные прекурсоры (в первую очередь алкоксиды олова) являются достаточно дорогими, при этом их получают из того же $SnCl_4$. Таким образом, в настоящее время актуальной задачей является поиск и разработка новых недорогих методов синтеза, позволяющих получать из $SnCl_4$ свободный от примесей Cl^- нанокристаллический SnO_2 с заданными параметрами и свойствами.

Перспективным в этом отношении является пероксидный метод синтеза SnO_2. Он основан на координации олова в водно-пероксидных растворах с pH > 7 пероксидными группами, что позволяет получать его полиядерные пероксидные комплексы, выступающие в качестве прекурсоров для SnO_2. В результате их последующего осаждения и разложения можно получать нанокристаллический диоксид олова с высокой удельной площадью поверхности и малым размером кристаллитов. Благодаря координации олова пероксидными группами, формирующими устойчивые связи, конечный материал оказывается чистым от примесей Cl^-. Важной особенностью данного метода синтеза является способность пероксидных комплексов формировать однослойные покрытия на поверхности гидрофильных подложек, что позволяет передавать морфологию темплата конечному материалу. Также немаловажными преимуществами пероксидного метода являются возможность использования низких температур отжига конечного материала и полное использование исходных веществ с минимальным количеством побочных продуктов.

В данной работе из золя пероксостанната аммония осаждением под действием аммиака с последующим отжигом при 500°C получены материалы на основе SnO_2 с 3D и 2D (с использованием в качестве темплата оксида графена) морфологией агломератов кристаллитов. В качестве материала сравнения также получили образец сравнения SnO_2-ref прокаливанием β-$SnO_2 \times H_2O$. Методом TXRF показано присутствие примеси Cl^- в образце сравнения (0.2 вес. %), а также их отсутствие в SnO_2, полученном пероксидным методом. Образец SnO_2-2D обладает наименьшим среди материалов средним размером кристаллитов (5 нм), а также очень высокой для данной температуры отжига площадью поверхности (68 $м^2$/г против 16 и 18 для SnO_2-ref и SnO_2-3D соответственно). Однако для этого же образца наблюдалось наименьшее количество окислительных центров на единицу площади поверхности, определенное из результатов ТПВ H_2. В результате для всех материалов удельное число окислительных центров оказалось практически одинаковым (2×10^{-3} моль H_2 / г).

При детектировании CO и H_2 (20 ppm) в условиях сухого синтетического воздуха максимум сенсорного отклика наблюдался для низких температур (250–300°C), однако при 50 % относительной влажности температура максимума увеличивалась и для всех образцов оказалась равна 400°C. При этой температуре исследованы концентрационные зависимости при детектировании обоих газов в интервале 2–20 ppm при относительных влажностях от 0 до 75 %. Выбор температуры был бусловлен установлением стационарного режима работы сенсоров, что выражалось в статистической однородности результатов сенсорного отклика (стандартное отклонение $\sigma < 0.05$). Для всех концентраций и влажностей величина сенсорного отклика материалов, полученных с использованием пероксидного метода, оказалась в 1.5–2 раза выше по сравнению с образцом сравнения. Во всех случаях участок линейности зависимости сенсорного отклика при изменении концентрации в аррениусовских координатах начинался от 5 ppm. В случае CO увеличение влажности приводило к росту чувствительности материалов (то есть большему углу наклона линейного участка зависимости сенсорного отклика от концентрации в аррениусовских координатах). Для водорода влияние влажности оказалось более сложным и при этом менее выраженным по сравнению с CO. При переходе от сухого воздуха к условиям влажности происходило заметное снижение чувствительности. Однако в дальнейшем с увеличением влажности наблюдалась тенденция к росту чувствительности, хотя и более слабая по сравнению с аналогичным ростом в случае CO.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00426-П).

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (*R* = Al, Ga, Cr, Fe): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

С. Г. Доржиева, Ю. Л. Тушинова
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
bsesegma@mail.ru

Соединения на основе сложных молибдатов привлекают внимание как активные диэлектрики, люминофоры и материалы для нелинейной оптики. В настоящей работе направленным синтезом по керамической технологии синтезирована и методами рентгенографии и дифференциально-сканирующей калориметрии охарактеризована серия новых изоструктурных тройных молибдатов $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$, где *R* = Al, Ga, Cr, Fe. Установлено, что, как и одноформульные циркониевые и титановые аналоги, $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ кристаллизуются в структурном типе $CsAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}$, Z = 6) [1]. Объем элементарной ячейки полученных фаз увеличивается с возрастанием ионного радиуса трехзарядного катиона, значения объемов элементарных ячеек в рядах тройных молибдатов $CsRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ [2] – $CsRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ [3] – $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ изменяются симбатно размерам четырехвалентных элементов, термическая стабильность большинства фаз в этом ряду возрастает. ДСК-кривые новых тройных молибдатов $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (*R* = Al, Ga, Cr, Fe) представлены на рис. 1. На кривых ДСК, измеренных также в режиме, включающем 4 цикла без плавления, наблюдаются эндотермические эффекты, указывающие на наличие фазовых переходов первого рода.

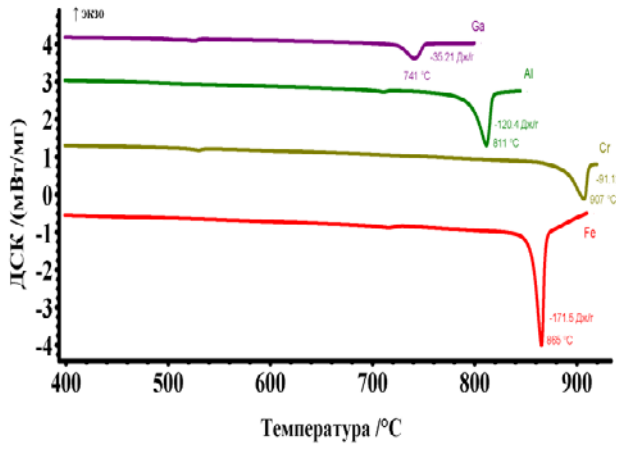


Рис. 1. ДСК-кривые новых тройных молибдатов $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (*R* = Al, Ga, Cr, Fe).

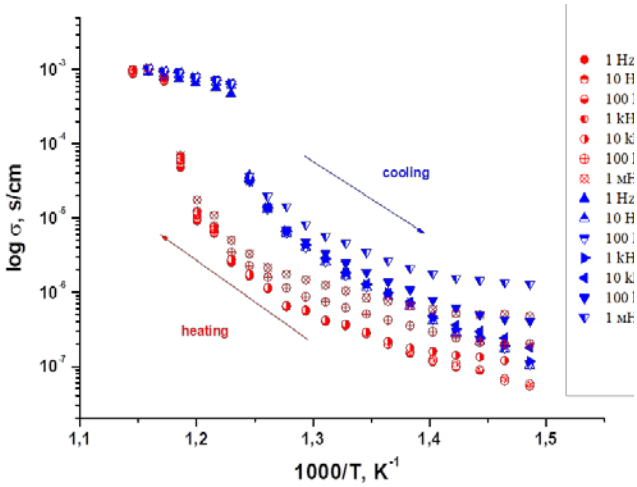


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости $CsGaHf_{0.5}(MoO_4)_3$.

Исследованы электрофизические свойства одного из представителей семейства $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ – $CsGaHf_{0.5}(MoO_4)_3$. Показано, что $CsGaHf_{0.5}(MoO_4)_3$ претерпевает размытый фазовый переход первого рода, при этом проводимость соединения резко увеличивается, достигая при 590°C значений 1.0×10^{-3} См/см (рис. 2). Характер спектров импеданса этой фазы свидетельствует о наличии ионопроводящих свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) с использованием оборудования Центра коллективного пользования БИП СО РАН.

Литература

1. *Namsaraeva T.V., Bazarov B.G., Klevtsova R.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, №. 2. P. 209.
2. *Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A. et al.* // Solid State Commun. 2015. Vol. 217. P. 25.
3. *Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др.* // Вестник ВСГТУ. 2011. № 3. С. 29.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В. Г. Емельянова[1, 2], Л. Г. Колзунова[2], Е. В. Щитовская[1, 2]
[1] Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
[2] Институт химии ДВО РАН, Владивосток
viktoriaemelanova4507@gmail.com

Пероксид водорода вырабатывается организмом человека и играет важную физиологическую роль в клеточных процессах. Однако любое изменение уровня пероксида водорода может спровоцировать окислительный стресс – явление, часто связанное со старением и различными патологическими состояниями, такими как возникновение рака, неврологические расстройства и сердечно-сосудистые заболевания. Поэтому точное определение уровня пероксида водорода в биологических средах является важной задачей для медицины.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию композитов на основе полимеров с включением наночастиц благородных металлов. Биметаллические наноструктуры золота (AuNPs) и платины (PtNPs) перспективны для создания высокочувствительных сенсоров благодаря своим превосходным каталитическим свойствам, превосходящим монометаллические аналоги. Большая площадь поверхности и высокая активность таких наночастиц делают их особенно эффективными в реакциях восстановления кислорода [1]. Одним из наиболее перспективных методов формирования таких материалов является электрохимическая полимеризация (ЭП), отличающаяся одностадийностью, высокой скоростью, возможностью регулирования толщины слоя и позволяющая проводить синтез полимеров из водных растворов электролитов при комнатной температуре.

Целью исследования является разработка одностадийного метода формирования композитов на основе полиметилолакриламида (PMAA) методом ЭП с включением AuNPs и PtNPs, а также исследование их сенсорных свойств.

Композитные пленки формировали на катоде из нержавеющей стали AISI304 в потенциостатическом режиме электролиза из водного раствора, содержащего акриламид, формальдегид, N, N’-метиленбисакриламид и хлорид цинка, состав которого приведен в работе [2], с добавками золотохлористоводородной кислоты (1 мМ) и платинохлористоводородной кислоты (1 мМ). Условные обозначения композитов: PMAA / AuNPs – с наночастицами золота; PMAA / PtNPs – с наночастицами платины; PMAA / PtNPs-AuNPs – с наночастицами платины и золота.

Включение наночастиц в полимер подтверждено методами РФА и СЭМ с энергодисперсионным анализом. На рентгенограмме композита PMAA / PtNPs наблюдается аморфное гало, типичное для PMAA, т. к. платина восстанавливается в полимере в виде аморфной платиновой черни, тогда как на рентгенограмме PMAA / AuNPs присутствуют сигналы, характерные для кристаллической формы золота.

Установлено, что включение наночастиц как Au, так и Pt приводит к увеличению набухаемости композитов по сравнению с немодифицированным PMAA, что повышает диффузионную проницаемость деполяризаторов в пленку, причем наибольшее влияние на набухаемость оказывает совместное добавление наночастиц Pt и Au в полимер (рис. 1).

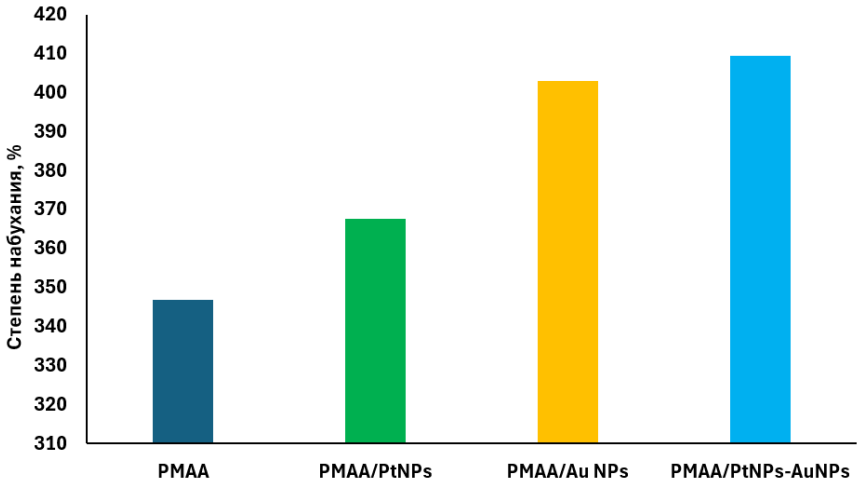


Рис. 1. Степень набухания композитов.

Изучены сенсорные характеристики электродов, модифицированных композитными пленками, по отношению к H_2O_2. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали в фосфатном буфере (pH 6.86) с последовательным добавлением H_2O_2 ($C_{(H2O2)}$ = $1.28 \cdot 10^{-4}$–$1.28 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Как видно из рис. 2, при добавлении новой порции H_2O_2 наблюдается повышение плотности катодного тока, указывающее на увеличение концентрации определяемого вещества в растворе.

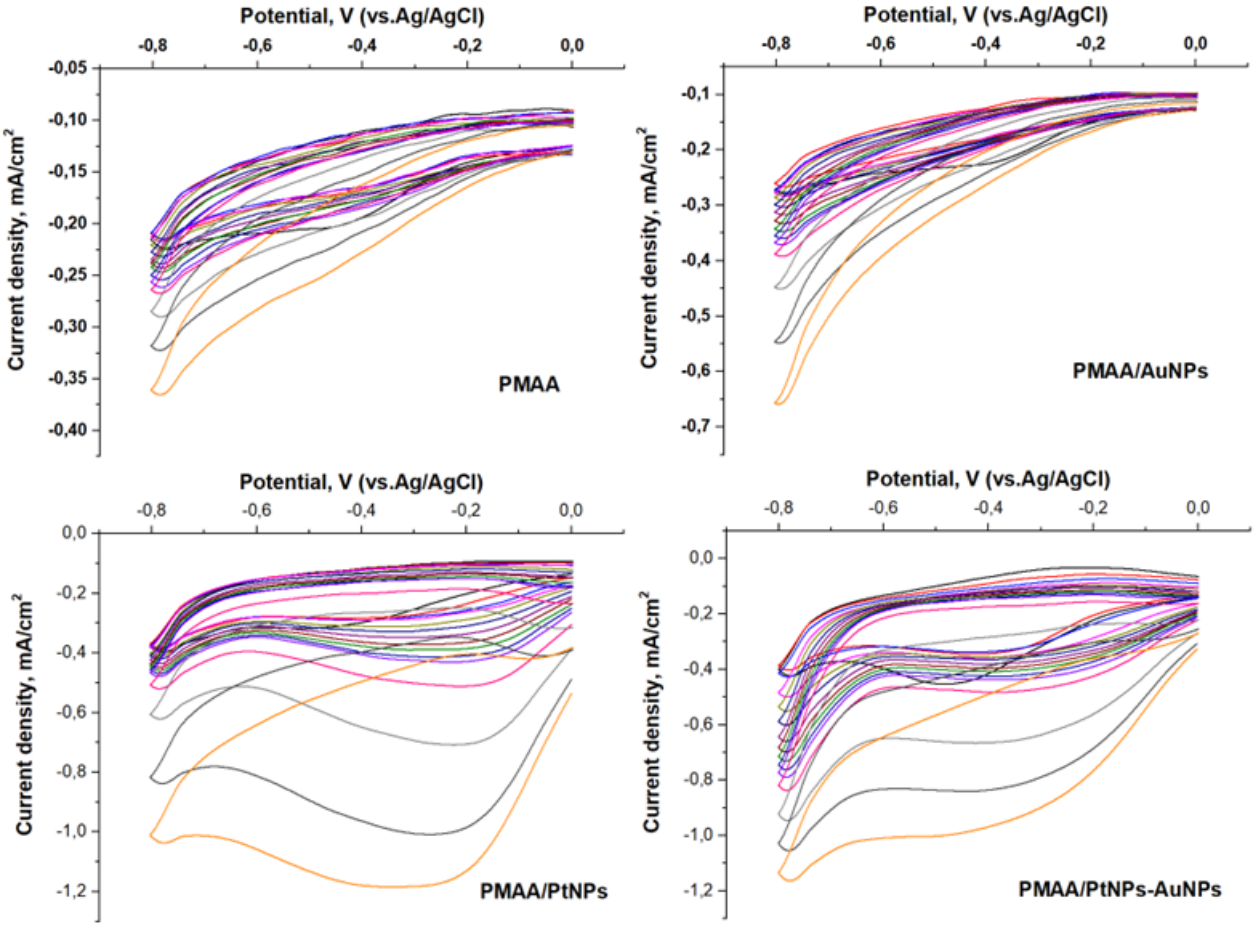


Рис. 2. ЦВА в фосфатном буфере с добавлением H_2O_2 ($C_{(H2O2)}$ =$1.28 \cdot 10^{-4}$–$1.28 \cdot 10^{-3}$ моль/л).
Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Амперометрический отклик композитных материалов к пероксиду водорода представлен на рис. 3, из которого следует, что наиболее явный отклик наблюдается для PMAA / PtNPs-AuNPs.

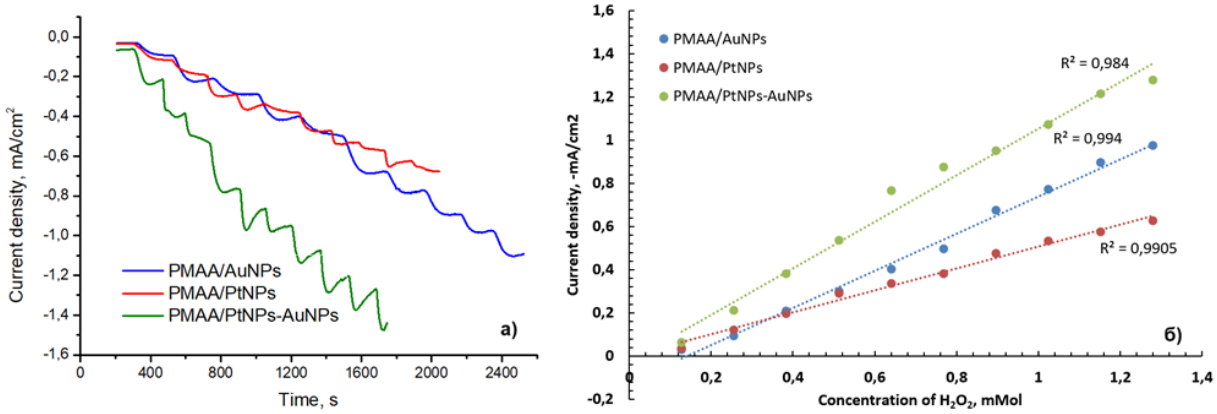


Рис. 3. Амперометрический отклик при последовательном введении $1.28 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O_2 (*а*) и зависимость плотности катодного тока от концентрации H_2O_2 (*б*).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН, тема 3 FWFN-0205-2022-0001.

Литература

1. *Xiao Q., Li J., Liu S., Yang M.* // Microchem. J. 2024. Vol. 203. P. 1.
2. *Kolzunova L., Shchitovskaya E., Karpenko M.* // Polymers. 2021. Vol. 13. P. 2382.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В. А. Ермаков[1], Д. И. Фролов[1], Б. Ч. Холхоев[2], В. Ф. Бурдуковский[2], В. А. Кузнецов[1, 3]
[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*
[3] *Новосибирский государственный технический университет*
vova.ermakov111@gmail.com

В последнее время особое внимание уделяется исследованию полимерных композитов на основе диэлектрических полимеров с добавлением электропроводящей фазы для приложений в гибкой сенсорной электронике. Основная проблема при использовании таких композитов заключается в довольно узком диапазоне рабочих температур, так как большинство полимеров при охлаждении становятся хрупкими, а при нагревании – размягчаются.

Один из подходов к получению электропроводящих композитов на основе диэлектрических полимеров заключается в добавлении проводящей фазы в их матрицу, приводящем не только к появлению электропроводности, но и к улучшению механических свойств материалов. Углеродные нанотрубки представляются перспективными кандидатами в качестве электропроводящей фазы для композитов, поскольку они обладают высокой электропроводностью, гибкостью и способны образовывать устойчивые коллоидные дисперсии в растворах полимеров. В качестве матрицы для получения высокотемпературных композитов перспективным полимером является полибензимидазол.

В рамках данной работы разработаны высокотемпературные полимерные композиты на основе диэлектрической полимерной матрицы представителя семейства полибензимидазолов – поли-2,2'-(*n*-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазола (ОПБИ) с добавлением электропроводящей фазы в виде одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Получение целевых композитов включало ультразвуковую обработку ОУНТ в растворе ОПБИ в N-метил-2-пирролидоне с формированием устойчивых коллоидных дисперсий, которые далее выливали на стеклянные подложки и подвергали ступенчатой сушке для удаления растворителя. Более подробно методика изложена в [1]. Для экспериментальных образцов в виде полосок размером 1.5×10 мм измерены температурные зависимости коэффициента термоЭДС $S(T)$ и электросопротивления $R(T)$. Коэффициент термоЭДС измерялся дифференциальным методом по методике, описанной в [2], использовались нихросил-нисиловые термопары. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом. Все электрические контакты выполнены с помощью серебряной пасты.

В результате нагрева образцов в условиях высокого вакуума (давление менее 10^{-3} Па) происходит многократное увеличение электросопротивления и изменение знака термоЭДС с положительного

на отрицательный. При возвращении образцов обратно в условия комнатного воздуха происходит релаксация коэффициента термоЭДС и электросопротивления к исходным значениям. Полученные зависимости $S(T)$ и $R(T)$, а также релаксационные зависимости представляется возможным описать с учетом того, что в условиях комнатного воздуха основное влияние на термоэлектрические параметры оказывают кислородные группы, выполняющие роль акцепторной примеси. В процессе отжига в высоком вакууме происходит десорбция акцепторной примеси, что и приводит к многократному увеличению электросопротивления и изменению знака коэффициента термоЭДС. При возвращении композитов на воздух происходит адсорбция кислородных групп, и, как результат – релаксация термоэлектрических параметров к исходным, при этом процессы релаксации являются длительными. При термоциклировании в условиях вакуума температурные зависимости термоэлектрических параметров воспроизводимы, что говорит о термической стабильности полученных композитов вплоть до 300°C.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-79-10223, https://rscf.ru/project/24-79-10223/).

Литература

1. *Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. Vol. 68. P. 221. https://doi.org/10.1134/S0036023622602513
2. *Burkov A.T., Fedotov A.I., Kasyanov A.A. et al.* // Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. 2015. Vol. 15, №. 2. P. 173. https://doi.org/10.17586/2226-1494-2015-15-2-173-195

ОБРАЗОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ M_2GeO_4 (M = Ni, Fe, Co) В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 500–800°C

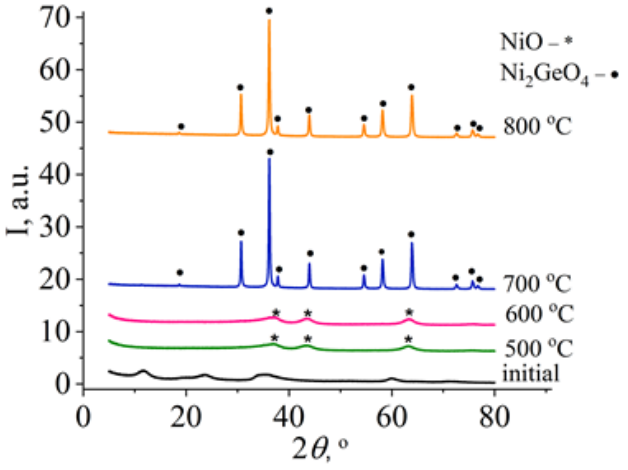
Е. Д. Жарова, А. А. Грушина, Е. К. Храпова, Д. А. Красилина, А. А. Красилин
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
zhkt19@yandex.ru

Германаты переходных металлов являются малоизученным классом соединений. На сегодняшний день есть лишь немногочисленные работы по синтезу M_2GeO_4 и исследованию их свойств (магнитных, электрических, каталитических) [1, 2]. Поэтому дальнейшие исследования, направленные на получение германатов, изучение их свойств и применение в различных сферах, являются актуальными.

Представленная работа посвящена получению германатов Ni, Fe, Co твердофазным методом. Для получения M_2GeO_4 (M = Ni, Co, Fe**)** на первом этапе были синтезированы исходные композиции методом обратного осаждения из водного раствора соответствующей соли $NiCl_2 \times 6H_2O$, $CoCl_2 \times 6H_2O$, $FeSO_4 \times 7H_2O$ с использованием раствора NaOH в присутствии GeO_2. Мольное соотношение соли и GeO_2 подбиралось таким образом, чтобы обеспечить стехиометрию соединений M_2GeO_4. Полученные осадки промывались от ионов Cl^-, SO_4^{2-} дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и далее сушились при $T = 80$°C на воздухе. После этого синтезированные исходные композиции подвергались термической обработке на воздухе в диапазоне температур 500–800°C в течение суток.

Состав, морфология и структура полученных образцов исследовались с помощью рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии.

Установлено, что формирование Ni_2GeO_4 и Co_2GeO_4 происходит при температурах 700 и 800°C. В качестве иллюстрации на рисунке представлены дифрактограммы исходной композиции $2\,Ni(OH)_2 \cdot GeO_2 \cdot n\,H_2O$ и продуктов ее термообработки. При этом образования Fe_2GeO_4 в указанном выше температурном интервале не происходит.



Дифрактограммы исходной композиции $2\,Ni(OH)_2 \cdot GeO_2 \cdot n\,H_2O$ и продуктов ее термообработки при 500–800°C.

Литература

1. *Xin G., Shuyan S., Hongjie Z.* // *CrystEngComm.* 2012. Vol. 14. P. 7306. https://doi.org/10.1039/c2ce25772f
2. *Xin G., Xiao W., Zhuo W. et al.* // ChemPubSoc. 2015. Vol. 21. P. 14768. https://doi.org/10.1002/chem.201502034

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ВНЕДРЕННЫХ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ

Ю. А. Жарова, А. А. Ермина, В. О. Большаков, К. В. Пригода, В. А. Толмачев
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
piliouguina@mail.ioffe.ru

Интерес к композитным структурам, содержащим плазмонные наночастицы в полупроводниковой матрице, продолжает расти, так как такие структуры лишены ряда недостатков, связанных с плохой адгезией к подложке и неустойчивостью к механическим воздействиям, по сравнению со структурами, где наночастицы расположены на поверхности полупроводниковой или стеклянной подложек. Существует несколько подходов для создания композитных структур, где плазмонные наночастицы внедрены в подложку [1–4]. Оптические свойства таких композитных структур, в которых возможно объединение плазмонных свойств внедренных металлических наночастиц и полупроводниковой матрицы, представляют большой интерес в областях спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света [1, 3], нелинейной оптики [4] и фотовольтаики [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств методом спектральной эллипсометрии (СЭ) внедренных наночастиц серебра (НЧAg) в объем монокристаллического кремния (c-Si) путем высокотемпературной обработки островковой пленки Ag в атмосфере водяного пара (95°C).

Используя пластины c-Si с разной кристаллографической ориентацией (100), (110) и (111), получены формы внедренных НЧAg в виде: (i) перевернутой четырехгранной пирамиды, (ii) вытянутой «лодки», (iii) усеченного перевернутого тетраэдра в c-Si (100), (110), (111), соответственно (рис. 1).

Проведено исследование действительной $<\varepsilon_1>$ и мнимой $<\varepsilon_2>$ частей псевдо-диэлектрической функции структур со слоем SiO_2 (сразу после термообработки) и после его удаления, а также исходной островковой пленки Ag (1 : 1). Для островковой пленки Ag характерным является плазмонный резонанс в продольной моде (E = 3.9 эВ (317 нм)), на положение которого влияет межзонный переход в Ag ~310 нм (4 эВ). Установлено, что на структурах с толстыми слоями SiO_2 (от 290 до 1000 нм) из-за сильной интерференции трудно определить влияние НЧAg на оптические свойства структуры.

На структурах без слоя SiO_2 с четырех-гранной перевернутой пирамидой и самыми большими размерами частиц (290 ± 120 нм) обнаружен широкий пик с максимумом ~ 525 нм, который связан с возбуждением октупольной моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР), а ширина пика обусловлена дисперсией размеров НЧAg.

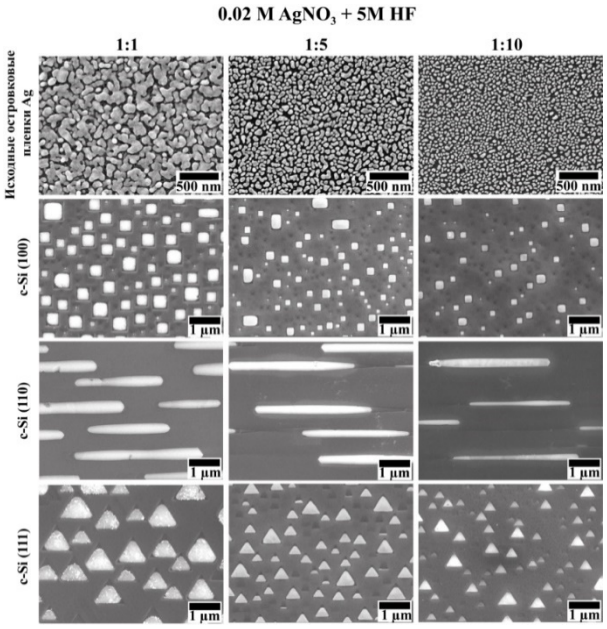


Рис. 1. РЭМ-изображения (вид сверху) c-Si подложек различной кристаллографической ориентации ((100) – второй ряд, (110) – третий ряд и (111) – четвертый ряд) с внедренными НЧAg при различных объемных соотношениях раствора (столбцы), использованного для формирования исходных островковых пленок Ag (первый ряд) перед термообработкой.

Установлена зависимость $<\varepsilon_1>$ и $<\varepsilon_2>$ от концентрации раствора, используемого для формирования исходной островковой пленки Ag. При малых концентрациях (1 : 10) спектры структур Ag/c-Si близки спектру c-Si. С увеличением поверхностного фактора заполнения НЧAg наблюдаются пики, связанные с возбуждением октупольной моды ЛПР, которые сдвигаются в ближний ИК-диапазон с увеличением размеров НЧAg: при концентрации (1 : 5) пик ~430 нм для c-Si (100) и ~460 нм для (111), при концентрации (1:1) пик ~500 нм для c-Si (100) и ~640 нм для c-Si (111), соответственно.

Исследована зависимость $<\varepsilon_1>$ и $<\varepsilon_2>$ от взаимной ориентации НЧAg в c-Si (110) и плоскости падения света (рис. 2). Для концентрации (1 : 10) спектры близки спектру c-Si. С увеличением фактора заполнения и размера НЧAg спектры видоизменяются, также наблюдается отличие спектров при $\theta = 0°$ и 90°. Для концентрации (1 : 5) при $\theta = 0°$ на 510 нм имеется слабовыраженный пик, который связан с возбуждением плазмонной моды в структуре. При $\theta = 90°$ на спектре ситуация иная, четко наблюдается пик на 380 нм, положение которого зависит от положения области межзонного перехода в c-Si, но, относительно пика при $\theta = 0°$, он сдвинут в сторону коротких длин волн, так как в данной геометрии размер НЧAg значительно меньше при $\theta = 90°$. Для раствора (1 : 1) возбуждение плазмонной моды наблюдаются на 600 нм при $\theta = 0°$ и на 530 нм при $\theta = 90°$. Сдвиг ЛПР наблюдается для взаимно ортогональных направлений формы НЧAg в c-Si. Методом СЭ выявлено анизотропное поведение оптических характеристик, в частности, изменение спектрального положения ЛПР для анизотропных в плоскости подложки структур.

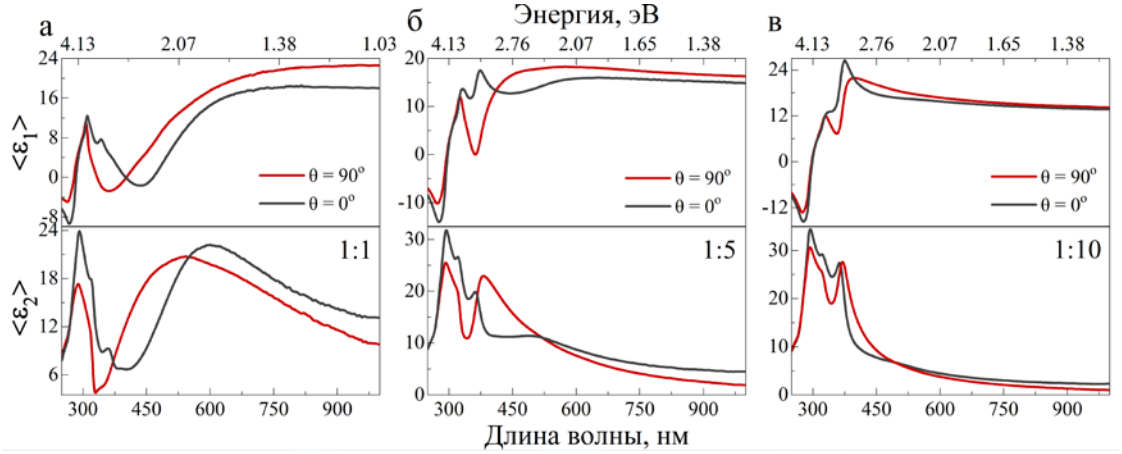


Рис. 2. Действительная $<\varepsilon_1>$ и мнимая $<\varepsilon_2>$ части псевдодиэлектрической функции $\langle\varepsilon\rangle$ внедренных НЧAg в c-Si (110), полученных при различных объемных соотношениях раствора $AgNO_3 + HF$: (*а*) 1 : 1, (*б*) 1 : 5 и (*в*) 1 : 10, где фиолетовые и черные линии — плоскости падения, перпендикулярные и параллельные длинной стороне НЧAg, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24–22–00334).

Литература

1. *Roy A., Chini T.K., Satpati B.* // Appl. Surf. Sci. 2020. Vol. 501. P. 144225.
2. *Zharova Yu.A., Ermina A.A., Solodovchenko N.S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2025. Vol. 682. P.161549.
3. *Ermina A.A., Solodovchenko N.S., Prigoda K.V. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. Vol. 608. P.155146.
4. *Bhowmik G., An Y.Q., Schujman S. et al.* //J. Appl. Phys. 2020. Vol. 128. P. 165106.
5. *Ho W.-J., Fen S.-K., Liu J.-J.* // Appl. Phys. A. 2018. Vol. 124. 29.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, В. М. Касимова
Университет науки и технологий «МИСИС», Москва
zabelina.ev@misis.ru

Коэффициент преломления *n* и его дисперсионные зависимости являются фундаментальными характеристиками оптических сред. Стандартным методом измерения *n* является гониометрический метод призмы, однако данный метод не всегда реализуем в силу того, что при поисковых

исследованиях получают небольшое количество материала, что не всегда позволяет получать призмы требуемых размеров и качества. Гониометрический метод дает возможность получения коэффициентов преломления только для дискретного набора в видимом диапазоне длин волн, тогда как для современных применений требуются экспериментальные дисперсионные зависимости, в том числе в УФ- и ИК-областях спектра. В связи с этим в последнее время развиваются многоугловые спектрофотометрические методы отражения, в том числе с использованием ориентированных образцов.

В аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) такие методы разрабатываются на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с универсальной измерительной приставкой Universal Measurement Accessory (UMA). Рабочий диапазон длин волн от 200 до 2800 нм.

В основе многоугловых спектрофотометрических методов отражения лежат уравнения Френеля. На спектрально угловых зависимостях отражения поляризованного света *R* установлено два особых случая, позволяющих рассчитать коэффициенты преломления:

– при угле падения света, близком к нормальному (R_0);

– при падении света под углом Брюстера ($\theta_{Бр}$).

Для непоглощающих оптически изотропных сред (кристаллов высшей категории) может быть сразу получена дисперсионная зависимость коэффициента преломления по формуле:

$$n = \frac{1+\sqrt{R_0}}{1-\sqrt{R_0}} \qquad (1)$$

По закону Брюстера, в случае, если *p*-поляризованный свет падает на поверхность под таким углом $\theta_{Бр}$, при котором интенсивность отраженного света равна нулю, тангенс угла равен коэффициенту преломления:

$$n = \mathrm{tg}\ \theta_{Бр}. \qquad (2)$$

Формула (2) справедлива для оптически изотропных образцов. В случае оптически одноосных кристаллов (кристаллы средней категории) требуются два образца известной ориентации. Измерения проводятся при *p*-поляризации падающего света. На образце, рабочая грань которого параллельна оптической оси, определяется коэффициент преломления обыкновенной волны N_o по формуле (2), где $n = N_o$. На образце, рабочая грань которого перпендикулярна оптической оси, измеряется угол Брюстера $\theta_{Бр}^{\perp Z}$, который затем пересчитывается в коэффициент преломления необыкновенной волны N_e по формуле:

$$N_e = \sqrt{\frac{\mathrm{tg}^2\theta_{Бр}^{\perp Z}}{\mathrm{tg}^2\theta_{Бр}^{\perp Z} - N_o^2 + 1}}. \qquad (3)$$

Этот метод позволяет получить дискретные величины коэффициентов преломления.

В результате проведенных работ в ИЛМЗ установлены преимущества и ограничения данных методов, требования к образцам; разработаны методики выполнения измерений «Методика выполнения измерений коэффициента отражения и показателя преломления спектрофотометрическим методом» и «Материалы оптические. Методика выполнения измерений коэффициента преломления методом Брюстера» и стандартные образцы с полной метрологической проработкой.

Результаты работы публикованы в статье: Забелина Е.В., Козлова Н.С., Касимова В.М. Кристаллография. 2024. Т. 69, № 5. С. 843.

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ДИЗАЙНЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Р. А. Зильберг, Ч. Р. Мухаметдинов, Г. И. Ишмакаева

Уфимский университет науки и технологий

ZilbergRA@yandex.ru

Оптическая активность, как известно, играет очень важную роль в метаболизме живых существ. Например, по оптической активности молочной кислоты (лактат) можно определить бактериального он или животного происхождения. Таким образом, энантиоселективные [1–3] сенсоры чрезвычайно

важны для современных медицины и фармакологии. В живой природе роль хиральных селекторов выполняют, в основном, белки (ферменты, антитела), стабильность которых невысока. Для замены биомолекул на более дешевые и стабильные сенсорные материалы апробирован широкий круг хиральных модификаторов комплексной природы [4–6] для создания высоко энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров. Синтезированы энантиомерно и диастреомерно чистые комплексы Ni(II), Co(III) и Zn(II) с хиральными органическими лигандами. В качестве лигандов предложены производные (S)-бензилпролина, аминобензофенона и (S)-аминометипироллидина; производные 1,2-диаминоциклогексана, а также некоторые *α*-аминокислоты. Предложены технология изготовления и состав композитных сенсоров в зависимости от типа применяемого электрода – стеклоуглеродный (СУЭ) или пастовый электрод (СВРЕ). В случае пастовых электродов доказано улучшение электроаналитических характеристик сенсоров при замене обычной сажи на графитированную сажу Carboblack C. Сходное улучшение характеристик сенсоров на основе СУЭ продемонстрировано при использовании в качестве модификатор-закрепляющего компонента полиэлектролитного комплекса на основе гидрохлорида хитозана и натриевой соли N-сукцинилхитозана. Для каждого типа электродов определен оптимальный характер хиральных комплексов, применяемых в качестве модификаторов. Так олеофильные комплексы переходных металлов с синтетическими органическими хиральными лигандами лучше всего проявляют себя в качестве хиральных модификаторов и позволяют добиться хороших характеристик для сенсоров, получаемых на основе пастовых электродов из графитированной термической сажи. Напротив, в составе композитных сенсоров на основе СУЭ, использующих полиэлектролитный комплекс хитозана в качестве модификатор-закрепляющего агента, лучшие характеристики обеспечивают гидрофильные комплексы, например, хелатные комплексы Zn(II) с аминокислотами. С использованием методов дифференциально-импульсной и квадратно-волновой вольтамперометрии на тест-системах на основе энантиомеров тирозина, триптофана, напроксена и атенолола исследована дискриминация откликов энантиомеров и определены параметры энантиоселективности сенсоров разных типов, сформированных с использованием предложенных хиральных модификаторов. Лучшими среди рассмотренных модификаторов оказались комплексы транс-[Zn(L-arg)$_2$(H_2O)], (S)-Ni и (S)-Ni1, октаэдрические комплексы Co(III) Λ и Δ-конфигурации, которые проявляют избирательную энантиоселективность по отношению к рассмотренным аналитам. Так более гидрофильный комплекс транс-[Zn(L-arg)$_2$(H_2O)] оказался оптимальным модификатором в составе композитного сенсора {СУЭ/ПЭК-транс-[Zn(L-arg)$_2$(H_2O)]} для распознавания энантиомеров тирозина (i_i/i_j = 1.5, Δ*E*p = 49 мВ). Более олеофильные комплексы (S)-Ni и (S)-Ni1, Λ(R,R)-Co, Δ(S,S)-Co обеспечили лучшую энантиоселективность сенсоров на основе пастового электрода. При этом сенсор СВРЕ@(S)-Ni оптимален для дискриминации энантиомеров напроксена (i_{pS1}/i_{pR1} = 1.43 для первого и i_{pS2}/i_{pR2} = 1.27 для второго пика, Δ*E* = 10 мВ), а сенсор СВРЕ@(S)-Ni1 лучше всего проявляет себя в случае атенолола (i_{pS}/i_{pR} = 1.60, Δ*E* = 20 мВ). На примере сенсоров с хиральными октаэдрическими комплексами Co(III) Λ и Δ-конфигурации, являющимися производными 1,2-диаминоциклогексана, установлено, что уменьшение жесткости противоиона во внешней координационной сфере комплекса снижает разность редокс потенциалов, которая возникает между энантиомерами триптофана при ассоциации с хиральным комплексом, содержащимся в матрице электрода. Разница между $E_{Red/Ox}$ ассоциатов снижается с 0.35 до 0.15 мВ при замене Cl^- на PF_6. Важность возникновения диастереомерных ассоциатов аналита с хиральным модификаторов для формирования энантиоселективности сенсора подтверждается теоретическим моделированием и найденной экспериментально «зеркальностью» изменения разности потенциалов между энантиомерами аналита при замене одной конфигурации модификатора на зеркальный энантиомер. Так, при использовании комплекса *Λ*-конфигурации в качестве модификатора сигнал *L*-энантиомера сдвинут в область низких потенциалов, а в случае комплекса зеркальной Δ-конфигурации сдвинут сигнал D-энантиомера триптофана. При этом разность потенциалов остается постоянной (i_{pD}/i_{pL} = 1.36, Δ*E* = 35 мВ). Сходный, но менее выраженный эффект в сдвиге сигналов энантиомеров и разности $E_{Red/Ox}$ отмечается и для сенсоров, содержащих в качестве хирального модификатора 1,2-диаминоциклогексан, являющийся исходной компонентой лигандов для синтеза комплексов Co(III). Предложенные энантиоселективные сенсоры характеризуются высокой стабильностью. Так, отклик сенсоров на 20-й день хранения составил 98 % от отклика свежеприготовленного сенсора. Помимо стабильности определены иные аналитические и электрохимические характеристики сенсоров. Линейный диапазон концентраций, предел обнаружения и нижняя граница определяемых концентраций для (S)-напроксен чувствительного сенсора СВРЕ@(*S*)-Ni составляют (5.0×10^{-5}–1×10^{-3} М), 4.96×10^{-7} М и 1.65×10^{-6} М, соответственно. В случае (S)-атенолол чувствительного сенсора СВРЕ@(*S*)-Ni1 значения указанных параметров составляют (1.0×10^{-4}–1.0×10^{-3} М), 2.76×10^{-6} М и 9.23×10^{-6} М, соответственно.

Для *D*-триптофан чувствительного сенсора CBPE@Λ(*R*,*R*)-Co значения указанных параметров составляют (1.00×10^{-6}–5.00×10^{-4} M), 2.42×10^{-6} и 8.05×10^{-6} M, соответственно. Линейные зависимости токов пика от квадратного корня скорости сканирования потенциала и значения критерия Семерано, близкие к 0.5, свидетельствуют о преимущественно диффузионном характере лимитирующей стадии электродного процесса для энантиомеров атенолола, напроксена и триптофана.

Определены границы применимости сенсоров, и показана возможность определения энантиомеров напроксена, атенолола и триптофана в смесях, в биологических жидкостях и в составе лекарственных форм разных производителей препаратов. Значения правильности свидетельствуют об отсутствии матричных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-00119).

Литература

1. *Maistrenko V.N., Zil'berg R.A.* // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75, № 12. P. 1514. https://doi.org/10.1134/S1061934820120102
2. *Maistrenko V.N., Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A.* // J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73, № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S1061934818010057
3. *Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А.* Энантиоселективные сенсоры. М.: Лаборатория знаний, 2023. 259 с.
4. *Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R. et al.* // Inorganics. 2022. Vol. 10, № 8. P. 117. https://doi.org/10.3390/inorganics10080117
5. *Zil'berg R.A., Zagitova L.R., Vakulin I.V. et al.* // J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76, № 12. P. 1438. https://doi.org/10.1134/S1061934821120145
6. *Zilberg R.A., Teres J.B., Bulysheva E.O. et al.* // Electrochim Acta. 2024. Vol. 492. P. 144334. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144334

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ, ПЕРЕХОД СПИНОВ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА В КОМПЛЕКСАХ Mn(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА sal_2323

А. В. Казакова, А. В. Тиунова, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, М. В. Жидков, А. И. Дмитриев, Э. Б. Ягубский

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл.

kazakova@icp.ac.ru

Разработка и синтез полифункциональных материалов, сочетающих в одном соединении два или более свойства ((сверх)проводимость, магнетизм, фотохромизм и т.д.), в настоящее время является одним из наиболее активно развивающихся направлений в химии и физике новых материалов. Наличие различных полезных свойств в одной ккристаллической фазе и возможные синергетические эффекты делают такие материалы перспективными для применения в электронных устройствах и информационных системах нового поколения. Такие соединения позволяют контролировать одно из свойств, воздействуя на другое внешними факторами, такими как: температура, свет, магнитное поле, давление и др. Материалы, сочетающие в себе проводимость и спиновый-кроссовер, могут стать основой для развития молекулярной спинтроники.

В 2019 году мы впервые синтезировали комплекс $[Mn(5\text{-Cl-sal}_2323)]^+$ с электроактивным анионом TCNQ, $[Mn(5\text{-Cl-sal}_2323)]TCNQ_{1.5} \times 2\,CH_3CN$, который продемонстрировал резкий спиновый переход с шириной гистерезиса 50 К и полупроводниковые свойства [1]. Для изучения влияния галоидных заместителей в фенолятном ядре лиганда на структуру, спиновое поведение и транспортные свойства катионных комплексов $[Mn^{3+}(sal_2323)]$ с противоанионами TCNQ мы использовали дигалоидные производные sal_2323-лиганда и синтезировали следующие катионные комплексы Mn(III) с лигандами 3,5-Hal-sal_2323 (Hal = diCl, diBr, BrCl), содержащие электроактивные анионы TCNQ в качестве противоионов: $[Mn(3,5\text{-diCl-sal}_2323)](TCNQ)_2$ (**1**), $[Mn(3,5\text{-diBr-sal}_2323)]_2(TCNQ)_3 \times 6\,CH_3CN$ (**2**) и $[Mn(3,5\text{-Br,Cl-sal}_2323)]_2(TCNQ)_3 \times 6\,CH_3CN$ (**3**). Были исследованы кристаллические структуры, магнитные и проводящие свойства полученных соединений. Изучение магнитных свойств показало, что комплекс **1** претерпевает неполный спиновый переход из состояния с низким спином (LS) (S = 1) при 100 К в состояние с высоким спином (HS) (S = 2) при нагревании до 400 К без какого-либо гистерезиса в режимах нагрева и охлаждения. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа,

повышение температуры до 373 К приводит к удлинению связей Mn–N и искажению октаэдрической координации Mn(III), что характерно для семейства комплексов Mn(III) с sal_2323-лигандами при переходе из состояния LS в состояние HS. В отличие от **1**, изоструктурные комплексы **2** и **3** содержат 6 молекул растворителя ацетонитрила, которые испаряются при нагревании до 375 и 355 К соответственно, что проявляется в появлении максимума при этих температурах на кривых ДСК комплексов. Потеря растворителя приводит к резким скачкам на зависимостях $\chi_m T$ от T, в результате чего значение $\chi_m T$ достигает 6.0 $см^3К/моль$, что соответствует сумме значений $\chi_m T$ для двух ионов Mn(III) в HS-состоянии. Потеря растворителя сопровождается преобразованием кристаллической структуры. При последующем охлаждении с 400 К при низких температурах наблюдается постепенный обратимый переход из HS-состояния в LS-состояние. Проводимость комплексов **1**–**3** при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-5}$–10^{-6} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Низкие значения проводимости обусловлены сильной электронной локализацией на отдельных анионах радикалах TCNQ в структуре **1** и отсутствием непрерывных цепочек частично заряженных анион радикалов в **2** и **3**. Потеря растворителя при повышенных температурах в кристаллах **2** и **3** приводит к скачкам сопротивления на их температурных зависимостях сопротивления.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 124013100858-3).

Литература

1. *Kazakova A.V., Tiunova A.V., Korchagin D.V. et al.* // Chem. A Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 1024. https://doi.org/10.1002/chem.201901792

ОСОБЕННОСТИ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ

А. О. Климов[1], А. Бахадур[2], В. Д. Абрамова[3], К. А. Кох[1]
[1] Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия
[2] Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[3] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия
a.klimov1@g.nsu.ru

Измерения низких концентраций примесных элементов в твердых образцах является важным инструментом, повсеместно используемым в различных областях науки. Особый интерес представляет анализ сульфидов, так как введение даже незначительных концентраций легирующих элементов позволяет значительно изменить их электрофизические свойства [1, 2].

Концентрации примесных элементов в сульфидах обычно не превышают 100 мг/кг, для анализа которых применяются масс-спектрометрические методы, такие как ЛА-ИСП-МС (масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией). Однако для ЛА-ИСП-МС существуют ограничения при работе с сульфидами, в частности, недостатки существующих стандартных образцов. Существующие сульфидные стандарты часто не обладают необходимой гомогенностью состава примесных элементов и могут значительно отличаться от исследуемых образцов по матричному составу.

Гомогенность сульфидных стандартов зависит от методик их получения, которые включают три основные стадии: синтез матриц, добавление примесей и гомогенизацию. Напрямую на гомогенность влияет стадия добавление примесей, которая может осуществляться различными способами, и стадия гомогенизации, которая вызывает больше всего вопросов, так как оптимальные режимы механической гомогенизации и отжига неизвестны.

Матричная совместимость стандарта и исследуемого образца также значительно влияет на результаты анализа. Для корректного анализа образец и стандарт должны бать максимально близки по составу, что обеспечивает их близкие абляционные свойства. На практике далеко не всегда удается найти стандарт, полностью подходящий для каждого исследуемого образца. В результате измеренные концентрации могут значительно отличаться от реальных.

Другой проблемой анализа сульфидов с помощью ЛА-ИСП-МС является выбор оптимального режима съемки. Для оксидов и, в частности, силикатов, которые давно исследуются с помощью ЛА-ИМП-МС эти режимы успешно определены, однако для сульфидов они остаются неизвестными.

Диаметр лазерного пучка является одним из самых значимых параметров. В идеальном случае измерения одного и того же образца на разных диаметрах лазерного пучка должны давать близкий результат, характеризующий его примесный состав на разных уровнях локальности. Однако в реальности с уменьшением диаметра лазерного пучка снижается опробованная масса образца, что может приводить к значительному ухудшению точности анализа [3].

В докладе будут приведены результаты экспериментов по изготовлению синтетических сульфидных стандартов для ЛА-ИСП-МС и анализ влияния условий съемки на расчетные концентрации и гомогенность примесных элементов. В качестве матриц для стандартов использовались синтетические сульфиды, соответствующие по составу природным: $Fe_{0.95}S$, FeS_2, $CuFeS_2$ и $Fe_4Ni_4CoS_8$. 27 примесных элементов, включая все ЭПГ, Re, Au и Ag вводились в матрицы в виде халькогенидов, после чего проводилась механическая гомогенизация и отжиг. Полученные образцы исследовались с помощью ЛА-ИСП-МС в линейном режиме с диаметрами лазерного пучка от 30 до 80 мкм. Для калибровки использовались стандарты UQAC FeS-1, MASS-1 и NIST 610.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00155).

Литература

1. *Бабаев А.А., Камилов И.К., Вагабова З.В. и др.* // ФТИ. 2003. Т. 37, № 7. С. 776.
2. *Хамидов М.М., Рабаданов М.Х., Магомедбеков У.Г. и др.* // Известия ДГПУ. 2013. № 2 (23). С. 13
3. *Jochum K.P., Weis U., Stoll B. et al.* // Geostand Geoanal Res. 2011. Vol. 35. № 4. С. 397. https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, В. М. Касимова
Университет науки и технологий «МИСИС», Москва
kozlova_nina@mail.ru

Одной из важнейших групп материалов электронной техники являются диэлектрические ионные кристаллы. За многолетнее развитие квантовой электроники, электронной и микроэлектронной промышленности для развития и совершенствования квантовой оптики в качестве сред для генерации, управления характеристиками и детектирования оптического излучения синтезировались, опробовались сотни кристаллических диэлектрических материалов. Однако лишь немногие из них нашли практическое применение. Причиной этого являются трудности, которые преодолевают материаловеды и технологи для получения и проведения испытаний кристаллических диэлектрических материалов требуемого качества.

Из 32 классов симметрии кристаллических структур 21 класс относится к полярным и полярно-нейтральным классам, остальные относятся к неполярным классам. Наличие полярных направлений в кристаллах полярных и полярно-нейтральных классов приводит к различию свойств, т.е. к анизотропии свойств за счет структуры кристалла. Формирование структуры кристаллов жестко подчиняется законам кристаллографии [1, 2].

Внешние воздействия даже к кристаллам неполярных классов такие как: температурные, радиационные поля, механические воздействия или введение в процессе роста легирующей примеси, особенно с отличной от основной зарядовой составляющей атомов, могут привести к изменению свойств кристалла. Эти воздействия влияют на изменение и деформацию структуры кристаллов, приводя к образованию дефектов структуры, и тем самым на свойства кристаллов. Причем не только на свойства кристаллов, но и на технологии получения кристаллов (рис.).

Анизотропия и симметрия физических свойств – характерная особенность кристаллов, обусловленная кристаллографической закономерностью их внутреннего строения [4]. Анизотропию кристаллов можно наблюдать визуально, не используя исследовательское оборудование, и получить представление, к какому классу симметрии относится рассматриваемый кристалл, вероятность наличия определенных свойств в данном кристалле. Однако в силу того, что кристаллы выращиваются не в идеальных условиях, технологические условия их получения существенно влияют на форму кристаллов и их свойства. В процессе роста кристаллов образуются: дефекты роста, точечные ростовые дефекты, дислокации, неконтролируемые примеси, вошедшие в кристалл из шихты, некоторые случайные изменения в атмосфере выращивания и других факторов. Все это нарушает форму выращенного кристалла, но главное свойство – анизотропия – остается. Все это приводит

к утверждению, что все кристаллы к тем или иным свойствам анизотропны, и это требует аккуратного и тщательного исследования.

В диэлектрических (ионных) кристаллах кроме анизотропии структуры наблюдаются такие свойства, которые не всегда можно сразу увидеть и понять их природу: оптическая активность или гиротропия, дихроизм, двулучепреломление.

Все эти свойства напрямую связаны со структурой и наличием структурных точечных дефектов, возникших в процессе выращивания кристаллов. При этом ростовые дефекты очень сильно влияют на свойства и технологические параметры кристаллов, на что слабо обращается внимание и отображается в публикациях. Влияние структурных точечных ростовых дефектов на свойства и технологические параметры кристаллов определяет необходимость проведения комплексных исследований диэлектрических ионных кристаллов по схеме: «кристаллическая структура – ростовые дефекты структуры − свойства – применение дефектов для управления свойствами» [3]. Возникает необходимость оценки таких свойств как: величины оптической активности (коэффициента гирации), наличие явления дихроизма в материале, величины двулучепреломления. Очень важны исследования их дисперсионных зависимостей. В противном случае можно получить неадекватные результаты и их понимание, приводящие к большим ошибкам в случае разработки и изготовления изделий, элементов для электронной и микроэлектронной техники.



Связь ростовых точечных дефектов со свойствами и технологией получения кристаллов.

Дихроизм – различное поглощение веществом света в зависимости от его поляризации [4]. Дисперсия дихроизма является одной из важнейших кристаллооптических характеристик материала. Дихроичные вещества оказываются различно окрашенными при наблюдениях по различным направлениям. Если вещество бесцветное, дихроизм можно обнаружить только в процессе измерения спектров пропускания или поглощения. В таком случае проводят измерения спектральных зависимостей коэффициентов пропускания в поляризованном свете при двух взаимноперпендикулярных поляризациях.

Вращение плоскости поляризации или оптическая активность (гиротропия) [5] – это способность некоторых веществ вращать плоскость поляризации при прохождении через них света. Оптическую активность можно обнаружить только путем измерений, и она занимает особое место среди физических свойств веществ, в том числе оптических монокристаллов.

Важнейшими оптическими характеристиками всех оптических материалов являются коэффициенты (показатели) преломления и коэффициент поглощения. Появление современных спектрофотометров с различными приставками, в том числе угловыми, предполагает возможность применения новых физических методов для измерения коэффициентов преломления, таких как метод Брюстера и метод отражения при угле падения, близком к нормальному (R_0) [6].

Двойное лучепреломление или двулучепреломление – оптическое свойство анизотропных материалов, в которых коэффициент преломления зависит от направления распространения света. В идеальных оптически изотропных кристаллах высшей категории (кубические кристаллы) двулучепреломление отсутствует. Но в случае наличия структурных дефектов или приложения

к кубическим кристаллам механических или электрических воздействий наблюдается так называемое аномальное двулучепреломление.

Используя свой опыт работы, можно представить модель ионных диэлектрических кристаллов как крепость, основанную на жестких законах кристаллографии, слабо подчиняющуюся внешним воздействиям, и многочисленных структурных точечных дефектах, которые управляют свойствами кристаллов и могут подвергаться внешним воздействиям, тем самым можно корректировать свойства уже выращенных кристаллов. Таким образом, для изучения физических параметров диэлектрических кристаллов работает подход «структура – дефекты структуры – свойства – применение дефектов для управления свойствами – коррекция технологии получения кристаллов».

Исследования проводились в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

Литература

1. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа. 1984. 376 с.
2. *Желудев И.С.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука. 1968. 403 с.
3. *Блистанов А.А.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2005. № 4. С. 1.
4. *Прохоров А.М.* Физическая энциклопедия. Том 1. Аароново–Длинные. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 704 с.
5. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука. 1980. 304 с.
6. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Касимова В.М.* // Кристаллография. 2024. Т. 69, № 5. С. 843.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСТИНКЦИИ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Ю. Колобов[1, 2], А. М. Потапов[2], В. А. Хохлов[2]
[1] АО «ДИНУР», Первоуральск, Свердловская обл.
[2] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
art.kolobov@yandex.ru

В ряде технологических процессов с использованием расплавленных солей выделяется или поглощается молекулярный хлор [1, 2]. Кроме того, хлор является важным хлорирующим агентом в органической химии. Имеющиеся на данный момент литературные данные по электронным спектрам поглощения (ЭСП) газообразного хлора охватывают узкий температурный диапазон и зачастую противоречивы [3–9].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) газообразного хлора были сняты в диапазоне $8333 \div 50000$ см$^{-1}$ ($200 \div 1200$ нм). Спектр состоит из единственной широкой полосы поглощения, расположенной в основном в интервале $20000 \div 43500$ см$^{-1}$ ($230 \div 500$ нм). В диапазоне $8333 \div 20000$ см$^{-1}$ ($500 \div 1200$ нм) поглощение отсутствует. Спектры зарегистрированы при температурах от 0 до 1200°C примерно через каждые 50 градусов. С повышением температуры оптическая плотность полосы поглощения уменьшается, а положение максимума немного смещается (~1 нм на 100 градусов) в коротковолновую область. Форма полосы поглощения при этом существенно не меняется, хотя наблюдается тенденция к уширению спектральной полосы с повышением температуры.

Для корректной интерпретации происходящих изменений следует учитывать, что при повышении температуры хлор расширяется, и все меньшее число молекул хлора попадает в луч света. Чтобы исключить влияние удельной плотности, обсуждение результатов проведем, используя величины молярной экстинкции (ε):

$$\varepsilon = D/(c \cdot l), \text{ дм}^2/\text{моль}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; c – концентрация, моль/л; l – длина поглощающего слоя, дм. На рис. 1 приведены температурные зависимости экстинкции от волнового числа.

В работе Зульцера и Виланда [10] предложено уравнение, описывающее температурную зависимость экстинкции в приближении Франка-Кондона:

$$\varepsilon_T(\nu) = \varepsilon_0^m \left[\tanh\left(\frac{\Theta_0}{2T}\right)\right]^{1/2} \cdot \exp\left(-\left[\tanh\left(\frac{\Theta_0}{2T}\right)\right] \cdot \left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_0^*}\right)^2\right), \quad (2)$$

где ν – частота; T – температура. Остальные константы: $\varepsilon_0 = 1.439\cdot$ w_0 – характеристическая температура, $w_0 = 565$ см$^{-1}$ – частота собственного колебания гармонического осциллятора, $\varepsilon_0^m = 70$ дм^2/моль, $\Delta\nu_0^* = 3200$ см$^{-1}$, $\nu_0 = 30500$ см$^{-1}$. Недостаток формулы (2) в том, что она не описывает температурный сдвиг максимума полосы поглощения.

Головицким и Михайловым [11] была предложена поправка, учитывающая смещения максимума при повышении температуры:

$$\nu_0(T) = 30434 + 0.1671(\,|\,T - 952.3\,| + T - 952.3),\ \text{см}^{-1}. \qquad (3)$$

Это смещение проявляется, по-видимому, из-за ангармонизма колебаний двухатомной молекулы хлора, отмеченного в монографии [12].

На рис. 2 сопоставлены значения экстинкций полосы поглощения газообразного Cl_2, полученные нами экспериментально, с данными, рассчитанными из работы [3]. Там же помещена и теоретическая кривая, полученная по формуле (2) с учетом поправки (3) и использованием экспериментальных данных [3]. Как видно из рисунка, теоретическая кривая хорошо описывает те экспериментальные данные, с использованием которых она была получена. Однако она лежит значительно ниже наших данных. Кроме того, теоретическая кривая имеет значительную кривизну, указывающую на то, что при высоких температурах ее влияние на экстинкцию несколько ослабляется. Это не соответствует нашим результатам, которые дают практически линейную зависимость экстинкции от температуры [13, 14].

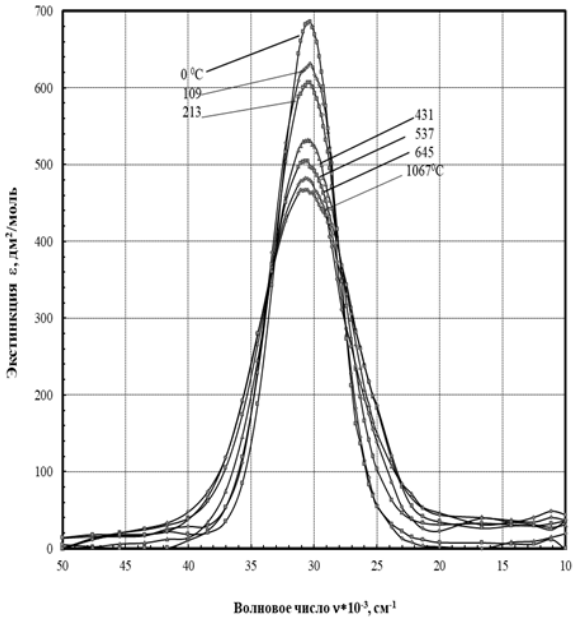


Рис. 1. Электронные спектры поглощения газообразного хлора при различных температурах.

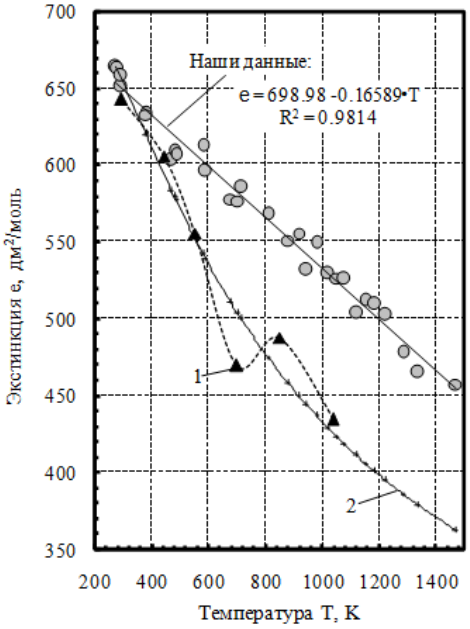


Рис. 2. Зависимость коэффициента экстинкции максимума полосы поглощения газообразного Cl_2 от температуры (1 – [3]; 2 – расчетная кривая).

Литература

1. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // Расплавы. 2024. № 6. С. 663.
2. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // Тр. КНЦ РАН. Техн. науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 249.
3. *Gibson G.E., Bayliss N.S.* // Phys. Rev. 1933. Vol. 44, № 3. P. 188.
4. *Seery D.J., Britton D.* // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 2263.
5. *Seery D.J., Britton D.* // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 834.
6. *Калверт Д.Ж., Питтс Д.Ж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
7. *Andresen R.E., Ostvold T., Oye H.A.* // Proc. Int. Symp. on Molten Salts. Ed. by J. Paul Pemsler. 1976. P. 111.
8. *Davidovits P., Brodhead D. C.* // Appl. Opt. 1967. Vol. 6, № 1. P. 165.
9. *Захарян А.А., Новиков В.М.* // Оптико-механическая промышленность. 1972. № 2. С. 64.
10. *Sulzer P., Wieland K.* // Helvetica Physica Acta. 1952. Vol. 25, № 6. P. 653.
11. *Головицкий А.П., Михайлов Г.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81, № 4. С. 586.
12. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984.

13. *Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V.* // Z. Naturforsch., A: J. Phys. Sci. 2007. Vol. 62, № 3–4. P. 205.
14. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // Химические проблемы современности 2024: Сб. матер. VIII Межд. научн. конф. студ., аспирантов и молодых ученых, Донецк, 14–16 мая 2024 г. Донецк: Изд-во «Донецкий государственный университет», 2024. С. 287.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Ю. Колобов[1, 2], А. М. Потапов[2], В. А. Хохлов[2]
[1] АО «ДИНУР», Первоуральск, Свердловская обл.
[2] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
art.kolobov@yandex.ru

Хлор используется во многих отраслях промышленности. С использованием хлора получают газообразный хлороводород, хлорную известь, хлорат калия, хлориды металлов, хлорорганические соединения. Хлор также применяют в металлургическом производстве таких чистых металлов как титан, олово, тантал и ниобий [1, 2] и в технологиях с использованием расплавленных солей [3–6]. Мировой объем производства хлора превышает 270 миллионов тонн с ежегодным приростом ~ 3.5 %. Целью настоящей работы является выяснение механизма растворения хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Основным экспериментальным методом в нашей работе была выбрана электронная спектроскопия. Имеющиеся литературные данные по электронным спектрам поглощения (ЭСП) растворов хлора в расплавленных солях ограничены и противоречивы [7–11]. Какие-либо сведения о влиянии температуры на ЭСП хлора в расплавах вообще отсутствуют. Поэтому основное внимание было уделено изучению температурной зависимости спектров поглощения и, как следствие, установлению механизма растворения хлора в хлоридных расплавах.

Нами были изучены (ЭСП) газообразного хлора и его насыщенных растворов в хлоридах щелочных металлов NaCl, NaCl – KCl, KCl, CsCl при разных температурах. Во всех исследуемых солях надежно удалось зафиксировать длинноволновый край полосы поглощения. С повышением температуры для всех хлоридов наблюдается сдвиг в длинноволновую область. Для хлорида натрия (рис. 1) и эквимольной смеси хлоридов натрия и калия удалось зафиксировать широкое плато с максимумом, смещенным в область больших энергий по сравнению с максимумом поглощения газообразного хлора. Для остальных солей (рис. 2) плато с максимумом зафиксировать не удалось – это связано с большим поглощением соли-растворителя.

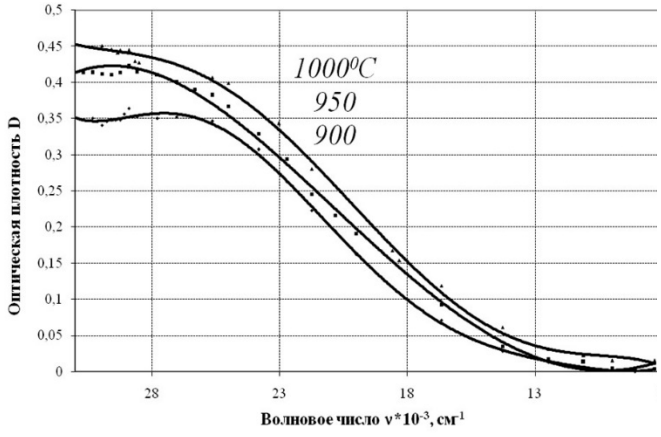


Рис. 1. Электронные спектры поглощения насыщенных растворов Cl_2 в расплавленном NaCl. В диапазоне 26 ÷ 28 тыс. $см^{-1}$ наблюдается широкий максимум.

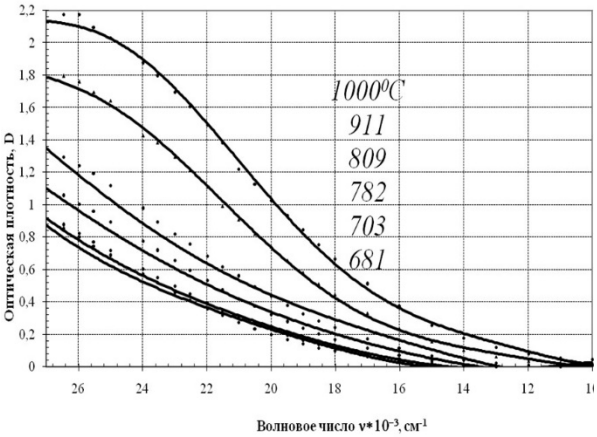


Рис. 2. Электронные спектры поглощения насыщенных растворов Cl_2 в расплавленном CsCl.

Из данных [12–18] известно, что растворимость хлора в исследованных расплавах не превышает нескольких сотых мольных процентов, а физическое растворение молекул хлора в хлоридах щелочных металлов вообще ничтожно. Так при 700°C растворимость хлора

в расплавленном CsCl составляет ~0.02 мол. %, в LiCl – 10^{-4} мол. %. В таком случае разумно предположить существование простейшего типа полигалоидных соединений Cl_3^-. Согласно теории молекулярных орбиталей, обобществление валентных электронов в таком комплексе приводит к образованию аксиальных трехцентровых молекулярных орбиталей. Заполнение их электронами в соответствии с принципом получения минимума энергии обеспечивает устойчивость такой группировки атомов. Стабильность подобных частиц в хлоридах щелочных металлах при высоких температурах возрастает. Прочность образующегося комплекса сильно зависит от активности ионов хлора в расплаве, определяемой ионными потенциалами катионов соли-растворителя.

Все вышеперечисленное позволяет сделать определенный вывод о механизме растворения хлора в солевых расплавах. Из анализа наших результатов и их сопоставления с данными по спектрам хлора в других растворителях (воде, органических жидкостях) можно сделать вывод о присутствии группировок типа Cl_3^- в хлоридных расплавах [19, 20]. С другой стороны, слабое смещение максимума поглощения хлора в солевых расплавах от максимума поглощения газообразного хлора, а также рост растворимости Cl_2 с температурой позволяют сделать вывод о химическом механизме его растворения. Таким образом, происходит как химическое взаимодействие с образованием частиц Cl_3^- [21], так и физическое растворение молекулярного хлора.

Литература

1. *Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л.* Введение в хлорную металлургию редких элементов. Л.: Металлургия, 1970. 344 с.
2. *Морозов И.С.* Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966. 253 с.
3. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // Расплавы. 2024. № 6. С. 663.
4. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // Тр. КНЦ РАН. Техн. науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 249.
5. *Волкович В.А., Медведев Е.О., Васин Б.Д. и др.* // Расплавы. 2006. №. 5. С. 21.
6. *Chen Y. et al.* // ACS omega. 2020. Vol. 5, №. 42. P. 27278.
7. *Волков С.В., Наумов В.С.* // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45, № 12. С. 1143.
8. *Greenberg J., Sundheim B.R.* // Phys.Chem. 1958. Vol. 29, № 5. P. 1029.
9. *Andresen R.E., Ostvold T., Oye H.A.* // Proc. Int. Symp. on Molten Salts. 1976. P. 111.
10. *Лошагин А.В.* Дис... канд. хим. наук. Свердловск, 1981. 119 с.
11. *Хохряков А.А., Михалева М.В., Молчанов А.М.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 10. С. 1705.
12. *Рябухин Ю.М., Леонова Л.С.* // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 12, № 9. С. 2621.
13. *Рябухин Ю.М., Букун Н.Г.* // Журн. неорган. химии.1968. Т. 13, № 4. С.1141.
14. *Рябухин Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7, № 5. С. 1101.
15. *Рябухин Ю.М., Леонова Л.С. и др.* // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 4. С. 464.
16. *Укше Е.А., Леонова Л.С., Явонова Г.Н., Букун Н.Г.* // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 3. С. 390.
17. *Рябухин Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11, № 10. С. 2415.
18. *Леонова Л.С., Укше Е.А.* // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 6. С. 892.
19. *Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.* // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сб. тез. в 7 томах. 2024. Т. 6. С. 145.
20. *Байбаков Д. П.* Дис. … канд. техн. наук. ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1971. 144 с.
21. *Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V.* // Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. 2007. Vol. 62, № 3–4. P. 205.

НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ» (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Г. Н. Коннова

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва

izvan@ioc.ac.ru

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте *e-library* (*www.elibrary.ru*), англоязычная –

на сайте Springer (*http://link.springer.com/journal/11172*). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей.

Статьи прикладного и технологического характера, по аналитической химии, а также посвященные исключительно организации и проведению доклинических и клинических исследований, таргетной терапии, трансляционным исследованиям и фармацевтике в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая» не публикуются.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: *http://www.russchembull.ru.*

Редакцией подготовлены материалы, содержащие информацию о статьях по тематике конференции, которые были опубликованы в 2022—2024 гг. в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая». В печатном виде их можно будет получить во время конференции, в электронном – по запросу в редакции по адресу *izvan@ioc.ac.ru*.

Правильное и своевременное цитирование позволит улучшить библиометрические показатели как самих авторов и институтов, так и журналов, в которых статьи опубликованы.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

С. В. Коренев[1], С. Н. Воробьева[1], Ю. В. Руднева[1], З. В. Рудзис[1, 2], С. А. Баутина[1, 2]
[1] Институт неорганической химии А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
korenev@niic.nsc.ru

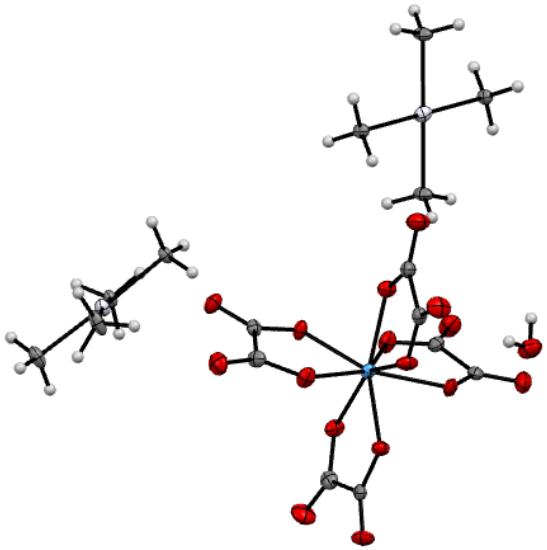
Непрерывное развитие науки и усовершенствование техники приводят к постоянной потребности в создании новых материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами, превосходящими по своим характеристикам предшественников. Большое внимание на данный момент уделяется направлению науки, занимающемуся разработкой методов получения функциональных наноразмерных полиметаллических материалов с заданными свойствами. Присутствие второго металла может приводить к возникновению синергетического эффекта, который проявляется в резком изменении (улучшении) свойств полиметаллических систем по сравнению с монометаллическими аналогами. Такие материалы нашли широкое применение во множестве областей науки, техники и медицины благодаря разнообразию физико-химических свойств, таких как коррозионная стойкость, каталитическая активность, электропроводность, магнитные свойства, противораковая активность и т.д. В связи с этим актуальны исследования, направленные на установление взаимосвязи между параметрами и условиями эксперимента по получению наноразмерных би- и полиметаллических материалов и характеристиками конечного продукта, а также разработку методов, позволяющих синтезировать наноразмерные системы с точно заданными характеристиками.

Нашей группой разработаны методики и проведен синтез двойных комплексных солей (ДКС) на основе $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ и оксалатных комплексов V, Nb, Ta. Получены и охарактеризованы набором физико-химических методов следующие двойные комплексные соли:

$[Pt(NH_3)_4][VO(H_2O)(C_2O_4)_2] \times 2\,H_2O$,
$[Pt(NH_3)_4]_3[NbO(C_2O_4)_3]_2 \times 2\,H_2O$,
$[Rh(NH_3)_6]_2[VO(H_2O)(C_2O_4)_2]_3 \times 2\,H_2O$,
$[Rh(NH_3)_6][TaO(C_2O_4)_3] \times 2.5\,H_2O$.
$[Pd(NH_3)_4][VO(H_2O)(C_2O_4)_2] \times 2\,H_2O$,
$[Pd(NH_3)_4]_3[NbO(C_2O_4)_3]_2 \times 2\,H_2O$,
$[Rh(NH_3)_6][NbO(C_2O_4)_3] \times 4\,H_2O$,

Следует особо отметить, что соль $[Pt(NH_3)_4]_3[Ta(C_2O_4)_4]_2 \times 2H_2O$ является всего вторым примером (по литературным данным) соли, содержащей комплексный тетраоксалататанталат(V)-ион. На рисунке приведен фрагмент структуры этого соединения.

Изучены магнитные свойства ванадийсодержащих ДКС. Подробно исследовано термическое поведение всех синтезированных комплексных солей в инертной и восстановительной атмосферах и проведен анализ основных ступеней разложения ДКС, изучены конечные продукты термолиза. Обнаружено, что в восстановительной атмосфере во всех системах наблюдается образование наночастиц (ОКР от 5 до 50 нм) твердых растворов на основе кристаллической решетки платиновых металлов. Для части систем наблюдается образование твердых растворов при разложении ДКС даже в инертной атмосфере, например, в системе Pd–Nb уже при 600°C (в атмосфере гелия) образуется твердый раствор состава $Pd_{0.88}Nb_{0.12}$, кристаллиты которого, по данным ОКР, имеют размер 5–6 нм.



Фрагмент структуры $[Pt(NH_3)_4]_3[Ta(C_2O_4)_4]_2 \times 2\,H_2O$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00260).

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Mn (2+)

В. Ф. Кострюков, А. С. Паршина
Воронежский государственный университет
vc@chem.vsu.ru

В последние двадцать лет в неорганическом материаловедении актуальными задачами стали разработка методов получения и исследования особенностей свойств наночастиц и наноструктурированных материалов различного химического состава, строения и морфологии. Из обширного класса функциональных материалов широкое приложение в технике нашли ферриты, в том числе ортоферрит иттрия. Перспективным направлением получения ферритов является использование методов, базирующихся на применении на одной из стадий синтеза соосаждения компонентов из водных растворов. Полученные таким способом материалы характеризуются высокой химической и фазовой однородностью.

Синтез допированных марганцем нанокристаллов феррита иттрия проводили золь-гель методом. Исходные нитраты растворяли в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 350 мл, затем полученный раствор кипятили в течение 5 мин. После охлаждения раствора при постоянном перемешивании добавляли по каплям осадитель – гидроксид натрия. После старения осадка его фильтровали на вакуум-фильтре, промывали дистиллированной водой, высушивали и отжигали при температуре 750°C в течение 4 часов. Были синтезированы образцы с содержанием марганца (2+) 5 и 10 ат. %.

На рис. 1 представлены результаты РФА (Thermo ARL X'TRA) порошка феррита иттрия. В качестве примера приведен образец, содержащий 10 ат. % ионов марганца.

Как видно, образец является практически однофазным, с крайне незначительной примесью оксида иттрия. Отдельных рефлексов фаз оксидов или феррита марганца не обнаружено, что может свидетельствовать о его внедрении в кристаллическую решетку феррита иттрия.

Для подтверждения присутствия в образцах допанта полученные порошки исследованы методом ЛРСМА (табл.).

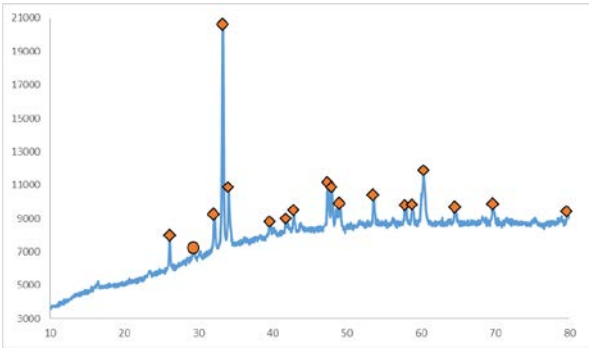


Рис. 1. Результаты РФА порошка $LaFeO_3$, допированного Mn (2+).

Результаты элементного анализа нанопорошков чистого и легированного марганцем феррита иттрия

Номинальный состав	Элементный состав, ат. %				Реальный состав
	Y	Mn	Fe	O	
$YFeO_3$	20.22	0	20.08	59.70	$YFe_{0.99}O_{2.95}$
$YFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	20.28	0.99	19.22	59.51	$YFe_{0.948}Mn_{0.049}O_{2.934}$
$YFe_{0.90}Mn_{0.10}O_3$	20.34	1.88	18.49	59.29	$YFe_{0.909}Mn_{0.092}O_{2.915}$

Согласно данным, приведенным в таблице, синтезированные образцы действительно содержат марганец, причем в количествах, близких к стехиометрическому. При этом обращает на себя внимание недостаток кислорода, увеличивающийся по мере увеличения степени допирования, что и следовало ожидать при замене в структуре иона железа (3+) на ион марганца (2+).

Для исследования газочувствительных свойств нанокристаллический $YFeO_3$ диспергирован в этиловом спирте с добавлением, в качестве ПАВ, бромида цетилтриметиламмония до образования пасты, а затем методом spin-coating (SpinNXG-P1H) нанесен на токопроводящий элемент (кремниевую пластину) и отожжен в течение 1 часа (100°C). Далее у полученной пленки четырехзондовым методом (ЦИУС-4) определяли удельное поверхностное сопротивление на воздухе и в присутствии газа-восстановителя – NH_3 (50 ppm). Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как следует из полученных результатов, допирование $YFeO_3$ ионами марганца повышает его газочувствительные свойства, увеличивая величину сенсорного сигнала с 1.8 до 2.0, т.е. более чем на 10 %. При этом это максимальное значение достигается при 280°C, что является достаточно большим значением, требующим дальнейших работ по его снижению.

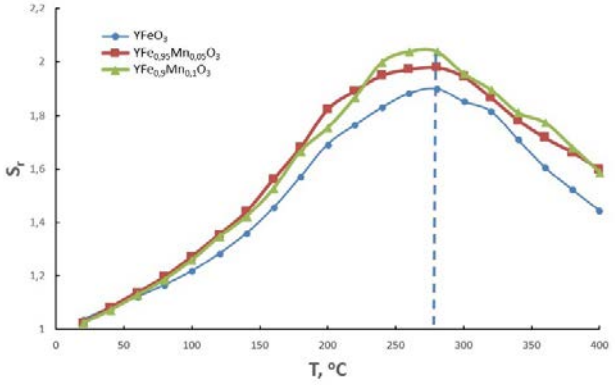


Рис. 2. Температурная зависимость сенсорного сигнала синтезированных образцов на пары аммиака (50 ppm).

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ЛАНТАНА, ОБЛАДАЮЩЕГО ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В. Ф. Кострюков, М. О. Косырева
Воронежский государственный университет
vc@chem.vsu.ru

Наноразмерные ферриты привлекают все большее внимание в связи с расширением областей их применения. Повышенный интерес к наноматериалам на основе ортоферритов лантана со структурой перовскита вызван их уникальными физико-химическими свойствами.

Среди методов получения наноразмерных ферритов редкоземельных элементов, например, лантана, широко распространен золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах, используя простое и недорогое оборудование, формировать нанопорошки требуемого фазового состава с узким распределением частиц по размерам

Методика синтеза ортоферрита лантана была аналогична [1] и заключалась в следующем. К 250 мл кипящей воды приливали приготовленные растворы солей нитратов железа и лантана объемом 50 мл. Кипячение проводилось в течение 5 минут. После охлаждения полученного раствора в него по каплям добавляли осадитель. Было использовано два варианта – NaOH или NH_4OH. Полученный золь отфильтровывали и подвергали естественной сушке. Высушенный гель измельчали в ступке, а затем отжигали в муфельной печи при 800°C в течение 60 минут. Результаты ренгенофазового анализа (Thermo ARL X'TRA) синтезированнных порошков представлены на рис. 1 и 2.

По результатам рентгеновской дифрактометрии образец, синтезированный золь-гель методом с осадителем NaOH, является однофазным и состоит только из целевой фазы орторомбического феррита лантана, в то время как синтезированный с NH_4OH является двухфазным. Помимо основной фазы присутствует гидроксид лантана $La(OH)_3$. Таким образом, в дальнейших исследованиях использовался ортоферрит лантана, синтезированный с использованием в качестве осадителя гидроксида натрия.

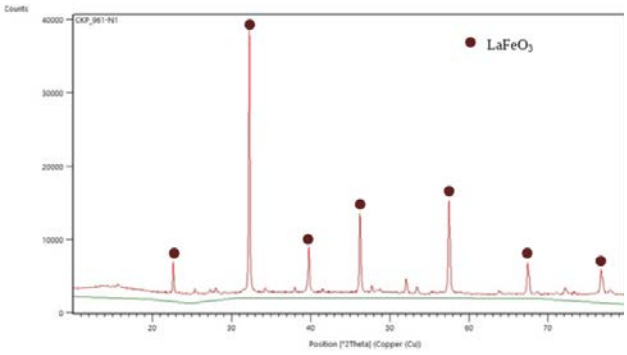


Рис. 1. Результаты РФА порошка $LaFeO_3$, полученного при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия.

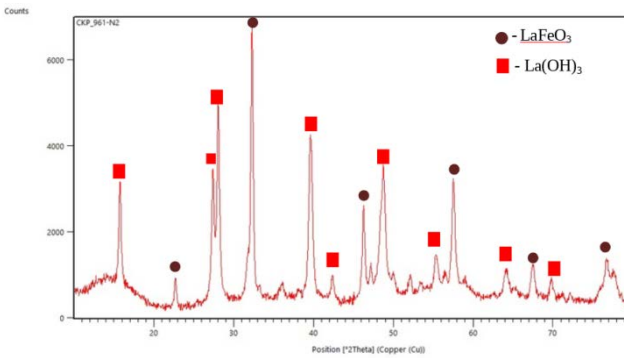


Рис. 2. Результаты РФА порошка $LaFeO_3$, полученного при использовании в качестве осадителя гидроксида аммония.

С помощью формулы Шеррера рассчитали размер кристаллитов для полученных образцов.

Результаты расчетов размеров кристаллитов

Исследуемый образец	2θ, град	$D_{ср}$, нм	
$LaFeO_3$, осадитель – NaOH	32.230	21	20 ± 2
	58.808	19	
	46.219	21	

Для исследования газочувствительных свойств нанокристаллический $LaFeO_3$ был диспергирован в этиловом спирте с добавлением, в качестве ПАВ, бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) до образования пасты, а затем методом spin-coating (SpinNXG-P1H) нанесен на токопроводящий элемент (кремниевую пластину) и отожжен в течение 1 часа (100°C). Далее у полученной пленки четырехзондовым методом (ЦИУС-4) определяли удельное поверхностное сопротивление на воздухе и в присутствии газа-восстановителя – NH_3 (50ppm). На основе полученных данных рассчитана величина сенсорного сигнала, которая составила 2.31 усл. ед.

Литература

1. *Nguyen A.T. et al.* // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. Vol. 5, № 5. P. 692.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА, МАГНИЯ И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

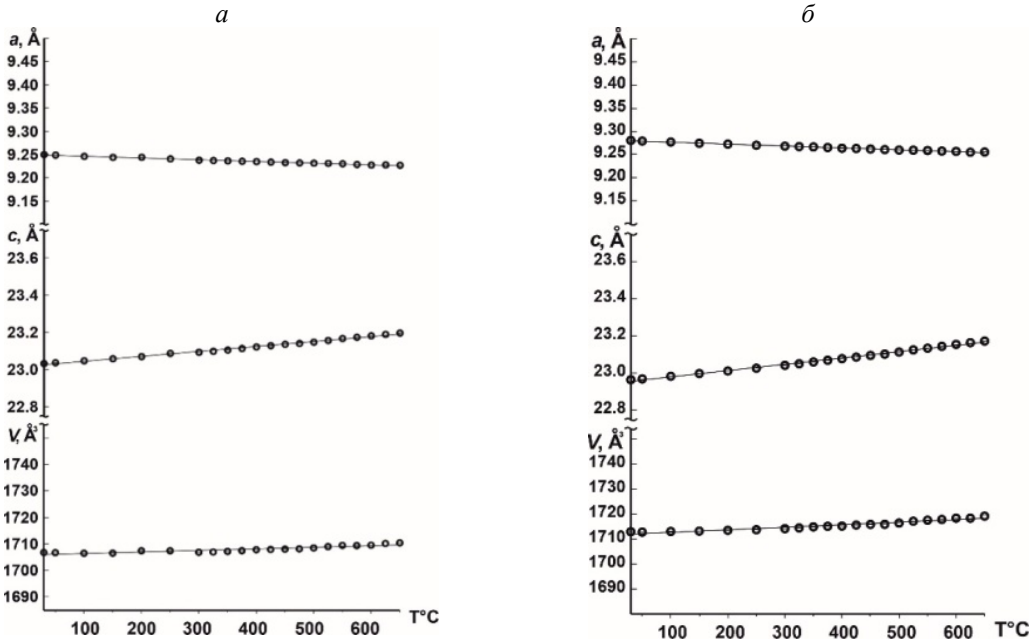
И. Ю. Котова, Т. С. Спиридонова, Е. Г. Хайкина
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
ikotova@binm.ru

Поиск, разработка и получение новых соединений со свойствами суперионников, сегнето-пьезоэлектриков, лазерных матриц, сцинтилляторов, материалов нелинейной оптики, люминофоров, фаз с отрицательным (или низким) термическим расширением определяют прогресс многих отраслей науки и техники.

Синтезирована и методами рентгенографии, дифференциально-сканирующей калориметрии и импедансной спектроскопии охарактеризована серия твердых растворов $Ag_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, R = Cr, Fe; $0.1–0.2 \le x \le 0.6$. Методом Ритвельда по порошковым данным уточнена структура фаз, подтверждена их принадлежность к структурному типу NASICON и показано подчинение изменения параметров элементарных ячеек правилу Вегарда. Установлено, что уменьшение содержания серебра приводит к некоторому повышению температуры инконгруэнтного плавления. Изучение электрофизических свойств ряда фаз показало, что их электропроводность при 500°C достигает значений 10^{-3} См·см$^{-1}$ при достаточно низкой энергии активации (E_a = 0.3−0.4 эВ), что близко к соответствующим характеристикам известных ионных проводников.

Методом высокотемпературной рентгенографии от комнатной температуры до 650°C изучено термическое поведение $Ag_{1-x}Mg_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$, x = 0.3, 0.5, установлены температурные зависимости параметров элементарных ячеек (рис.) и в программе ThetaToTensor [1] определены коэффициенты теплового линейного расширения.

Как видно, при нагревании параметр *c* и объемы элементарных ячееек увеличиваются, а параметр *a* – уменьшается (рис.), что характерно для соединений с подобной структурной организацией [2, 3]. Значения параметров теплового расширения ($\alpha_a = -4.02\times10^{-6}$, $\alpha_c = 1.5\times10^{-6}$, $\alpha_V = 3.4\times10^{-6}$ °C^{-1} при 30°C и $\alpha_a = -4.03\times10^{-6}$, $\alpha_c = 11.4\times10^{-6}$, $\alpha_V = 3.3\times10^{-6}$ °C^{-1} при 650°C для $Ag_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{1.5}(MoO_4)_3$ и $\alpha_a = -4.41\times10^{-6}$, $\alpha_c = 14.8\times10^{-6}$, $\alpha_V = 5.9\times10^{-6}$ C^{-1} при 30°C и $\alpha_a = -4.42\times10^{-6}$, $\alpha_c = 14.6\times10^{-6}$, $\alpha_V = 5.8\times10^{-6}$ °C^{-1} при 650°C для $Ag_{0.7}Mg_{0.7}Cr_{1.3}(MoO_4)_3$) позволяют отнести эти тройные молибдаты к классу малорасширяющихся веществ.



Зависимости параметров элементарных ячеек $Ag_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{1.5}(MoO_4)_3$ (*а*) и $Ag_{0.7}Mg_{0.7}Cr_{1.3}(MoO_4)_3$ (*б*) от температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) с использованием оборудования Центра коллективного пользования БИП СО РАН.

Литература

1. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39, № 3. С. 505.
2. *Петьков В.И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 7. С. 606.
3. *Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И. и др.* // Неорган. матер. 2020. Т. 56, № 4. С. 408.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА В НИЗКОГРАДИЕНТНОМ ТЕПЛОВОМ ПОЛЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

А. Е. Кох, В. С. Шевченко, Д. А. Кох
Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева РАН, Новосибирск
a.e.kokh@gmail.com

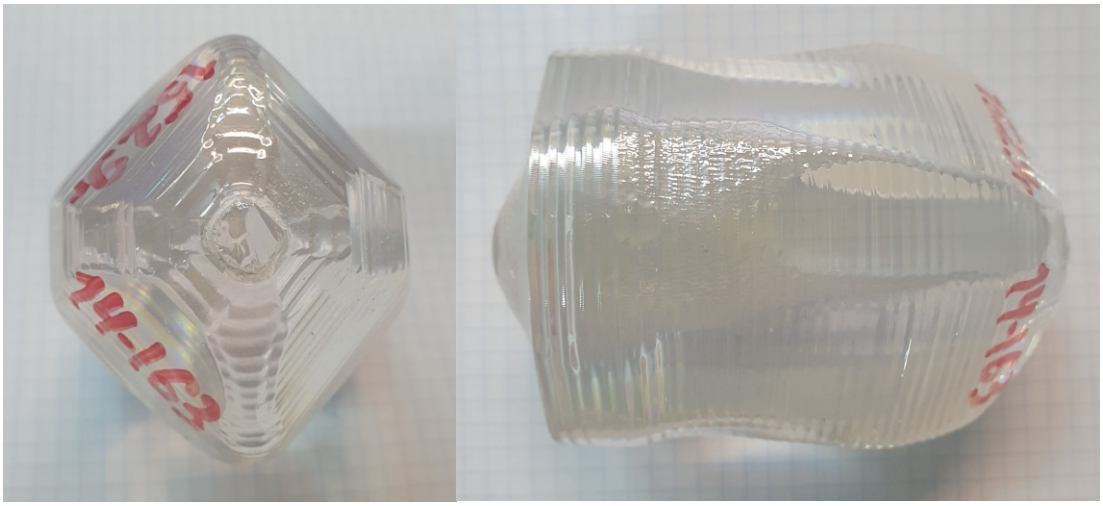
Характерной особенностью кристаллов парателлурита (TeO_2), выращенных методом Чохральского с использованием высоких вертикальных градиентов температуры (порядка 10 град/см) является полное отсутствие огранки и практически круглая форма в сечении, перпендикулярном оси роста. Для данных кристаллов характерна относительно высокая плотность дислокаций (на уровне 10^3–10^4 см$^{-2}$ и более) и значительная величина остаточных термоупругих напряжений, характеризующаяся величиной наведенной оптической двуосности, особенно, в периферийной части кристаллов. Как правило, только срединные части таких высокоградиентных кристаллов используются в акустооптических устройствах.

Выращивание кристаллов TeO_2 методом Чохральского в низкоградиентных тепловых условиях (1–2 град/см) в направлении [110] позволяет получать ограненные кристаллы с малыми остаточными термоупругими напряжениями. Горизонтальное сечение кристаллов становится полигональным, на боковой поверхности буль проявляются грани тетрагональной призмы {110}, и при определенных

ростовых параметрах удается получать кристаллы с плоской формой фронта кристаллизации полностью сформированной гранью призмы (110).

Специфической особенностью низкоградиентных кристаллов оказалось наличие у них заметного рассеивания лазерного луча на длинах волн 532, 633 нм. Вероятно, образование рассеивающих центров связано с послойным механизмом кристаллизации при низких градиентах температуры. Тем не менее, высокое структурное совершенство низкоградиентных кристаллов дало возможность их применения в линейной оптике в ИК диапазоне, как материала с высоким двулучепреломлением для изготовления призм Глана и др.

В последнее время нами найдены условия выращивания кристаллов парателлурита, не сопровождающиеся формированием плоской формы фронта кристаллизации. Фото такого кристалла весом 1529 г представлено ниже. Такие кристаллы уже находят свое применение в акустооптике [1].



Кристалл парателлурита весом 1529 г: вид сверху (слева); вид сбоку (справа).

Литература

1. *Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И. и др.* Теория и практика современной акустооптики. М.: МИСИС, 2015. 459 с.

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ

А. Н. Кочанов, И. Ж. Бунин

Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н. В. Мельникова РАН, Москва

kochanov@mail.ru

Методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) широко применяются при изучении микроструктурных особенностей материалов, а также их изменений при различных видах энергетических воздействий. В докладе представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры поверхности геоматериалов (минералов и горных пород), подвергнутых динамическим воздействиям различных видов, а именно, механическому действию взрыва и влиянию высоковольтных наносекундных импульсов электромагнитного излучения [1–3]. Морфологию и структурные изменения поверхности образцов изучали на электронных микроскопах JEOL JSM-6610, JSM-5910LV и Carl Zeiss LEO 1450VP с использованием низковакуумного режима сканирования, что позволяет исследовать непроводящие и влажные образцы без специальной подготовки. В результате энергетических воздействий происходило образование и развитие характерных дефектов структуры в виде систем микротрещин различного масштаба. На рис. 1 представлены изображения микротрещин в образцах угля (рис. 1, *а*) и гранита (рис. 1, *б*) после электроимпульсного и взрывного воздействия соответственно. Установлено, что независимо от вида энергетических воздействий, минимальная величина (ширина) раскрытия трещин составляла

0.1–0.3 мкм (рис. 1). Следует отметить, что максимальное увеличение, при котором возможен информативный анализ структурных изменений исследованных образцов методом РЭМ, составляет 5000–10000^{x} (рис. 1, *а*), однако, в ряде случаев получены изображения при увеличении до 75000^{x} (рис. 1, *б*).

Микро- и наноиндентирование широко применяется для оценки упругих и прочностных свойств различных материалов, включая полимеры, керамику, металлы и сплавы [4–6]. Применительно к задачам определения механических свойств минералов и горных пород на наноструктурном уровне использование метода твердометрии является относительно новым, и пионерные исследования в данном направлении проведены в последние 10–15 лет [7–9]. Метод микро- и наноиндентирования характеризуется не только малыми усилиями нагрузок, но, в отличие от обычных испытаний, подразумевающих единичное определение твердости по величине отпечатка индентора, предполагает оценку возникающего усилия и глубины проникновения с нанометровым разрешением как при внедрении индентора в поверхность материала, так и при его обратном движении, т.е. осуществляется непрерывный мониторинг в реальном времени кинетики погружения индентора известной геометрии в поверхность исследуемого материала под действием заданнойпо величине силы нагружения [4–6]. Анализ получаемой в результате такого испытания диаграммы нагружения, аналогичной традиционной для одноосного сжатия диаграмме «напряжение – деформация», дает возможность оценки более десяти механических характеристик, в том числе твердости, модуля Юнга и вязкости разрушения в микро- и нанообъеме.

а *б*

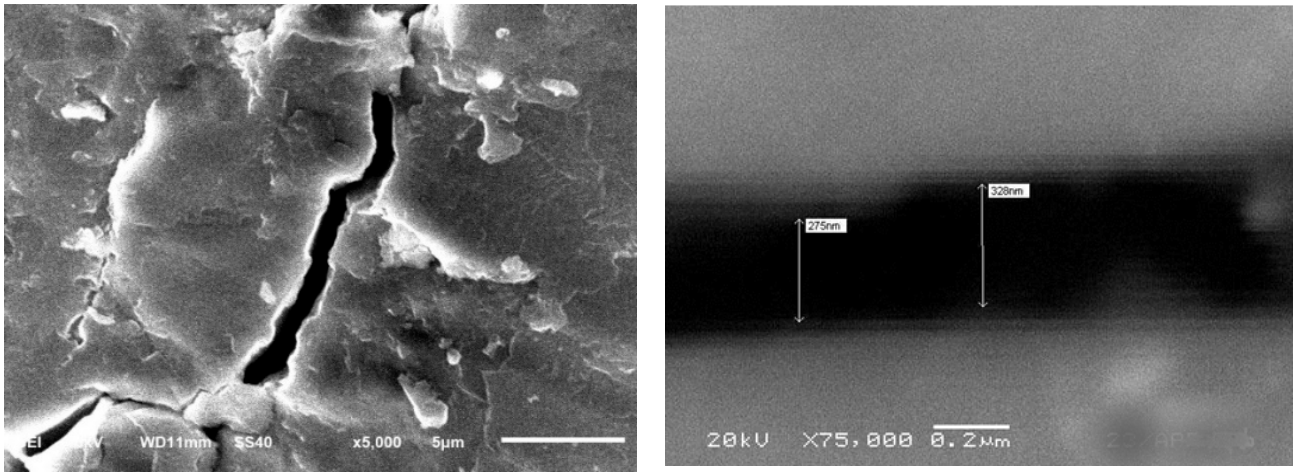


Рис.1. РЭМ-изображения траектории микротрещины в угле (JEOL–JSM-6610) (*а*) и раскрытия берегов трещины нормального отрыва в граните (JEOL–JSM-5910LV) (*б*). Масштабные линейки: 5 мкм (*а*), 0.2 мкм (*б*).

Измерение твердости *H*, модуля Юнга *E* и критического коэффициента интенсивности напряжений (вязкости разрушения) K_C образцов серпентина («змеевик», минерал подкласса слоистых силикатов, $X_{2–3}Si_2O_5(OH)_4$)), песчаника (обломочная осадочная горная порода) и мрамора проводили на трибонаноинденторе Hysitron TI 950 (TriboIndenter, USA) и комбинированном динамическом нано-/микроинденторе DNT-3M (НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина) с использованием трехгранного алмазного индентора Берковича.

Цель работы заключалась в оценке структурных и механических свойств (H, E, K_C) поверхностей сложных многофазных геоматериалов и их отдельных зерен, исследовании влияния на них масштабного фактора (размера зоны деформирования и величины приложенной нагрузки, а также определении коэффициента вязкости разрушения отдельных фаз и межфазных границ срастания. В докладе представлены результаты исследований механических свойств образцов серпентина, мрамора и песчаника на микро-и наноструктурном уровнях [7, 9], некоторые из которых систематизированы и представлены на рис. 2.

Полученные результаты позволяют уточнить характерные особенности механизмов деформирования и разрушения минералов и горных пород на микро- наноразмерных уровнях, что имеет важное научное значение, например, для решения задач компьютерного моделирования механических процессов в геоматериалах и широкие перспективы практического применения.

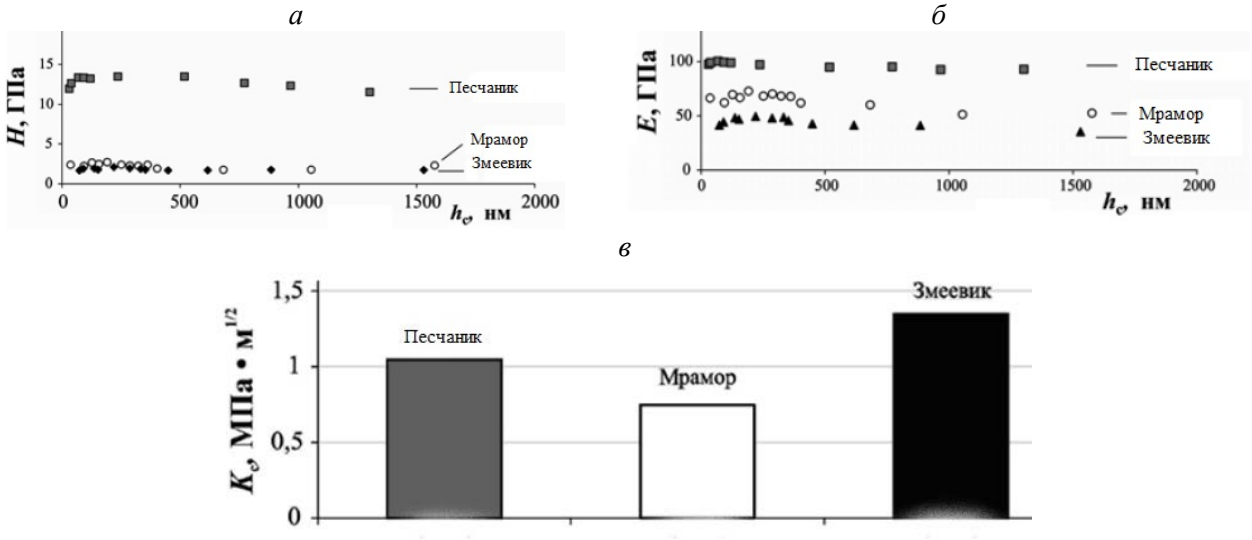


Рис. 2. Зависимость твердости (*а*) и модуля Юнга (*б*) геоматериалов от глубины внедрения индентора; вязкость разрушения K_C для образцов песчаника, мрамора и серпентина (*в*).

Литература

1. *Bunin I.Zh., Kochanov A.N.* // Procedia Structural Integrity. 2024 Vol. 65. P. 32.
2. *Kochanov A.N., Bunin I.Zh., Malinnikova O.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2021. Vol. 85, № 9. P. 986.
3. *Viktorov S.D., Kochanov A.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2015. Vol. 79, № 6. P. 743.
4. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19, № 1.
5. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 321 с.
6. *Bhushan B.* Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin: Springer, 2010. 1968 p.
7. *Viktorov S.D., Kochanov A.N., Golovin Y.I. et al.* // J. Min. Sci. 2014. Vol. 50, № 4. P. 652.
8. *Bunin I.Zh., Chanturia V.A., Anashkina N.E. et al.* // J. Min. Sci. 2015. Vol. 51, № 4. P. 779.
9. *Golovin Y.I., Tyurin A.I., Viktorov S.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2018. Vol. 82, № 7. P.856.

ЦВЕТ И СВЕТ: ПИГМЕНТЫ И ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ВИЛЛЕМИТА

Т. И. Красненко[1], И. В. Иванова[1], Е. С. Добрыненко[1], Р. Ф. Самигуллина[1], Н. А. Зайцева[1, 2]

[1] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

[2] Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

krasnenko@ihim.uran.ru

В современном материаловедении силикаты относят к числу действующих и перспективных материалов для различных практических приложений. Это обусловлено не только комплексом уникальных физико-химических свойств силикатов, таких как термостойкость, высокая химическая и радиационная устойчивость, но и приемлемыми экологическими показателями на стадиях производства, эксплуатации и утилизации. Особое внимание в настоящее время привлекает создание оптических материалов – пигментов и люминофоров – на основе силикатных матриц и, в частности, материалов со структурой виллемита Zn_2SiO_4.

Zn_2SiO_4 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = b = 13.948$, $c = 9.315$ Å, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. В структуре виллемита существуют две кристаллографические позиции Zn1 и Zn2, в которых атомы цинка координированы четырьмя кислородами, образуя два неэквивалентных тетраэдра $[Zn1O_4]^{6-}$ и $[Zn2O_4]^{6-}$, ($V([Zn1O_4]^{6-}) < V([Zn2O_4]^{6-})$). Структура виллемита эластична и остается стабильной при термических и химических деформациях за счет изменения длин связей и углов между ними. Ширина запрещенной зоны Zn_2SiO_4 составляет 5.5 эВ, что делает его подходящей матрицей для создания люминофоров и пигментов.

При конструировании неорганических пигментов учитывают особенности кристаллической структуры матрицы и электронной структуры иона-хромофора в кристаллическом поле лигандов. К числу наиболее востребованных относятся пигменты с ионами-хромофорами Ni^{2+}, Co^{2+} . В работе исследован процесс твердофазного синтеза «холодного» синего пигмента – твердого раствора

замещения $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ из оксидов цинка, никеля и кремния на воздухе. Установлено, что последовательность фазообразования $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ зависит от количества иона-допанта: синтез образов с $x > 0.075$ осложнен дополнительной стадией образования фазы Ni_2SiO_4. Изоморфная емкость твердого раствора $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ соответствует $x = 0.100$. Установлено разнонаправленное нелинейное изменение параметров элементарной ячейки $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ с ростом x: уменьшение параметров a и V при увеличении параметра c. Интенсивность химических деформаций кристаллической решетки уменьшается с ростом концентрации никеля. Температура плавления с ростом x падает от 1512 до 1493°C. Для всех образцов твердого раствора зафиксировано деформационное фазовое превращение в предплавильной области. Показано, что цвет образцов обусловлен ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ электронным переходом в ионах Ni^{2+} в тетраэдрических позициях. Наличие максимумов в спектрах диффузного отражения в области 900–1400 нм свидетельствует о высокой отражательной способности «холодного» пигмента $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ в ближнем инфракрасном диапазоне.

В работе исследован процесс фазообразования и люминесцентные свойства люминофора $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}$ и $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}, Mg^{2+}$. Люминофор $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}$ среди известных кристаллофосфоров зеленого свечения является одним из наиболее пригодных к эксплуатации по ряду конкурентных преимуществ. Введение ионов марганца в кристаллическую структуру виллемита формирует твердый раствор замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, в котором ионы цинка и марганца находятся в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. Согласно диаграмме Танабэ-Сугано, в тетраэдрическом кристаллическом поле орбитальное вырождение терма ${}^4G$ иона Mn^{2+} с электронной конфигурацией $[Ar]3d^5$ расщепляется на три подуровня (${}^4E + {}^4A_1$, ${}^4T_2$, ${}^4T_1$). Известно, что при возбуждении $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}$ квантами ультрафиолетового диапазона происходит внутрицентровое поглощение энергии и последующее излучение с максимумом около 2.36 эВ (525 нм). Однако соответствующий этой энергии электронный переход ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в симметричном тетраэдрическом поле запрещен по спину и четности. Этот запрет частично снимается при локальных деформационных искажениях марганец-кислородного тетраэдра, что увеличивает вероятность этого электронного перехода. Эти деформационные искажения растут с увеличением концентрации ионов Mn^{2+}, что увеличивает вероятность электронного перехода и, соответственно, интенсивность свечения. Следовательно, интенсивность излучаемого света возрастает при увеличении числа оптически активных ионов и увеличении вероятности высвечивания энергии. Однако интенсивность излучения может падать при увеличении электрон-фононного взаимодействия падающего излучения с ростом деформационных искажений кристаллической решетки матрицы и возрастанием потерь энергии возбуждения на неосновные переходы.

При замещении ионов Zn^{2+} большими по размеру ионами Mn^{2+} возрастают анизотропные концентрационные деформации матричной кристаллической решетки и существенно деформируются катионные полиэдры. Эти деформации усиливаются с ростом концентрации допанта, что способствует снятию вырождения d-уровней и росту вероятности излучательного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ за счет прогрессирующей асимметрии тетраэдрического поля лигандов. Однако усиление кристаллического поля лигандов может также способствовать частичному снятию запрета на другой электронный переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, тем самым уменьшая интенсивность зеленого люминесцентного излучения. Анализ спектров люминесценции для всех образцов твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ показал наличие интенсивного зеленого свечения ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ и значительно меньшей интенсивности – синего свечения ~(445–460 нм), что указывает на частичное снятия запрета для электронного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. При увеличении концентрации марганца в образцах твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ до $x = 0.13$ интенсивность люминесценции электронного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ возрастает, однако возрастают и потери энергии за счет деформации кристаллической структуры матрицы.

Введение содопанта-магния снижает эффективность синего свечения ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Это означает, что интенсивность люминесценции основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ должна возрасти. Согласно полученным данным, интенсивность зеленого свечения образцов $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}, Mg^{2+}$ действительно превышает таковую для $Zn_2SiO_4{:}\,Mn^{2+}$ при $x < 0.06$. Таким образом, для твердого раствора $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ при увеличении концентрации марганца рост интенсивности люминесценции ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ происходит благодаря снижению потерь эффективных носителей заряда, участвующих в излучательной рекомбинации электронного перехода ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Время затухания люминесценции для $Zn_{1.88}Mn_{0.12}SiO_4$ составило 0.317 мс, а для $Zn_{1.80}Mn_{0.12}Mg_{0.08}SiO_4$ – 0.528 мс. Увеличение времени затухания для $Zn_{1.80}Mn_{0.12}Mg_{0.08}SiO_4$ свидетельствует о снижении безызлучательных потерь энергии возбуждения.

Еще одной из вероятных причин увеличения интенсивности люминесценции при $x \leq 0.06$ в твердом растворе $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ по сравнению с $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ может быть снижение потерь энергии возбуждения, обусловленное нарушением упорядоченности структуры матрицы

Zn_2SiO_4 в результате содопирования разноразмерными ионами Mn^{2+} и Mg^{2+}. Можно предположить, что ослабление электрон-фононного взаимодействия, а, следовательно, и уменьшение потерь излучательной энергии при введении ионов магния могут быть в этом случае обусловлены формированием особенностей кристаллической структуры Zn_2SiO_4: Mn^{2+}, Mg^{2+}.

При замещении иона Zn^{2+} большим по размеру ионом Mn^{2+} формируется протяженная область искажений кристаллической решетки матрицы виллемита. Расчеты показали, что содопирование ионами марганца и магния кристаллической решетки Zn_2SiO_4 снижает деформационные искажения полиэдра $[Zn1O_4]^{6-}$, вызванные при допировании только ионами марганца, практически в 2 раза, а деформация тетраэдра $[Zn2O_4]^{6-}$ остается неизменной. Введение иона Mg^{2+} с меньшим, чем у иона Zn^{2+}, радиусом, может способствовать сокращению области деформаций регулярной структуры виллемита, тем самым уменьшая потери энергии на безызлучательные переходы и увеличивая интенсивность люминесценции $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$. Уменьшение безызлучательных потерь энергии подтверждается измерением абсолютного квантового выхода (*QY*). Установлено, что для образцов $Zn_{1.88}Mn_{0.12}SiO_4$ и $Zn_{1.80}Mn_{0.12}Mg_{0.08}SiO_4$ *QY* составил 20 и 36 % соответственно. Таким образом, совместное легирование ионами Mn^{2+} и Mg^{2+} приводит к увеличению значения *QY*. Сопоставительный анализ люминесцентных свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ показал, что содопирование люминофора Zn_2SiO_4: Mn^{2+} оптически неактивными ионами Mg^{2+} является результативным способом увеличения интенсивности люминесценции электронного перехода $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$. Показано, что доминирующими факторами увеличения интенсивности люминесценции зеленого излучения являются усиление запрета для электронного перехода $^4T_2(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ и уменьшение диссипации энергии возбуждения при введении оптически неактивного содопанта-магния.

Итогом настоящего исследования является установление структурно-химического механизма формирования оптических свойств люминофоров $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0.96-x}Mg_{0.04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и «холодного» пигмента $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$, со структурой виллемита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ 124020600004-7).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОИСКА СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ

Е. С. Кузнецова, Г. А. Петухова, И. С. Пыцкий, А. К. Буряк
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
eskuznetsova8@yandex.ru

Масс-спектрометрический анализ – один из важнейших методов исследования современных материалов, отличающийся высокой чувствительностью, универсальностью и широким набором источников ионизации для анализа любых соединений в любом фазовом состоянии. Особенно широко масс-спектрометрия используется для анализа сложных соединений после хроматографического разделения. Такое предварительное разделение сложных смесей позволяет получить на выходе из хроматографа соединение в чистом виде для масс-спектрометрической идентификации.

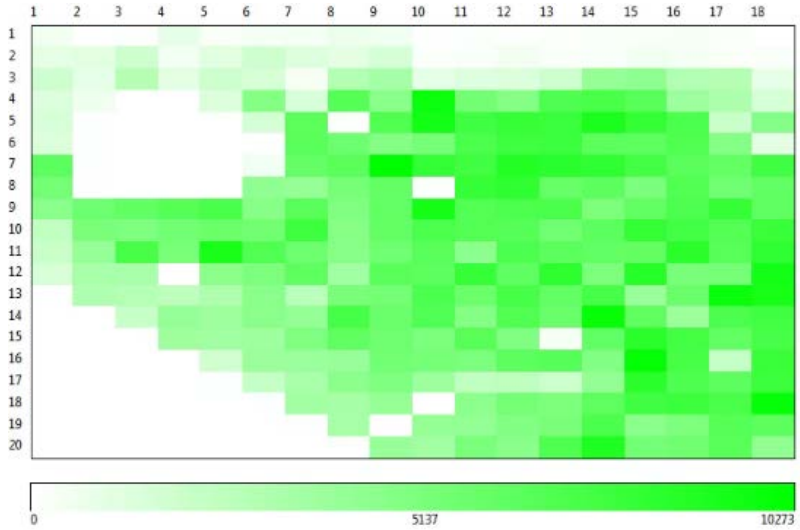
Если газовая хроматография в основном ограничена только летучестью соединений, то источники масс-спектрометрической ионизации, используемые для работы с жидкостной хроматографией, часто используют «мягкую» ионизацию, которая, с одной стороны, позволяет получать молекулярные ионы соединений с высоким разрешением по массам, но, с другой стороны, некоторые неионогенные соединения обнаружить таким методом практически невозможно.

Авторами показано, что при использовании таких «мягких» методов возможно использование кластерообразующих добавок для ионизации соединений, практически не обнаруживаемых обычными методиками анализа на данном оборудовании [1]. Для масс-спектрометрического исследования применяли стандартные коммерческие масс-спектрометры с ионизацией в электроспрее – Bruker Maxis Impact – и с лазерной десорбционной ионизацией с поверхности – Bruker Daltonic Ultraflex. Показано, что при добавлении к сложной смеси аминокислот и пептидов солей переходных металлов возможно повышение чувствительности определения на 1–1.5 порядка.

Показано, что адсорбированный на поверхности стали-3 хлор можно определять с помощью масс-спектрометрической визуализации, причем добавление на поверхность раствора нитрата серебра повышает чувствительность определения на 2–3 порядка.

Таким образом, метод зарекомендовал себя как уникальный для поиска слабо ионизирующихся соединений на металлических поверхностях. Для кластеро-образования в работе использовали различные соли серебра [2], меди [3] и никеля [4]. Показано, что адсорбированный на поверхности стали-3 хлор можно определять с помощью масс-спектрометрической визуализации, причем добавление на поверхность раствора нитрата серебра повышает чувствительность определения на 2–3 порядка.

Таким образом, метод зарекомендовал себя как уникальный для поиска слабо ионизирующихся соединений на металлических поверхностях. Для кластерообразования в работе использовали различные соли серебра [2], меди [3] и никеля [4].



Визуализация хлора, адсорбированного на поверхности стали-3
с использованием нитрата серебра в качестве кластерообразователя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. *Pytskii I., Kuznetsova E., Buryak A.* // Colloid J. 2018. Vol. 80. P. 427. https://doi.org/10.1134/S1061933X18040105
2. *Pytskii I., Petukhova G., Kuznetsova E. et al.* // Surf. Innov. 2017. Vol. 5. P. 179. https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00014
3. *Pytskii I., Kuznetsova E., Buryak A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. Vol. 56. P. 272. https://doi.org/10.1134/S2070205120020203
4. *Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.* // Сорб. и хром. проц. 2018. Т. 18. С. 853. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/613

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ГАЗ» И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОАКТИВАЦИИ

П. С. Кутуков, В. А. Клунный, А. С. Чижов, М. Н. Румянцева
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
kutukovps@my.msu.ru

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500°C (термическая активация). Перспективный способ снижения энергопотребления сенсоров – замена термической активации на фотонную активацию. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности как немодифицированных нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова, так и нанокомпозитов на их основе, модифицированных металлическими кластерами (Pd, Pt).

Исследование проводилось в диапазоне температур 30–150°C в атмосфере, содержащей NO_2 (в He и в сухом воздухе), ацетон, гексан или бензол (в сухом воздухе), в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 нм) методами *in-situ* масс-спектрометрии, масс-спектрометрии в режиме *operando* и *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS). Образцы исследуемых оксидов синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In_2O_3 и SnO_2 – золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Нанокомпозиты, содержащие металлические кластеры, получены методом пропитки соответствующих оксидов растворами прекурсоров (ацетилацетонатов) с последующим отжигом. Отжиг производился при температуре 300°C. Для проведения масс-спектрометрических экспериментов в режиме *operando* изготовлена специальная подложка из материала ФАФ-4Д с электродной сеткой с золотым покрытием (рис. 1).

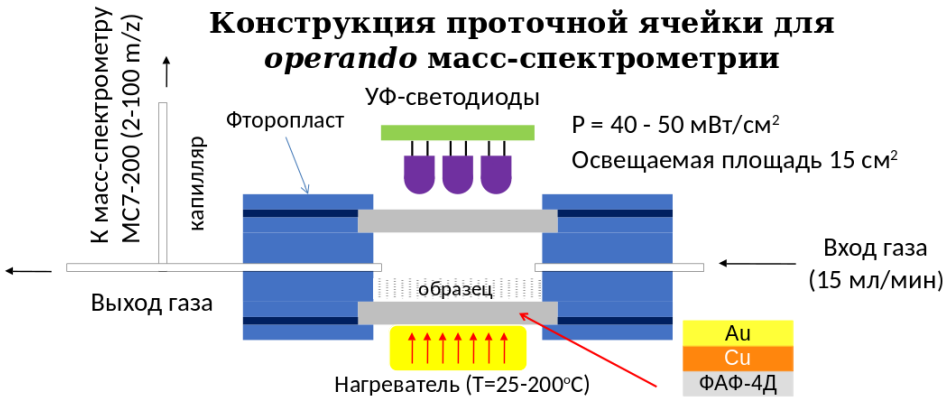


Рис. 1. Конструкция ячейки для operando масс-спектрометрии.

Методами *in-situ* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии установлено, что для всех исследуемых материалов имеет место адсорбция газа-аналита на их поверхности, причем адсорбция может происходить даже при повышенных температурах (100–150°C). Для оксида цинка, в большинстве случаев, УФ-активация делает сенсорный сигнал в принципе измеримым, т.к. в темновых условиях материал имеет слишком высокое электрическое сопротивление.

В случае детектирования диоксида азота установлено [1], что для всех исследуемых материалов характерна длительная ионосорбция NO_2 с образованием поверхностных нитритных и нитратных групп, при этом только ионосорбция с образованием нитритных групп приводит к формированию сенсорного сигнала. Таким образом, предполагается, что только процесс адсорбции диоксида азота с образованием нитритных групп сопровождается созданием поверхностных ловушек, локализующих электроны, что приводит к уменьшению проводимости образцов и формированию сенсорного отклика. Адсорбция с образованием нитратных групп, напротив, имеет сложный цепной механизм, в котором стадия развития цепи не предполагает локализации электронов. УФ-активация ZnO при детектировании NO_2 приводит к ускорению ионособрции диоксида азота с образованием нитратов, а УФ-активация In_2O_3 и SnO_2, напротив, приводит к замедлению этого процесса.

При детектировании ацетона характерна обратимая фотодесорбция аналита с поверхности материала [2]. При этом только для ZnO наблюдается УФ-активируемое окисление ацетона, приводящее к накоплению на поверхности материала различных продуктов окисления (рис. 2). Фотодесорбция аналита оказывает отрицательное влияние на сенсорный сигнал материала.

В случае детектирования бензола, фотоадсорбция (рис. 3) приводит к ускорению окисления бензола на поверхности материала и накоплению на поверхности продуктов окисления (карбоксилаты, карбонаты). Также методом *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения установлено, что в случае ZnO в окислении участвуют поверхностные гидроксильные группы. При комнатной температуре УФ-активация приводит к увеличению сенсорного сигнала исследуемых материалов к бензолу (3–15 ppm) в 5–15 раз.

При детектировании гексана УФ-активация приводит к фотоадсорбции газа-аналита, однако это не сопровождается увеличением сенсорного сигнала: напротив, во всем исследуемом диапазоне температур УФ-активация практически полностью подавляет сенсорный сигнал.

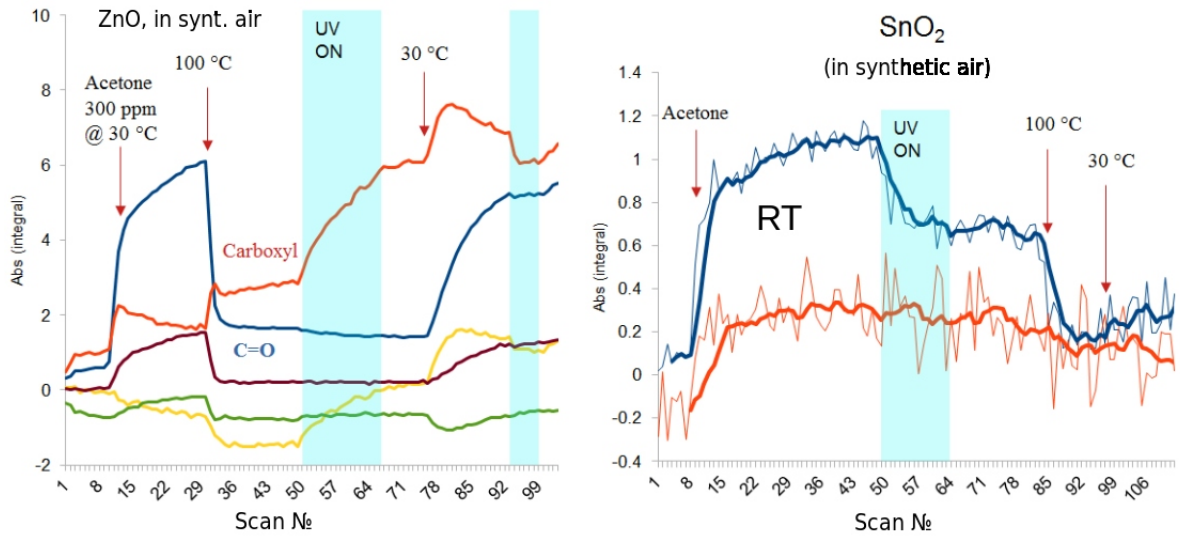


Рис. 2. Кинетические кривые, рассчитанные для различных адсорбатов по результатам TR-DRIFTS, при детектировании ацетона в сухом воздухе:
эксперимент при повышенной температуре с ZnO («HT», слева),
эксперимент при комнатной температуре с SnO_2 («RT», справа).

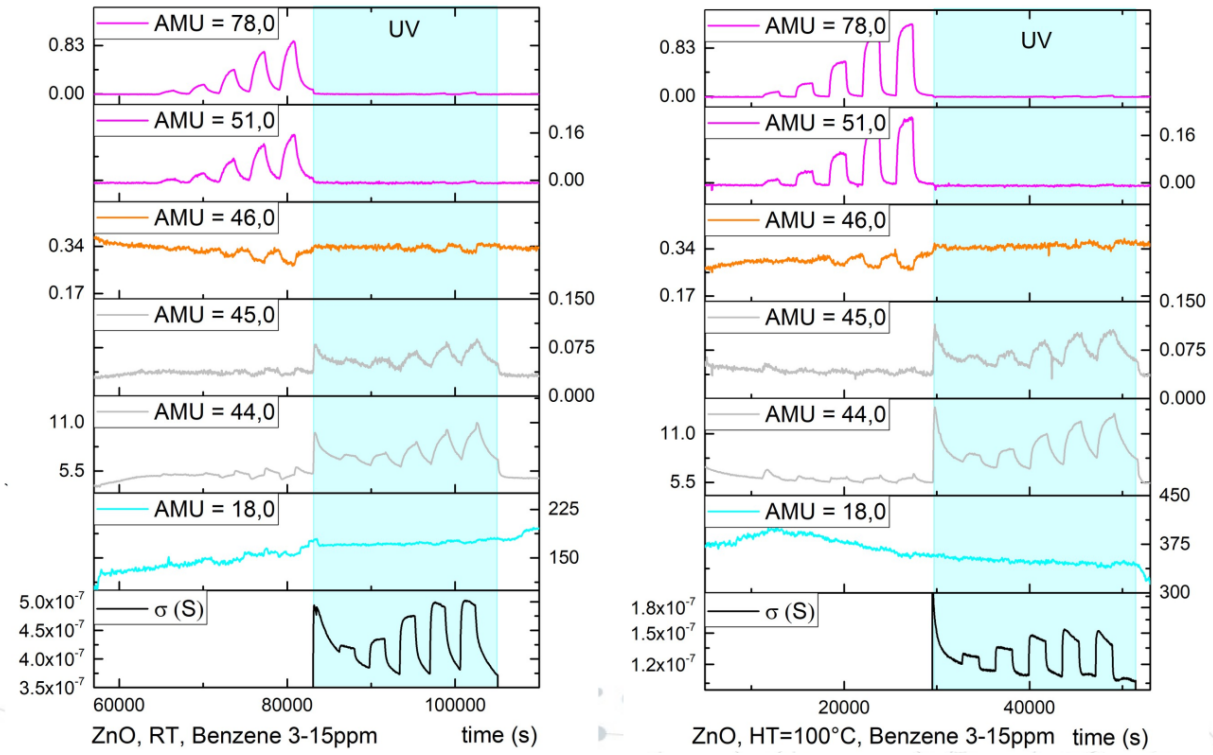


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрии в режиме *operando*.
Детектирование бензола (3–15 ppm в сухом воздухе), нанокристаллический ZnO,
эксперимент при комнатной температуре («RT», слева),
эксперимент при повышенной температуре («HT», справа).

Литература

1. *Chizhov A., Kutukov P., Gulin A. et al.* // Chemosensors. 2022. Vol. 10, № 4, P. 147. https://doi.org/10.3390/chemosensors10040147
2. *Chizhov A., Kutukov P., Gulin A. et al.* // Micromachines. 2023. Vol. 14, № 5. P. 912. https://doi.org/10.3390/mi14050912

АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНОФОРОВ $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$: Er^{3+} / Yb^{3+}

О. А. Липина[1], И. Ю. Котова[2], Т. С. Спиридонова[2], Я. В. Бакланова[1], А. В. Бигбаева[1], А. П. Тютюнник[1], Е. Г. Хайкина[2, 3]

[1] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

[3] *Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ*

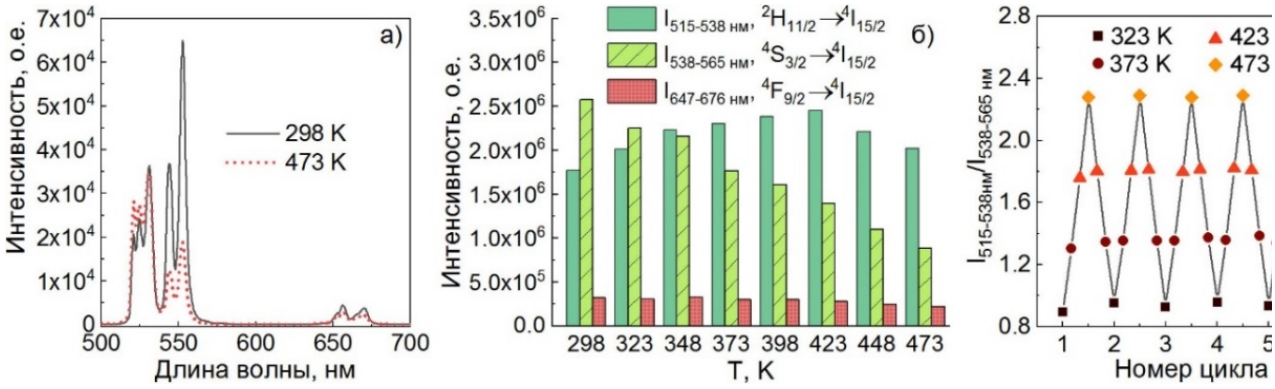
LipinaOlgaA@yandex.ru

За последние два десятилетия люминесцентная термометрия получила широкое развитие как точный метод измерения температуры. Основными преимуществами данного метода являются высокая чувствительность и возможность бесконтактно измерять температуру нано- и микрообъектов, в том числе в закрытых системах и при неблагоприятных условиях (в химически агрессивных средах, при воздействии сильных электромагнитных полей и т.д.).

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры и люминесцентных свойств соединений $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$: Er^{3+} / Yb^{3+}, полученных твердофазным методом. Синтез образцов осуществляли отжигом стехиометрических смесей средних солей при 1073–1093 К в течение 80−120 ч. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, синтезированные вольфраматы кристаллизуются в структурном типе NASICON (пр. гр. $R\,\bar{3}c$).

Люминофоры $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$: Er^{3+} / Yb^{3+} при возбуждении ИК излучением (λ_{ex} = 980 нм, P = 50 мВт/мм^2) демонстрируют яркое свечение зеленого цвета. Наиболее интенсивные линии в спектрах люминесценции соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (500–535 нм), $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (535–600 нм) и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (625–725 нм) в ионах Er^{3+}. Для определения оптимального состава люминофора на первом этапе работы исследованы люминесцентные характеристики образцов $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.425}Yb_xEr_y(WO_4)_3$ с одинаковым суммарным содержанием ионов допантов, но с различным соотношением между ними (x/y = 9/1, 4/1, 7/3, 3/2, 1/1). В результате установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.425}Yb_{0.045}Er_{0.03}(WO_4)_3$ (x/y = 3/2). На втором этапе исследований найденное оптимальное соотношение x/y было зафиксировано и синтезировано еще два образца – $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.45}Yb_{0.03}Er_{0.02}(WO_4)_3$ и $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.475}Yb_{0.015}Er_{0.01}(WO_4)_3$. Установлено, что люминофор $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.425}Yb_{0.045}Er_{0.03}(WO_4)_3$ обладает наиболее интенсивным излучением и во второй серии составов.

Для данного вольфрамата изучены температурные зависимости оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура в интервале 298–473 К. Спектры апконверсионной люминесценции $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.425}Yb_{0.045}Er_{0.03}(WO_4)_3$, измеренные при 298 К и 473 К, представлены на рисунке, *а*. Обращает на себя внимание неравномерное снижение интенсивности основных эмиссионных полос (рис., *б*). Наибольшее снижение интенсивности (~66 %) наблюдается для пиков в области 538–565 нм. Высокие значения абсолютной (3.62 % × К$^{-1}$) и относительной (0.65 % × К$^{-1}$) чувствительности, а также хорошая воспроизводимость получаемых величин (рис., *в*) позволяют говорить о перспективе использования $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$: Er^{3+} / Yb^{3+} в качестве материала для люминесцентной термометрии.



Спектры апконверсионной люминесценции $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.425}Yb_{0.045}Er_{0.03}(WO_4)_3$, измеренные при 298 и 473 К (*а*), температурные зависимости интенсивности основных люминесцентных линий (*б*), зависимость *FIR* от температуры при многократном повторении измерений (*в*).

Исследование выполнено в рамках государственных заданий ИХТТ УрО РАН (тема 124020600024-5) и БИП СО РАН (тема 121011890009-6).

НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ

В. Н. Макаров, А. Р. Садыков
Оренбургский государственный университет
makarsvet13@gmail.com

Муллитовая керамика, благодаря высокой термостойкости, химической инертности, электрическому сопротивлению и прочности, широко используется в науке и технике. В данной работе предложен наукометрический подход к систематизации знаний о муллитовой керамике, использующий данные из баз Scopus и OpenAlex. Scopus предоставляет проверенные данные, а OpenAlex расширяет охват за счет материалов с открытым доступом, что позволяет получить более полное представление о научных направлениях и идеях в этой области. Подобные наукометрические исследования для диоксида циркония были рассмотрены в [1], а в целом для материаловедения в [2]. Наукометрический анализ осуществлен с помощью программного обеспечения VOSviewer. В анализе рассматривалось 856 научных статей из базы данных Scopus и 7890 научных статей из базы данных OpenAlex. Поиск работ велся по названию, ключевым словам и аннотации. В результате получаем графы, приведенные на рисунке 1, которые позволят понять основные научные направления исследований.

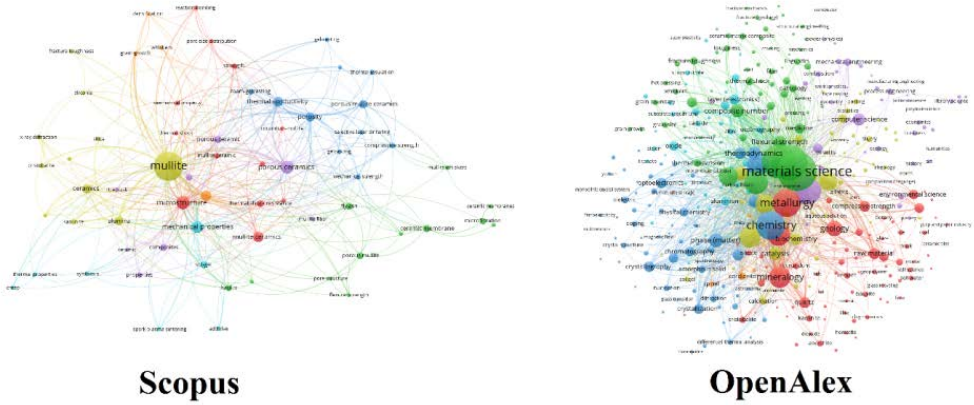


Рис. 1. Граф ключевых слов.

Вершины графа – это ключевые слова, характеризующие направление исследований, причем эти ключевые слова как прописаны авторами научных работ, так и предложены программой VOSviewer как наиболее часто встречающиеся в названиях и аннотациях. Диаметр вершины на графе характеризует частоту появления ключевых слов в научной работе (в ключевых словах, названиях и аннотациях). Перечислим основные научные направления исследований муллитовой керамики (с кратким описанием каждого направления).

Первое направление изучает композитные материалы на основе муллитовой керамики с акцентом на ее микроструктуру, механические свойства, включая прочность на изгиб, и оптимизацию состава для повышения эксплуатационных характеристик. Исследования проводятся в рамках материаловедения и направлены на разработку высокотехнологичных материалов для применения в экстремальных условиях.

Второе направление сосредоточено на разработке и оптимизации технологических процессов для создания высокоэффективных материалов с использованием методов инженерии и компьютерных наук. Особое внимание уделяется моделированию процессов сгорания и их применению в машиностроении, а также междисциплинарным исследованиям на стыке биологии и материаловедения.

Третье направление посвящено изучению сырья для производства муллитовой керамики, включая кварц и другие минералы, с использованием подходов минералогии, геологии и металлургии. Исследования фокусируются на влиянии состава сырья на прочность на сжатие и другие свойства материалов, а также на разработке новых технологий обработки с применением принципов органической химии.

Четвертое направление охватывает исследования физико-химических процессов, происходящих в различных фазах муллитовой керамики, с использованием методов термодинамики, квантовой

механики и оптики. Особое внимание уделяется изучению микроструктуры и свойств материалов с помощью сканирующего электронного микроскопа, что позволяет глубже понять их поведение и механизмы формирования.

Пятое направление фокусируется на процессах спекания и управлении пористостью муллитовой керамики для оптимизации ее теплопроводности и каталитических свойств. Исследования включают использование нанотехнологий и полимерных компонентов, а также изучение биохимических подходов для разработки новых функциональных материалов в химической инженерии.

Шестое направление сосредоточено на разработке и изучении оксидных покрытий на основе муллитовой керамики для защиты от коррозии и улучшения функциональных свойств в электронике и высокотемпературных приложениях. Исследования включают взаимодействие слоев из кремния, алюминия и карбида кремния, что позволяет создавать устойчивые к экстремальным условиям материалы.

Стоит отметить, что наибольшее число публикаций, посвященных изучению муллитовой керамики, опубликовано авторами из Китая, США, Японии, Германии, России, Великобритании, Франции и Индии. Рассмотрим основные научно-исследовательские центры исследования муллитовой керамики (рис. 2).

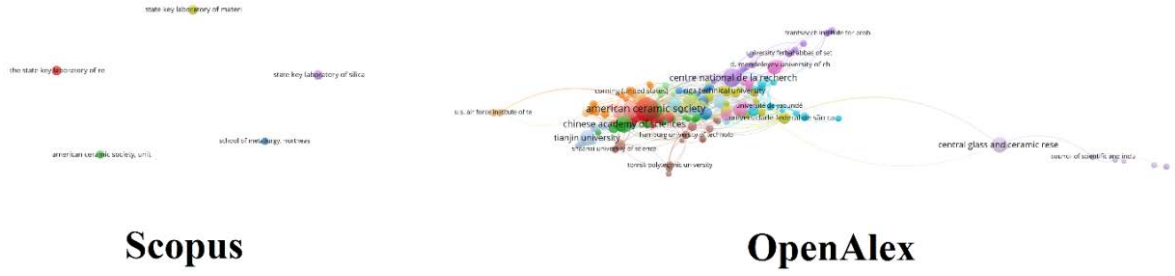


Рис. 2. Граф научных организаций.

К данным центрам можно отнести: Американское керамическое общество (США), Национальный центр научных исследований, Китайская академия наук (Китай), Тяньцзиньский университет (Китай), Центральный научно-исследовательский институт стекла и керамики (Индия). Среди научных центров России наибольший вклад в исследования муллитовой керамики внес Томский политехнический университет.

Наукометрический анализ представляет собой нетривиальный инструмент материаловедения, который позволяет не только структурировать существующие знания, но и определить новые научные направления исследований и ведущие научно-исследовательские центры (или научные школы). Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию текущего состояния инновационных технологий на основе муллитовой керамики.

Литература

1. *Samiee M., Seyedraoufi Z.S., Shajari Y.* // Adv. Ceram. Prog. 2023. Т. 9, №. 1. P. 1.
2. *Mutlu-Sağesen H.L.E., Sağesen E.A., Özcan M.* // J. Prosthodontic Res. 2024. Vol. 68, №. 1. P. 147.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

М. А. Мокеев, М. С. Воробьёв, П. В. Москвин, Н. Н. Коваль, Е. А. Петрикова
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
maks_mok@mail.ru

Итрий-стабилизированная керамика (далее Y-TZP) представляет собой один из наиболее востребованных материалов в современной науке и технике благодаря своему уникальному сочетанию свойств. Высокая устойчивость к экстремальным температурам, коррозионная стойкость, низкий коэффициент теплового расширения и высокая ионная проводимость позволяют использовать этот материал в таких областях как создание топливных элементов, жаростойких покрытий, биомедицинских имплантатов и устройств в микроэлектронике. Однако, для применения YSZ под конкретные задачи и расширения функциональных возможностей требуется модификация

ее поверхности. Одним из наиболее эффективных методов модификации является обработка электронным пучком [1]. Этот метод позволяет изменять структуру, фазовый состав и поверхностные характеристики без применения высокотемпературных процессов и химических реагентов.

Применение электронного пучка для модификации Y-TZP обладает рядом существенных преимуществ [2, 3]. Этот метод дает возможность локально изменять структуру, обеспечивая контролируемое введение энергии в поверхность, что позволяет снизить градиент внутренних напряжений поверхностного слоя и приводит к трещинообразованию и охрупчиванию [4, 5].

В данной работе представлены результаты по генерации модулированного электронного пучка в системе источника электронов с многодуговым сеточным плазменным катодом и плазменным анодом с открытой границей плазмы (рис.). Многодуговая система позволяет не только увеличить диаметр генерируемого электронного пучка, но и эффективно управлять распределением плотности энергии пучка за счет раздельной регулировки токов каналов. Разрядная система обеспечивает возможность управления мощностью субмиллисекундного пучка (скоростью ввода энергии пучка в поверхность обрабатываемого материла или изделия) за счет динамической регулировки амплитуды импульса тока дугового разряда в сеточном плазменном катоде. Достигнута рекордная совокупность параметров генерируемого электронного пучка: энергия электронов до 20 кэВ, амплитуда тока пучка до 700 А, длительность до ~1 мс, что позволило обеспечить устойчивую генерацию электронного пучка с энергией до ~1 кДж и мощностью ~10 МВт. Благодаря проделанной работе существенно расширены возможности источника электронов для его использования при модификации различных поверхностей, в частности, керамики на основе оксида циркония.

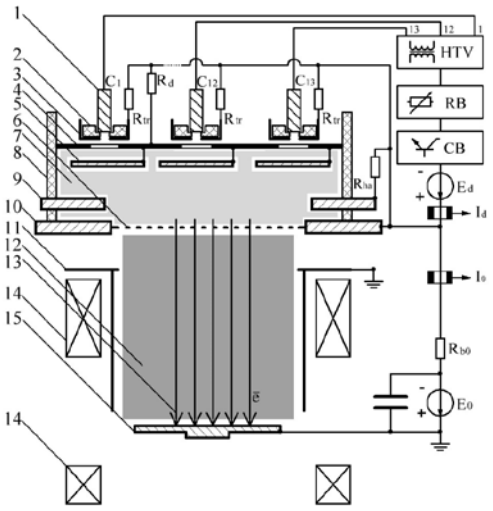


Схема модернизированного источника «СОЛО» с многодуговой разрядной системой:
1 – катод;
2 – изолятор;
3 – поджигающий электрод;
4 – дополнительный электрод;
5 – перераспределяющий электрод;
6 – эмиссионная сетка;
7 – катодная плазма;
8 – изолятор;
9 – промежуточный анод;
10 – анод;
11 – заземленный извлекающий электрод;
12 – анодная (пучковая) плазма;
13 – электронный пучок;
14 – соленоид;
15 – коллектор.

В рамках исследования проведена модификация Y-TZP с использованием электронно-пучковой обработки в различных режимах. В режиме № 1 материал подвергался воздействию плотности энергии 13 Дж/см² при длительности импульса 500 мкс с падающей плотностью мощности и числом импульсов $N = 3$. В результате микротвердость образца увеличилась с 10.0 до 12.0 ГПа, при этом коэффициент трения снизился с 0.195 до 0.184, однако, скорость износа выросла с 0.65 мм^3/Н·м·10^{-5} до 1.6 мм^3/Н·м·10^{-5}.

Для сравнения, в режиме № 2, включающем предварительный нагрев до 700–800°С с плотностью мощности ≈1 Дж/см^2 (600–800 импульсов предварительного нагрева) и последующее воздействие импульсами 9 Дж/см^2 длительностью 200 мкс в количестве $N = 15$, механические свойства значительно ухудшились. Скорость износа увеличилась до 55.5 мм^3/Н·м·10^{-5}, коэффициент трения возрос до 0.685, а микротвердость снизилась до 9.0 Гпа. Результаты представлены в таблице.

Микротвердость (*HV*), скорость износа (*k*) и коэффициент трения (*μ*) керамики в исходном состоянии и после обработки модулированным электронным пучком

образец	Скорость износа, мм^3/Н/м·10^{-5}	Коэффициент трения	Микротвердость, ГПа
Исходный	0.65	0.195	10.0
Режим облучения № 1	1.6	0.184	12.0
Режим облучения № 2	55.5	0.685	9.0

Полученные результаты демонстрируют, что параметры обработки существенно влияют на механические свойства материала, что важно учитывать при выборе режима для оптимизации характеристик. Проведенные механические (измерение микротвердости) и трибологические (определение износостойкости и коэффициента трения) испытания образцов керамики Y-TZP, подвергнутых электронно-ионно-плазменной обработке, требует проведения более детального выбора режимов модификации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-69-00074).

Литература

1. *Окс Е.М.* Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения. Томск: Изд-во науч.-технич. литературы, 2005. 221 с.
2. *Климов А.С., Зенин А.А., Жигалкина А.С.* // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 3/3. С. 176.
3. *Зенин А.А., Климов А.С.* // Докл. ТУСУР. 2013. № 1 (27). С. 10.
4. *Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Братушка С.Н. и др.* // ФИП PSE. 2006. Vol. 4, № 1–2. P. 48.
5. *Basu S.N., Ping Hou V.K.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1998. Vol. 16, № 4–6. P. 343.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $Ca_9La(VO_4)_7$, ВЫРАЩЕННОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

В. А. Морозов[1], **Б. И. Лазоряк**[1], **О. В. Барышникова**[1], **С. Ю. Стефанович**[1], **А. В. Мосунов**[1], **Д. В. Дейнеко**[1], **С. М. Аксенов**[2]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2] *ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская обл.*
morozov111vla@mail.ru

Соединения $Ca_8MeR(EO_4)_7$ (*R* = редкоземельные элементы, Y и Bi; *E* = P, V; *Me* = Ca, Mg, Zn, Cd, Cu) со структурой β-$Ca_3(PO_4)_2$) (β-ТКФ) характеризуются многообразием и сочетанием разных физико-химических свойств: пара-, сегнето-, антисегнето-, пьезоэлектрические, нелинейно-оптические, люминесцентные, каталитические, ион-проводящие и другие. В структуре β-ТКФ реализуются многочисленные замещения катионов кальция на одно-, двух- и трехвалентные катионы. Таким замещениям способствует наличие в структуре β-ТКФ пяти позиций *M*1, *M*2, *M*3, *M*4 и *M*5 с разным кислородным окружением. Возможность введения в структуру β-ТКФ катионов с разным размером и электронным строением позволяет менять и модифицировать свойства материалов на их основе в широком диапазоне разных параметров. Ванадаты, в отличие от аналогичных фосфатов, плавятся конгруэнтно и могут быть получены в виде крупных монокристаллов с нелинейно-оптическими, люминесцентными и другими свойствами.

Исследования проведены на монокристалле $Ca_9La(VO_4)_7$, выращенном в Ir-тиглях методом Чохральского в атмосфере аргона. Исследования проведены на монокристалле $Ca_9La(VO_4)_7$, выращенном в Ir-тиглях методом Чохральского в атмосфере аргона.

Измерения нелинейно-оптических (НЛО) и диэлектрических (ДИЭ) свойств проводили на монокристальных пластинах, вырезанных параллельно ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) оси 3-го порядка (рис. 1).

Характер изменения НЛО свойств у $Ca_9La(VO_4)_7$ указывает на наличие обратимого фазового перехода (ФП), связанного с изменением нецентросимметричной структуры в центросимметричную. Два тепловых эффекта при 1215 и 1231 K на кривых ДТА при нагревании подтвердили наличие фазовых переходов 1-го рода.

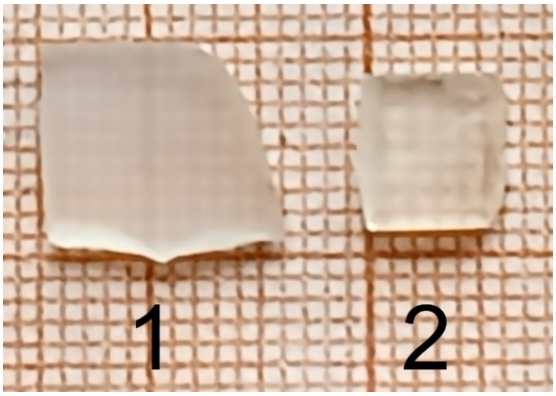


Рис. 1. Фотография пластин монокристалла $Ca_9La(VO_4)_7$, вырезанных паралельно (1) и перпендикулярно (2) оси 3-го порядка (направление 001).

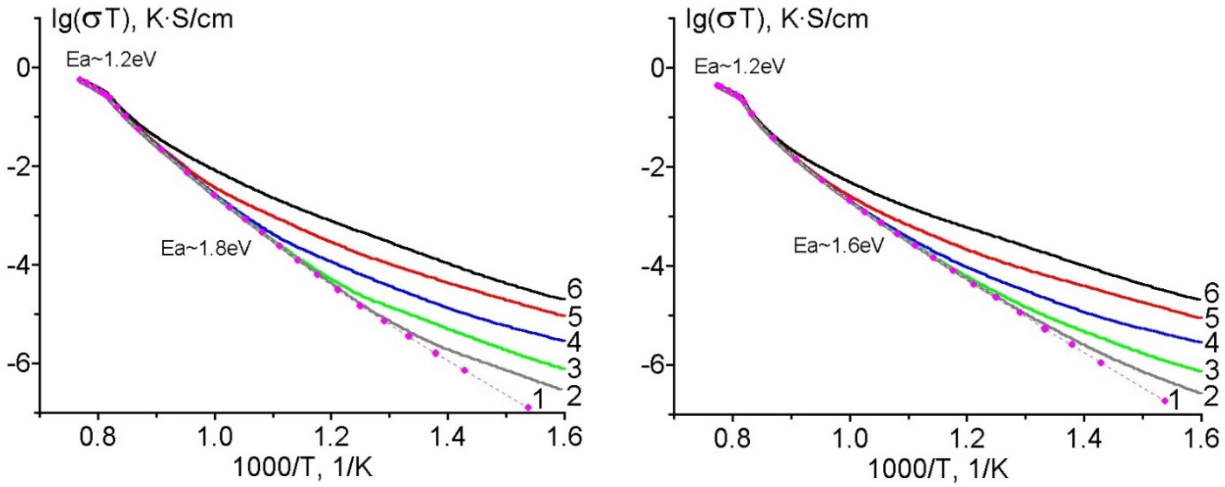


Рис. 2. Температурные зависимости рассчитанной по импедансным кривым объемной проводимости (σ) (1) и проводимости на частотах 100 Гц (2), 1 (3), 10 (4), 100кГц (5) и 1 МГц (6) в области фазового перехода T_c = 1224 K для кристалла 1 (слева) и 2 (справа).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ε) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) подтвердили существование ФП сегнетоэлетрического типа в области 1200–1250 K. Температура локального максимума на кривых $\varepsilon(T)$ не зависит от приложенной частоты электрического поля (ω) и направления измерений ($\parallel$ или $\perp$ оси 3-го порядка), однако ε уменьшается с увеличением ω. Сегнетоэлектрическая природа ФП подтверждается существованием характерного минимума на кривой tg$\delta(T)$ при температуре фазового перехода (T_c), связанного с подвижностью доменов вблизи T_c = 1224 K. Аналогичные ФП ранее были обнаружены для других ванадатов со структурой β-ТКФ [1–3]. Температурные зависимости проводимости (σ) также подтвердили существование ФП и выявили небольшую анизотропию σ ниже фазового перехода (~1000 K) для разных направлений в кристалле $E_a \sim 1.8$ eV ($\parallel$) и 1.6 eV ($\perp$) (рис. 2).

Решение кристаллической структуры $Ca_9La(VO_4)_7$ по монокристальным данным показало распределение катионов Ca и La по позициям β-ТКФ-подобной структуры, близкое к значениям ранее полученным при уточнении структуры методом Ритвельда [4].

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-13-00148, https://rscf.ru/project/24-13-00148/).

Литература

1. *Лазоряк Б.И. и др.* // Докл. РАН. 2002. Т. 384, № 6. С. 1.
2. *Барышникова О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 6. С. 901.
3. *Lazoryak B.I. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. Vol. 5. P. 2301.
4. *Белик А.А., Морозов В.А., Хасанов С.С., Лазоряк Б.И.* // Кристаллография. 1997. Т. 42, № 5. С. 818.

КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ ДЛЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ

И. Ю. Мясников[1, 2], В. Д. Володин[2], М. Б. Попова[2], А. П. Новиков[2]
[1] *МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, КНР*
[2] *Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва*
myasnikov751@gmail.com

Изучение миграции радионуклидов играет ключевую роль в оценке экологических рисков, связанных с захоронением ядерных отходов и объектов ядерного наследия. Современные методы, такие как ИСП-МС, радиометрические, рентгенофлуоресцентные и люминесцентные, эффективно решают задачу определения актинидов. Тем не менее, большинство методов нечувствительны к степени окисления, исключения составляют XANES и EXAFS, однако они являются только полуколичественными и дорогостоящими.

Основным фактором, влияющим на миграцию актинидов в окружающей среде, является степень их окисления, определяющая форму нахождения элемента, его подвижность, склонность к образованию коллоидов, биодоступность и биоаккумуляцию [1]. Для получения данных о процессах миграции актинидов крайне важно развитие методов, способных точно определять их состояние в разных химических формах. В этой связи люминесцентные методы становятся особенно актуальными, так как они позволяют не только обнаруживать U, Np, Pu с высокой чувствительностью, но и потенциально определять их валентные формы.

В рамках работы обсуждается модернизация люминесцентного фотометра, разработанного на базе ГЕОХИ РАН, с использованием современных детекторов, на примере твердотельного аналога фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) – SiPM-фотоприемник и источников света. Применение новейших технологий, таких как использование светодиодов LED с длинами волн 365 и 270 нм, а также фотодиодов на основе InGaAs, значительно улучшает точность и чувствительность метода.

В докладе также особое внимание уделяется технологии подготовки образцов и обсуждается влияние матрицы кристаллофосфора, на примере фторидов щелочно- и редкоземельных элементов, боросиликатных стекол и кристаллов германата висмута, молибдата свинца и висмутата кальция на спектральные характеристики образцов и возможность их применения для поставленной задачи.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FMMZ-2024-0053).

Литература

1. *Novikov A.P.* // Geochem. Int. 2010. Т. 48, № 13. С. 1263.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ КАК ОДИН ИЗ КЛЮЧЕВЫХ ФАКТОРОВ В ТЕРМОХИМИИ СЛОЖНООКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

А. А. Остроушко, О. В. Русских, А. Е. Пермякова, Т. Ю. Жуланова
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
alexander.ostroushko@urfu.ru

Одним из достаточно удобных и распространенных в настоящее время путей синтеза широкого круга полифункциональных сложнооксидных материалов является метод горения нитрат-органических композиций – Solution Combustion Synthesis. Данный способ служит для получения сложнооксидных материалов различных структурных типов и композитов – в виде покрытий, порошков для изготовления керамики, которые используются в таких областях, как электронная и СВЧ техника, фотоника, сенсорика, биомедицина, энергетика, в том числе водородная, катализ (включая экологический), получение и использование магнитных, магнетокалорических и магниторезистивных композиций, покрытий для летательных аппаратов, высокотемпературных сверхпроводников, упрочняющих добавок к строительным, конструкционным материалам и пр.

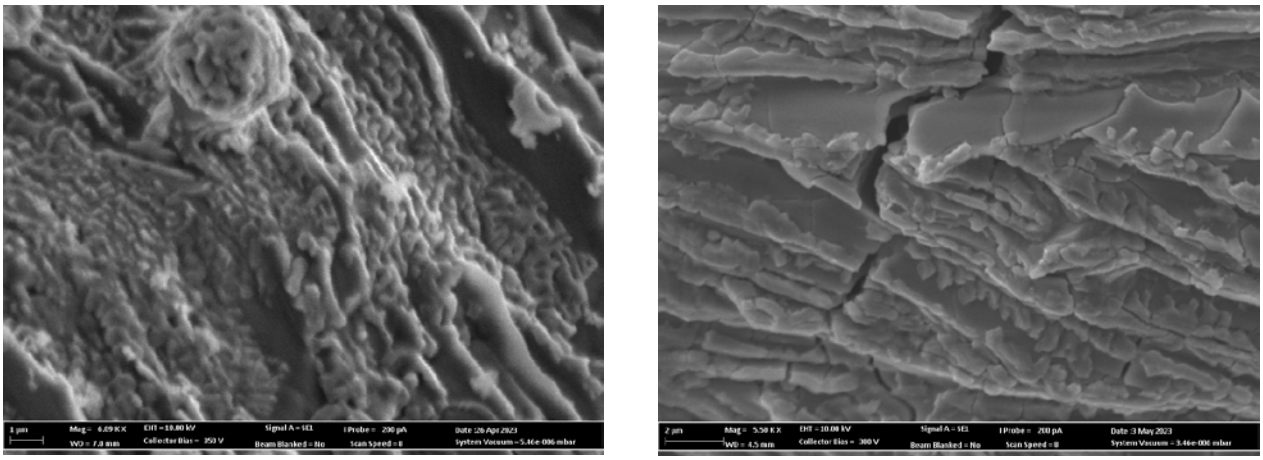
В процессах синтеза в качестве органической части композиций используются как низкомолекулярные соединения (глицин, глицерин, лимонная кислота, мочевина и др.), так и полимеры: водорастворимые (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриламид и пр.), не растворимые в воде (чистая целлюлоза, поливинилполипирролидон). Как видно, среди органических компонентов могут присутствовать азотсодержащие вещества. Органические компоненты служат комплексообразующими агентами, снижающими способность солевых форм к кристаллизации, повышающими гомогенность промежуточных и конечных продуктов, а также собственно топливом в реакциях горения. Варьирование природы и относительного количества органических компонентов в реакционной среде позволяет целенаправленно изменять условия синтеза, например, его температуру, газовыделение, включая возникновение некоторого количества оксидов азота [1].

Изучение процессов синтеза сложнооксидных материалов выявило эффект генерирования в прекурсорах электрических зарядов, обладающих высокой плотностью. Данное явление связано с образованием и удалением в газовую среду ионизированных молекулярных группировок, к которым относятся, в частности, отрицательно заряженные молекулы воды H_2O^-, карбонатоподобные частицы CO_3^-, положительно заряженные – оксида азота NO^+ и др. Принципиальное существование молекулярных группировок такого рода подтверждено литературными данными [2, 3]. Прекурсоры

заряжаются при этом соответственно противоположным знаком. Определенная при помощи измерителя параметров электростатического поля (ИПЭП-1, Белоруссия) разность потенциалов земля – прекурсор ΔU может достигать сотен вольт. Одним из важных аспектов возникновения зарядов является наличие в сложнооксидной системе ионов металлов, способных обратимо менять степень окисления, обладающих каталитическим действием на red/ox процессы. Наличие внешних электромагнитных полей, даже на уровне создаваемых нагревателем электроплитки, существенно влияет не только на величину, но и на знак заряда прекурсоров. Этот момент, а также проявление магнитно-газоселективного эффекта [4–6], учитывая разную магнитную природу выделяющихся молекул, дает дополнительные возможности управления процессами синтеза сложных оксидов.

Синтезируемые наночастицы сложнооксидных систем при наличии значительных зарядов взаимно отталкиваются, что приводит к повышению удельной поверхности, накоплению избыточной поверхностной энергии. Порошки, полученные в таких условиях, имеют температуру интенсивного спекания на 200–300° ниже по сравнению с синтезированными в отсутствие зарядов. Появляется возможность регулировать температуру спекания и усадку, что особенно важно для получения в одном цикле слоистых композитов из разных сложных оксидов, например, сборок для ТОТЭ. При синтезе магнитных сложных оксидов (например, гексаферррита стронция, манганитов и др.) наличие (суперпозиция) сил электростатического отталкивания между частицами и магнитного взаимодействия между ними приводит в определенных интервалах интенсивности генерирования зарядов к образованию цепочечных ансамблей частиц. Это дает возможность получения высококоэрцитивных материалов.

При термической деструкции полиоксометаллатов, в частности, нанокластерного полиоксомолибдата Mo$_{132}$: $(NH_4)_{42}[Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^{V}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\ 300H_2O{\cdot}10CH_3COONH_4$, – также обнаружено генерирование зарядов с разностью потенциалов земля – прекурсор более –100 В, а при наличии умеренного переменного электромагнитного поля ΔU имеет такую же величину противоположного знака. Это связано с тем, что в ходе термодеструкции помимо других соединений выделяется амфифильный ацетамид (и далее – ацетонитрил) [7], а молекулы, в частности, ацетамида или его фрагменты могут ионизироваться как положительно, так и отрицательно. Воздействие поля стимулирует эмиссию прекурсором электронов и обуславливает его положительный заряд. В отличие от указанного полиоксометаллата его аналог $Mo_{72}Fe_{30}$ разлагается термически с выделением главным образом диоксида углерода и паров воды. В ходе деструкции $Mo_{72}Fe_{30}$ генерирование зарядов существенной величины не обнаружено.



Электронные микрофотографии: примеры формирования ансамблей частиц гексаферрита стронция.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016).

Литература

1. *Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Y., Permyakova A.E., Russkikh O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. P. 799. https://doi.org/10.1134/S0036023622060171
2. *Месси Г.* Отрицательные ионы / Пер. с англ. под ред. Мейлихова Е.З., Радцига А.А. М.: Мир, 1979.
3. *Смирнов Б.М.* Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
4. *Никитин В.А.* Лекции по теплотехнике. Оренбург: Изд-во ОГУ, 2011.

5. *Yao G., Wang F., Wang X. et al.* // Energy 2010. Vol. 35, № 5. P. 2295. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.017
6. *Wang D., Pan J., Zhu D. et al.* // Sci. Total Environ. 2022. Vol. 830. P. 154712. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154712
7. *Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., Safronov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54, № 2. P. 172. https://doi.org/10.1134/S003602360902002

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Eu^{3+} В ПАЛЬМИЕРИТОПОДОБНОЙ МАТРИЦЕ $K_2Sr(MoO_4)_2$

Э. Т. Павлова[1], С. Б. Мандарханова[1], Г. Д. Цыренова[2], В. В. Титков[3], Б. И. Лазоряк[3]
[1] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ
[2] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
pavlova@bsu.ru

Создание материалов с заданными свойствами является одной из актуальных задач современного материаловедения, при этом особое внимание привлекают кислородсодержащие соединения, обладающие широким спектром физических свойств, таких как сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, суперионные и т.д. Люминесцентные материалы на основе двойных молибдатов, активированных ионами Eu³, представляют значительный интерес для оптоэлектроники благодаря их высокой химической стабильности, эффективному поглощению УФ-излучения и интенсивному видимому свечению.

Соединение $K_2Sr(MoO_4)_2$ является удобной матрицей для легирования: имеет пальмиеритоподобную структуру, относится к числу сегнетоэластиков и представляет собой модельную систему с двумя термически индуцированными фазовыми переходами [1, 2].

В настоящей работе синтезированы образцы на основе двойного молибдата калия-стронция, допированные ионами европия Eu^{3+}, и образцы следующих составов: $K_{1.99}Sr_{0.99}Eu_{0.01}\square_{0.01}(MoO_4)_2$, $K_{1.98}Sr_{0.98}Eu_{0.02}\square_{0.02}(MoO_4)_2$, $K_2Sr_{0.98}Eu_{0.01}M_{0.01}(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, K), $K_2Sr_{0.96}Eu_{0.02}M_{0.02}(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, K). Все образцы получены методом твердофазного синтеза и исследованы методами РФА, ДСК, а также спектроскопией фотолюминесценции.

Спектры возбуждения люминесценции $K_{1.98}Sr_{0.98}Eu_{0.02}\square_{0.02}(MoO_4)_2$, $K_2Sr_{0.96}Eu_{0.02}M_{0.02}(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, K) в ультрафиолетовой (УФ) области приведены на рис. 1. В них наблюдаются полосы, характерные для переходов иона Eu^{3+}. Широкая полоса с центром при ~275 нм обусловлена переносом заряда от O^{2-} на Eu^{3+}. Наиболее интенсивная полоса при 395 нм соответствует переходу $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Все спектры возбуждения мало отличаются друг от друга.

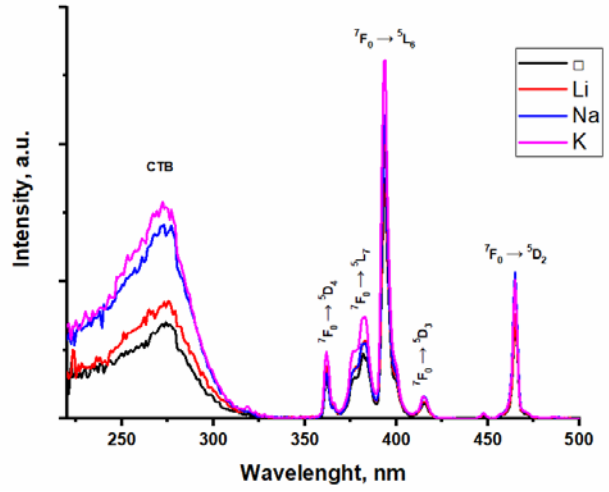


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции $K_{1.99}Sr_{0.98}Eu_{0.02}\square_{0.02}(MoO_4)_2$, $K_2Sr_{0.96}Eu_{0.02}M_{0.02}(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, K) при λ_{em} = 612нм, T = 296 K (спектры нормированы на переход $^5D_0 \rightarrow {}^5L_6$).

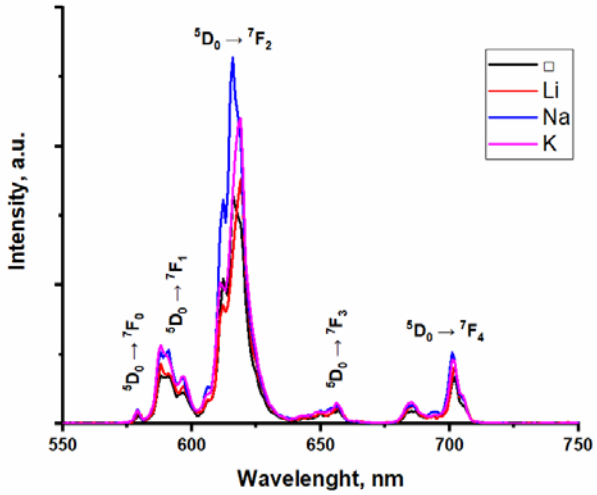


Рис. 2. Спектры люминесценции $K_{1.99}Sr_{0.98}Eu_{0.02}\square_{0.02}(MoO_4)_2$, $K_2Sr_{0.96}Eu_{0.02}M_{0.02}(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, K) при λ_{ex} = 395 нм, T = 296 K (спектры нормированы на переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

На рис. 2 приведены спектры люминесценции $K_2Sr(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ при возбуждении 395 нм. Спектральные полосы соответствуют переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$, которые обусловлены внутрицентровыми переходами в ионе Eu^{3+}. При возбуждении излучением 395 нм интенсивность электронно-дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является максимальной для всех составов. Наибольшую интенсивность люминесценции имеет $K_2Sr_{0.96}Eu_{0.02}Na_{0.02}(MoO_4)_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта БГУ (проект № 24-06-01).

Литература

1. *Трунов В.К. и др.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. *Tsyrenova G.D., Pavlova E.T., Solodovnikov S.F. et al.* // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 237. P. 64. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ-СКАНДИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, О. А. Липина, А. М. Упорова, Р.Ф. Самигуллина, А. Н. Еняшин, А.Ю. Чуфаров, Т. А. Денисова, Н. А. Журавлев, А. П. Тютюнник
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
pasechnik@ihim.uran.ru

Среди редкоземельных металлов скандий, не образующий собственных месторождений, относится к наименее изученным и наиболее дорогостоящим, но его роль в различных отраслях материаловедения постоянно растет. В металлургии востребованы легкие сплавы и лигатуры скандия с алюминием с содержанием 0.1–2 % Sc. Более масштабно потребление скандия в высокотемпературной керамике, в частности, для создания мембран топливных элементов на основе системы ZrO_2–Sc_2O_3. Возрастает количество скандийсодержащих материалов, используемых в оптике в виде кристаллов лазеров, люминофоров и другой прозрачной керамики. В связи с этим наблюдается прогресс в разработке новых технологических подходов для извлечения редкоземельных элементов и скандия, в первую очередь при переработке вторичных и техногенных ресурсов. Общепризнано, что перспективным источником скандия являются красные шламы глиноземного производства. Разработанная карбонизационная технология предполагает получение концентрата с содержанием до 5 % Sc, для дальнейшей очистки которого также ведется поиск наиболее эффективных решений.

В переработке минерального сырья и синтеза новых материалов трудно переоценить значение серной кислоты. Варьирование концентрации H_2SO_4 позволяет селективно или массово растворять целевые компоненты, а также подавлять образование устойчивого геля кремниевой кислоты при выщелачивании редких металлов из их руд и концентратов [1]. Здесь наиболее часто встречаются фазовые равновесия с участием солей натрия. Однако для многокомпонентных систем не всегда удается точно установить кристаллизующийся состав и структуру [2], поскольку редкоземельные элементы (Ln^{3+}) образуют широкие области твердых растворов на основе макрокомпонентов, например кальция и стронция $CaSO_4 \times n\,H_2O$ и $SrSO_4 \times n\,H_2O$. Характерным является образование изоструктурных сульфатов $NaLn(SO_4)_2 \times H_2O$, для которых только частично (для Ln = La, Ce, Nd, Gd) определены значения растворимости [3]. При этом обнаружено, что растворимость сульфатов в фосфорной кислоте значительно возрастает при введении серной кислоты, в то время как при добавлении соединений натрия она резко снижается. Осаждением единого твердого раствора $La_wCe_xNd_yPr_zNa(SO_4)_2 \times H_2O$ ($w + x + y + z = 1$) предложено 95 %-е отделение этих редкоземельных металлов от цветных (Ni, Co, Mn, Al, Fe, Zn) из сульфатных растворов выщелачивания отработанных никелевых аккумуляторов [4].

Для скандия в литературе известен единственный сульфат с натрием $Na_3Sc(SO_4)_3 \times 5\,H_2O$, что отличает его от других редких металлов. Обнаружить подобное соединение скандия на фоне сульфатов $NaFe(SO_4)_2$ или $(H_3O)Fe(SO_4)_2$, $NaAl(SO_4)_2$ и др., образовавшихся при сульфатизации красного шлама, не удалось [5]. Осаждение сульфатом натрия было предложено для отделения скандия от примесей и снижения затрат при переработке богатого концентрата с содержанием около 50 % Sc_2O_3 [6]. Однако, данных о составе комплексной соли не представлено, что наталкивает на мысль о необходимости тщательного изучения продукта кристаллизации. Тем более, что даже для сульфата

натрия известно пять структур, которые могут различным образом проявляться в процессах кристаллизации-растворения и гидратации-дегидратации [7].

Ранее нами была предложена селективная кристаллизация $NH_4Sc(SO_4)_2$ из сернокислых растворов с высокими коэффициентами разделения скандия от других металлов [8]. Изучение модельных систем позволило обнаружить существование и решить структуры двух полиморфов $NH_4Sc(SO_4)_2$. В данной работе рассматривается система $Sc_2(SO_4)_3$–Na_2SO_4–H_2SO_4–H_2O для поиска минимальной растворимости скандия при варьировании кислотности. В результате установлено образование двух новых соединений: тонких пластинчатых слоистых гексагональных кристаллитов $Na(H_3O)Sc_2(SO_4)_4 \times 3\,H_2O$ и стекловидных игольчатых кристаллов $Na_3Sc(SO_4)_3 \times 6\,H_2O$, очень схожего с известным пентагидратом. Обнаружено, что в первую очередь происходит формирование слоистого соединения, в котором скандий-сульфатные слои координированы не только ионами натрия, но и гидроксония. При увеличении времени выдержки образующегося осадка в растворе высокая подвижность ионов гидроксония в растворах способствует их замещению в межслоевом пространстве на катионы натрия с меньшим ионным радиусом и перестройке кристаллической решетке соединения. Формирование оксоний-содержащего сульфатоскандата было предположено ранее для изоструктурного $NH_4Sc(SO_4)_2$ [8]. В данном случае $Na(H_3O)Sc_2(SO_4)_4 \times 3\,H_2O$ отличается более высоким содержанием скандия и меньшим гидратной воды, а также присутствием иона H_3O^+ в качестве структурообразующего элемента. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) с параметрами a = 9.61179(13), b = 8.57947(11), c = 5.24207(6) Å, V = 410.797(9) Å^3 (Z = 2), α = 90.4144(11), β = 90.8505(7), γ = 71.8796(7), $\rho_{эксп.}$ = 2.326 и $\rho_{теор.}$ = 2.325 г/см^3. Рентгенограмма $Na_3Sc(SO_4)_3 \times 6\,H_2O$ индицирована в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3$) с параметрами $a = b$ = 9.55987(8), c = 9.51819(13) Å, V = 753.336(1) Å^3 (Z = 1), $\rho_{эксп.}$ = 2.248 и $\rho_{теор.}$ = 2.196 г/см^3.

Химический анализ соединений показал соответствие аналитически определенных содержаний элементов расчетным составам в обоих соединениях, а результаты ТГ-ДТА подтвердили различия в количестве гидратной воды и их термическом поведении. Из анализа ПМР спектров установлено, что вода в $Na_3Sc(SO_4)_3 \times 6\,H_2O$ имеет кристаллогидратную природу, жестко удерживающую структуру. ПМР спектр $Na(H_3O)Sc_2(SO_4)_4 \times 3\,H_2O$ состоит из двух компонент, характеризующих две неэквивалентные протонные системы, входящие в H_3O-группы и молекулы H_2O. Сравнение интегральных интенсивностей соответствующих линий подтверждает формульное отношение числа протонов H_3O-группы (30 %) к числу протонов воды H_2O (70 %).

Таким образом, создание условий насыщения в системе $Sc_2(SO_4)_3$–Na_2SO_4–H_2SO_4–H_2O показало возможность кристаллизации двух новых кристаллогидратов скандия с натрием. Выполненное экспериментальное моделирование на синтетических системах позволило получить новые данные, которые будут использованы на сложных промышленных объектах при оптимизации создаваемых технологий извлечения скандия.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области (проект № 24-29-20278, https: //rscf.ru/project/24-29-20278/).

Литература

1. *Wu S., Wang L., Zhao L. et al.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 335. P. 774. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.143.
2. *Kul M., Topkaya Y., Karakaya I.* // Hydrometallurgy. Vol. 93, № 3–4. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.008.
3. *Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А.* // Изв. АН СССР. 1990. Т. 26, № 1. С. 167
4. *Bertuol D.A., Bernardes A.M., Tenorio J.A.S. et al.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 193. P. 914. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014
5. *Liu Z., Zong Y., Li H. et al.* // J. Rare Earths. 2017. Vol. 3. P. 896. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60992-X
6. *Сусс А.Г., Козырев А.Б., Панов А.В.* Патент 2647398 Рос. Федерация. 15.03.2018. Бюл. 8. 25 с.
7. *Пройдакова В.Ю., Воронов В.В., Пыненков А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 7. С. 916. https://doi.org/10.31857/S0044457X22070200
8. *Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Chufarov A.Y. et al.* // Hydrometallrgy. 2021. Vol. 202. P. 105597. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105597
9. *Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 255. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.037

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ Ag В ПОКРЫТИЯХ И НАНОКОМПОЗИЦИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

А. Е. Пермякова[1], Т. Ю. Жуланова[1, 2], А. А. Ермошин[1], А. А. Рыбникова[3], Д. К. Кузнецов[1], А. А. Остроушко[1]

[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
[2] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург
[3] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
nastia2605permiakova@yandex.ru

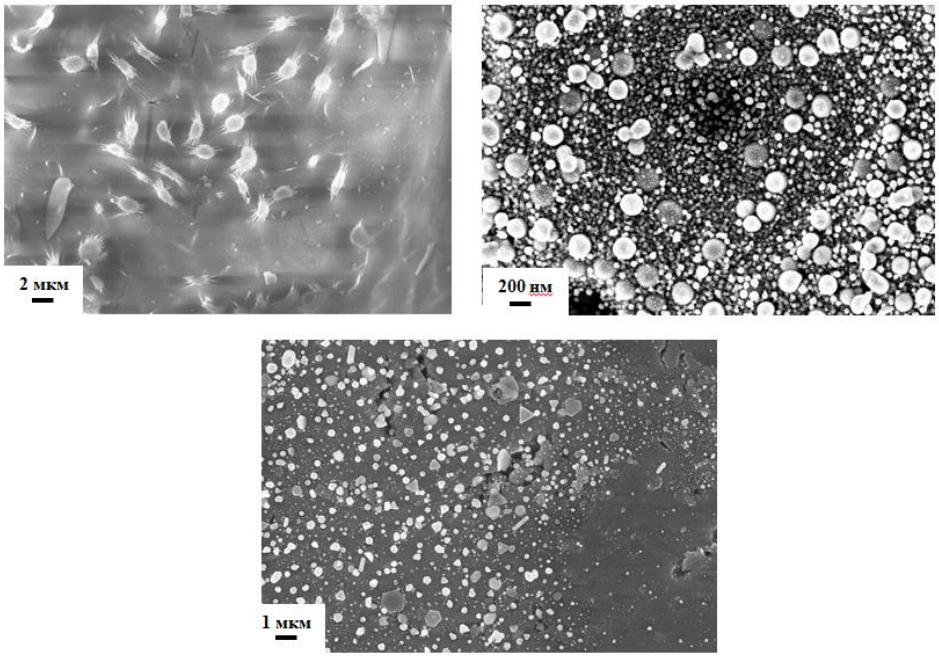
В последние годы наблюдается рост количества исследований в фундаментальных и прикладных областях науки, связанных с синтезом наночастиц (НЧ) благородных металлов и оксидов металлов, изучением их физико-химических свойств и практическим применением. Подъем в этой сфере обусловлен высокими требованиями к материалам, применяемым в микроэлектронике, оптике, катализе, медицине и других областях. НЧ платины, серебра и золота вызывали значительный интерес благодаря их превосходной биосовместимости и разнообразию функциональных свойств, которые позволяют использовать их в качестве компонентов различных устройств, таких как биосенсоры, солнечные элементы, электрокатализаторы, катализаторы химических процессов и др. Как показывают многочисленные исследования, методы и условия синтеза наночастиц оказывают существенное влияние на форму, конечный размер частиц и физико-химические свойства [1–5]. В частности, НЧ серебра обладают редким сочетанием ценных физико-химических свойств, в том числе, обладают ярко-выраженными антибактериальными свойствами. Многие авторы указывают, что антибактериальная активность в значительной степени зависит от размера и морфологии частиц [1–5]. Получаемые различными методами НЧ серебра, в основном имеют сферическую форму [1]. В последнее десятилетие появилось новое направление, связанное с получением несферических наночастиц металлов различной морфологии (треугольники, пластины, кубы, призмы, стержни, проволоки, нано- и микродендриты, и т.д.). Обычно наночастицы синтезируются с использованием физических и химических процессов, таких как гидротермальный, золь-гель, сонохимический, микроэмульсионный и зеленый синтез, каждый из которых имеет свой набор преимуществ и недостатков. Метод синтеза в реакциях горения, используемый в нашем исследовании, имеет потенциальные преимущества перед традиционными синтетическими подходами с точки зрения экономической эффективности, высокой экологичности, безопасности и возможности получения НЧ различного размера и морфологии в составе порошков и покрытий для различных целевых применений.

В ходе исследования методом горения нитрат-органических прекурсоров были получены порошки серебра и серебросодержащие нанокомпозиции оксид алюминия – серебро. В качестве исходных компонентов для получения нитрат-органической композиции для синтеза использовали водный раствор нитрата серебра, водный раствор нитрата алюминия и органический компонент. В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, глицин, глицерин. Необходимые количества нитрата серебра, нитрата алюминия и органического компонента брали в стехиометрическом соотношении, рассчитывая согласно уравнениям реакций горения с образованием в качестве газообразных продуктов азота, диоксида углерода, паров воды. Полученные нитрат-органические прекурсоры переносили в фарфоровые чашки, инициацию горения осуществляли путем нагрева реакторов на электроплите с кварцевой поверхностью. Для получения нанокомпозиций оксид алюминия – серебро дополнительно проводили окончательную термообработку прекурсоров в высокотемпературной печи в течение 8 часов при различных температурах 650–850°С. Покрытия, содержащие наноразмерные частицы серебра, также были получены методом горения нитрат-органических прекурсоров с использованием вышеуказанных исходных водных растворов. В качестве носителей покрытий были использованы подложки из сплавов ВТ6 и ТА1. Сжигание прекурсоров с одновременным получением серебросодержащих покрытий проводили различными способами: спрей-пиролиз, синтез в растворе, синтез после получения пленки.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили при помощи дифрактометра D8 ADVANCE (CuK_α-излучение, интервал углов $20° \leq 2\theta \leq 80°$). Электронную микроскопию образцов проводили с применением трансмиссионного электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой JED 2300, сканирующего электронного микроскопа «AURIGA CrossBeam» (Carl Zeiss NTS, Германия).

Таким образом, в ходе исследования была показана возможность получения серебросодержащих порошков и покрытий методом горения нитрат-органических прекурсоров. При этом условия синтеза

оказывали значительное влияние на форму и размер НЧ серебра. Размер частиц в зависимости от состава прекурсора и условий синтеза варьировался в широких пределах (от нескольких нм до нескольких сотен мкм). На рисунке в качестве примера представлены микрофотографии покрытий с частицами серебра с различной морфологией.



Электронные микрофотографии: примеры морфологии частиц серебра в серебросодержащих покрытиях, полученных в различных условиях.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016).

Литература

1. *Fernández-Arias M., Zimbone M., Boutinguiza M. et al.* // Coatings. 2019. Vol. 9. P. 571. https://doi.org/10.3390/coatings9090571
2. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Mater. Chem., A. 2017. Vol. 5. P. 20289.
3. *Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Sergeevichev D.S. et al.* // Coatings. 2023. Vol. 13. P. 1269. https://doi.org/10.3390/coatings13071269
4. *Smolle M.A., Bergovec M., Scheipl S. et al.* // Sci. Rep. 2022. Vol. 12. P. 13041. https://doi.org/10.1038/s41598-022-16707-0
5. *Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2024. Vol. 25, № 2. P. 1100. https://doi.org/10.3390/ijms25021100

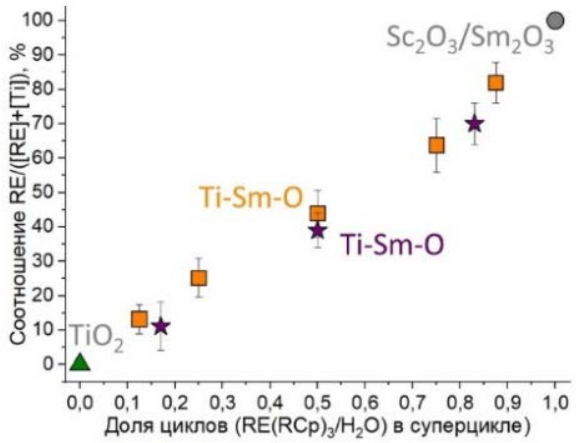
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ Ti–Sc–O И Ti–Sm–O, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Д. Е. Петухова, Е. С. Викулова, М. С. Лебедев
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
petukhova@niic.nsc.ru

Плёнки Ti–Sc–O и Ti–Sm–O являются перспективными оптическими и каталитическими материалами. Учитывая известные преимущества атомно-слоевого осаждения (АСО) [1], данный метод представляет интерес для нанесения соответствующих тонкопленочных структур с заданными составом и толщиной на объекты сложной геометрии.

Плёнки толщиной 25–80 нм получены на установке Picosun Sunale R-200 при температуре реакционной камеры 300°C. Для осаждения использованы $TiCl_4$, $Sc(MeCp)_3$ (MeCp – метилциклопентадиенил) и $Sm(^iPrCp)_3$ (^iPrCp – изопропилциклопентадиенил) и H_2O как со-реагент. Соотношение циклов $(TiCl_4/H_2O):(Sc(MeCp)_3/H_2O)$ варьировалось от 7:1 до 1:7,

($TiCl_4$ / H_2O) : ($Sm(^iPrCp)_3$ / H_2O) – от 1 : 5 до 5 : 1. Это позволило контролировать состав трёхэлементных пленок в диапазоне [Sc] / ([Sc] + [Ti]) = 13-82 %, [Sm] / ([Sm] + [Ti]) = 11–70 % (рис.).



Зависимость значения соотношения [*RE*] / [*RE* + Ti], найденного из данных РФЭС, от доли циклов (*RE*(*R*Cp)$_3$ / H_2O) (*RE* = Sc, *R* = H; *RE* = Sm, *R* = ^{i}Pr) в суперцикле.

Установлено, что в случае системы Ti–Sm–O, для обогащенных титаном пленок и до соотношения реакционных циклов 1 : 1 включительно реализуется поверхностно-контролируемый рост, о чем свидетельствует приближение среднего роста-за-цикл (СРЗЦ) к постоянному значению. Для обогащенных самарием пленок имеет место увеличение СРЗЦ и неравномерности толщины пленки по площади реактора (диаметр 16 см) с увеличением дозы $Sm(^iPrCp)_3$, что указывает на вклад CVD-компоненты, обусловленной высокой гигроскопичностью оксида самария и накоплением физически сорбированных молекул H_2O, препятствующих насыщению поверхностных реакций. Напротив, в случае Ti–Sc–O равномерные пленки (отклонение толщины < 10 %) могут быть получены во всем исследованном диапазоне составов. Величина СРЗЦ ниже ожидаемой по «правилу смесей» [1], что связано со спецификой протекания поверхностных реакций при осаждении многоэлементных оксидов.

Пленки Ti–Sm–O являются рентгеноаморфными и имеют поверхность без выраженных особенностей. Структура пленок Ti–Sc–O зависит от состава: с увеличением соотношения [Sc] / ([Sc] + [Ti]) до 25 % наблюдается переход от структуры анатаза TiO_2 (PDF 21-1272, пр. гр. $I4_1/amd$) к аморфному материалу, а начиная с 44 % – к формированию кристаллических фаз (вначале на основе $Sc_4Ti_3O_{12}$, PDF 31-1227, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, а при высокой доле скандия (82 %) – уже на основе кубического Sc_2O_3, PDF 42-1463, пр. гр. $Ia\ \bar{3}$).

По данным РФЭС, Sc и Sm имеют степень окисления +3, а Ti +4. Ионное травление показывает отсутствие примеси углерода в пленках.

Показатель преломления пленок n (λ = 632.8 нм) определяется их составом и лежит в диапазоне между значениями соответствующих индивидуальных оксидов n_{TiO2} = 2.44, n_{Sc2O3} = 1.96, n_{Sm2O3} = 2.00.

Таким образом, разработанные методики позволяют управлять толщиной, составом, структурой и оптическими свойствами пленок Ti–*RE*–O (*RE* = Sc, Sm), что расширяет возможности их применения в современных технологиях.

Литература

1. *Mackus A.J.M., Schneider J.R., MacIsaac C. et al.* // Chem. Mater. 2019. Vol. 31, № 4. P. 1142.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОУЭНСИТОВ $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$: ЛОКАЛЬНАЯ И ПРОТЯЖЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. О. Полевик[1], А. В. Соболев[1, 2], И. А. Пресняков[1, 2], К. А. Лысенко[1, 3], В. Г. Кытин[1], В. А. Кульбачинский[1], А. В. Шевельков[1]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2] *Университет МГУ-ППИ, Шеньчжень, Китай*

[3] *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

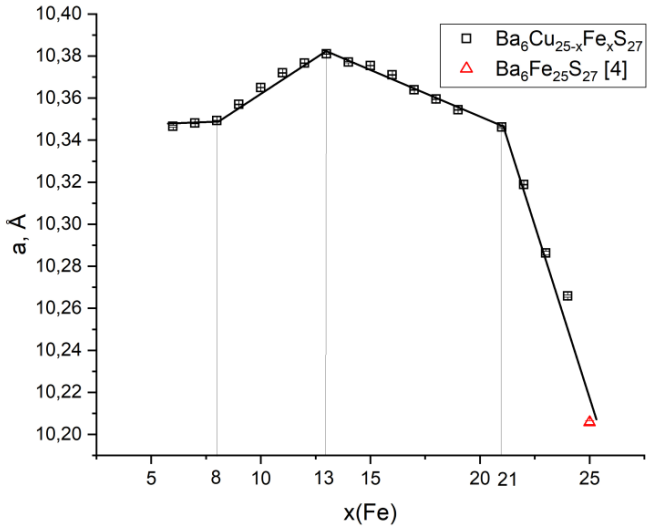
a.o.polevik@mail.ru

В последнее время активно исследуются термоэлектрические материалы на основе синтетических аналогов сульфидных минералов меди, в состав которых не входят дорогие и токсичные элементы [1]. Особое внимание уделяется системам, отвечающим концепции «фононная жидкость – электронный кристалл», в кристаллической структуре которых можно выделить жесткий электропроводящий каркас и тяжелые слабо связанные атомы или группы атомов, на которых эффективно рассеивается тепло [2].

Примером таких соединений могут быть твердые растворы на основе минерала оуэнсита $(Ba, Pb)_6(Cu, Fe, Ni)_{25}S_{27}$ [3].

В работе впервые был синтезирован ряд твердых растворов четверных оуэнситов составов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 8–25). Методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что образцы составов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 9–17) получаются однофазными. Методом химического транспорта с иодом были получены монокристаллы оуэнситов в диапазоне составов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 9.8–25).

На зависимости параметра кубической элементарной ячейки оуэнситов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 8–25) от содержания железа можно выделить несколько линейных участков (рис.), что могло говорить о структурных переходах в оуэнситах с разным содержанием железа. Однако рентгеноструктурный анализ монокристаллов различных составов показал, что все соединения отвечают структуре оуэнсита, а варьирование соотношения медь:железо происходит за счет их смешивания в тетраэдрической позиции.



Зависимость параметра элементарной ячейки четверных оуэнситов от числа атомов железа на формульную единицу.

Для оуэнситов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 9–17) были записаны ^{57}Fe мессбауэровские спектры при комнатной температуре и предложена модель их обработки на основе данных РСА. Анализ зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий от состава указывает на уменьшение средней степени окисления железа и степени искажения тетраэдров $(Fe/Cu)S_4$ с увеличением содержания железа, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Для оуэнситов составов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ (x = 9, 11, 13, 15, 17) проведены измерения термоэлектрических свойств в диапазоне температур T = 123–323 K. Образцы составов x = 9, 11 оказались полупроводниками p-типа, тогда как образцы x = 13, 15, 17 – полупроводниками n-типа. Малые значения фактора мощности в данном температурном диапазоне позволяют достичь лишь $ZT_{max} = 0.002$ при $T = 323$ K для $Ba_6Cu_{12}Fe_{13}S_{27}$, однако, крайне низкие значения теплопроводности ($\kappa \approx 0.2$ Вт·м$^{-1}$·K^{-1}) для всех образцов указывают на возможность достижения высоких значений термоэлектрической добротности при более высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-00005).

Литература

1. *Powell A.V.* // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126, № 10. P. 100901. https://doi.org/10.1063/1.5119345
2. *Sales B.C.* // Sci. 1996. Vol. 272, №. 5266. P. 1325. https://doi.org/10.1126/science.272.5266.1325
3. *Gelabert M.C., Ho M.H., Malik A.-S. et al.* // Chem. Eur. J. 1997. Vol. 3, №. 11. P. 1884. https://doi.org/10.1002/chem.19970031121
4. *Stacey T.E., Borg C.K.H., Zavalij P.J. et al.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43, № 39. P. 14612. https://doi.org/ 10.1039/c4dt01182a

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ag_{1-\delta}GaSe_2$–$Cu_{1-\delta}GaSe_2$

В. В. Ракитин[1], М. В. Гапанович[1, 2], Е. В. Рабенок[1], Д. С. Луценко[1], И. Д. Кулеметьев[1, 2], А. В. Станчик[3]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

[2] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

[3] ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

domi-tyan@yandex.ru

В настоящее время в связи с развитием экологически чистой энергетики к фотоэлектрохимическим ячейкам, используемых в качестве источников получения водорода, возник большой интерес. Для осуществления фотоэлектрохимического разложения воды на водород и кислород необходимо, чтобы ширина запрещенной зоны полупроводникового электрода, где осуществляется данный процесс, была более чем 1.23 эВ. При этом оптимальным является значение в диапазоне 1.7–1.8 эВ [1, 2]. Такими веществами могут быть твердые растворы на основе $Ag_{1-\delta}GaSe_2$ и $Cu_{1-\delta}GaSe_2$ в широком диапазоне δ. Однако данные материалы в настоящее время остаются недостаточно исследованными.

В данной работе методом многостадийного твердофазного ампульного синтеза были получены порошки твердых растворов $Ag_{1-\delta}GaSe_2-Cu_{1-\delta}GaSe_2$ в диапазоне δ от 0 до 0.5. Комбинацией методов рентгенофазового анализа (PANalitical Aeris, излучение CuK_α) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм) была изучена их структура. Для примера на рисунке 1 представлены рентгенограммы для порошков при $\delta = 0.5$ с составом $Cu_{0.5x}Ag_{1-x}GaSe_2$ при $0 \le x \le 1$. Как видно, с уменьшением концентрации серебра и с увеличением количества меди в порошках от $x = 0$ к $x = 0.9$ положение основных пиков смещается в сторону больших углов. Особенно это заметно для самой интенсивной линии (112) и для (220)/(204) и (312)/(116).

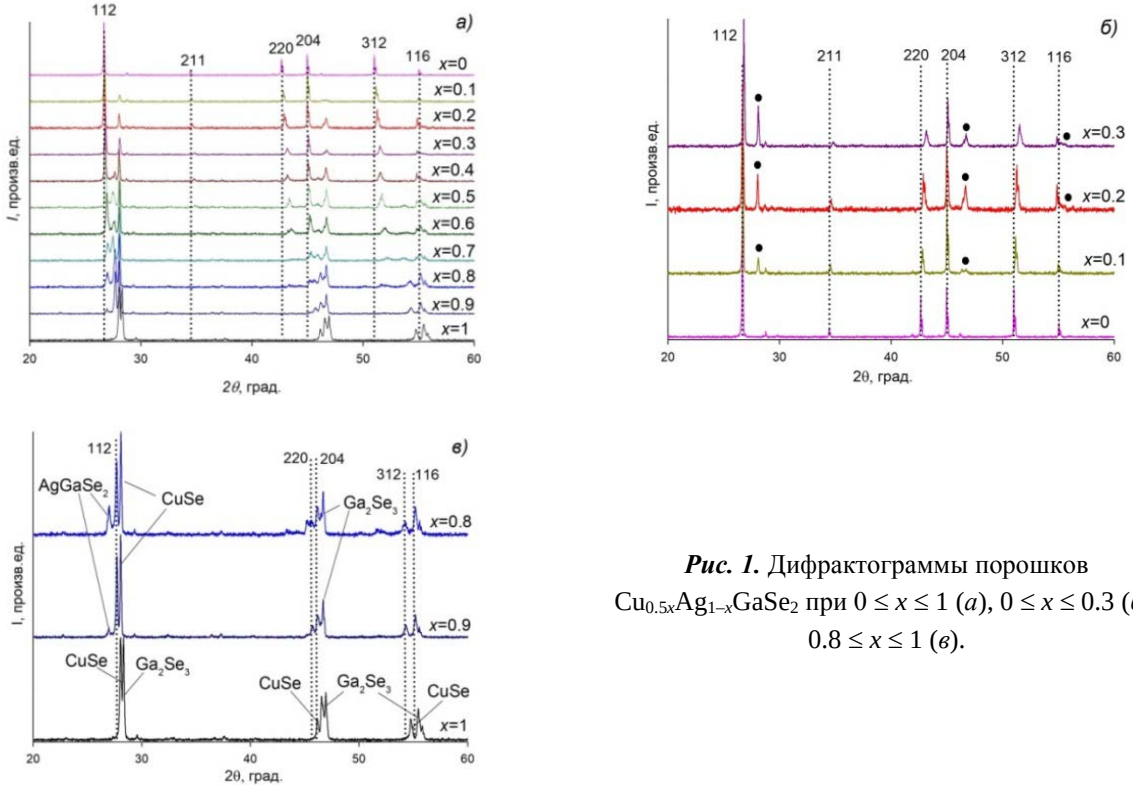


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $Cu_{0.5x}Ag_{1-x}GaSe_2$ при $0 \le x \le 1$ (*а*), $0 \le x \le 0.3$ (*б*), $0.8 \le x \le 1$ (*в*).

При этом, исходя из рис. 1, *б*, однофазным можно считать только крайний состав $AgGaSe_2$ при $x = 0$. В порошках при $x \ge 0.1$ с постепенным увеличением концентрации меди в образцах уже наблюдается появление небольшого количества фазы $CuGa_3Se_5$ тетрагональной модификации с пространственной группой $P\bar{4}2c$ (на дифрактограммах фаза отмечена черными точками). С ростом концентрации меди интенсивность пиков фазы $CuGa_3Se_5$ возрастает. Исходя из рис. 1, *в*, крайний

состав при $x = 1$, который ранее был определен как $Cu_{0.5}GaSe_2$, уже является неоднофазным и представляет собой две фазы – CuSe гексагональной модификации с пространственной группой $P63/mmc$ и Ga_2Se_3 орторомбической модификации с пространственной группой $Pcca$. Далее с ростом концентрации серебра в порошках при $x \geq 0.9$ появляются фазы $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$, а сам порошок представляет собой смесь четырех фаз. Из представленных дифрактограмм на рис. 1, *в* также видно, что с ростом концентрации серебра в порошках интенсивность пиков для бинарных фаз CuSe и Ga_2Se_3 снижается, а для фаз тройных систем $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$ наоборот возрастает.

На рис. 2 представлены спектры КР для порошков состава $Cu_{0.5x}Ag_{1-x}GaSe_2$ при $0 \leq x \leq 1$.

Из рисунка видно, что с уменьшением концентрации серебра и с увеличением количества меди в порошках от $x = 0$ к $x = 0.1$ положение основного пика смещается в сторону больших значений. В целом сложно оценить вклад каждой фазы в химическую связь соединений $Cu_{0.5x}Ag_{1-x}GaSe_2$, так как большинство представляют собой смеси двух или трех фаз, в которых присутствует селен: $CuGa_3Se_5$, CuSe, Ga_2Se_3, $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными [3, 4] для халькопиритов стехиометрического состава $CuGaSe_2$ и $AgGaSe_2$, а также с полученными нами ранее данными [5].

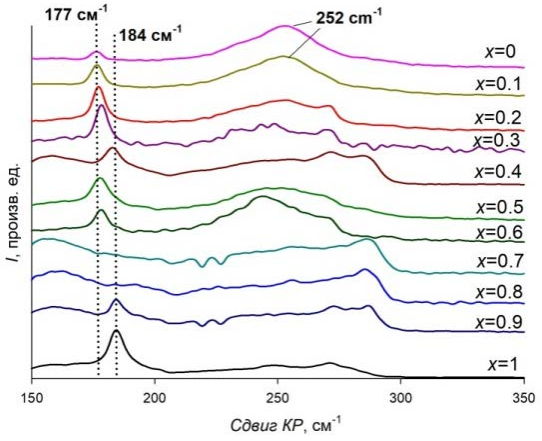


Рис. 2. Спектры КР порошков $Cu_{0.5x}Ag_{1-x}GaSe_2$ при $0 \leq x \leq 1$.

Работа выполнена при финансовой поддержки РНФ (соглашение №24-43-10003) и БРФФИ (проект № Т23РНФМ-029) с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГЦ» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Авторы благодарят к.х.н. Д.В. Корчагина и к.ф.-м.н. Г.Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм и к.ф.-м.н. Д.М. Седловец за предоставление рамановских спектров.

Литература

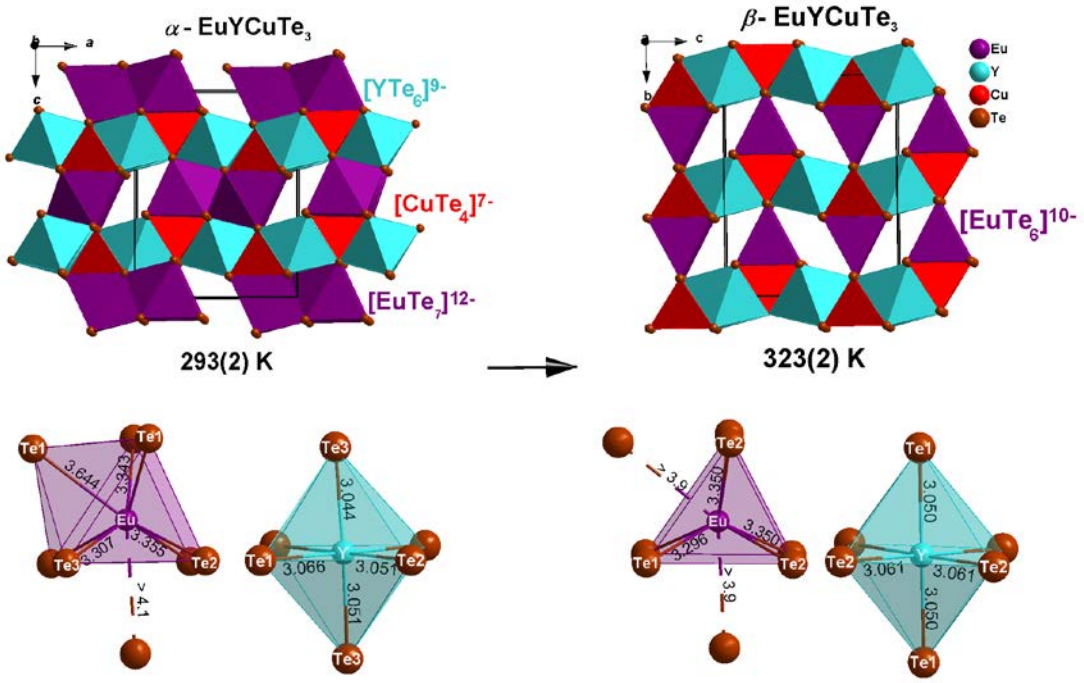
1. *Turner J.A.* // Sci. 2004. Vol. 305. P. 972.
2. *Barreto L., Makihira A., Riahi K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. Vol. 28. P. 267.
3. *Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S. et al.* // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515, № 15. P. 5904.
4. *Cui Yunlong, Roy Utpal N., Bhattacharya Pijush et al.* // Solid State Commun. 2010. Vol. 150. P. 1686.
5. *Rakitin V.V., Gapanovich M.V., Lutsenko D.S., Nazarov V.B.* // High Energ. Chem. 2024. Vol. 58, № 5. P. 492.

ДИМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЯ $EuYCuTe_3$

А. В. Русейкина[1], М. В. Григорьев[1], А. В. Матигоров[1], Е. А. Остапчук[1], Т. Шляйд[2]
[1] Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
[2] Штутгартский университет, Германия
a.v.rusejkina@utmn.ru

Слоистые структуры привлекают значительный интерес из-за большого потенциала в техническом применении в электронике субмикронного уровня в качестве гибкой и настраиваемой электроники, фотоэлектрических, сенсорных элементов и т.д. Синтезированы монокристаллы слоистого ромбического теллурида $EuYCuTe_3$. Соединение диморфно: α-$EuYCuTe_3$ кристаллизуется в пр. гр. *Pnma* с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.2730(7)$, $b = 4.3214(3)$, $c = 14.3271(9)$ Å, а β-$EuYCuTe_3$ имеет симметрию *Cmcm*: $a = 4.3231(3)$, $b = 14.3328(9)$, $c = 11.2843(7)$ Å (рис.). Монокристаллы соединения α-$EuYCuTe_3$ получены ампульным способом из элементов, взятых в соотношении 1 Eu : 1 Y : 1 Cu : 3 Te при нагревании до 1120 K в избытке с флюса CsI, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Нагревание кристаллов α-$EuYCuTe_3$ до 323 K привело формированию более симметричной структуры β-$EuYCuTe_3$. В обеих структурах искаженные

тетраэдры $[CuTe_4]^{7-}$, образуют цепочки $^1_\infty\{[Cu(Te1)^t_{1/1}(Te2)^t_{1/1}(Te3)^e_{2/2}]^{5-}\}$ вдоль направления [010] в α-EuYCuTe$_3$ и [100] в β-EuYCuTe$_3$. Установлено, уменьшение степени искажения тетраэдров при переходе из α- в β-модификацию. Искаженные октаэдры $[YTe_6]^{9-}$ формируют слои $^2_\infty\{[Y(Te1)_{2/2}(Te2)_{2/2}(Te3)_{2/2}]^{3-}\}$. Октаэдры и тетраэдры образуют двумерные слои $^2_\infty\{[CuYTe_3]^{2-}\}$. Катионы Eu^{2+} находятся в одношапочно-тригональной призматической координации, формируя цепочки $^1_\infty\{[Y(Te1)_{2/2}(Te2)_{3/3}(Te3)_{2/2}]^{4-}\}$ в структуре α-EuYCuTe$_3$, и в тригонально-призматической координации в структуре β-EuYCuTe$_3$ формируя цепочки $^1_\infty\{[Eu(Te1)_{2/2}(Te2)_{4/2}]^{2-}\}$ вдоль направления [100]. Установлены закономерности изменения структурных параметров в ряду халькогенидов иттрия *M*YCu*Ch*$_3$ (*M* = Eu, Ba; *Ch* = S, Se, Te).



Вид ромбических кристаллических структур α- и β-EuYCuTe$_3$ с пр. гр. *Pnma* (слева) и *Cmcm* (справа).

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-23-00416, https://rscf.ru/project/24-23-00416/).

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $NaY_{1-x}Bi_xGeO_4$, $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$, $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$ В ВИДИМОМ И УФ-ДИАПАЗОНАХ

А. А. Рыбникова, О. А. Липина, А. Н. Еняшин, Я. В. Бакланова, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

amelentsova@gmail.com

Известно, что введение Bi^{3+} в оптические матрицы открывает новые возможности для получения материалов с широкополосной люминесценцией в ультрафиолетовой или видимой областях спектра. Поскольку висмут является *p*-элементом, то его оптические свойства определяются кристаллографическим окружением. Кроме того, висмут-содержащие люминофоры могут обладать длительным послесвечением, обусловленным высвечиванием дефектов, формирующихся из-за наличия ионов с различными степенями окисления: Bi^{2+}, Bi^{3+}, Bi^{4+}. В то же время люминесценция соединений, легированных Eu^{3+} и Sm^{3+}, обычно наблюдается в определенном диапазоне длин волн: 570–720 и 550–700 нм, соответственно. Это обусловлено тем, что электроны, расположенные на 4*f*-оболочке ионов Eu^{3+} и Sm^{3+}, экранированы от внешнего воздействия полностью заполненными 5s

и 5*p* оболочками. Одновременное введение ионов Bi^{3+} и Eu^{3+}либо Sm^{3+} в неорганические соединения позволяет создавать люминофоры, цвет эмиссии которых существенно зависит от концентрации допантов и температуры. Перспективной матрицей для допирования данными ионами является оливин $NaYGeO_4$. Данный германат обладает высокой термической стабильностью, широкой запрещенной зоной ~6 эВ, а также значением энергии фононов ~800 $см^{-1}$. Ранее люминесцентные свойства подобных люминофоров не были изучены.

Основной целью данной работы являлось получение твердых растворов $NaY_{1-x}Bi_xGeO_4$, $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$, $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$, а также изучение влияния метода отжига на их люминесцентные свойства и оценка перспективности использования в качестве чувствительных компонент бесконтактных термометров.

В ходе работы цитратно-нитратным методом синтезированы три серии германатов $NaY_{1-x}Bi_xGeO_4$ (x = 0.005–0.05), $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$ (y = 0.025–0.15), $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$ (z = 0.025–0.2) и установлены их структурные и оптические характеристики. Полученные германаты кристаллизуются в структуре типа оливина и имеют орторомбическую решетку, пространственную группу *Pnma*, Z = 4.

Для каждой серии получены спектры диффузного отражения, в которых присутствует широкая полоса в диапазоне 200–450 нм, обусловленная переходами $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$, $^3P_1$ в Bi^{3+}, что свидетельствует о возможности возбуждения данных люминофоров УФ излучением (λ_{ex} = 280, 298 нм). Для всех серий были проанализированы спектры возбуждения при λ_{em} = 420 нм и эмиссии при λ_{ex} = 298, 280 нм. Из анализа концентрационных зависимостей (рис. 1) были определены механизмы концентрационного тушения. В случае $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$ оно определялось квадруполь-квадрупольным взаимодействием, а для $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$ – диполь-квадрупольным.

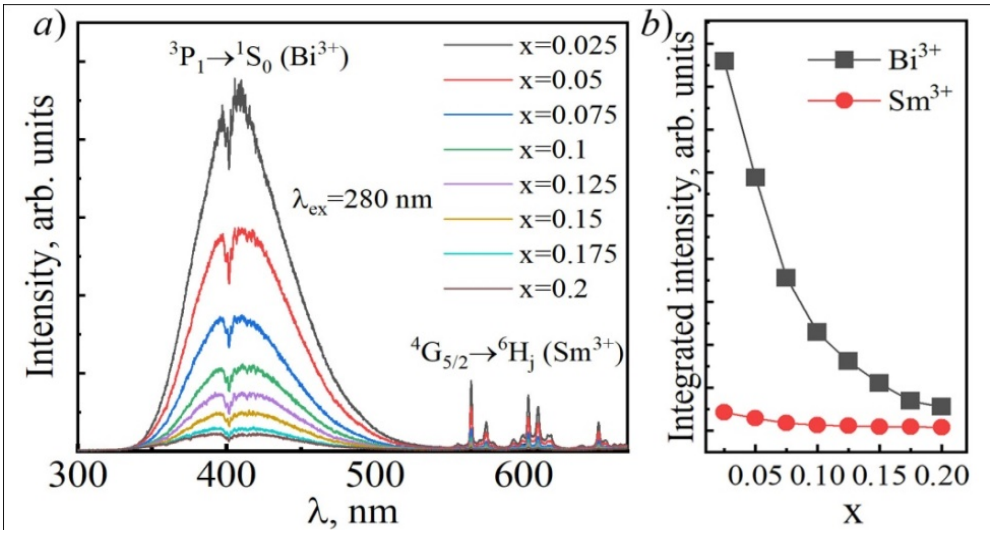


Рис.1. Спектры люминесценции серии $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$, λ_{ex} = 280 нм (*a*). Концентрационная зависимость интегральной интенсивности линий при 350–500 нм (переход $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ иона Bi^{3+} ions) и серии линий при 515–680 нм (переходы $^4G_1 \rightarrow {}^6F_J$ ионов Eu^3) (*b*).

Для составов $NaY_{0.875}Bi_{0.025}Eu_{0.1}GeO_4$ и $NaY_{0.95}Bi_{0.025}Sm_{0.025}GeO_4$ с оптимальной интенсивностью люминесценции измерены спектры люминесценции в интервале температур 298–498 К и рассчитано отношение интенсивностей FIR (Fluorescence intensity ratio) между люминесцентным пиком при 613 (564 нм), обусловленным переходом $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$) ионов Eu^{3+} (Sm^{3+}) и висмутовой полосой с максимумом при 430 нм ($^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) (рис. 2). Полученные значения позволили рассчитать абсолютную (S_a) и относительную (S_r) чувствительности, они составили $S_a = 0.16/0.09\,\% \times K^{-1}$ и $S_r = 0.35/0.5\,\% \times K^{-1}$ для Eu^{3+} и Sm^{3+} серий, соответственно.

Показано, что для состава $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$ после отключения источника возбуждения (λ_{ex} = 298 нм) наблюдается послесвечение (рис. 3, *a*). Для изучения влияния метода отжига на его длительность дополнительно были получены три образца, указанного состава, отожженные в муфельной печи в атмосфере воздуха (F)/аргона (FA), а также в СВЧ-печи на воздухе (M). Длительность послесвечения составила 20, 15, 13 минут, соответственно (рис. 3, *b*). Вероятно, большая длительность свечения образца F обусловлена его большей дефектностью из-за более длительного воздействия более высоких температур, чем в остальных случаях. Доказано влияние времени экспозиции возбуждающего излучения на время тушения послесвечения (рис. 3, *c*). Максимальная

интенсивность послесвечения наблюдалась при возбуждении длительностью 10 минут. Полное тушение в этом случае происходило в течение 20 минут. При более длительном времени возбуждения увеличения интенсивности и продолжительности послесвечения не наблюдалось, что, вероятно, связано с ограниченным количеством дефектов, запасающих энергию в системе. Для образцов серий $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$, $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$ послесвечения не наблюдалось.

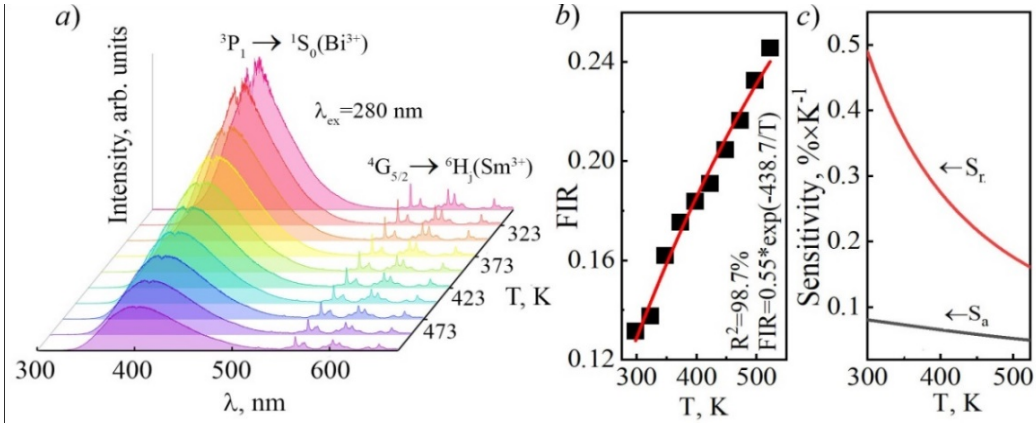


Рис.2. Спектры люминесценции образца $NaY_{0.95}Bi_{0.025}Sm_{0.025}GeO_4$, зарегистрированные при различных температурах, λ_{ex} = 298 нм (*a*). Температурные зависимости величины *FIR* ($I_{564\ нм}$ / $I_{430\ нм}$) (*b*), абсолютной и относительной чувствительности (*c*).

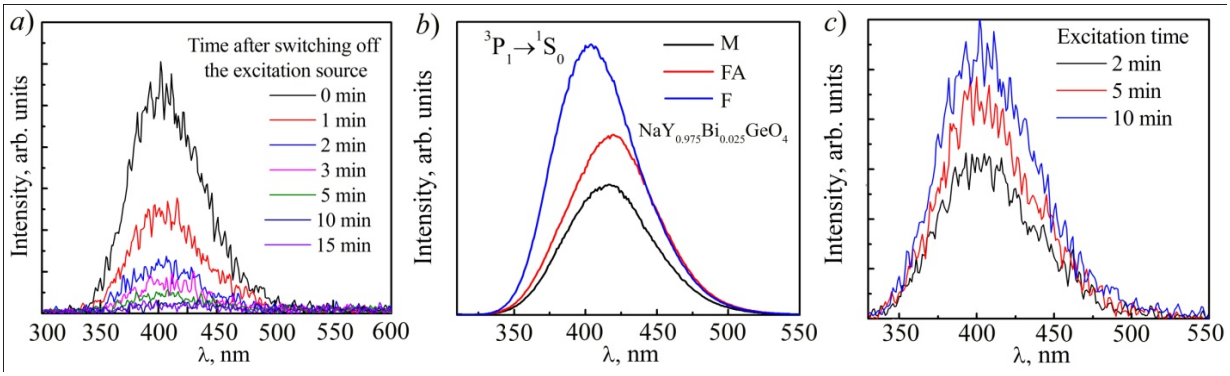


Рис. 3. Спектры люминесценции $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$ (M), измеренные сразу после выключения источника возбуждения, а также через 1, 2, 3, 5, 10 и 15 минут (*a*). Спектры послесвечения люминесценции для образцов M, FA, F состава $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$ (*b*). Спектры люминесценции $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$, измеренные сразу после выключения источника возбуждения (время возбуждения 2, 5 и 10 минут) (*c*).

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект №23-73-10090, https://rscf.ru/project/23-73-10090/).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ В НАНОРАЗМЕРНОМ СОСТОЯНИИ

Е. В. Савинкина[1], Е. К. Беттельс[1], О. А. Дубовая[1], И. А. Караваев[1], Е. В. Волчкова[1], Г. А. Бузанов[2], М. С. Григорьев[3]

[1] Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

[2] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

[3] Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

e.savinkina@mail.ru

Оксиды и оксихлориды редкоземельных элементов (РЗЭ, *Ln*) имеет большое практическое значение как самостоятельно, так в качестве прекурсоров в синтезе функциональных материалов для целого ряда высокотехнологичных отраслей. В настоящее время особый интерес вызывает

возможность подбора условий для получения материалов (в том числе Ln_2O_3 и LnOCl) в наноразмерном или высокодисперстном состоянии.

Хорошую альтернативу в получении различных функциональных материалов в наноразмерном состоянии представляет метод SCS (solution combustion synthesis), основанный на протекании экзотермической окислительно-восстановительной реакции с участием предварительно растворенных реагентов. В данном контексте особый интерес представляют системы, в которых как окислитель, так и восстановитель (топливо) находятся в составе одного вещества [1]. Важное место в данном способе синтеза занимают координационные соединения [2, 3], которые могут образоваться при взаимодействии в растворе солей металлов и органических лигандов.

Данное исследование направлено на изучение процесса комплексообразования в системах соль РЗЭ – органический лиганд – растворитель, где окислителями выступают нитраты и перхлораты редкоземельных элементов, роль топлива выполняют амидные лиганды, а в качестве растворителя используется вода или ацетонитрил. Кристаллические продукты, формирующиеся в течение 2–90 дней, охарактеризованы элементным анализом, инфракрасной спектроскопией; их порошковые дифрактограммы указывают на отсутствие фаз исходных соединений и изоморфность некоторых выделенных образцов. Пригодные для анализа монокристаллы изучены методом рентгеноструктурного анализа; установлены особенности строения в зависимости от входящего в состав аниона (NO_3^- или ClO_4^-) и амидного лиганда: мочевины (Ur), формамида (FA) или N,N-диметилацетамида (DMA). Отмечено, что изменения в составе и строении изученных комплексов напрямую влияют на температурные интервалы SCS, возможность образования различных промежуточных продуктов и формирование фаз окончательных продуктов при различных температурах.

В данной работе исследовано образование нитратных комплексов РЗЭ с низким содержанием карбамида, формамида и N,N-диметилацетамида. При варьировании условий синтеза удалось выделить кристаллические координационные соединения РЗЭ с мочевиной составов $[Ln(H_2O)_3(Ur)(NO_3)_3]$, $[Ln(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ и $[Ln(Ur)_3(NO_3)_3]$. В случае формамида не удалось выделить пригодных для анализа кристаллических соединений; вероятно, это связано со слабой устойчивостью используемого лиганда к гидролизу. С лигандом DMA закристаллизовались комплексные соединения состава $[Ln(DMA)_3(NO_3)_3]$, уже описанные автором работы [4].

В кристаллическом виде выделены также новые координационные соединения перхлоратов РЗЭ с амидами. Так, с Ur и FA в ряду La–Lu (кроме Pm) формируются ионные соединения, где центральный атом металла во внутренней сфере связан с молекулами монодентатного органического лиганда через донорный атом кислорода, а перхлорат-ионы находятся во внешней сфере: $[Ln(Ur)_8](ClO_4)_3 \cdot 2Ur$, $[Ln(Ur)_7(H_2O)](ClO_4)_3$, $[Gd(Ur)_6(H_2O)_2](ClO_4)_3$, $[Ln(FA)_8](ClO_4)_3$. Кроме того, получены кристаллические соединения перхлоратов лантанидов с N,N-диметилацетамидом $[Pr(DMA)_8](ClO_4)_3$, $[Gd(DMA)_3(H_2O)_5](ClO_4)_3$, $[Dy(H_2O)(DMA)_6][Dy(H_2O)_2(DMA)_5](ClO_4)]$, $[Yb(DMA)_6](ClO_4)_3$.

Заключительной стадией исследования являлось изучение возможности практического применения всех выделенных координационных соединений в качестве предшественников при получении продуктов в мелкодисперсном или наноразмерном состоянии. Показано, что термическое разложение нитратных комплексов редкоземельных элементов в атмосфере воздуха идет многостадийно с образованием промежуточных основных нитратов соответствующих металлов и заканчивается формированием оксидной фазы при температуре около 600°C. Интерес вызывает процесс термического разложение комплексов перхлоратов РЗЭ, которое идет одно- или двухстадийно, в зависимости от входящего в состав органического лиганда. При постепенной скорости нагрева (5–10°C/мин) в воздушной атмосфере при сравнительно низких температурах (около 356–423°C) наблюдается формирование продуктов состава LnOCl; при изменении скорости нагрева на нелинейную в указанных интервалах температур образуются оксиды соответствующих металлов. В ходе работы установлена зависимость температуры образования конечного продукта (Ln_2O_3 или LnOCl) от используемой в комплексе окислительного фрагментов (NO_3^- или ClO_4^-), а также от энтальпии сгорания входящего в состав органического лиганда и мольного соотношения лиганд : комплексообразователь.

Проведенный анализ порошковых рентгенограмм целевых оксидов и оксихлоридов, полученных после отжига комплексов нитратов и перхлоратов РЗЭ, подтверждает формирование продуктов в наноразмерном состоянии (средний размером кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, лежит в интервале от 41 до 79 нм).

Таким образом, синтезированные в лабораторных условиях комплексы нитратов и перхлоратов РЗЭ с органическими лигандами (карбамидом, формамидом и N,N-диметилацетамидом) могут применяться в качестве предшественников при получении наноразмерных материалов (Ln_2O_3 или LnOCl) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Литература

1. *Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigoriev M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67, № 8. P. 1178.
2. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. Vol. 532. P. 120759.
3. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2020. Vol. 192. P. 114875.
4. *Rogers R.D.* CCDC 1588497: Experimental Crystal Structure Determination, 2017.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА МЕДИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЛОС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ВЛАЖНОСТИ

А. С. Сагитова[1, 2], А. П. Богданова[1], В. В. Кривецкий[1, 2]

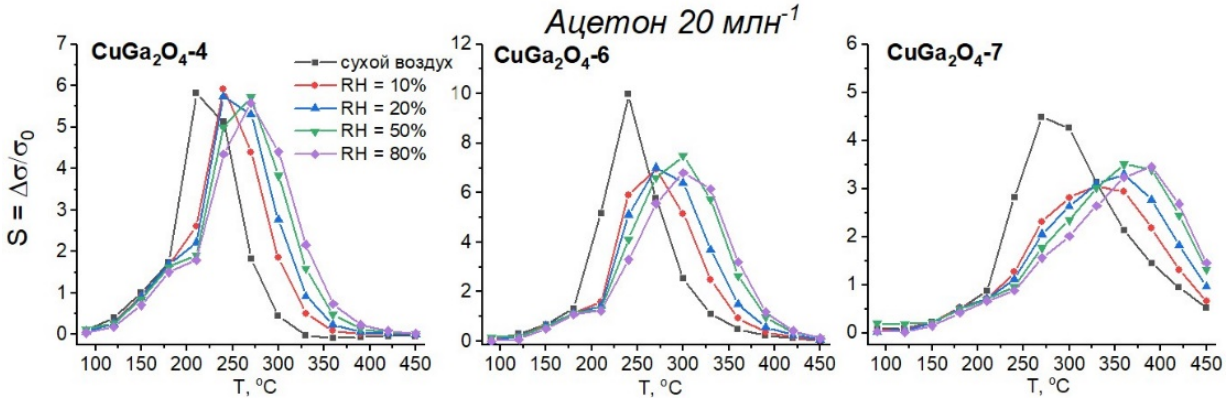
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

[2] *Научно-производственный комплекс «Технологический центр», Зеленоград, Москва*

sagitova@inorg.chem.msu.ru

Одним из факторов, ограничивающих широкое распространение полупроводниковых газовых сенсоров на основе оксидов металлов, является снижение чувствительности сенсора с ростом влажности воздуха [1]. Для повышения устойчивости газовых сенсоров к влажности были предложены различные стратегии: повышение рабочей температуры сенсора, применение цеолитных мембран, использование полупроводников *p*-типа [1, 2]. Данные подходы являются компромиссными с точки зрения чувствительности, селективности и времени отклика газового сенсора. Поэтому актуальной задачей остается поиск устойчивых к влажности газочувствительных материалов с *n*-типом проводимости.

В данной работе продемонстрирована выраженная сенсорная чувствительность нанокристаллических материалов на основе $CuGa_2O_4$ к летучим органическим соединениям (ЛОС), сохраняющаяся в условиях высокой влажности воздуха (рис.). Материалы синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени (РПП) из 0.2 М раствора прекурсоров в толуоле и исследованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота с расчетом по модели БЭТ, Рамановской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. После синтеза полученные порошки отжигались при 450, 650 и 750°C в муфельной печи в течение 24 часов ($CuGa_2O_4$-4, $CuGa_2O_4$-6 и $CuGa_2O_4$-7 соответственно). Синтез методом РПП позволяет получить материалы на основе $CuGa_2O_4$ в ультрадисперсном состоянии с размером зерна 7–14 нм и удельной площадью поверхности более 80 м^2/г. Проводимость материала $CuGa_2O_4$-4 меняется с *n*-типа на *p*-тип выше 300°C для всех тестируемых газов (неорганические газы и ЛОС) в сухом воздухе. Это изменение не наблюдается для материалов, отожженных при более высоких температурах: на всем интервале температур для этих материалов характерен *n*-тип проводимости.



Температурная зависимость сенсорного сигнала исследуемых материалов в процессе детектирования ацетона при различных уровнях влажности.

Если измерения проводятся во влажном воздухе, материал $CuGa_2O_4$-4 обладает *n*-типом проводимости во всем диапазоне температур. Материал $CuGa_2O_4$-6 демонстрирует наибольшее значение сенсорного сигнала в случае всех тестовых газов.

Наибольший сенсорный отклик для всех полученных материалов наблюдается при детектировании ЛОС (формальдегид, ацетальдегид, метанол, ацетон), причем величина сенсорного сигнала существенно не уменьшается с увеличением уровня влажности от 10 до 80 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-19-00703-П).

Литература

1. *Wang Y., Zhou Y.* // Materials. 2022. Vol. 15, № 24. https://doi.org/10.3390/ma15248728
2. *Gulevich D.G. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91, № 10. P. 1671. https://doi.org/10.1134/S1070427218100154

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСАМИ Ni(II), ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АТЕНОЛОЛА В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

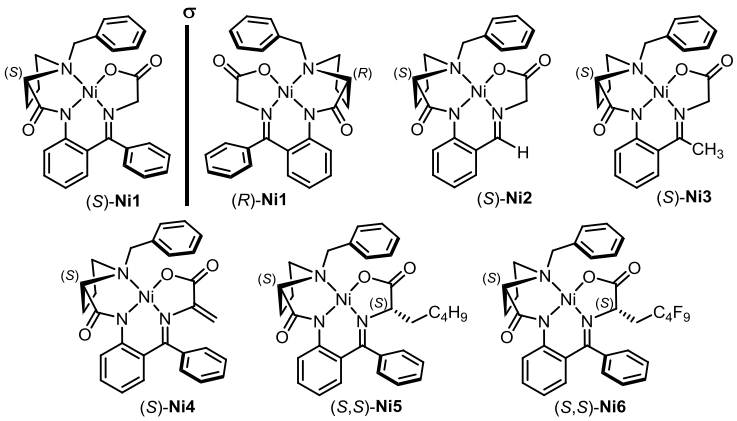
Ю. Б. Терес, Р. А. Зильберг, А. А. Волкова
Уфимский университет науки и технологий
TeresUB@yandex.ru

В фармацевтической отрасли наблюдается устойчивый рост доли лекарственных препаратов, содержащих оптически активные вещества. Это отражает растущее понимание роли хиральности в эффективности и безопасности лекарств. Различия в воздействии R- и S-энантиомеров различных лекарственных соединений на организм подчеркивают важность точного контроля энантиомерной чистоты в фармацевтических препаратах, поскольку терапевтический эффект может значительно варьироваться в зависимости от конкретного вводимого энантиомера [1–3]. Это создает потребность в разработке быстрых, чувствительных, портативных и экономически эффективных методов оценки энантиомерного состава лекарственных средств, способных точно определять соотношение энантиомеров в различных образцах, включая сложные биологические жидкости. Среди различных методов определения и распознавания энантиомеров [4] особенно эффективными показали себя энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) на основе различных хиральных селекторов, которые существенно расширяют возможности электрохимического анализа, позволяя детально исследовать оптически активные соединения [1–3]. Среди хиральных селекторов особое внимание привлекают комплексы переходных металлов с органическими хиральными лигандами [5–7], которые отличаются простотой синтеза и широким разнообразием структурных особенностей. Их уникальная молекулярная архитектура обеспечивает возможность тонкой настройки энантиоселективности и других ключевых характеристик ЭВС. Эффективность таких сенсоров может быть оптимизирована путем варьирования различных параметров, включая координационное число металла-комплексообразователя, структуру лигандов и природу противоионов в составе комплекса.

Для распознавания и количественного определения энантиомеров атенолола (Atn) был разработан вольтамперометрический сенсор, основанный на композите из графитированной термической сажи CarboblackC и хирального комплекса Ni(II) (СВРЕ@(*S*)-**Ni1**). Измерения проводились с использованием квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) для достижения оптимальной чувствительности. В процессе оптимизации сенсора были тщательно подобраны условия регистрации вольтамперограмм и состав хирального компонента. После перехода от дифференциально-импульсного режима к КВВ удалось достичь значимых различий в сигналах энантиомеров Atn, характеризующихся разностью потенциалов окисления (ΔE_p) 20 мВ и коэффициентом энантиоселективности (i_{pS}/i_{pR}) 1.60. Экспериментально установлено оптимальное массовое соотношение CarboblackC к хиральному комплексу Ni(II), составившее 100 : 1 (по массе). При исследовании селективности сенсора был проанализирован широкий спектр биологически активных соединений, включая бета-адреноблокаторы, противовоспалительные препараты и аминокислоты. Несмотря на предполагаемое π-π-взаимодействие между ароматическими структурами аналитов и модификатора, сенсор продемонстрировал недостаточную энантиоселективность для надежного определения энантиомеров тирозина, напроксена

и пропранолола. Стабильность сенсора CBPE@(*S*)-**Ni1** была изучена при хранении образца в холодильнике при 4°C и регистрации вольтамперограмм с интервалом в 5 дней в течении 20 суток. Анализ полученных данных показал, что спустя 20 дней энантиоселективность сенсора незначительно снизилась по сравнению с исходным значением, составлявшим (~ 1.3 %), что подтверждает высокую стабильность данного сенсора.

Исследование энантиоселективных характеристик сенсора и его способности к распознаванию энантиомеров Atn проводилось с учетом структурных особенностей хирального селектора (рис. 1). Как и ожидалось, сенсор без хирального селектора не демонстрировал различий в аналитических сигналах между R- и S-Atn, в то время как модифицированные хиральными комплексами Ni(II) сенсоры показали дифференцированный отклик. Наиболее выраженная разница в потенциалах и токах пиков окисления Atn наблюдалась на сенсоре CBPE@(*S*)-**Ni1** (ΔE_p = 20 мВ и i_{pS}/i_{pR} = 1.60), который использовался в последующих экспериментах. Изменение структуры хирального селектора путем замены бензольного фрагмента на водород ((*S*)-**Ni2**) или метильную группу ((*S*)-**Ni3**) привела к снижению энантиоселективности. Результаты анализа влияния абсолютной конфигурации хирального комплекса Ni(II) на величину аналитичекского сигнала энантиомеров Atn были идентичными, но сенсор CBPE@(*S*)-**Ni1** был более чувствителен к S-Atn, тогда как сенсор CBPE@(*R*)-**Ni1** – к R-Atn. Применение сенсора на основе дегидроаланинового комплекса (*S*)-**Ni4** привело к уменьшению значений i_{pS}/i_{pR} и ΔE_p в 1.2 и 6.7 раз, соответственно, по сравнению с CBPE@(*S*)-**Ni1**. Исследование диастереомерных комплексов показало, что изменение боковых цепей в CBPE@(***S, S***)-**Ni6** привели к значительному снижению энантиоселективности по сравнению с CBPE@(***S,S***)-**Ni5**: на 95 % по ΔE_p и на ~ 15 % по i_{pS}/i_{pR}.



Структуры хиральных комплексов Ni, применяемых в качестве селекторов.

Для оценки чувствительности сенсора были проведены исследования с использованием растворов R- и S-Atn различной концентрации на CBPE@(*S*)-**Ni1**. Анализ графиков зависимости тока пика окисления Atn от его содержания в растворе показал линейную зависимость в диапазоне 100–1000 мкМ. Сенсор продемонстрировал более высокую чувствительность к S-энантиомеру: пределы обнаружения и нижние границы определяемых концентраций составили 2.76 и 9.23 мкМ для S-Atn против 4.51 и 15 мкМ для R-Atn. Проверка правильности результатов анализа подтверждена исследованием модельных растворов индивидуальных энантиомеров и обработкой полученных результатов методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0.6 %, что указывает на высокую воспроизводимость результатов измерений. Показатель правильности определения результатов (100.4–100.6 %) свидетельствует о высокой точности разработанного сенсора. Сенсор был успешно применен для анализа биологических жидкостей. При определении энантиомеров в Atn моче S_r не превышало 3.5 %, а в плазме крови – 4.1 %. Значения правильности определения (98.1–102.1 %) для обоих энантиомеров подтверждает отсутствие матричных эффектов при вольтамперометрическом определении энантиомеров Atn в биологических жидкостях. Также сенсор был успешно апробирован при определении энантиомеров Atn в их смеси. По зарегистрированным вольтамперограммам 1 мМ растворов Atn с различным содержанием S-Atn было установлено, что токи пиков окисления возрастают линейно, а потенциал окисления смещается в отрицательную область с увеличением содержания S-Atn, что указывает на способность сенсора CBPE@(*S*)-**Ni1** определять энантиомеры Atn как в рацемической смеси, так и в смеси с преобладанием одного из энантиомеров.

Литература

1. *Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А.* Энантиоселективные сенсоры. М.: Лаборатория знаний, 2023. 259 с.
2. *Maistrenko V.N., Zil'berg R.A.* // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75, № 12. P. 1514. https://doi.org/10.1134/ S1061934820120102 [*Майстренко В.Н., Зильберг Р.А.* // Журн. анал. химии. 2020. Т. 75, № 12. P. 1080. https://doi.org/10.31857/S0044450220120105]
3. *Maistrenko V.N., Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A.* // J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73, № 1. P. 1. https://doi.org/10.1134/S1061934818010057 [*Майстренко В.Н., Сидельников А.В., Зильберг Р.А.* // Журн. анал. химии. 2018. Т. 73, № 1. P. 3. https://doi.org/10.7868/S0044450218010012]
4. *Zhang Q., Xue S., Li A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 445. P. 214108. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214108
5. *Zilberg R.A., Teres J.B., Bulysheva E.O. et al.* // Electrochim Acta. 2024. Vol. 492. P. 144334. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144334
6. *Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R. et al.* // Inorganics. 2022. Vol. 10, № 8. P. 117. https://doi.org/10.3390/inorganics10080117
7. *Zil'berg R.A., Zagitova L.R., Vakulin I.V. et al.* // J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76, № 12. P. 1438. https://doi.org/10.1134/S1061934821120145 [*Зильберг Р.А., Загитова Л.Р., Вакулин И.В. и др.* // Журн. анал. химии. 2021. Т. 76, № 12. С. 1111. https://doi.org/10.7868/S0044450218010012]

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕПЛОМ ПОЛУ

Д. С. Тестов, С. В. Моржухина, А. М. Моржухин

Государственный университет «Дубна», Дубна, Московская обл.

dima13-1994@yandex.ru

Настоящая работа является развитием исследований теплофизических параметров кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$ [1, 2] для их внедрения в системы теплого пола. В работе [1] показана эффективность работы теплоаккумулирующих материалов на основе смеси данных кристаллогидратов, а в работе [2] получены достоверные физико-химические параметры $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$.

В таблице 1 представлены компоненты экспериментально созданных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), состоящие из основного компонента $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ и загустителей и зародышеобразователей. Методика приготовления составов соответствует методике, описанной в работе [1].

Несмотря на имеющиеся работы по внедрению ТАМ на основе $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ в качестве основного компонента [3–5], вопрос постоянно поднимался исследователями. В работе стабильности физико-химических свойств и химическая инертность в множественном нагреве/охлаждении. Например, в работе [6] показано, что использование нитратов переходных металлов в контакте с оксидом алюминия Al_2O_3 приводит к снижению температурного диапазона использования ТАМ. В работе [4] показывается, как влияет термоциклирование на теплоту фазового перехода. А именно происходит ее медленное снижение с одновременным увеличением переохлаждения, что вызвано фазовой сегрегаций, в связи с чем рассматриваемые в данной работе составы содержат загуститель.

Таблица 1

Соотношение и назначение компонентов в составах 1–3 на основе $Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$

Компонент	Массовая доля компонента в составе, %*			Роль компонента
	1	2	3	
$Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$	95	95	100	матрица
$Co(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$	5	5	–	зародышеобразователь
ZnO	–	–	1.5	зародышеобразователь
EGгидр	–	1	1	теплопроводящая добавка
КМЦ	0.587	1	1	загуститель
САЖА	2	–	–	загуститель

На рисунке в качестве примера представлены кривые охлаждения ТАМ состава 2 в качестве примера до и после термоциклирования в течение 500 циклов нагрева / охлаждения. Термоциклирование проводилось в температурном диапазоне 15–40°C для состава 2 с выдерживанием в течение 10 и 5 минут на максимальной и минимальной температуре соответственно в термоциклере (амплификаторе) GeneExplorer GE-96G в центрифужных пробирках объемом 0.2 мл. Точность температурного контроля составляла 0.1°C.

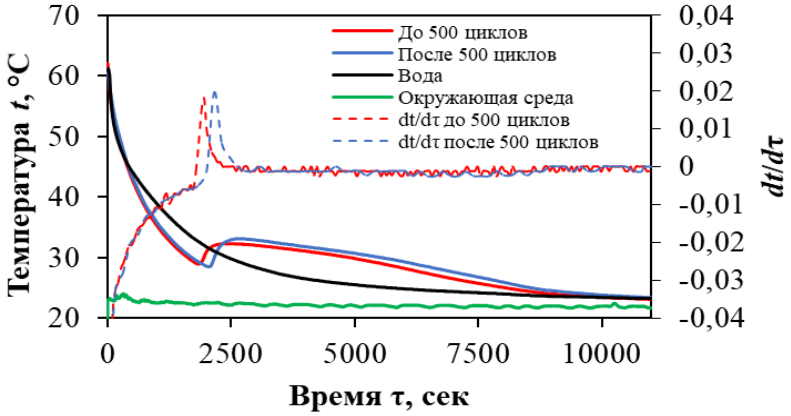


Рис. 1. Кривые охлаждения состава 2 до и после термоциклирования.

На рисунке 2 представлены результаты испытаний состава 2 в режиме термоциклирования на теплом полу при температуре окружающей среды 21°C. На электрический теплый пол тонким слоем было нанесено 15 г ТАМ. Эксплуатационные характеристики представлены в таблице 2. На рисунке 2 можно наблюдать, что время остывания цикла после термоциклирования не увеличилось, как и время, затрачиваемое на нагрев.

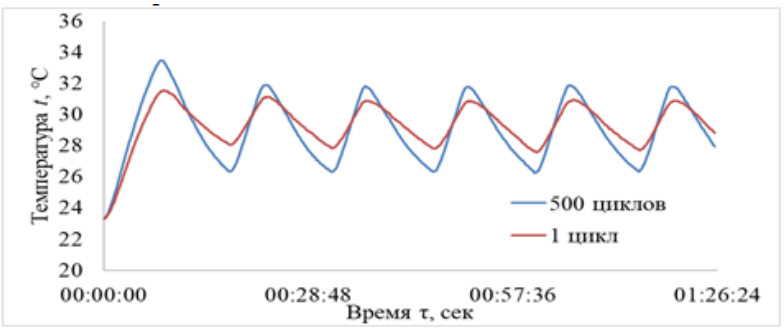


Рис. 2. Состав 2 при термоциклировании на теплом полу при температуре 21°C после 1 и 500 циклов нагрева / охлаждения.

Составы 1–3 в режиме термоциклирования не имеют фазовую сегрегацию, не подвержены химической деградации из-за их применения при температурах ниже 60°C, выше которой проявляются признаки выделения оксидов азота, что показано в работе [6].

Таблица 2

Сравнительная характеристика ТАМ для теплых полов после 500 циклов нагрева / при температуре окружающей среды 21°C в сравнении с теплым полом без материала

Состав	Число циклов	Среднее время остывания, мин.	Среднее время нагрева, мин.	Температурный диапазон работы, °C
Теплый пол без материала	22	4	4	24.5–27.3
Состав 2: (95 % $Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$ + 5 % $Co(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$) + 1 % EGгидр + 1 % КМЦ	6	10	5	26.3–31.5
Состав 3: (95 % $Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$ + 5 % $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$) + 1 % EGгидр + 1 % КМЦ	6	20	6	25–35

Предложенные составы термостабильны и благодаря индивидуальным физико-химическим свойствам $Zn(NO_3)_2 \times 6\,H_2O$ имеют температуру фазового перехода между 30–40°C, что позволяет внедрить данные составы в качестве компонентов теплого пола для отопления в холодных регионах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения «Российская академия наук» по проектам научных тем по научным исследованиям (№ FEEM-2024-0008, регистрационный номер 102312200005-0-1.4.3).

Литература

1. *Testov D.S., Morzhukhina S.V., Gashimova V.R. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. Vol. 98, № 2. P. 172.
2. *Testov D.S., Morzhukhina S.V., Gashimova V.R. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. Vol. 98, № 11. P. 2415.
3. *Dixit P., Vennapusa Jagadeeswara Reddy V.J., Aravind Dasari A. et al.* // J. Energy Storage. 2022. Vol. 52. P. 104804. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104804
4. *Kumar N., Banerjee D., Chavez Jr.R.* // J. Energy Storage. 2018. Vol. 20. P. 153.
5. *Chakraborty A., Noh J., Shamberger P. et al.* // J. Energy Storage. 2023. Vol. 5, № 4. P. e417.
6. *Małecka B., Łącz A., Drożdż E. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. Vol. 119. P. 1053.

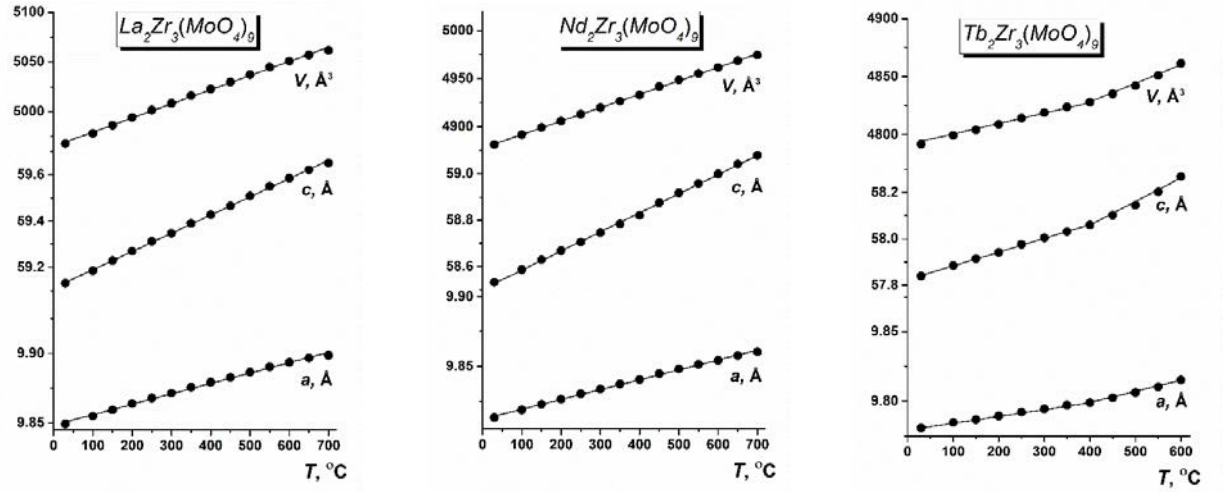
ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИРКОНИЯ $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (*Ln*=La, Nd, Tb)

Ю. Л. Тушинова[1, 2], Е. В. Ковтунец[1], Б. Г. Базаров[1, 2]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[2] Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова, Улан Удэ
tushinova@binm.ru

Двойные молибдаты продолжают представлять несомненный интерес благодаря богатому разнообразию составов, структур и, соответственно, физико-химических свойств. Ранее нами было установлено образование группы двойных молибдатов состава $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (*Ln* = La–Tb) (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6). Их кристаллическую структуру можно представить как октаэдро-тетраэдрический каркас $\{[Zr(MoO_4)_3]^{2-}\}_{3\infty}$, в обширных полостях которого размещаются атомы лантаноидов, координирующие остающиеся свободными вершины MoO_4-тетраэдров [1]. Некоторые структурно обусловленные физические свойства изучены экспериментально, показана (например, в [2–4]) перспективность этих фаз в качестве люминесцентных и диэлектрических материалов.

В настоящей работе методом высокотемпературной рентгенографии изучено термическое расширение трех представителей тригональных двойных молибдатов: $La_2Zr_3(MoO_4)_9$ (I), $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ (II) и $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (III). Образцы для исследования получены методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов при температурах отжига 450–700°C.

Соединения (I), (II) исследовались в температурном интервале 30–700°C, (III) – 30–600°C. Значения параметров элементарных ячеек *a* и *c* при повышении температуры увеличиваются (рис.). В большей степени расширение происходит вдоль кристаллографической оси *c*. Для $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ можно выделить две температурные области (до и после 400°C), в пределах каждой из которых увеличение параметров и объема элементарной ячейки при нагревании происходит практически линейно (см. рис.).



Температурные зависимости параметров и объемов элементарных ячеек $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (*Ln* = La, Nd, Tb).

На основании полученных данных рассчитаны главные значения тензора теплового расширения. Значения $\alpha_a \sim 7.7 \times 10^{-6}$ °C^{-1}, $\alpha_c \sim 13.3 \times 10^{-6}$ °C^{-1} для (I), $\alpha_a \sim 7.1 \times 10^{-6}$ °C^{-1}, $\alpha_c \sim 14.0 \times 10^{-6}$ °C^{-1} для (II) практически не меняются с температурой, объемное расширение α_V при 700°C для (I) и (II) достигает величин $\sim 29 \times 10^{-6}$ °C^{-1} и $\sim 28 \times 10^{-6}$ °C^{-1}, соответственно, для (III) при 600°C $\sim 34 \times 10^{-6}$ °C^{-1}. В случае соединения (III) коэффициенты термического расширения при переходе из одной области в другую возрастают в ~ 1.7 раза, степень анизотропии с ростом температуры практические не меняется ($\alpha_{max} / \alpha_{min} \sim 2.0$–$2.1$).

Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования БИП СО РАН.

Литература

1. *Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Тушинова Ю.Л. и др.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 2. С. 343.
2. *Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79, № 2. С. 300.
3. *Exeler J., Jüstel Th.* // Mater. Res. Bull. 2024. Vol. 176. P. 112816. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112816
4. *Liu W., Zuo R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38, № 1. P. 339. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.023.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ ПЛАТИНОВЫХ И ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ИХ СОЛЕЙ

Е. В. Фесик[1, 2], Е. В. Гусева[3], С. Г. Пономарев[1]
[1] МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
[3] Казанский национальный исследовательский технологический университет
1707-fesik@mail.ru

Интенсивное развитие исследований в области методов синтеза би- и полиметаллических частиц привело к появлению новых материалов, которые находят широкое применение в гетерогенном катализе, водородной энергетике, электротехнике и электронике [1]. Трудно переоценить роль платиновых металлов в развитии современной промышленности, приборостроении, микроэлектроники и химического производства. Важные технологии и процессы немыслимы без катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, координационные соединения которых являются удобными предшественниками для синтеза монометаллических и полиметаллических (сплавных) высокодисперсных частиц как в виде индивидуальных фаз, так и композитных материалов. Добавление второго металла способствует изменению формы, состава, поверхностной морфологии, физико-химических и функциональных свойств готового материала, поэтому изучение особенностей формирования биметаллических частиц остается актуальной задачей. Биметаллические системы разнообразны по составу и структуре, что в свою очередь открывает широкие возможности для получения материалов на их основе с улучшенными характеристиками. Они гораздо эффективней монометаллических, так как в ряде каталитических процессов у них обнаруживается высокая степень селективности и повышенная каталитическая активность за счет синергетических эффектов.

Интерес исследователей к изучению биметаллических сплавов на основе платины или палладия и элементов VIB группы Периодической системы (Cr, Mo, W) обусловлен их высокой термической и химической стойкостью, а также каталитической активностью [1–4]. Все известные на сегодняшний день методы синтеза биметаллических сплавов имеют как преимущества, так и недостатки. По нашему мнению, простым и эффективным методом получения биметаллических сплавов является термолиз смеси соединений-предшественников. Цель данной работы – выявление возможности получения высокодисперсных биметаллических сплавов $Pt/Pd_{1-x}M_x$ (M = Cr, Mo, W) в твердой фазе в инертной атмосфере из смесей соединений-предшественников металлов, в качестве которых выбраны комплексные аммиакаты платины и палладия и аммонийные металлаты элементов VIB.

В докладе рассмотрены особенности получения твердых растворов с участием платиновых и тугоплавких металлов при относительно невысоких температурах до 550°C, что способствует образованию биметаллической фазы. Обсуждаются результаты термического и рентгенофазового анализов рассматриваемых смесей. Показана возможность образования высокодисперсных

биметаллических сплавов $Pt/Pd_{1-x}M_x$ (M = Cr, Mo, W) в инертной атмосфере в присутствие ионов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}/[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, индуцирующих восстановление CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $W_{12}O_{41}^{10-}$-ионов до металлического состояния аммиаком *in statu nascendi*.

Результаты работы могут быть положены в основу способа приготовления $Pt/Pd_{1-x}M_x$ (M = Cr, Mo, W)-содержащих систем для катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов.

Литература

1. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М.* // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 8. С. 718.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА CO_2 – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В. В. Фомичев, А. И. Колобанов, И. Е. Соколов
[1] МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
valeryfom@rambler.ru

Современная электронная техника, ее базовые элементы, ушла от объемных функциональных материалов к микрообъектам и далее, на наноуровень. Монокристаллические объекты уступают место нанокерамике. Это требует развитие методов и технологий производства наноразмерных объектов, в частности, сложных оксидов – прекурсоров производства целевых продуктов. Существующие способы получения наноразмерных сложных оксидов, как правило, обладают рядом недостатков. В частности, возникают проблемы с получением наночастиц в узком контролируемом размерном интервале. В ряде случаев при синтезе продукт может содержать существенное количество предшественника.

Перспективным методом получения наноразмерных сложных оксидов представляется синтез с использование сверхкритических флюидных технологий (СКФ). Сверхкритическая жидкость – состояние вещества при P и T выше критической точки, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Наиболее распространенными на практике являются сверхкритические диоксид углерода, вода и спирты. До настоящего времени СКФ не нашли широкого применения в технологиях получения сложных оксидных композиций. Существует ряд инженерных решений использования СКФ для синтеза оксидов. В настоящей работе разработан метод с использованием процесса сверхкритического антирастворителя – SAS (сольвент – антисольвент). Для такого метода необходимо, чтобы исходные вещества были растворимы в органическом растворителе, но не растворимы в сверхкритическом флюиде (растворитель + CO_2). Методика эксперимента заключается в следующем: после достижения в реакторе критических параметров (T, P), чистый органический растворитель подают в реактор для создания равновесного состава жидкости. Затем чистый растворитель заменяют на раствор исходных солей в органическом растворителе. В результате происходит высаливание конечного продукта. После этого подачу CO_2 продолжали в течение 20 мин для удаления органического растворителя с поверхности и из объема полученного продукта.

Прямой синтез простых и сложных оксидов по схеме SAS может быть выполнен с использованием изопропилового спирта (растворитель) и изопропоксидов металлов в качестве исходных компонентов [1]. В результате формируются рентгеноаморфные наноразмерные частицы оксидов или их твердых растворов, причем, последние существуют во всем диапазоне концентраций исходных компонентов и при температурах выше 450°C распадаются в соответствии с известными T–x диаграммами фазовых состояний систем. Теоретический анализ процессов, протекающих в СКФ, показал, что формирование оксидной фазы идет по многостадийному механизму гидролиза и может быть реализовано только для переходных элементов [2]. Метод сопряжен с некоторыми трудностями уже на стадии приготовления растворов исходных компонентов, обусловленными сильной склонностью к гидролизу изопропоксидов переходных элементов.

В этом плане более привлекательной и удобной оказалась схема с использованием в качестве исходных компонентов солей органических кислот (ацетатов, лактатов и пр.) таким образом, чтобы критические параметры СКФ (растворитель + CO_2) не слишком отличались от параметров собственно

СКФ CO_2. Наиболее удобными для этих целей оказались диметилсульфоксид и ацетонитрил. Начальные параметры процесса выбирали согласно теоретически рассчитанным фазовым диаграммам жидкость-газ для систем CO_2–ДМСО и CO_2–*Me*CN. При реализации этой схемы образуется наноразмерный рентгеноаморфный твердый раствор исходных солей, который при температурах до 400°C разлагается с образованием наноразмерного рентгеноаморфного твердого раствора оксидов. Все параметры процесса: концентрации растворов, их соотношение, давление и температура – так или иначе, влияют на размер наночастиц, обеспечивая получение продукта в узком размерном интервале. Определяющее влияние на размер оказывает диаметра сопла, увеличение которого от 100 до 200 мкм приводило к уменьшению среднего размера частиц вдвое.

Таким образом, используя в качестве исходных компонентов ацетаты или лактаты переходных элементов получены двойные оксиды – железоиттриевые и железоевропиевые гранаты. Проведенные исследования промежуточных продуктов, образующихся в ходе высокотемпературного отжига прекурсоров, полученных в результате процесса SAS, показали наличие четырех этапов формирования кристаллических оксидов. Причем, последняя стадия – формирование кристаллической структуры граната, проходит при температурах 750–800°C, что на несколько сотен градусов ниже температуры общепринятого твердофазного синтеза из индивидуальных оксидов. Дано термодинамическое обоснование этого эффекта [3].

Разработанный способ получения сложных оксидов использован при синтезе наноразмерных образцов железо-европиевого граната в размерном интервале 20–80 нм. На дифрактограммах образцов, полученных при температурах 50, 60°C и давлении 9 МПа, и прокаленных затем при температуре 800°C, присутствуют, помимо рефлексов ЖЕГ, рефлексы примесной фазы – оксосульфата европия. Оксосульфат европия разрушается только при увеличении температуры прокаливания до 1000°C. Появление примесной фазы обусловлено наличием во всех образцах следовых количеств серы от остатков растворителя ДМСО. Отсутствие петель гистерезиса на изотермах этих образцов говорит об отсутствии полимолекулярной конденсации в мезопорах, заполненных органическим растворителем. Известно, что при нагреве до температуры 200°C, ДМСО разлагается на серную и метансульфоновую кислоты. Таким образом, на 1 стадии разложения образца, наряду с образованием оксокарбоната европия, протекает побочная реакция образования оксосульфата, устойчивого до температуры 800°C. Повышение температуры до 1000°C позволяет избавиться от примесной фазы оксосульфата европия, однако это приводит к уменьшению коэрцетивной силы.

Согласно результатам магнитных измерений, максимальное значение коэрцетивной силы H_c – 124 Oe зарегистрировано для наночастиц железо-европиевого граната с размером 33 нм, представляющих собой максимальный магнитный монодомен. С дальнейшим уменьшением частиц до 21 нм H_c падает до 52 Oe [4].

Большой интерес представляют собой сложные халькогениды с участием переходных элементов – молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, рения – в низших степенях окисления, в частности, +4. Системные работы по синтезу и исследованию соединений в этой обширнейшей области практически не велись. Представляет интерес класс двойных сульфидов и оксисульфидов со структурами перовскита, пирохлора и граната. Методом прямого ампульного высокотемпературного синтеза нами получены соединения, отвечающие структуре граната, состава $Eu_3Fe_{5-3/2x}Mo_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$ и $Eu_3Fe_{5-3/2x}Nb_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$, где $x = 0.15$. Выполненные магнитных исследований $Eu_3Fe_{5-3/2x}Mo_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$ и $Eu_3Fe_{5-3/2x}Nb_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$ в сравнении с железо-европиевым гранатом демонстрируют заметное увеличение намагниченности насыщения $Eu_3Fe_{5-3/2x}Nb_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$, в то время как результаты измерения для $Eu_3Fe_{5-3/2x}Mo_x\square_{1/2x}O_{12-2x}S_{2x}$ мало чем отличаются от характеристик железо-европиевого граната. Это вполне закономерно, поскольку в отличии от Mo (IV) магнитным ионом является Nb (IV). Нами впервые предложен многостадийный процесс, в котором использовано то обстоятельство, что процесс SAS позволяет получить наноразмерные рентгеноаморфные твердые растворы исходных компонентов во всем диапазоне концентраций. Это позволило получить наноразмерный рентгеноаморфный оксидный твердый раствор состава $Eu_3Fe_{4.775}O_{11.7}$ – прекурсор следующей стадии процесса – температурный ампульный синтез из исходных компонентов по схеме – $Eu_3Fe_{4.775}O_{11.7}$ + дисульфид молибдена (IV) или ниобия (IV) при температуре 1050°C. В результате получены наноразмерные частицы, которые слипаются в большие агломераты микронного порядка [5].

Литература

1. *Sokolov I.E., Konovalov I.A., Zakalyukin R.M. et al.* // MRS Commun. 2018. Vol. 8. P. 59.

2. *Голубев Д.В., Сигов А.С., Колобанов А.И., Фомичев В.В.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97, № 7. С. 1038. https://doi.org/10.31857/S0044453723070117
3. *Соколов И.Е., Ефремова Е.И., Боева Н.М. и др.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т. 15, № 3. С. 73.
4. *Sokolov I.E., Efremova E.I., Boeva N.M. et. al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. Vol. 555. P. 169372. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022
5. *Kolobanov A.I., Fomichev V.V., Sigov A.S. et. al.* // Solid State Sci. 2024. Vol. 157. P. 107710. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024

РАЗРАБОТКА МЕТОДА АНАЛИЗА ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ EXAFS СИГНАЛОВ

Э. Ф. Хаметова[1], О. Р. Бакиева[1], В. В. Кривенцов[2]
[1] Удмуртский ФИЦ УрО РАН, Ижевск
[2] ЦКП «СКИФ», Кольцово, Новосибирская обл.
elinaphanilevna851@gmail.com

В настоящее время огромное внимание научных групп направлено на создание и исследование новых наноразмерных материалов. Часто необходимые функциональные свойства достигаются за счет строго определенной локализации атомов в структуре материала. Поэтому для прогнозирования свойств материалов важно знать их локальное атомное строение. Одним из возможных методов такого анализа является EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопия. В результате эксперимента происходит возбуждение внутреннего уровня атома исследуемого вещества рентгеновским излучением и регистрируется процесс поглощения материалом. EXAFS спектроскопия с использованием синхротронного излучения является мощным инструментом для исследования локального окружения вокруг атома определенного сорта. Данный метод основан на анализе протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения. Данная область содержит информацию о параметрах локальной атомной структуры: межатомные расстояния, координационные числа, параметры тепловой дисперсии атомов.

Для расшифровки EXAFS-данных существует несколько методов. Классическим и широко используемым методом анализа EXAFS-спектров является метод Фурье-преобразования. В результате применения данного метода исследователь получает Фурье-образы выделенных нормированных EXAFS-осцилляций, где положение максимумов на получаемой кривой коррелирует с межатомными расстояниями, амплитуды – с координационными числами, а полуширины – с амплитудой тепловых колебаний атомов (фактором Дебая-Валлера). Однако данный метод имеет ограничение в применимости, например, при исследовании многокомпонентных материалов, в состав которых входят химические элементы с близкими значениями атомного номера. На EXAFS-спектрах таких материалов будет наблюдаться область перекрытия нескольких краев поглощения. В данном случае спектр будет содержать сумму нескольких волновых чисел. Как известно, применение метода Фурье-преобразования к сумме волновых чисел невозможно. Таким образом, существует необходимость в разработке метода анализа EXAFS-данных для случая, когда на экспериментальных спектрах наблюдается область перекрывающихся сигналов нескольких краев поглощения.

В рамках данной работы предлагается методика решения проблемы перекрывающихся сигналов. В качестве тестовых объектов выбраны материалы, содержащие перекрытие нескольких краев поглощения. Выделены нормированные осцилляции для каждого из сигналов, получены соответствующие Фурье-образы, по которым определены параметры локальной атомной структуры.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351. Исследования проводились с использованием средств совместного исследовательского центра «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» ФИЦ «Институт катализа СО РАН им. Борескова». В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА И ОТЖИГЕ ПЛЕНОК $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ И $Zr_{1-x}Ti_xO_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Е. А. Хижняк, В. Р. Шаяпов, М. С. Лебедев
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
khizhnyak@niic.nsc.ru

Метод атомно-слоевого осаждения (АСО) позволяет осаждать пленки сложного состава, например, многокомпонентные оксиды $M_{1x}M_{2y}O_z$ (M_1 и M_2 – металлы). Такие пленки представляют собой однофазные системы или композитные материалы с особыми свойствами, которые отсутствуют у составляющих их отдельных оксидов. Уникальные характеристики смешанных оксидных систем находят приложения в различных областях: пленки для медико-биологических применений, предотвращающие рост бактерий, грибков и биопленок на поверхностях биоматериалов, пленки для газовых сенсоров, пленки с фотокаталитическими свойствами. Смешанные оксиды с диоксидом титана (например, $Hf_{1-x}Ti_xO_2$) при изменении x обеспечивают широкий диапазон показателя преломления и ширины запрещенной зоны, что находит применение в оптике и фотонике. В последнее время широко исследуются приложения пленок многокомпонентных оксидов в микроэлектронике: диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, мемристоры на основе пленок Zr–Ti–O, Hf–Ti–O, элементы сегнетоэлектрической памяти на основе пленок Hf–Zr–O.

Одна из важных задач, возникающих при получении и применении пленок многокомпонентных оксидов – изучение температурных и концентрационных областей существования различных фаз, смесей фаз, твердых растворов. В настоящей работе осаждение пленок $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ и $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ проводилось методом АСО путем повторения суперциклов, представляющих собой чередование циклов подачи прекурсора гафния (циркония), паров воды и прекурсора титана. Такой подход позволяет плавно варьировать значение x. Пенки осаждались на установке PICOSUN R-200 ALD System (Oy Sunale, Finland). В качестве прекурсора циркония использовался тетракис(этилметиламид) циркония $[(CH_3)(C_2H_5)N]_4Zr$, прекурсора гафния – тетракис(диэтиламид) гафния $[(C_2H_5)_2N]_4Hf$, прекурсора титана – тетрахлорид титана $TiCl_4$. В результате получены пленки $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ и $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ с различными x в диапазоне от 0 до 1, толщина пленок составляла 50–60 нм. Исследованы изменения фазового состава пленок по мере изменения x, а также в результате отжигов при 700°C в течение 1 часа, необходимых для кристаллизации пленок.

Элементный состав пленок определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Найденные соотношения концентраций металлов в пленках оказались близки (в пределах погрешности метода) к ожидаемым из отношения циклов прекурсоров величинам. Рентгенофазовый анализ пленок $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ и $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ выполнен по методике скользящего падения (GIXRD). Свежеосажденные пленки HfO_2 кристаллизуются в моноклинной фазе, пленки ZrO_2 – в тетрагональной фазе, TiO_2 – в фазе анатаза. На рентгенограммах двухкомпонентных оксидов появляются рефлексы кристаллических фаз только при x, близких к 0 или 1. При добавлении более чем 10 % второго оксида формируются рентгеноаморфные пленки. При добавлении 2.2 ат. % титана ($x \approx 0.07$) в пленку ZrO_2 она оказывается двухфазной и состоит из смеси тетрагональной и моноклинной фаз (твердых растворов). После отжигов на рентгенограммах большинства пленок появляются рефлексы кристаллических фаз. С ростом концентрации титана фазовый состав пленок меняется. В системе $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ кристаллизация пленок в виде моноклинной фазы прослеживается до $x = 0.17$. В системе $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ до $x = 0.17$ пленки кристаллизуются в виде смеси тетрагональной и моноклинной фаз. Составам $x = 0.25$–0.50 в системе $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ соответствует фаза орторомбического титаната гафния $HfTiO_4$. На рентгенограммах пленок $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ с составами $x = 0.33$–0.50 проявляются рефлексы орторомбического титаната циркония $ZrTiO_4$. При большей концентрации титана образуются тетрагональные твердые растворы на основе анатаза. Методом ИК-спектроскопии исследован ближний порядок в пленках. В спектрах отожженных пленок обнаружены характерные полосы фононных колебаний анатаза при 440 и 255 $см^{-1}$ вплоть до концентраций $x = 0.20$–0.33. Присутствие анатаза может оказывать влияние на функциональные свойства пленок, в первую очередь, на электрофизические.

Авторы благодарят И.В. Королькова и Б.А. Колесова за исследования пленок методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, (проект № 121031700314-5).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА $Tl_4Cu(MoO_4)_3$

Г. Д. Цыренова[1], Э. Т. Павлова[2], А. В. Мосунов[3], Б. И. Лазоряк[3]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[2] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ
[3] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
gtsyr@mail.ru

Поиск и создание новых материалов предполагает синтез новых фаз, установление и изучение их кристаллических структур и характеристик. Сложнооксидные соединения молибдена привлекают большое внимание в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов с лазерными, люминесцентными, сегнетоэлектрическими и суперионными свойствами. Так, в молибдатных системах с участием одно- и двухвалентных металлов установлено существование двойных молибдатов состава $Me_4Zn(MoO_4)_3$ (Me = K, Rb, Tl), обладающих свойствами сегнетоэластиков (СЭ) [1–3] с температурой фазовых переходов от 200 до 360°C. Невысокие температуры фазового перехода СЭ повышает вероятность применения их на практике в качестве различных датчиков.

Физические методы при различных температурах и частотах благодаря своей высокой чувствительности позволяют получить надежную и достоверную информацию о механизмах акустических потерь. Работ, посвященных изучению кинетики доменных границ в сегнетоупругих кристаллах, практически нет.

Основной задачей данной работы является обобщение экспериментальных результатов исследования полидоменного СЭ $Tl_4Cu(MoO_4)_3$.

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенографии установлено, что соединение претерпевает обратимый фазовый переход при 305 К (рис. 1).

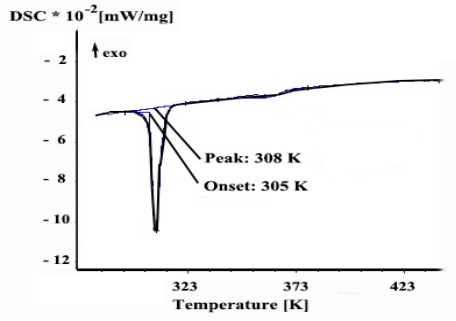


Рис. 1. ДСК-кривая двойного молибдата $Tl_4Cu(MoO_4)_3$.

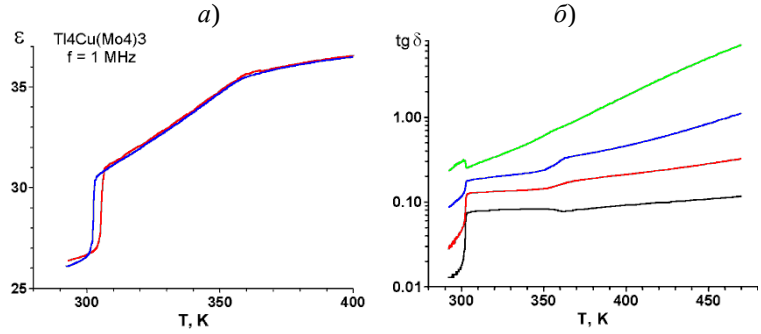


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε(T) (*а*) и диэлектрических потерь tgδ(T) (*б*) двойного молибдата $Tl_4Cu(MoO_4)_3$.

Оптическим методом выявлено наличие доменной структуры в кристаллах двойного молибдата таллия-меди.

Изучены магнитные свойства, электропроводность и температурно-частотные характеристики ε, tgδ в интервале 290÷480 К, 1.0 КГц÷1.0 МГц при нагревании и охлаждении образца (рис. 2).

Для лучшего понимания свойств $Tl_4Cu(MoO_4)_3$ использовалась импедансная спектроскопия при разных температурах. Экспериментальные данные показали наличие двух полуокружностей, каждая из которых находится в своей частотной области, что указывает на наличие двух вкладов, связанных с эффектом зерна и с эффектом доменных границ.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и при частичной финансовой поддержке БГУ (проект № 24-06-01).

Литература

1. *Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Клевцов П.В.* // Изв. АН СССР. Серия физ. 1986. Т. 50, № 2. С. 353.
2. *Цыренова Г.Д.* Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: дис. … канд. хим. наук. М., 1989. 173 с.
3. *Базарова Ж.Г., Федоров К.Н., Архинчеева С.И., Мункуева С.Д.* Патент 2054497 РФ. 1996.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ SiOC : H, ОСАЖДЕННЫЕ В ПРОЦЕССЕ PECVD ИЗ СМЕСИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА И ГЕЛИЯ

М. Н. Чагин, Е. Н. Ермакова, Д. Е. Петухова, В. Р. Шаяпов, В. С. Суляева, С. П. Дудкина, Е. А. Максимовский, М. Л. Косинова

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

marina@niic.nsc.ru

В технологии создания электронных приборов на основе кремния используются разнообразные варианты процессов осаждения из газовой фазы для получения слоев различного функционального назначения. Прогресс современной электроники в значительной степени зависит от успешного решения проблем в области технологии диэлектрических материалов. В качестве диэлектрика с низким значением диэлектрической постоянной используют пленки оксикарбида кремния α-SiO_xC_y : H (далее SiOCH). В нашей работе пленки SiOCH получены в процессе осаждения из газовой фазы при плазменной активации (PECVD) с использованием в качестве исходного вещества летучего кремнийорганического соединения – гексаметилдисилоксана $[(CH_3)_3Si]_2O$ в смеси с гелием при варьировании основных параметров процесса – мощности плазмы и температуры осаждения ($T_{ос}$).

Для характеризации пленок использовали СЭМ, РФЭС, ИК-спектроскопию, эллипсометрию, ЭДС, спектроскопию КРС, ПЭМВР. Применение метода оптической эмиссионной спектроскопии позволило определить типы газовых специй, образующихся в газовой фазе в результате плазмохимического разложения прекурсора, и предположить их влияние на состав пленок. Исследования методом СЭМ показали, что морфология поверхности всех пленок гладкая, пленки сплошные, однородные, без особенностей. Для пленок SiOCH получены спектры КРС для установления наличия примесной фазы углерода, что важно контролировать при использовании элементоорганических прекурсоров. Установлено, что в составе пленок, синтезированных при температурах до 400°C, эта фаза отсутствует.

Определены следующие зависимости: а) количественная связь между скоростью роста пленок SiOCH и параметрами процесса; б) взаимосвязь элементного состава пленок, химического строения и условий проведения процесса (температура синтеза, мощность разряда); в) корреляция функциональных характеристик пленок с условиями осаждения; г) взаимосвязь электрофизических и механических характеристик пленок с их составом и химической структурой. Установлено, что с ростом $T_{ос}$ содержание [Si] растет от 20 до 30 ат. %, [C] снижается с 60 до 50 ат. %, при этом [O] примерно постоянно 17–18 ат. %. ИК спектры пленок содержат широкую полосу поглощения в области 800–1200 $см^{-1}$, которая является суперпозицией полос, связанных с колебаниями связей Si–C, Si–O–Si, Si–CH_x–Si. Интенсивность этой полосы растет с $T_{ос}$. Одновременно интенсивность сигналов от водородсодержащих связей Si–CH_3, Si–H и C–H падает. Увеличение мощности плазмы также снижает содержание этих связей.

На основании измерений вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик МДП структур Si(100) / SiCOH / Al получены зависимости значения диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя диэлектриков от условий получения пленок. Определено, что снижение мощности плазмы и температуры синтеза способствует получению пленок, содержащих группы Si–CH_3, что приводит к снижению величины диэлектрической постоянной. Пленки α-SiCOH имеют низкие значения ε = 2.40−2.85 и механические свойства E = 19−47 ГПа, H = 4.2−9.0 ГПа, которые делают их пригодными для использования в качестве межслоевого диэлектрика в СБИС.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 23-79-00026, https://rscf.ru/project/23-79-00026/) Исследования проводились с использованием ресурсов ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» (ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск).

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПАРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Р. Шаяпов, Е. Н. Ермакова, А. Г. Плеханов, М. Н. Чагин, С. П. Дудкина, М. Л. Косинова
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
shayapov@niic.nsc.ru

При использовании кремнийорганических соединений в качестве веществ-предшественников для химического осаждения из газовой фазы с активацией плазмой (PECVD) возможно получение пленок, состав и структура которых существенно зависят от условий процесса (температура в реакторе, мощность разряда и др.). Формируемые пленки можно условно разделить на полимероподобные и неорганические. Полимероподобные пленки сохраняют систему химических связей кремнийорганического прекурсора и обычно являются аморфными. Они образуются в условиях низких температур в реакторе (до 300°C) и малых мощностей разряда (от единиц до десятков ватт). При высоких температурах в реакторе (400–1000°C) и больших мощностях разряда (сотни или тысячи ватт) образуются неорганические пленки SiC_x, SiC_xN_y. Их строение по набору химических связей близко к строению карбидов и нитридов кремния, но не сводится к простой смеси этих соединений. Состав таких пленок определяется природой исходного кремнийорганического соединения и дополнительных газов.

Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) – простейший и наиболее доступный метод исследования состава плазмы в процессах плазмохимического осаждения пленок. Несмотря на ограниченную информативность этого метода, позволяющего детектировать лишь наиболее простые частицы плазмы (атомы, двухатомные молекулы и свободные радикалы), с его помощью можно определить степень разложения исходного вещества и предсказать строение получаемых пленок. При низкой мощности разряда типичный эмиссионный спектр плазмы кремнийорганических соединений в смесях с дополнительными инертными газами формируется молекулярными полосами и атомными линиями водорода, полосами радикала CH. При добавлении азота в исходную газовую смесь появляются полосы радикала CN, при добавлении кислорода – полосы молекулы CO. Такой спектр является показателем незначительного разложения прекурсора в плазме. При низких температурах в реакторе в данном случае будут осаждаться полимерподобные пленки SiC_x:H, SiC_xN_y:H, а при высоких – неорганические пленки SiC_x, SiC_xN_y. Сопоставление данных ОЭС и результатов физико-химического анализа пленок позволяет построить возможные механизмы формирования пленок в процессе роста.

Высокая мощность разряда, образующего плазму, приводит к глубокому разложению кремнийорганических веществ, которое проявляется на эмиссионных спектрах присутствием линий атомарного кремния, углерода, димеров C_2. В этой ситуации даже при сравнительно низких температурах осаждения пленки содержат небольшую концентрацию водородсодержащих связей и связей органической природы. При использовании различных дополнительных газов (N_2, NH_3, O_2) можно получить пленки SiC_x, SiC_xN_y, SiC_xO_y и др. Процессы PECVD не позволяют получать пленки с нулевым содержанием углерода (например, оксид или нитрид кремния): в пленках всегда сохраняется хотя бы небольшая концентрация углерода, причем при высоких температурах осаждения он может выделяться в виде отдельной фазы. Тем не менее, отслеживая закономерности изменения интенсивностей ряда характерных полос и линий эмиссионного спектра при изменении условий осаждения, можно скорректировать процесс PECVD для достижения необходимого состава пленок.

В данной работе обобщается накопленный авторами опыт применения метода ОЭС в исследовании плазмохимических процессов для получения пленок различного состава из паров кремнийорганических соединений (гексаметилдисилазан, гексаметилдисилан, тетраметилдисилазан, тетраметилсилан, 4-(триметилсилил)морфолин, 1,4-бис(триметилсилил)пиперазин, трис(триметилсилил)амин и др.) с дополнительными инертными и реакционными газами. Использовались процессы осаждения в плазме высокочастотного разряда разной мощности. Показаны результаты сопоставления данных ОЭС с составом и свойствами получаемых пленок.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 23-79-00026, https://rscf.ru/project/23-79-00026/). Исследования проводились с использованием ресурсов ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» (ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ И СКАНДИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СВС И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

И. А. Шибаков, В. В. Закоржевский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл.

ig.shibakov@yandex.ru

Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики является использование в качестве исходного сырья композиционных порошков, для получения которых перспективно применять метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счет высокой энергоэффективности, производительности и одностадийности процесса. Использование оксидов редкоземельных элементов при синтезе композиционных порошков позволит повысить высокотемпературную прочность керамических материалов на основе нитрида кремния [1–4]. Целью данной работы являлось изучение влияния оксида лютеция и оксида скандия на процесс получения СВС композиций Si_3N_4–Lu_2O_3, Si_3N_4–Sc_2O_3 и фазовый состав продуктов синтеза

Для синтеза композиционных порошков использовали СВС реактор объемом 30 литров. Рабочее давление процесса составляло 40 атм. Состав исходной шихты включал следующие компоненты: Si (23 и 21 мас. %), α-Si_3N_4, Lu_2O_3 и Sc_2O_3, рассчитанные так, что их количество в композициях составляло 12, 14, 16 мас. % и 5, 8, 10 мас. % соответственно.

При исследовании влияния количества оксидной добавки на температуру горения установлено, что при увеличении доли оксида в шихте температура горения возрастает с 1567 до 1614°С (рис. 1, *а*) для оксида скандия и с 1490 до 1618°С для оксида лютеция (рис. 1, *б*). Увеличение температуры горения связано с образованием силикатных соединений лютеция и скандия.

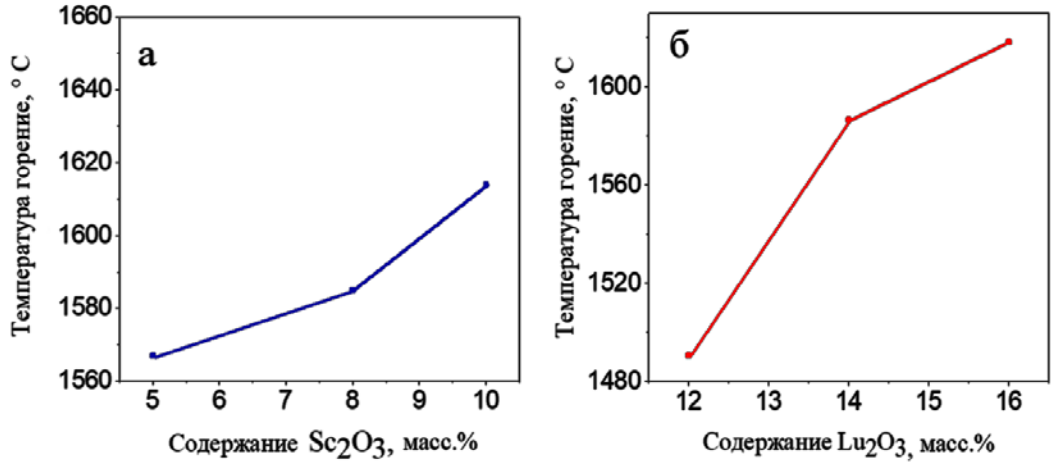


Рис. 1. Зависимость температуры горения от содержания оксида.

Рентгенофазовый анализ показал, что при добавлении оксида скандия в шихту в количестве 5, 8 и 10 мас. % на рентгенограммах присутствуют пики соединения, которое не удалось расшифровать, другие вторичные кристаллические фазы отсутствуют (рис. 2). Нитрид кремния представлен в основном альфа модификацией с содержанием в продукте синтеза 92 мас. %.

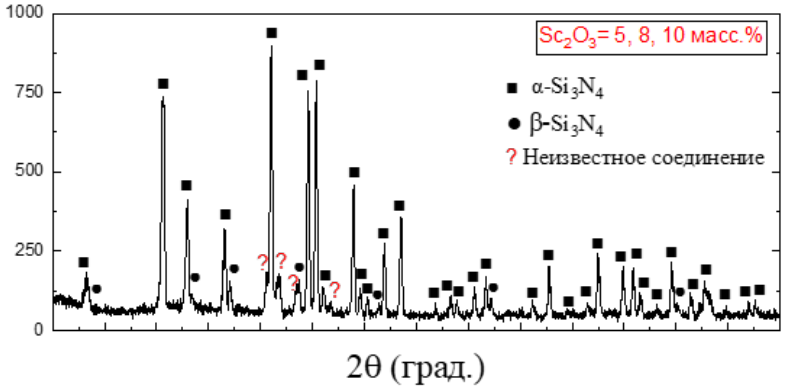


Рис. 2. Рентгенограммы композиционных порошков с добавкой оксида скандия.

При использовании добавки оксида лютеция состав вторичных фаз представлен моносиликатом и дисиликатом лютеция. Установлено, что при синтезе композиций возникает разница температур по вертикальному сечению шихты. Центральная область имеет максимальную температуру. РФА композиций Si_3N_4–Lu_2O_3 показал, что в верхней части спека образуется дисиликат лютеция моноклинной сингонии. В центральной части спека формируется дисиликат лютеция тетрагональной сингонии. Содержание α-Si_3N_4 в продукте синтеза составляет 86 мас. %.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-23-00085, https://rscf.ru/project/24-23-00085/).

Литература

1. *Hirosaki N., Yamamoto Y., Nishimur T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 11, № 85. P. 2861. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00545.x
2. *Hirosaki N., Okada A., Matoba K.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. № 71. P.144. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05036.x
3. *Kleebe H.-J., Pezzotti G., Ziegler G.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. № 82. P. 1857. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02009.x
4. *Cheong D.-S., Sanders W.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1992. № 75. P. 3331. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04429.x

САМООРГАНИЗОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ СЕТОК НАНОПРОВОЛОК ТЕЛЛУРА

А. А. Шкляев[1, 2], Р. А. Жачук[1]
[1] Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
shklyaev@isp.nsc.ru

Теллур и его соединения находят применение в электронике, фотонике, термоэлектричестве и солнечных элементах. Наноструктуры Te характеризуются высокой подвижностью носителей заряда и чрезвычайно высокой плотностью тока, нелинейным оптическим излучением, вызванным широкополосным рассеянием, и проявлениями резонансов Ми из-за большого значения показателя преломления Te. Структура *t*-Te состоит из параллельно спиральных цепочек атомов. Межцепочечные связи в Te преимущественно ван-дер-ваальсовы и частично ковалентные из-за перекрытия неподеленных пар электронных орбиталей с антисвязывающими состояниями соседних цепочек. Особенности атомной структуры Te приводят к образованию наноструктур различной формы, таких как нанопроволоки (НП), наноремни, наностержни и нанотрубки.

Наноструктуры Te можно получать из различных растворов, содержащих Te. Часто также используется физическое осаждение из паровой фазы с использованием газа-носителя или осаждение Te в вакууме. Эти методы обычно приводят к образованию массивов наноструктур, в которых они практически не связаны с подложкой и не соединены друг с другом. Недавно было обнаружено, что с помощью трубчатых печей, состоящих из двух температурных зон, можно синтезировать сетку из взаимосвязанных латеральных НП [1]. Нами применялся метод прямого физического осаждения Te в вакууме, когда в качестве варьируемых технологических параметров использовались температура подложки и скорость осаждения Te. Обнаружено, что пространственная ориентация растущих НП зависит от предварительной химической обработки подложки. На рис. 1 представлено изображение НП Te, выращенных при 110°C на подложке, полученной обработкой HF. Некоторые НП состоят из двух частей: одна лежит на поверхности подложки, а другая наклонена к ней и выглядит более светлой на изображениях СЭМ (некоторые из таких НП обозначены 1 на рис. 1). Один конец НП, лежащий на подложке, был более тонким и заостренным, в отличие от противоположного. Другие НП росли полностью вдоль поверхности подложки. Эти НП были длиннее и имели оба заостренных конца (обозначены 2 на рис. 1). НП такой формы формировались при температурах ~80–130°C при используемых нами скоростях осаждения Te.

При покрытии поверхности подложки кремния углеродом или водородом происходил рост НП только вдоль поверхности. В зависимости от температуры подложки и скорости осаждения Te были найдены условия получения длинных и тонких (рис. 2, *a*) или коротких и толстых НП Te (рис. 2, *b*).

В первом случае формирование НП происходит в условиях, близких к динамическому равновесию между скоростью осаждения теллура и его десорбцией. При осаждении Ge на кремний такие условия приводят к формированию упорядоченных структур [2, 3]. При низкой концентрации атомов теллура на поверхности подложки рост длинных и тонких НП происходит за счет более высокой скорости присоединения адатомов Te к краям атомных плоскостей Te, чем зарождения на них новых атомных плоскостей. Когда длина латеральных НП была достаточной для их пересечения, они срастались в точках пересечения, образую сетку.

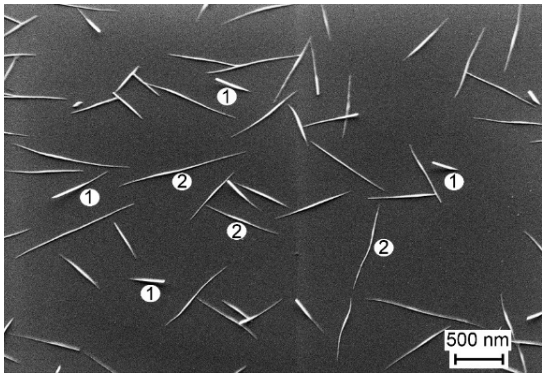


Рис. 1. СЭМ-изображение НП Te, выращенных при 110°C на подложке, полученной обработкой в HF. Цифрами 1 и 2 обозначены некоторые НП с одним концом под углом к подложке и полностью лежащие на подложке, соответственно.

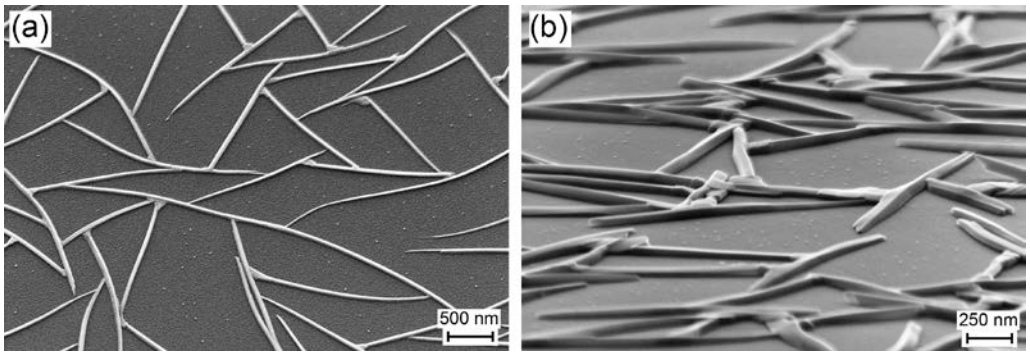


Рис. 2. (*a*) и (*b*) СЭМ-изображения НП, полученных осаждением около 30 и 60 нм Te при скоростях осаждения 1.3 и 2.7 нм/мин, соответственно на подложку при температуре ~ 120°C после удаления фоторезиста. СЭМ-изображения получены при угле падения электронного пучка, (*a*) нормальном к поверхности подложки и (*б*) под углом к ней около 10°.

Латеральная сетка НП Te может быть сформирована с использованием трубчатой печи с двумя температурными зонами [1]. В высокотемпературной зоне Te испаряется при ~450°C и переносится потоком Ar в зону с температурой 100°C, где Te осаждается на подложку. Латеральный рост НП Te достигается с помощью газа-носителя при атмосферном давлении, который подавляет вертикальный рост НП. Эта причина латерального роста отличается от обнаруженной в нашей работе и заключающейся в образовании химических связей между атомами Te и подложки по всей длине НП. Это происходит при прямом осаждении Te в вакууме на поверхность подложки, покрытой водородом и углеродом. Ожидается, что сетки, химически связанные с подложками НП, будут более стабильными. В то же время механизм сращивания НП в точках их пересечения, вероятно, является одинаковым в обоих методах. Преимуществом метода, основанного на прямом осаждении Te в условиях вакуума, является его технологическая простота, обеспечивающая химическую чистоту процесса, а также использование более низких температур для испарения Te без габаритных ограничений, присущих трубчатой технологии, использующей газ-носитель. Отметим, что сетки НП, лежащие на поверхности подложки, больше подходят для практического применения в устройствах с планарной архитектурой, чем массивы вертикальных НП.

Таким образом, исследован рост НП Te при его осаждении в вакууме в зависимости от исходной химической обработки подложки, температуры и скорости осаждения Te. В условиях, близких к динамическому равновесию между скоростями осаждения и десорбции Te, образуются длинные (~2 мкм) и тонкие (20–30 нм) НП. Значительное превышение скорости осаждения над скоростью десорбции приводит к образованию высокой концентрации НП, что приводит к их пересечению.

Сращивание НП в точках пересечения образует планарную сетку НП Te, которая обладает определенным преимуществом по сравнению с массивами вертикальных НП, не связанных между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-72-30023).

Литература

1. *Meng Y., Li X., Kang X. et al.* // Nat. Commun. 2023. Vol. 14. P. 2431. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38090-8
2. *Shklyaev A.A., Budazhapova A.E.* // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 360. P. 1023. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.113
3. *Shklyaev A.A., Budazhapova A.E.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. Vol. 57. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.09.033

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ, КАЧЕСТВА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ФОРМООБРАЗОВАНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Bi_4Ge_3O_{12}$ И Li_2MoO_4

В. Н. Шлегель
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
shlegel@niic.nsc.ru

Низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz), разработанный в ИНХ СО РАН, представляет собой уникальную технологию выращивания крупных оксидных кристаллов высокого оптического качества. Модификации, внесенные в конструкцию традиционного метода Чохральского, позволяют уменьшить аксиальные и радиальные градиенты температуры на два порядка, до значений менее 1 град/см. Это приводит к уменьшению количества термоупругих напряжений в растущем кристалле, что позволяет получить крупные, визуально бездефектные кристаллы, однородные по всему объему. Более того, подавляются процессы разложения и улетучивания компонентов расплава, соответственно, предотвращаются безвозвратные потери прекурсоров, что чрезвычайно важно при работе с дорогостоящими изотопно-обогащенными материалами.

Технология LTG Cz позволяет получать крупные сцинтилляционные кристаллы рекордного оптического качества благодаря радикальному снижению термоупругих напряжений в кристалле и локальных перегревов в расплаве, что особенно важно при производстве кристаллических материалов с высокой анизотропией свойств и низкой механической прочностью. Метод обеспечивает высокий выход кристаллов по отношению к массе исходной загрузки и низкие безвозвратные потери в сравнении с традиционным методом Чохральского.

Сочетание новых возможностей такого подхода к выращиванию кристаллов с глубокой очисткой исходных материалов позволяет получать кристаллы с предельно высокими функциональными свойствами.

В работе представлены результаты выращивания методом LTG Cz кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ и Li_2MoO_4 для различных приложений. Так, для использования кристаллов в проектах для физики высоких энергий, а особенно для астрофизических экспериментов, по причине высоких требований к деградации под действием ионизирующего излучения, были разработаны методики и получены радиационно-стойкие кристаллы германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ высокого оптического качества массой до 75 кг [1].

Для уникальных проектов по изучению безнейтринного двойного бета-распада, что является одной из наиболее важных задач в физике элементарных частиц, накладываются строжайшие требования к радиоактивной чистоте кристаллических детекторов, что невозможно достичь без предварительной глубокой очистки коммерческих прекурсоров для получения кристаллов с ультранизким радиационным фоном. Благодаря использованию методик очистки исходных веществ и роста кристаллов, разработанных в ИНХ СО РАН, получены кристаллы Li_2MoO_4, радиационный фон которых составляет по содержанию $^{226}Ra < (0.007–0.037)$ мБк/кг, по ^{235}U и $^{228}Th < (0.006–0.021)$ мБк/кг, по ^{40}K на уровне $< (2–12)$ мБк/кг. Энергетическое разрешение детектора на основе кристалла Li_2MoO_4 5.4 ± 0.1 кэВ, что является самым высоким результатом среди криогенных сцинтилляторов болометров на основе молибдена.

Литература

1. *Shlegel V.N., Grigorieva V.D. et al.* // JINST. 2017. Vol. 12. C08011. https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/08/C08011
2. *Augier C., Shlegel V.N. et al.* // E.P.J. C. 2024. Vol. 84, № 9. P. 925. https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-024-13286-4

МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК SmS

И. О. Юрьев[1, 2], А. А. Полковников[1], Н. А. Шулаев[1], О. В. Андреев[1, 3]

[1] *Тюменский государственный университет*

[2] *Курганский государственный университет*

[3] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

i.o.yurev@yandex.ru

Моносульфид самария (SmS) является важным материалом для создания тензорезисторов, используемых в промышленности и космических приложениях [1–7]. Он обладает высокочувствительными тензометрическими свойствами и рабочим температурным диапазоном от –200 до 400°C [8–10]. Для получения пленок SmS применяются различные методы, включая электронно-лучевое испарение [11], импульсное лазерное осаждение [12], молекулярно-металлорганическое осаждение из паровой фазы [13] и напыление [14]. При магнетронном напылении используются керамические мишени SmS, однако наблюдаются проблемы с механической прочностью и изменением состава пленок, что влияет на их электрическое сопротивление. Актуально уточнение условий магнетронного напыления с мишеней SmS, нахождение условий получения пленок SmS.

Магнетронное напыление пленок SmS проводили в магнетронном модуле нанотехнологического комплекса НаноФаб 100 (Россия). Модуль (рис. 1, *а*) находится в вакуумной камере и выполнен по планарной схеме. Для магнетронного напыления использована керамика SmS диметром 75 мм, спрессованная при давлении 25.4 МПа и отожженная при 1600–1650°C. Стабильный магнетронный разряд возникает над мишенью SmS при ускоряющем потенциале ионного источника 70 В, напряжении источника магнетрона 400 В, токе разряда 0.10 А. Стабилизации также способствует дополнительный нагрев вольфрамовой спирали. В процессе эксплуатации произошло растрескивание мишени, однако сохранились ее функциональные свойства.

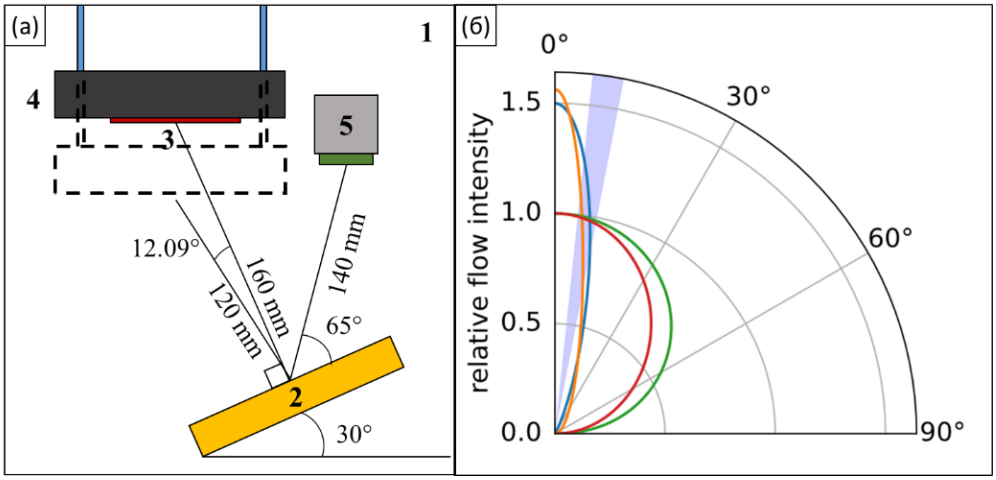


Рис. 1. (*а*) – схема камеры магнетронного модуля НаноФаб 100.
1 – вакуумная камера, 2 – мишень, 3 – подложка, 4 – подвижный стол с подложкодержателем, 5 – пьезоэлектрический датчик толщины/скорости напыления, 12.09° – максимальный угол между перпендикуляром к центру мишени и линией между центрами подложки и мишени;
(б) – распределение потока частиц S и Sm для различных законов распределения (выделен сектор в углах 7–11°, в котором отношение потоков частиц Sm и S близко к 1).

Получена серия пленок, имеющих толщину порядка 100 нм. Ближе к краю области напыления толщина пленки уменьшалась. Химический состав пленок установлен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Пленки состоят из химических элементов Sm и S. Содержание

элементов в пленках зависит от угла между двумя линиями – перпендикуляром к центру мишени и линией, соединяющей центры мишени и подложки. В самом верхнем положении подложки линии совпадают и угол равен 0. В крайнем нижнем положении подложки угол между линиями равен 12.09°. При увеличении угла от 0 до 12.09° в пленках возрастает содержание самария, уменьшается содержание серы (рис. 1, *б*). Из соотношения содержания химических элементов в пленках сделаны заключения об их возможном фазовом составе. При малых углах распределения на подложке формируется преимущественно полисульфид самария. При угле 12.09° получены пленки, состоящие из двух фаз – SmS и Sm_3S_4, что подтверждено данными РФА (рис. 2, *а*). Таким образом, экспериментально установлено, что содержание в пленки Sm и S зависит от угла положения подложки относительно мишени.

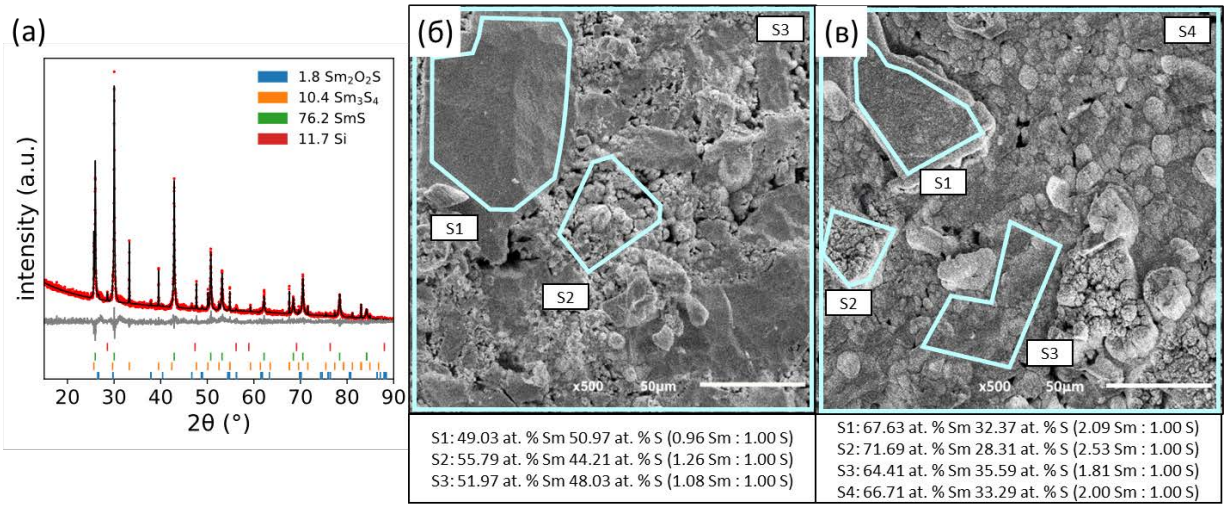


Рис. 2. (*а*) Дифрактограмма образца пленки SmS после длительного напыления (содержание фаз дано в мол. %); РЭМ-снимки участков мишени SmS: (*б*) в центре (*в*) на краю. В подписях к снимкам указан химический состав, установленный на выделенных участках по данным EDS.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00488).

Литература

1. *Каминский В.В., Степанов Н.Н., Молодых А.А.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 7. С. 1269.
2. *Володин Н.М., Мишин Ю.Н., Каминский В.В. и др.* // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2012. № 2 (13). С. 33.
3. *Броновец М.А., Володин Н.М., Мишин Ю.Н.* // Трение и износ. 2012. Т. 33, № 4. С. 373.
4. *Каминский В.В., Степанов Н.Н. и др.* // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2013. № 1 (17). С. 11.
5. *Казаков С.А., Каминский В.В. и др.* // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 3. С. 116.
6. *Bronovets M.A., Volodin N.M., Mishin Y.N.* // Mater. Lett. 2020. Vol. 267. P. 127467.
7. *Каминский В.В., Соловьев С.М., Степанов Н.Н. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55, № 1. С. 28.
8. *Миодушевский П.В. и др.* // Вестник Омского университета. 2011. № 4. С. 122.
9. *Каминский В.В., Молодых А.А. и др.* // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 2. С. 53.
10. *Грошев И., Полухин И.* // Компоненты и технологии. 2014. № 8 (157). С. 150.
11. *Tanemura S., Miao L., Koide S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 238, № 1–4. P. 360.
12. *Zenkevich A.V., Parfenov O.E., Storchak V.G. et al.* // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519, № 19. P. 6323.
13. *Stern A., Dzero M., Galitski V.M. et al.* // Nat. Mater. 2017. Vol. 16, № 7. P. 708.
14. *Rogers E.G.* // Engineering the electronic structure of lanthanide based materials, Uitgeverij BOXPress, 2012. https://doi.org/10.4233/UUID:A6B55110-DE1A-4752-9513-AB184DF34E5E

Секция 3

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

М. Д. Агапкин, Н. Д. Лучинин, С. С. Федотов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
Mikhail.Agaplin@skoltech.ru

В настоящее время литий-ионные батареи являются доминирующей технологией в области устройств для хранения энергии. Однако ограниченность ресурсов лития вынуждает ученых искать альтернативные варианты хранения энергии. Натрий-ионные батареи представляют собой одну из перспективных альтернатив. Углеродные материалы являются самыми широко используемыми анодными материалами [1]. Однако низкая удельная мощность, которая, во-первых, нивелирует преимущества высокомощных катодных материалов, а во-вторых, делает материал небезопасным из-за электроосаждения натриевых дендритов на поверхности анода, побуждает искать альтернативные методы хранения натрия [2]. Один из таких способов основан на способности элементов *p*-группы образовывать сплавы с натрием [3, 4]. Этот метод позволяет создавать системы с высокой плотностью энергии и одновременно с хорошей стабильностью при циклировании. Однако, в процессе работы материалов происходит значительное увеличение объема, приводящее к высокой степени деградации из-за потери контакта. Такие анодные материалы могут быть получены методами физического осаждения из газовой фазы (PVD) [5]. Поскольку этот метод не требует использования связующих или углеродных добавок, возможно получение 100 % рабочего электрода без использования электрохимически неактивных веществ.

В настоящей работе исследована возможность использования вакуумного осаждения металлов для получения стабильного анодного материала для натрий-ионного аккумулятора. По результатам рентгенофазового анализа определена текстурированность получаемой пленки. Для висмута ориентация кристаллитов происходила по плоскости 0 0 3, в то время как для свинца наблюдалась ориентированность плоскости 1 1 1. По данным SEM, морфология полученных пленок представляет собой характерные кристаллиты размером 50–300 нм, однако после циклирования пленки представляли собой губчатую структуру. С помощью *insitu* XRD экспериментов показано, что изначальная ориентированность пленок пропадает после первого цикла заряда/разряда. Электрохимические исследования проводились в ячейках CR2032 с использованием эфирного электролита. Были проведены ресурсные циклирования, которые показали, что после 700 циклов на скорости 1C для висмута емкость составляла 378 мАч/г при начальных 384 мАч/г. Для свинца при аналогичных условиях циклирования емкость составила 434 мАч/г при начальных 484 мАч/г. Скоростные характеристики пленок показали, что на скорости 10C потери емкости для висмута были незначительны, а для свинца составили 43 % от начальной емкости. Также была исследована работа полных ячеек Bi||NaSICON и Pb||NaSICON. В результате работы показана перспективность использования данного метода получения анодных слоев для создания натрий-ионных аккумуляторов.

В докладе будут представлены данные морфологических особенностей получаемых пленок с акцентом на форму и структуру получаемых после циклирования губчатых систем. Также будет подробно описано влияние параметров осаждения на электрохимическую стабильность и ресурсную способность получаемых материалов. Отдельное внимание будет уделено перспективам масштабирования данного метода осаждения путем представления данных ресурсной работы материалов с высокой загрузкой, а также путем сборки систем типа pouch-cell. Кроме того, в докладе будут показаны этапы образования сплава в процессе циклирования для наглядного определения объемного расширения получаемых материалов.

Литература

1. *Zou G., Jia X., Huang Z. et al.* // J. Electrochim. Acta. 2016. Vol. 196. P. 413. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.016
2. *Luo W., Shen F., Bommier C. et al.* // J. Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49. P. 231. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00482
3. *Wang C., Du D., Song M. et al.* // J. Adv. Energy Mater. 2019. Vol. 9. P. 1900022. https://doi.org/10.1002/aenm.201900022
4. *Darwiche A., Dugas R., Fraisse B. et al.* // J. Power Sources. 2016. Vol. 304. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.087
5. *Ellis L.D., Wilkes B.N., Hatchard T.D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. P. A416. https://doi.org/10.1149/2.080403jes

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Е. В. Алексеева, К. А. Харисова
Санкт-Петербургский государственный университет
e.v.alekseeva@spbu.ru

Реакция восстановления кислорода (РВК) играет важную роль в функционировании современных электрохимических энергозапасающих устройств (ЭЭУ), таких как металл-воздушные аккумуляторы и топливные элементы. Однако низкая скорость протекания РВК на катоде ограничивает эффективность этих технологий и обусловливает необходимость применения катализаторов, содержащих драгоценные металлы, такие как платина. Высокая стоимость и недостаточная долговечность платиновых катализаторов стимулируют разработки альтернативных решений, направленных на снижение использования платины или ее полную замену.

К числу наиболее перспективных материалов для катализаторов РВК относятся азот-легированные углеродные наноматериалы (УНМ), которые демонстрируют стабильность и активность в кислотных и щелочных электролитах. Однако использование кислотных сред предпочтительнее из-за отсутствия необходимости в очистке кислорода от углекислого газа, что является обязательным для щелочных систем. Таким образом, разработка безметальных катализаторов, обладающих высокой эффективностью в кислых средах, представляет собой актуальную научную задачу.

Одним из перспективных подходов является использование проводящих полимеров в качестве прекурсоров для синтеза катализаторов. Известно, что структура и свойства исходных полимеров оказывают значительное влияние на характеристики конечных катализаторов. Настоящее исследование посвящено анализу зависимости каталитической активности безметальных систем от свойств полимерных прекурсоров.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на масштабные исследовательские проекты в приоритетных областях науки и технологические разработки (проект № 075-15-2024-553).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ С ТРОЙНОЙ $O^{2-}/H^{+}/e^{-}$ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Е. П. Антонова[1, 2], О. Е. Селиверстова[1, 2], К. А. Федорова[1, 2], Е. В. Гордеев[1, 2]
[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*
antonova_ek@list.ru

Разработка электрохимических устройств на основе твердых протонпроводящих оксидов, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), является одним из приоритетных направлений в области электрохимии твердого тела в последние десятилетия. Одним из ключевых преимуществ таких устройств являются более низкие рабочие температуры в сравнении с классическими ТОТЭ на основе кислородпроводящих электролитов. Однако снижение рабочей температуры несет за собой проблемы, связанные с высокой поляризацией электродов, приводящей к низким значениям удельной мощности ТОТЭ. На современном этапе предполагается, что для эффективной работы электрода в ТОТЭ на протонпроводящих электролитах необходимо существование тройной $O^{2-}/H^{+}/e^{-}$ проводимости в материале электрода. Присутствие нескольких типов проводимости обуславливает возможность различных механизмов электродной реакции и скорость-определяющих стадий. Понимание природы этих процессов необходимо для разработки эффективно функционирующих электродов. Одним из материалов с тройной проводимостью, активно исследующимся в последние годы, является модифицированный кобальтито-феррит бария $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY) [1, 2]. Однако данных, касающихся кинетики протекания электродного процесса на таких электродах, на настоящее время практически нет. Целью настоящей работы явилось исследование электрохимической активности BCFZY электродов в контакте с протонпроводящим оксидом $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) с точки зрения детализации

механизма электродной реакции и установления природы скорость-определяющих стадий электродного процесса.

Электродный материал BFCZY был получен методом цитрат-нитратного сжигания. В химическом стакане со слабокислым раствором азотной кислоты последовательно растворяли $BaCO_3$, Y_2O_3, $Co(NO_3)_2$ $Fe(NO_3)_3$ и $ZrO(NO_3)_2$ в необходимом стехиометрическом соотношении при постоянном перемешивании. После полного растворения прекурсоров в полученный раствор добавляли лимонной кислоты и выпаривали при температуре 320°C до начала горения и образования золы. Полученный порошок измельчали в ступке с последующими двумя стадиями обжига и помола при температурах 1000 и 1200°C. Несущий электролит BCZYYb изготавливали традиционным методом твердофазного синтеза с последующим одноосным прессованием и спеканием при температуре 1550°C.

Для изготовления симметричных электрохимических ячеек получали электродные чернила путем смешивания в ступке порошка BCFZY с органической связкой на основе пентаэритритового эфира короткоцепочечной жирной кислоты. Электродные слои формировались с двух сторон несущего электролита BCZYYb методом трафаретной печати с последующим спеканием при температуре 1050°C в течение 2 ч.

Электрохимические измерения проводились методом импедансной спектроскопии (Elins P-40X) в температурном интервале 500–700°C, в атмосферах, увлажненных H_2O и D_2O. Спектры импеданса регистрировались в диапазоне частот 300 кГц–0.015 Гц при амплитуде переменного напряжения 50 мВ. Последующий анализ данных был выполнен методом распределения времен релаксаций (DRT).

Получены зависимости поляризационного сопротивления электродов от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе в атмосферах, содержащих H_2O и D_2O. Наблюдается изотопный эффект в электродном отклике, заключающийся в увеличении поляризационного сопротивления электродов при смене H_2O на D_2O. Анализ спектров методом DRT показал, что электродный процесс является многостадийным и включает в себя как минимум три скорость-определяющих процесса. Основной вклад в поляризационное сопротивление вносят процессы, релаксирующие в области низких частот (<1 Гц). В докладе обсуждаются возможные механизмы реакции восстановления кислорода на исследованных электродах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00238, https://rscf.ru/project/24-23-00238/).

Литература

1. *Shang M., Tong J., O'Hayre R.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 15769. https://doi.org/10.1039/c3ra41828f
2. *Tarutina L.R., Gordeeva M.A., Matkin D.E. et al.* // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 490. P. 151615. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151615

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА) ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ СО СВЕРХКОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

А. М. Ахмадишин, А. И. Волков
Санкт-Петербургский государственный университет
a.i.volkov@spbu.ru

Традиционные органические электролиты обладают рядом недостатков, включая токсичность, воспламеняемость и сложности в производстве и утилизации. Альтернативой могут служить сверхконцентрированные водные электролиты (типа «вода-в-соли» или «water-in-salt»), обеспечивающие расширенное окно электрохимической стабильности [1, 2]. В данной работе исследуется электрохимическое поведение поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) в сверхконцентрированных электролитах на основе бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI), $LiClO_4$ и $NaClO_4$. PEDOT был выбран благодаря его высокой стабильности при циклировании и способности выступать в роли энергозапасающей и проводящей матрицы как в органических, так и в водных средах [3]. Пленки PEDOT получали методом электрохимической полимеризации.

Установлено, что в 21 m LiTFSI PEDOT демонстрирует стабильное электрохимическое поведение в диапазоне потенциалов 1.9–4.9 В относительно Li/Li^+. Показано, что PEDOT демонстрирует стабильное электрохимическое поведение в диапазоне потенциалов от −1.4 В до 0.9 В относительно Ag/AgCl. При этом наилучшие характеристики наблюдаются в электролите на основе LiTFSI по сравнению с солями с перхлорат-анионами. Пленки PEDOT демонстрируют среднюю потерю емкости около 0.1 % за цикл на протяжении 100 циклов заряда-разряда при исследованиях методом гальваностатического заряда-разряда в симметричном режиме при плотности тока 1 мА/см^2, что требует дальнейших улучшений при работе над стабильностью материала.

Исследовано влияние концентрации электролита на проводимость системы и кинетику электродных процессов. Особое внимание уделено изучению механизма переноса заряда на границе электрод–электролит методами спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии при различных скоростях развертки потенциала. Работоспособность системы при высоких (до 1 В/с) скоростях развертки потенциала обеспечивается высокой ионной проводимостью электролита. Важным преимуществом сверхконцентрированных электролитов является снижение растворимости кислорода, что уменьшает деградацию полимера при высоких потенциалах, однако наиболее заметным преимуществом является расширение диапазона потенциалов в область *n*-допирования проводящих пленок.

Исследование концентрационных зависимостей показало, что при уменьшении концентрации соли ионная проводимость электролита возрастает, однако это сопровождается сужением электрохимического окна стабильности. Разнонаправленность этих двух параметров требует поиска баланса в контексте накапливаемой материалом емкости и общей стабильности системы.

Сочетание проводящего полимера с редокс-запасающими компонентами, например, хинонами [4], может позволить увеличить емкостные характеристики материалов при обеспечении сверхконцентрированным электролитом широкого диапазона рабочих потенциалов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-73-00160).

Литература

1. *Suo L., Borodin O., Gao T. et al.* // Sci. 2015. Vol. 350, № 6263. P. 938. https://doi.org/10.1126/science.aab1595
2. *Turgeman M., Wineman-Fisher V., Malchik F. et al.* // Cell Reports Phys. Sci. 2022. Vol. 3, № 1. P. 100688. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100688
3. *Li M., Hicks R.P., Chen Z. et al.* // Chem. Rev. 2023. Vol. 123, № 4. P. 1712. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00374
4. *Sterby M., Emanuelsson R., Huang X. et al.* // Electrochim. Acta. 2017. Vol. 235, № 1. P. 356. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.068

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЕННОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ПОДХОД К ДИЗАЙНУ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

О. А. Бородина[1, 2], П. М. Елецкий[1, 2], М. В. Лебедева[1, 2], М. А. Мозылева[1, 2]
[1] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
borodina@catalysis.ru

Суперконденсаторы (СК) представляют собой устройства для накопления энергии, занимающие промежуточное положение между конденсаторами и электрохимическими батареями. Они находят применение в качестве источников тока в электрических и гибридных транспортных средствах, а также микроэлектронике. Для накопления большего количества энергии в суперконденсаторах используют пористые электроды, и наиболее доступным материалом для их изготовления является активированный уголь (АУ).

Растительная биомасса – перспективный тип сырья для АУ. Особый интерес представляют косточки плодов и скорлупа орехов, обладающие повышенной плотностью и прочностью. Данные свойства могут наследоваться получаемыми АУ. Скорлупа кедрового ореха – отход промышленной заготовки, образующийся в значительных количествах на территории Сибири и Дальнего Востока.

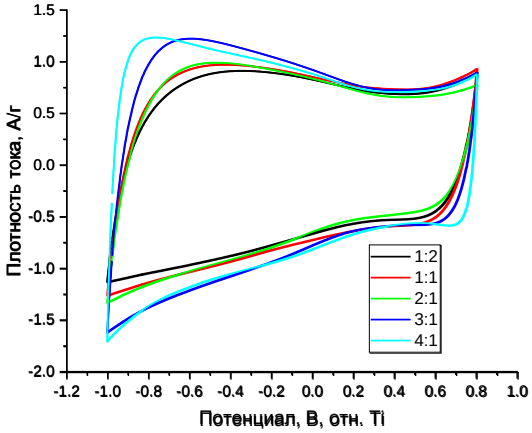
Ионные жидкости и органические растворители в качестве электролитов СК позволяют работать в более широком окне потенциалов (до 2.5–2.7 В для органических электролитов).

К материалам электродов СК на неводных электролитах предъявляются следующие требования: удельная поверхность по БЭТ более 1500 $м^2/г$, микро-мезопористая структура с высокой долей доступной для электролита поверхности [1]. Активация ортофосфорной кислотой позволяет достичь нужных текстурных характеристик и большего выхода по сравнению подходами к активации с применением других активирующих агентов [2, 3].

В ходе данного исследования выяснено, что при повышении температуры сушки (до 200°C) на первой стадии текстурные характеристики можно существенно улучшить за счет более глубокого проникновения H_3PO_4 и продуктов ее дегидратации в карбонизирующуюся лигноцеллюлозу: $A_{БЭТ}$ получаемых АУ может достигать 2500 $м^2/г$.

В результате получены серии образцов АУ с варьированием таких параметров, как температура активации и соотношение H_3PO_4 к сырью. Образцы охарактеризованы методами СЭМ, ПЭМ, РЭФС, также проведен CHNS-анализ. На рисунке представлены ЦВА для серии образцов с варьированием соотношения H_3PO_4 : СКО.

Тестирование полученных АУ в качестве электродных материалов для СК в электролите 1 М $BMIMBF_4$ / ацетонитрил показало, что электроемкость электродов зависит как от $A_{БЭТ}$, так и от размера пор и достигает ~120 Ф/г при плотности тока разряжения 0.2 А/г.



Циклические вольтамперные кривые для серии образцов (варьирование соотношения количества H_3PO_4 к СКО).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета (проект № FSUS-2022-0022), а также для ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН» (проект № FWUR-2024-0038).

Литература

1. *Yeletsky P.M., Lebedeva M.V, Yakovlev V. A.* // J. Energy Storage. 2022. Vol. 50. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104225
2. *Qin L., Hou Zh., Zhang Sh. et al.* // J. Electroanal. Chem. Chemistry. 2020. Vol. 866. P. 1.
3. *Ma W., Xie L., Dai L. et al.* // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 266. P. 420. https://doi.org/10.1016/ j.electacta.2018.02.031

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ $YBaCo_2O_{5+x}$

Д. И. Гапич[1], Д. И. Фролов[1], Е. Н. Ткачев[1], А. Н. Лавров[1], В. А. Кузнецов[1, 2]
[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2] *Новосибирский государственный технический университет*
dmitry.gapich@mail.ru

Открытие явления сверхпроводимости в купратах и эффекта колоссального магнетосопротивления в манганитах привели к появлению работ, направленных на выяснение природы этих явлений. Вскоре было показано, что данные соединения обладают богатыми фазовыми диаграммами за счет наличия сильных электронных корреляций, обусловленных зарядовыми и решеточными степенями свободы [1, 2]. Однако наличие различных степеней свободы, обуславливающих данные эффекты, делает эти соединения очень трудными для понимания. Это привело к расширению объектов исследований в сторону других оксидов переходных металлов. Изучение подобных систем может дать ключ к пониманию поведения купратов и манганитов.

Одним из перспективных для исследований семейств оксидов являются соединения $R BaCo_2O_{5+x}$ (R – редкоземельный элемент), за счет наличия различных магнитных и структурных переходов, а также спиновых и орбитально упорядоченных фаз. В то же время, в данных соединениях можно легко, с технологической точки зрения, изменять содержание кислорода x, что в свою очередь позволяет изменять степень окисления ионов кобальта и плавно менять уровень легирования в широком диапазоне. Вместе с точным отслеживанием значения содержания кислорода x это дает возможность исследовать плавное изменение структуры и электронной подсистемы данных соединений при изменении уровня легирования. Кроме интереса с фундаментальной точки зрения, рассматриваемое семейство перспективно в качестве ион-селективных мембран и материалов для катодов оксидных топливных элементов.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных данному семейству оксидов, далеко не всегда уделяется необходимое внимание точному отслеживанию содержания кислорода в широком диапазоне легирования. Например, для одного из наиболее изученных составов $YBaCo_2O_{5+x}$ различные исследования дают противоречивую информацию о наличии и положении перехода металл-изолятор, его связи с изменением спиновых состояний ионов кобальта. Кроме того, некоторые аномалии теплового расширения так и не нашли объяснения [3], а данные об исследовании температурных зависимостей коэффициента термоЭДС для образцов с малым содержанием кислорода в литературе отсутствуют.

Стоит отметить, что для изучения и характеризации сложных оксидов необходимо привлекать различные экспериментальные методики, включающие температурные зависимости электросопротивления, коэффициента термоЭДС и магнитных свойств.

В настоящей работе представлено исследование поликристаллических образцов соединения $YBaCo_2O_{5+x}$ в диапазоне легирования кислородом от 0.000 до 0.024. Чтобы избежать дополнительного магнитного вклада редкоземельного элемента для магнитных измерений желательно иметь немагнитный ион, например, иттрий. Были изучены температурные зависимости электросопротивления и коэффициента термоЭДС в диапазоне температур от 390 до 77 K, а также зависимости намагниченности от 350 до 4.2 K.

На температурных зависимостях электросопротивления явно виден переход парамагнетик-антиферромагнетик и переход металл-изолятор. На температурных зависимостях коэффициента термоЭДС также виден переход металл-изолятор, который обусловлен началом цепочечного упорядочения [4]. Показано, что увеличение содержания кислорода приводит к снижению температуры перехода металл-изолятор. Для всех исследованных составов основным типом носителей зарядов при температурах ниже температуры перехода металл-изолятор являются электроны.

Литература

1. *Imada M., Fujimori A., Tokura Y.* // Rev. Mod. Phys. 1998. Vol. 70. P. 1039. https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.70.1039
2. *Dagotto E., Hotta T., Moreo A.* // Phys. Rep. 2001. Vol. 344. P. 1. https://doi.org/10.1016/ S03701573(00)00121-6
3. *Жданов К.Р., Каменева М.Ю., Козеева Л.П. и др.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58, № 8. С. 1522. https://doi.org/10.1134/S1063783416080333
4. *Vogt T., Woodward P.M., Karen P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84, № 13. P. 2969. https://doi.org/10.1103/physrevlett.84.2969

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $(La, Sr)FeO_{3-\delta}$: ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Е. В. Гордеев[1, 2], Е. П. Антонова[1, 2], С. А. Беляков[1, 2], Д. А. Осинкин[1, 2]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

antonova_ek@list.ru

Электрохимические элементы на твердых электролитах широко зарекомендовали себя как высокоэффективные устройства генерации электроэнергии и получения высокочистых газов.

В последнее время научное сообщество все чаще уделяет внимание симметричной конструкции таких ячеек благодаря малому количеству функциональных слоев, простоте изготовления и низкой себестоимости. Одной из серьезных проблем такой конструкции считается высокая реакционная способность электродных и электролитных материалов, плохо совместимые термомеханические характеристики, а также низкие функциональные характеристики электродов одновременно и в окислительной, и в восстановительной атмосферах. Нами предложена концепция использования материалов для изготовления симметричной электрохимической ячейки с идентичным химическим составом всех ее основных компонентов, что позволяет устранить вышеперечисленные недостатки конструкции. Ранее был разработан электролит состава $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}Ga_{0.7}Fe_{0.1}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ + 0.5 мас. % Fe_2O_3 (далее LSGM-Fe), показавший высокую эффективность. В качестве симметричных электродов для этого электролита перспективно использовать $(La, Sr)FeO_{3-\delta}$ с дополнительным допированием катионами Ga и Mg по подрешетке железа. Настоящая работа посвящена проверке устойчивости этих электродных материалов к химическому взаимодействию с разработанным электролитом и базовым электролитом $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM), а также аттестации их термомеханических и транспортных свойств в различных условиях.

Синтез электродных материалов проводили традиционным цитрат-нитратным методом сжигания. Прекурсоры La_2O_3, $SrCO_3$, $Fe(NO_3)_3$ ($Ga(NO_3)_3$ и MgO при необходимости) и лимонную кислоту последовательно растворяли в слабокислом растворе азотной кислоты при температуре 120°C при постоянном перемешивании. Полученный в результате раствор выпаривали на плитке при 320°C до воспламенения и образования первичной золы, которую после помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 360°C в течение 24 ч. Далее золу измельчали и подвергали двухстадийной температурной обработке при 1000 и 1150°C с повторным измельчением после каждого обжига. Таким образом были синтезированы порошки с химическим составом $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ и $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.08}Mg_{0.02}O_{3-\delta}$ (LSF, LSF-Ga0.1, LSF-Ga0.2, LSF-Ga0.3 и LSF-Ga0.08-Mg0.02, соответственно). Керамические образцы были сформированы с помощью холодного одноосного прессования на гидравлическом прессе с последующим спеканием.

Для проверки химической совместимости материалов порошковые электродные материалы смешивали с электролитным порошком LSGM и LSGM-Fe в эквимассовом соотношении и обжигали при температуре 1050°C в течение 2 ч. Результаты анализа фазового состава показали, что при сближении ионного состава электродной и электролитной компонентов смеси образование примесных фаз снижается (рис. 1).

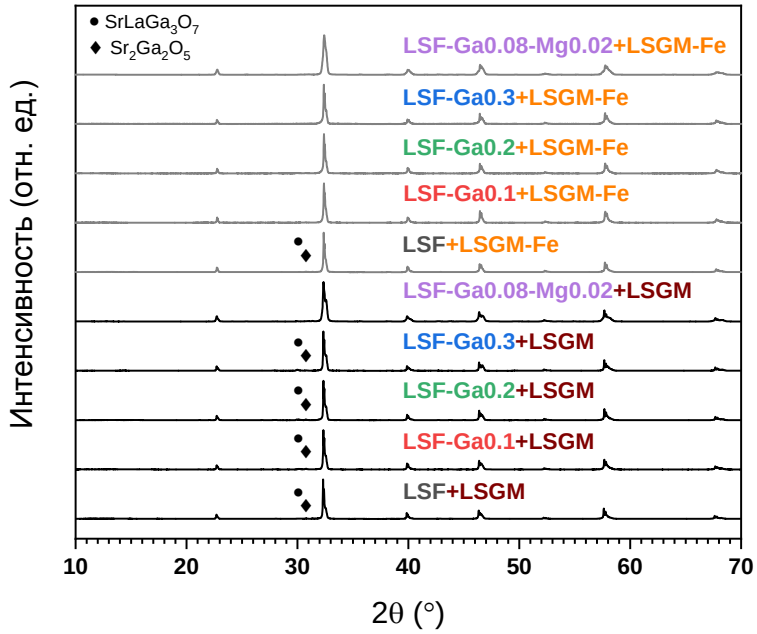


Рис. 1. Дифрактограммы смесей электродных и электролитных материалов после термической обработки.

Методом дилатометрии были исследованы термомеханические свойства материалов: температурная зависимость линейного расширения в атмосфере воздуха и изотермические зависимости от pO_2. Средние значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материалов в области температур 100–600°C слабо зависят от их химического состава и находятся

в диапазоне $11.7 \cdot 10^{-6}$–$12.8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. При температурах около 650–700°C на зависимостях линейного расширения наблюдается излом, приводящий к формальному увеличению ТКЛР при более высоких температурах. Такое поведение вызвано химическим расширением и связано с выходом кислорода из решетки оксида в атмосферу и восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} при низком парциальном давлении кислорода, имеющим больший ионный радиус. При увеличении концентрации галлия в электродных материалах химическое расширение увеличивается, таким образом, Ga^{3+} провоцирует восстановление железа и выход кислорода из решетки материала. Добавление магния в подрешетку железа снижает химическое расширение, поскольку Mg^{2+} способствует стабилизации железа в более высокой степени окисления.

Проводимость керамических образцов измеряли четырёх зондовым методом в атмосфере воздуха и при низком парциальном давлении кислорода $pO_2 = 10^{-20.7}$ атм в диапазоне температур 400–800°C (рис. 2). Допирование подрешетки Fe приводит к снижению проводимости образцов в обеих атмосферах, но в атмосфере с низким значением pO_2 это снижение слабо выражено. По результатам исследований установлено, что у электрода LSF-Ga0.08-Mg0.02 происходит незначительное снижение проводимости в атмосфере воздуха. Также его отличает хорошая химическая совместимость с LSGM-Fe электролитом и низкий вклад химического расширения, что делает эти материалы перспективными электродами для симметричных электрохимических ячеек.

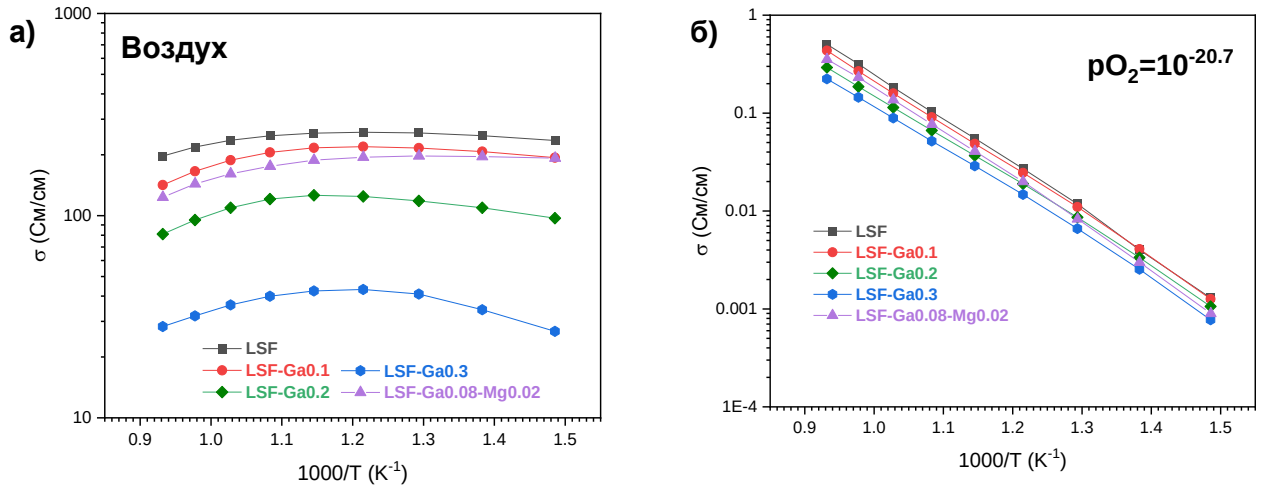


Рис. 2. Проводимость электродных материалов в атмосфере воздуха (*а*) и при значении $pO_2 = 10^{-20.7}$ атм (*б*).

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-19-00040, https://rscf.ru/project/24-19-00040/).

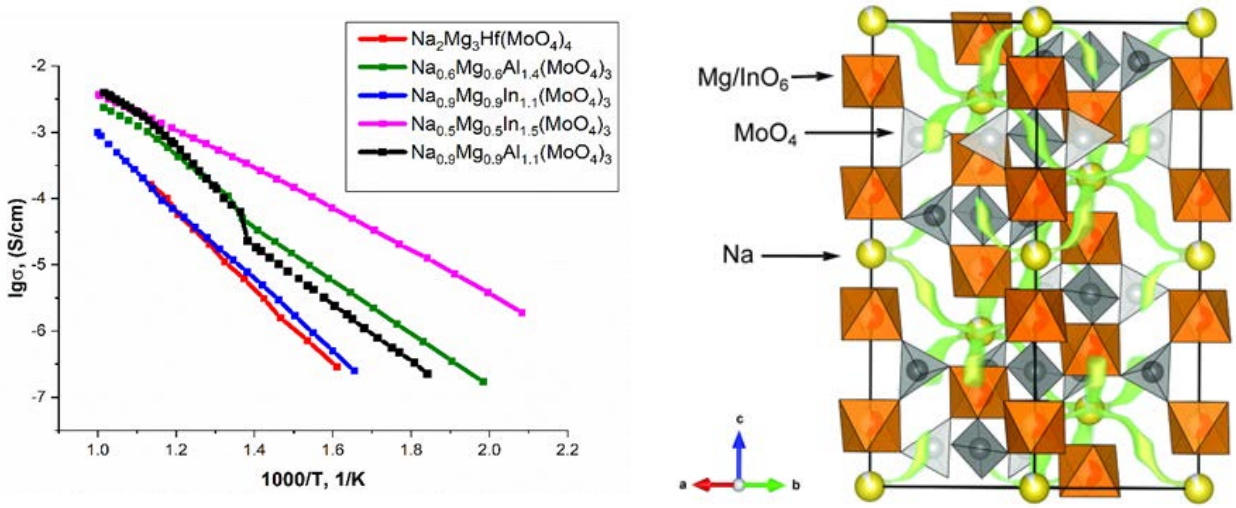
ЯМР И DFT ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТАХ НАТРИЯ

Т. А. Денисова[1], Д. С.Федоров[1, 2], А. Л. Бузлуков[2], Н. И. Медведева[1], И. Ю. Котова[3], Е. С. Золотова[4], Я. В. Бакланова[1], Д. В. Корона[5], А. П. Тютюнник[1], С. Ф. Солодовников[4], Е. Г. Хайкина[3]

[1] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
[2] *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*
[3] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*
[4] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[5] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*
secretary@ihim.uran.ru

Поиск натрийсодержащих материалов с высокой ионной проводимостью имеет важное значение для разработки натрий-ионных батарей. В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований новых насиконоподобных тройных молибдатов $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ (x = 0.1–0.5) и $Na_{2-2x}Mg_{3-x}R_{1+x}(MoO_4)_4$ (R = Zr, Hf, x = 0–0.3) в сравнении с ранее изученными аналогами на основе Al. Согласно данным рентгеновской дифракции, составы на основе In кристаллизуется в структуре с тригональной симметрией (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6). В случае составов

с четырехзарядными катионами Zr и Hf симметрия понижается до $R\bar{3}$, а с ростом x происходит разупорядочение в позициях Mg/Zr(Hf): одна позиция оказывается занята только Mg, другая – Mg и Zr; соответственно наблюдается и разделение позиций ионов Na^+. Зависимость параметров ячейки нелинейная, что объясняется появлением вакансий и перераспределением элементов и вакансий по позициям.



Температурные изменения проводимости сложных молибдатов натрия со структурой типа NASICON и наиболее вероятные пути диффузии ионов натрия в молибдатах натрия-магния-индия.

Расчеты *ab initio*, проведенные для состава $NaMgIn(MoO_4)_3$, показывают, что это соединение является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 3.4–3.5 эВ. Импедансная спектроскопия выявляет наличие достаточно быстрой диффузии натрия: в соединениях $Na_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ ионная проводимость достигает значений $\sim 10^{-3}$–10^{-2} См/см при $T > 800$ K (см. рис.). Комплексный анализ результатов, полученных с помощью спектроскопии ЯМР ^{23}Na, а также расчетов BVSE и DFT, позволяет раскрыть механизм движения атомов, который происходит посредством последовательных трансляционных скачков $6b \rightarrow 6b$ через промежуточное положение $18e$. Характерная частота таких атомных скачков достигает значений $\sim 10^3$–10^4 c^{-1} при $T \approx 400$ K с энергией активации $E_a \sim 0.7$ эВ. Обобщая полученные результаты для Al- и In-содержащих молибдатов, можно заключить, что в обоих случаях гетеровалентное замещение $In^{3+}/Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ приводит к существенному увеличению подвижности натрия (вероятнее всего, за счет увеличения числа вакансий в натриевой подрешетке). Более того, динамика ионов существенно ускоряется при замене атомов Al на более крупные по размеру атомы In. В целом подвижность ионов в исследованных молибдатах ниже по сравнению с известными составами $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. Тем не менее, установленные значения ионной проводимости $\sigma \sim 10^{-3}$–10^{-2} См/см при $T > 800$ K и энергии активации $E_a \approx 0.6$–0.7 эВ позволяют рассматривать рассмотренные молибдаты семейства NASICON как перспективные как для дальнейших фундаментальных исследований, так и с точки зрения возможных практических приложений.

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями ИФМ УрО РАН (№ 122021000035-6), ИХТТ УрО РАН (№ 124020600024-5), БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и ИНХ СО РАН (№ 125021302132-4).

СОХРАНЕНИЕ ГРАДИЕНТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ

Ю. Ю. Дихтяр[1, 2], А. М. Абакумов[1]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
y.dikhtyar@skoltech.ru

Интенсивное развитие энергоемких отраслей техники (носимые и портативные устройства, машины на электротяге) вызывает потребность в портативных накопителях энергии. Для этого

используются химические источники тока, а именно Li-ионные аккумуляторы. Материал катода такого аккумулятора вносит основной вклад в конечную цену и электрохимические характеристики. На сегодняшний день в качестве материала катодов для Li-ионных аккумуляторов широко используются смешанные слоистые оксиды Li и переходных металлов (*TM*) $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC*xyz*, $x+y+z=1$) с высоким ($x>0.6$) содержанием Ni (так называемые Ni-rich катодные материалы) и структурой α-$NaFeO_2$ (пр. гр. $R\bar{3}m$). Это обусловлено их высокими электрохимическими характеристиками: высокой удельной разрядной емкостью (до 240 мАч/г в окне потенциалов 2.7–4.3 V против Li/Li^+ анода) и высокой плотностью энергии (до 800 Втч/кг) [1].

Кристаллическая структура высоконикелевых NMC формируется из чередующихся слоев октаэдров TMO_6 и LiO_6. Это обеспечивает диффузию Li^+ в двух направлениях. Гомо- и гетеровалентное замещение в подрешетках TM^{3+} и Li^+ не привело к значимому улучшению электрохимических свойств материалов [2], а именно – увеличению устойчивости во время циклирования (сохранение емкости при длительном циклировании, трещиностойкость) и снижению падения разрядной емкости при увеличении плотности тока (скоростные характеристики). Микроструктурная организация первичных частиц, а также градиентное распределение ионов переходных металлов в агломерате рассматриваются как наиболее перспективные способы улучшения материалов. Градиентное распределение задается во время синтеза гидроксидного прекурсора, однако при дальнейшем высокотемпературном литировании из-за диффузии ионов переходных металлов происходит их «перемешивание» и материал становится не отличим от материала, полученного из прекурсора с гомогенным распределением *TM*. Поэтому цель работы – разработка методики синтеза слоистого оксида лития и переходных металлов с высоким содержанием никеля и градиентным распределением *TM* в объеме агломерата.

В качестве модельной системы выбран состав $Ni:Co = 0.833:0.167$. Агломерат в центре обогащен Ni, а ближе к краю частицы – Co (обозначение $[Ni \rightarrow Co]$). Исходный гидроксидный прекурсор ($[Ni \rightarrow Co](OH)_2$) с градиентным распределением Ni и Co синтезирован в реакторе соосаждения в присутствии комплексообразователя (гидроксида аммония). В качестве осадителя использовали NaOH. Раствор $CoSO_4$ с определенной скоростью подавался в раствор $NiSO_4$. Последний подавался в реактор (рис. 1). После окончания реакции прекурсор высушивали под вакуумом с нагревом.

Осушенный прекурсор $[Ni \rightarrow Co](OH)_2$ далее вводили во взаимодействие с избытком (~ 25 %) при постоянном перемешивании. После окончания реакции смешанный метагидроксид $[Ni \rightarrow Co]OOH$ также высушивали под вакуумом с нагревом. Далее, промежуточное соединение смешивали с $LiOH \times H_2O$ нагревали и выдерживали при температуре 500°C в течение 10 часов. Каждое из полученных соединений контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции, а распределение ионов переходных металлов в агломератах определяли при помощи построения элементных карт (рис. 2).

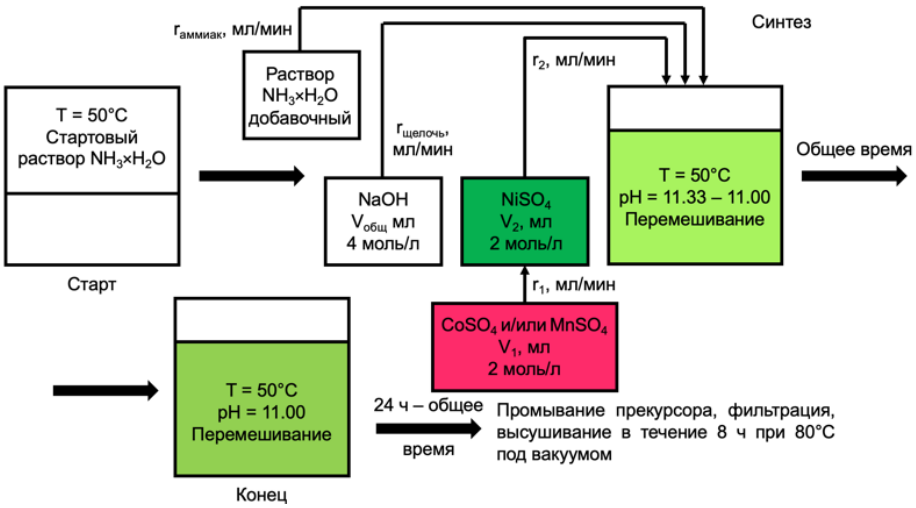


Рис. 1. Общая схема синтеза гидроксидного прекурсора с градиентным распределением ионов переходных металлов.

По результатам PXRD анализа рентгенограммы образцов содержали пики, принадлежащие только искомым фазам, а из карт элементного распределения видно сохранение градиента переходных металлов на всех этапах синтеза.

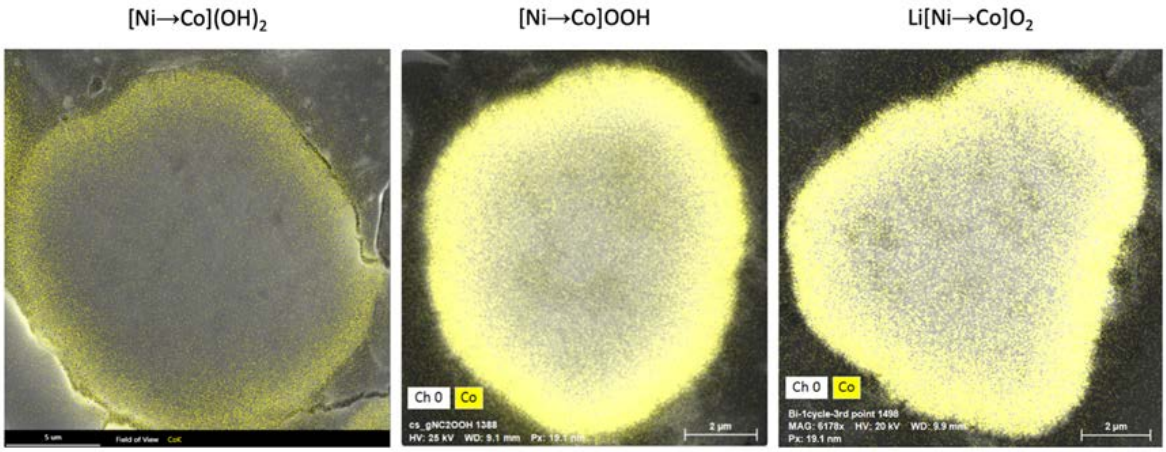


Рис. 2. Карты элементного распределения Co в образцах $[Ni \rightarrow Co](OH)_2$, $[Ni \rightarrow Co]OOH$, $Li[Ni \rightarrow Co]O_2$.

В докладе будут более подробно рассмотрены особенности методики синтеза слоистых оксидов с градиентным распределением ионов переходных металлов. Также будут приведены электрохимические характеристики конечных материалов.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 23-73-30003).

Литература

1. *Chikkannanavar S.B., Bernardi D.M., Liu L.* // J Power Sources. 2014. Vol. 248. P. 91.
2. *Ko G., Jeong S., Park S. et al.* // Energy Storage Mater. 2023. Vol. 60. P. 102840.

МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА В $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

А. В. Дмитриев, Е. В. Владимирова, В. Л. Кожевников
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
av.dmit.10.10@gmail.com

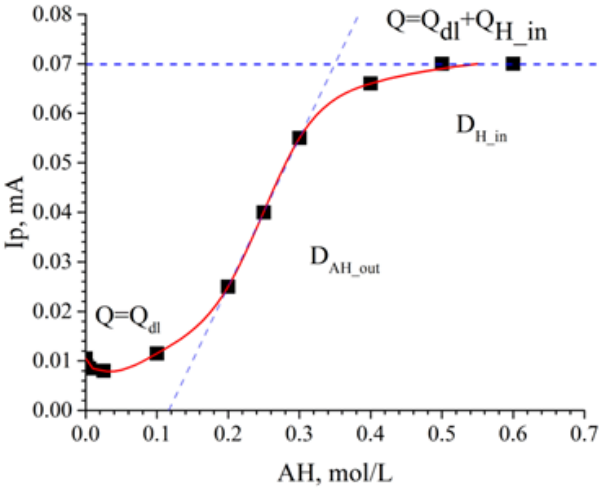
Чтобы удовлетворить разнообразный спрос на энергию, различные водные аккумуляторы и суперконденсаторы стали актуальной темой в области энергетических исследований как альтернатива литиевым накопителям [1]. Разработка протонных псевдоконденсаторов / батарей с возможностью быстрой зарядки и высокой стабильностью по-прежнему является сложной задачей [2]. В настоящее время подбор электродных материалов осложняется отсутствием надежных моделей механизмов электрохимических реакций для протонных накопителей [3]. Вопрос, какие носители отвечают за накопление заряда и на какую глубину происходит интеркаляция, заслуживает решения, поскольку он имеет большое значение для выяснения того, как увеличить емкость хранения и снизить проблемы саморазряда, которые являются сильными детерминантами энергетических приложений [3].

Задача данной работы – экспериментальная проверка модели протонной интеркаляции накопления заряда в перовскитах. Для решения поставленных задач мы выбрали перовскит $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$, обладающий максимальной электропроводностью. Образцы с большой удельной поверхностью синтезировали методом ультразвукового спрей-пиролиза (USP). Исследования проводили методом циклической вольтамперометрии (CV).

Решение поставленной задачи осложнено, во-первых, трудно определяемым количеством вакансий кислорода и их ролью в процессе накопления заряда, во-вторых, внедряющийся ион может участвовать как в фарадеевском процессе (внедрение в твердый проводящий материал), так и в емкостном процессе (в образовании двойного слоя в мезопорах и компактного слоя в нанопорах), в-третьих, реакция диссоциации воды на поверхности оксидов приводит к возникновению не только протонов, но и OH^- групп. Для исключения влияния OH^- групп обычно процесс внедрения протонов проводят в сильно кислых средах ($pH \leq 2$), но ферриты не устойчивы в кислой среде.

Для успешного решения поставленной задачи необходимо создать экспериментальные условия, исключающие влияние перечисленных выше факторов: i – мы не рассматриваем влияние вакансий кислорода. После синтеза образцов методом USP проводился отжиг при температуре 900°C,

что приближает количество вакансий к нулю. ii – Второе упрощение связано с применением «блокирующего фонового электролита», ионы которого не способны химически внедряться в твердую структуру и в то же время формируют двойной электрический слой на поверхности электрода и обеспечивают хорошую проводимость электролита. iii – Последнее упрощение связано с добавлением в электролит нейтрального буфера, состоящего из гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и дигидрофосфата калия KH_2PO_4, взятых в мольном соотношении 1:1 и обеспечивающих pH = 6.8.
В дальнейшем для удобства будем обозначать HPO_4^{2-} – *A* и слабую кислоту $H_2PO_4^-$ – *AH*. Задачи буфера – это нейтрализация OH^- групп в близи электрода и создание большого количества носителей протонов при сохранении нейтральности электролита. В качестве активных материалов использовали пасту, состоящую из 55 мас. % $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_3$, 5 мас. % поливинилиденфторида, 40 мас. % ацетиленовой сажи. В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон. Полученный композит (LSF) наносили на титановую фольгу толщиной 50 мкм капельным способом. На качественном уровне изменения *Ip* на рисунке. могут быть объяснены следующим образом.



Зависимость интенсивности катодного пика *Ip* от концентрации $AH = C_{буф} / 2$ при скорости сканирования 0.1 мВ/с.

В области концентраций $AH \leq 0.1$ моль/л интенсивность *Ip* практически остаются постоянной. Данный факт позволяет предположить, что все протоны уходят на нейтрализацию OH^- групп, возникающих в результате диссоциации воды на поверхности электрода.

Для проверки нашей гипотезы о внедрении протонов мы добавили в 0.3 М раствор KCl фосфатный буфер. Для выяснения процесса накопления фарадеевского заряда интенсивность катодного пика *Ip* была построена как функция концентрации доноров протонов *AH* (см. рис.).

На качественном уровне изменения *Ip* на рисунке. могут быть объяснены следующим образом. В области концентраций $AH \leq 0.1$ моль/л интенсивность *Ip* практически остается постоянной. Данный факт позволяет предположить, что все протоны уходят на нейтрализацию OH^- групп, возникающих в результате диссоциации воды на поверхности электрода. Когда концентрация носителей протонов превысит количество OH^-, начинается процесс восстановления электродного материала, и мы наблюдаем рост интенсивности фарадеевских пиков, связанных с восстановлением Fe^{+4} и Fe^{+3} на границе раздела оксид / электролит. Ожидается, что эти реакции будут протекать в первую очередь на границах зерен. Из-за высокой удельной площади поверхности электродов эти процессы вызывают массовое потребление донора протонов *AH*, присутствующего на границе раздела оксид / электролит. В этих условиях возникает дефицит носителей протонов на поверхности электрода, связанный с ограничением скорости массопереноса *AH* из объема раствора. Это особенно верно, когда рабочая концентрация донора протонов мала. Дефицит *AH* приводит к диффузионному отклику, линейно зависящему от концентрации донора протона в растворе. После того, как участки поверхности восстановлены и заряд компенсируется протонированием, мы предполагаем, что электронно-протонная пара (e^-/H^+) может передаваться между соседними ионами железа, локализованными в подповерхностной области. Этот механизм распространения переноса заряда по решетке оксида металла можно считать эквивалентным процессу диффузии e^-/H^+ по решетке $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$. Подобный механизм переноса протонов наблюдался в TiO_2 [4].

Доказав, что наблюдающееся внедрение протонов обратимо, изменение интенсивности пика может описываться уравнением Рэндлса-Севчика для обратимых процессов. Становится возможным определить коэффициент диффузии D_{AH_out} для донора протонов в растворе. Коэффициент диффузии составил $1.3 \cdot 10^{-6}$ см^2/с. Горизонтальная пунктирная линия на рисунке соответствует $D_{H_in} = 2.5 \cdot 10^{-13}$ см^2/с при условии, что все ионы железа принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. Дополнительно для подтверждения восстановления как Fe^{+4}, так и Fe^{+3} мы провели теоретическую оценку заряда при интеркаляции 1 протона на формульную единицу $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$. Заряд составил $Q_{int} = F/M_{LSF} = 444$ Кл/г (где M_{LSF} – молекулярный вес перовскита 217.06 г/моль). Для вычисления заряда Q_{ex} интегрировали CV, полученную на скорости 0.1 мВ/с

при концентрации *AH* 0.6 моль/л и делили на массу активной части электрода. Экспериментальный заряд, связанный с интеркаляцией протонов равен: $Q_{\text{int_}ex} = Q_{ex} - Q_{dl}$. Полученные значения составили Q_{ex} = 450 Кл/г с учетом Q_{dl} = 6 Кл/г Q_{int_ex} = 444 Кл/г.

В настоящей работе мы демонстрируем, что емкость хранения заряда электродов $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ может быть связана с восстановительным протонированием, как Fe^{+4}, так и Fe^{+3} ионов. Этот процесс характеризуется обратимыми фарадеевскими реакциями. На границе раздела раствор – пленка внедрение протона в пленку происходит посредством процесса переноса электронов, связанного с протонами, между тремя партнерами: окисленной формой (Fe^{+4} и Fe^{+3}) неподвижных окислительно-восстановительных центров на границе раздела, электроном, свободно перемещающимся в проводящем объеме. и слабую кислоту *AH* в растворе, чтобы в конечном итоге получить восстановленную форму Fe^{+3} и Fe^{+2}. Транспорт протонов внутри объемной пленки происходит посредством серии самообменных переносов электронов, связанных с протонами, эквивалентных процессу прыжков H^+ между неподвижными оксидными центрами с коэффициентом диффузии $D_{\text{H_in}} = 2.5 \times 10^{-13}$ см^2/с. Полученные результаты имеют фундаментальное значение, поскольку проливают новый свет на предыдущие исследования, предполагающие обратимое внедрение OH^- или ионов O^{2-} в перовскиты. Это важное открытие предполагает, что высокоскоростное и мощное устройство хранения заряда потенциально может быть создано с помощью обратимого процесса зарядки/разрядки, связанного с интеркаляцией H^+ в перовскитах при нейтральном pH, что открывает новые возможности для разработки экологически чистых аккумуляторов для хранения энергии.

Литература

1. *Huang Ch., Zhang W., Zheng W.* // Energy Storage Mater. 2023. Vol. 61. P. 102913. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102913
2. *Niya S.M.R., Heidari Sh., Andrews J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2024. Vol. 58. P 1. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad809c
3. *Xu T., Wang D., Li Zh. et al.* // Nano-Micro Lett. 2022. Vol. 14. P. 126. https://doi.org/10.1007/s40820-022-00864-y
4. *Kim E-S., Kriegel S., Harris K.R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. P. 10325. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02395

НИКЕЛЬ-ОБОГАЩЕННЫЕ СЛОИСТЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЭНЕРГИИ

Е. А. Должикова, Л. А. Ситникова, А. А. Савина, А. М. Абакумов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
E.Dolzhikova@skoltech.ru

Слоистые оксиды лития и переходных металлов $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$) с повышенным содержанием никеля ($x > 0.8$, Ni-обогащенные NMC) представляют собой перспективные материалы для положительных электродов (катодов) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) нового поколения благодаря превосходным электрохимическим характеристикам (удельная разрядная емкость около 230 мАч/г при 2.7–4.3 В отн. Li/Li^+ и плотность энергии 900 Втч/кг) [1, 2]. Тем не менее, практическое применение этих материалов ограничено существенной потерей емкости во время электрохимического циклирования, вызванной структурными перестройками при электрохимическом циклировании с извлечением лития более 80–90 %. Считается, что поверхность катодного материала претерпевает значительные изменения из-за частичной потери кислорода, разупорядочения катионов Li/Ni и образования неупорядоченных структур типа шпинели или каменной соли. В последнее время наиболее перспективным подходом к решению этих проблем является разработка материалов со структурой «ядро-оболочка», где в качестве оболочки служат более стабильные и термически устойчивые слоистые оксиды с меньшим содержанием никеля.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния состава ядра и толщины оболочки Ni-обогащенных NMC со структурой «ядро-оболочка» на их электрохимические характеристики. Для этого с помощью метода соосаждения с последующим высокотемпературным отжигом

с источником лития получены две серии катодных материалов со структурой «ядро-оболочка» составов $Li[Ni_{1-x}(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_x]O_2$ и $Li[(Ni_{0.95}Co_{0.025}Mn_{0.025})_{1-x}(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_x]O_2$ с различной толщиной оболочки (x = 0.1, 0.2). Обнаружено, что все катодные материалы представляют собой однофазные соединения с тригональной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$). Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда выявило, что увеличение x (толщина оболочки) приводит к небольшому сжатию элементарной ячейки, что, вероятно, происходит из-за снижения общего содержания Ni^{3+} с одновременным повышением концентрации Co^{3+} и Mn^{4+}. Для образцов, где в качестве ядра выступает $LiNi_{0.95}Co_{0.025}Mn_{0.025}O_2$ (NMC95), наблюдается повышенное содержание Ni^{2+} в позиции Li^+ по сравнению с материалами с ядром $LiNiO_2$ (LNO). На основании данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что синтезированные материалы имеют форму сферических агломератов с узким распределением частиц по размерам. Локальный химический состав изучен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ЭДС-ПЭМ). Данными ЭДС-ПЭМ подтверждено, что концентрация Mn и Co выше на поверхности агломератов образцов со структурой «ядро-оболочка». Сканирование линий поперечного сечения агломератов четко показывает наличие ядра, обогащенного Ni, и Co/Mn-обогащенной оболочки, для этих катодных материалов. Однако образование плотного однородного слоя оболочки состава NMC622 не наблюдалось, вместо этого вблизи поверхности агломератов обнаружено множество разрозненных локализованных областей, обогащенных Mn/Co. Для образцов, где в качестве ядра выступал LNO, соотношение Ni:Mn:Co изменялось от 62.2(6):17.8(9):19.8(4) до 63.4(1):19.6(8):19.9(1) (для x = 0.1 и 0.2 соответственно) в приповерхностной области, что соответствует стехиометрии нанесенной оболочки NMC622. Напротив, образцы, где в качестве ядра выступал NMC95, показывают сильное отклонение от заданного состава оболочки NMC622, а соотношение Ni:Mn:Co в приповерхностном слое оценено с помощью анализа ЭДС-ПЭМ как 77.8(2):12.4(2):9.7(6) и 79.5(1):11.0(7):9.4(2) (для x = 0.1 и 0.2 соответственно). Электрохимические характеристики полученных материалов изучены в двухэлектродных полуячейках с металлическим Li в качестве противоэлектрода с помощью гальваностатического циклирования. По сравнению с LNO, материалы со структурой «ядро-оболочка» демонстрируют более низкие значения разрядной емкости при 0.1C, 0.2C и 0.5C, что, вероятно, связано с образованием неупорядоченных слоев на поверхности образцов. Значения удельной разрядной емкости катодных материалов со структурой «ядро-оболочка» уменьшаются с увеличением толщины оболочки и снижением общего количества Ni в составе. Материалы с модифицированной поверхностью обладают большей электрохимической стабильностью по сравнению с немодифицированными аналогами (сохранение удельной емкости от исходной составляет 94–97 % после 100 циклов против 80 %, плотность тока 1C). Причем стабильность образцов со структурой ядро-оболочка мало зависит от толщины оболочки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).

Литература

1. *Ding Y. et al.* // Electroch. Energy Rev. 2019. Vol. 2. P. 1.
2. *Sun Y. K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127 (38). P. 13411.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА CO-ДОПИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $LaAlO_3$

А. В. Егорова[1, 2], Ю. А. Обвинцева[1], Б. А. Набиев[1], К. Г. Белова[1], И. Е. Анимица[1]
[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
[2] Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
OAV-hn@yandex.ru

Разработка новых электролитных материалов на основе сложных оксидов является актуальным направлением в материаловедении. Главные требования для использования электролитов – это высокая ионная проводимость и химическая стабильность в различных условиях pO_2, pH_2O, pCO_2. Важное место в исследованиях высокопроводящих электролитов занимают соединения со структурой типа перовскита. Известно, что перовскиты состава $A^{2+}B^{4+}O_3$, хотя и обладают высокой ионной электропроводностью, деградируют в атмосфере кислотных газов, что связано с присутствием

в их составе щелочноземельных металлов. В этой связи перовскиты с общей формулой $A^{3+}B^{3+}O_3$ становятся перспективными объектами для исследований. Например, многочисленные исследования $LaB^{3+}O_3$ обусловлены их химической и термодинамической стабильностью, а также преимущественно ионным переносом.

Одной из известных перовскитных систем являются допированные материалы на основе алюмината лантана $LaAlO_3$. Алюминаты обладают такими преимуществами, как низкая стоимость исходных материалов, высокая термодинамическая стабильность за счет прочности связей Al–O и широкие T–$p(O_2)$ области ионной проводимости [1, 2]. Благодаря высокой температуре плавления и низкой химической активности, обусловленной стабильной и упорядоченной кристаллической структурой $LaAlO_3$, это соединение находит различное применение [3]. Кроме того, системы на основе $LaAlO_3$ привлекательны тем, что обладают достаточно высокой проводимостью при допировании [2, 4], но при этом, в отличие от других известных проводников, демонстрируют еще и высокую химическую стойкость, как и другие $LaM^{3+}O_3$ [5].

Настоящая работа посвящена разработке новых со-допированных материалов на основе перовскита алюмината лантана. В работе осуществлен синтез соединений при одновременной замене в обе подрешетки катионами Sr^{2+}/Zn^{2+} в алюминате лантана. Образцы с общей формулой $La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}Zn_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.1) были получены с помощью двух методик: твердофазного синтеза и глицин-нитратной технологии. Проведено уточнение структуры полученных сложных оксидов. Установлены границы области гомогенности. Исходная матрица $LaAlO_3$ характеризуется структурой перовскита с ромбоэдрической сингонией, в то время как рентгенограммы со-допированных образцов проиндексированы в рамках кубической симметрии.

Исследованы транспортные свойства исходного и содопированных образцов при варьировании T, pO_2, pH_2O. Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300–1000°C в сухой ($pH_2O = 3\cdot10^{-5}$ атм) и влажной ($pH_2O = 2\cdot10^{-2}$ атм) атмосферах. Со-допированные образцы обладают проводимостью на 2.5 порядка величины выше относительно базового состава. Кроме того, рост ионной проводимости $LaAlO_3$, обусловленный возникновением вакансий за счет акцепторного замещения, достигает ~5 порядков величины. Совместное введение допантов Sr^{2+}/Zn^{2+} оптимизирует электрические характеристики за счет появления высокого уровня кислородного дефицита. Как матричный, так и со-допированные образцы не реагируют на смену влажности в измерительной ячейке. Значимый протонный транспорт в таких системах не реализуется.

Химическую устойчивость фаз оценивали по данным РФА образцов, предварительно обработанных в течение 10 ч при температуре 500°C в смеси газов воздух : CO_2 (1 : 1).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН, тема № 124061300025-8.

Литература

1. *Liu Q., Cheng H., Tu T.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. Vol. 105. P. 2713.
2. *Park J.Y., Choi G.M.* // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 535.
3. *Sato A., Ogo S., Takeno Y. et al.* // ACS Omega. 2019. Vol. 4. P. 10438.
4. *Fu Q., Tietz F., Stöver D.* // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1819.
5. *Norby T.* // J. Chem. Eng. Japan. 2007. Vol. 40. P. 1166. https://doi.org/10.1252/jcej.07WE250

КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ NMC811 С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д. А. Зубатова, А. Д. Павлова, А. В. Морозов, А. А. Савина, А. М. Абакумов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
Daria.Zubatova@skoltech.ru

Слоистые никель-обогащенные смешанные оксиды лития и переходных металлов $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$, $x>$ 0.6, Ni-обогащенные NMC) являются перспективными материалами положительного электрода (катода) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой удельной разрядной емкости (≥220 мАч/г, 2.7–4.3 В отн. Li^+/Li), плотности энергии (≥800 Втч/кг) более низкой стоимости по сравнению, например, с коммерчески доступным $LiCoO_2$ (удельная разрядная емкость

≥140–150 мА/ч в том же окне потенциалов, плотность энергии ≥500 Втч/кг). Основным недостатком данных материалов является высокая потеря емкости при длительном электрохимическом циклировании. Считается, что такое поведение обусловлено изменением кристаллической структуры и химического состава катодных материалов в процессе заряда/разряда, а именно миграцией катионов переходных металлов в позиции лития и изменением мотива упаковки слоев анионов кислорода при высоких потенциалах, что также может сопровождаться выделением газообразного O_2 и являться угрозой безопасной эксплуатации аккумулятора. Циклическое изменение объема элементарной ячейки при (де)интеркаляции лития является причиной накопления механических напряжений, которые могут привести к образованию и движению краевых дислокаций в кристаллах NMC, а также к образованию и распространению микротрещин.

Целью данной работы является создание гетерогенных систем на основе $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811) с наноразмерными включениями, выполняющими роль центров пиннинга дислокаций, предотвращая образование трещин. Для этого разработана методика синтеза таких систем, в которой добавление наночастиц SnO_2 в присутствии CTAB в водный раствор солей переходных металлов осуществлялось перед соосаждением прекурсора NMC811.

Модифицированный прекурсор представляет собой смесь двух фаз, состоящую из смешанного гидроксида $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ со структурой β-$Ni(OH)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$) и SnO_2 (пр. гр. $P4_2/mnm$). о данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и энергодисперсионой спектроскопии в СПЭМ (ЭДС-СПЭМ) прекурсор представляет собой агломераты 2–5 мкм, состоящие из первичных частиц с равномерным распределением переходных металлов, а наночастицы SnO_2 сконцентрированы в центре агломератов. При литировании полученного прекурсора наночастицы SnO_2 формируют протяженные когерентные включения Li_2SnO_3 в кристаллитах NMC811, причем вблизи Li_2SnO_3 (пр. гр. $C2/c$) наблюдается сегрегация Mn.

Модифицированный катодный материал показывает более высокую разрядную емкость и стабильность циклирования по сравнению с NMC811.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ И ГРАФИТА

Н. С. Каторова, М. М. Клименко, П. Л. Кузнецова, Ю. В. Бурыкина, А. С. Галушко, А. Н. Фахрутдинов, В. П. Анаников, Е. В. Антипов

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва

natalia.katorova@ioc.ac.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются эффективным технологическим решением задач электрохимического накопления энергии. Наибольшей популярностью пользуются ЛИА с катодом на основе слоистых оксидов лития с высоким содержанием никеля (NMC, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$, $x \geq 0.6$) и анодом на основе графита из-за оптимального баланса электрохимических характеристик. Однако увеличение гравиметрической емкости при повышенном содержании Ni ускоряет деградацию катодного композита в ЛИА за счет большего количества примесей на поверхности NMC и повышенной доли Ni^{4+} с высокой реакционной способностью. На аноде также происходят процессы деградации, например, разрушение поверхности и нарушение целостности частиц на графитовом электроде из-за объемного расширения материала (~13.2 %) в процессе интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li^+. Защитные слои на поверхности электродов, которые образуются во время первых циклов работы аккумуляторной ячейки в результате разложения компонентов электролита, предотвращают дальнейшее непрерывное разложение электролита и деградацию электродных композитов, поэтому чрезвычайно важно формировать однородные и стабильные поверхностные слои оптимального состава.

В нашей группе [1] было установлено, что потеря ресурса ячейки ЛИА на основе $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ и графита с номинальной емкостью 22 А ч связана с образованием полиэтиленоксидных олигомеров разного состава в результате разложения компонентов электролита и выпадением малорастворимой в карбонатных растворителях соли $MeOCO_2Li$ на сепараторе. Продукты гидролиза соли $LiPF_6$ – HPO_2F_2 и HF – обнаружены при содержании воды более 20 м.д. Компоненты поверхностной пленки на границе графит/электролит под действием HF растворяются

с регенерацией H_2O и образованием «открытой» поверхности на графите, на которой происходит электрохимическое разложение карбонатов, а гидролиз соли $LiPF_6$ возобновляется (рис.). Таким образом, реакции разложения электролита связаны с нарушением процесса формирования защитных слоев на поверхности анода, поэтому для предотвращения резкой деградации ячеек ЛИА необходимо использовать функциональные добавки для электролита с целью получения стабильных защитных слоев на поверхности электродов с оптимизированными механическими и транспортными свойствами.

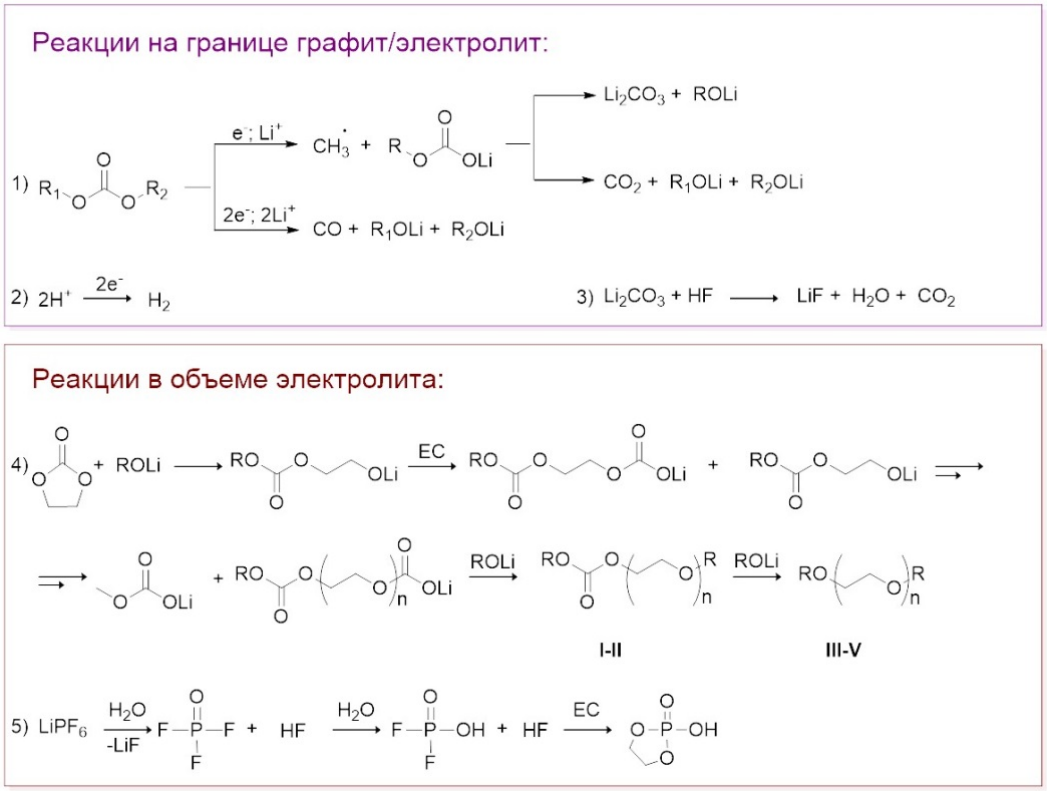


Схема реакций разложения компонентов электролита
на основе карбонатных растворителей в объеме и на границе графит / электролит [1].

В докладе будут рассмотрены функциональные добавки на основе различных элементоорганических соединений в карбонатный электролит и их влияние на электрохимические характеристики ЛИА на основе $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ и графита. С помощью методов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ЯМР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено влияние различных функциональных групп на свойства поверхностных слоев, формирующихся на границе электрод / электролит, на электрохимические свойства ЛИА на основе $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ и графита и на изменение состава электролита в процессе их работы.

Литература

1. *Katorova N.S., Galushko A.S., Burykina J.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2024. Vol. 73, № 5. P. 1136. https://doi.org/10.1007/s11172-024-4228-4

СИНТЕЗ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ Nb-ФОРМЫ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Л. Ю. Коваленко, Е. С. Карабельникова, В. А. Бурмистров
Челябинский государственный университет
LKovalenko90@mail.ru

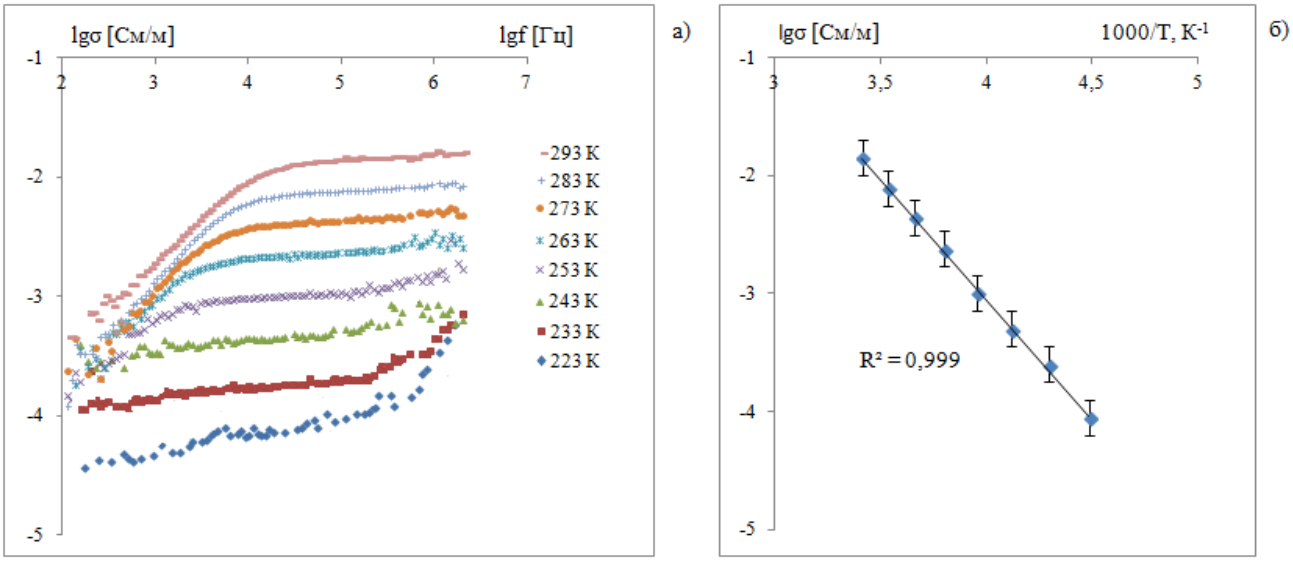
Твердые гидратированные кислоты имеют перспективы применения как компоненты мембран водород-воздушных топливных элементов [1, 2]. Основные преимущества: термо- и химическая устойчивость, высокая влагоемкость. Одной из таких кислот является полисурьмяная кислота (ПСК)

состава $H_2Sb_2O_6 \times n\,H_2O$, $1 \le n \le 4$, кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора (пр. гр. $Fd3m$). Действенным способом увеличения протонной проводимости твердых кислот является допирование.

В связи с этим целью работы являлся синтез Nb-форм ПСК, определение протонной проводимости при контролируемом размере частиц в интервале температур 223–293 К.

Синтез образцов проводили методом соосаждения, прекурсоры: $SbCl_3$ (предварительно окисленная HNO_3 до $SbCl_5$), $NbCl_5$. Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. CuK_α – излучение). Элементный состав образцов уточняли с использованием спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6510. Протонпроводящие свойства исследовали с помощью импедансметра ElinZ-1000J, диапазон частот 100 Гц – 1 МГц. Предварительно образцы просеяли через систему лабораторных сит, отобрали фракцию $0.1 < d < 0.2$ мм. Ячейку с образцом помещали в закрытую систему с CO_2 (сухим льдом).

В качестве объекта исследования выбраны образцы состава $H_2Sb_{1.8}Nb_{0.2}O_6 \times n\,H_2O$. Согласно рентгенофазовому анализу, образцы однофазны, кристаллизуются в структурном типе пирохлора.



Зависимости протонной проводимости от частоты (*а*); lgσ от обратной температуры (*б*) образца состава $H_2Sb_{1.8}Nb_{0.2}O_6 \times n\,H_2O$.

По данным измерения действительной Z′ и мнимой Z″ части импеданса определили значения удельной проводимости с учетом геометрии ячейки. На зависимости lgσ от частоты можно выделить два участка: увеличение проводимости при небольших частотах и плато в интервале lg$f$ от 4.5 до 6.5. Первый участок связан с процессами, протекающими в приэлектродной области; второй участок – отвечает проводимости образцов. Значения проводимости нашли при lg$f$ от 4.5 до 6.5, построили зависимость lgσ от обратной температуры (рис., *б*).

Логарифмическая зависимость проводимости от обратной температуры представляет собой прямую линию в исследуемом интервале температур (рис., *б*). Значение энергии активации, найденное по тангенсу угла наклона, составляет 39 ± 2 КДж/моль, что меньше, чем для недопированной ПСК, для которой энергия активации составляет 50 КДж/моль [3]. В докладе будет предложен возможный механизм транспорта протонов в ПСК, допированной ионами Nb (+5).

Литература

1. *Сафронова Е.Ю., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12, № 6. С. 470.
2. *Лебедева О.В., Сипкина Е.И.* // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13, № 2 (45). С. 172.
3. *Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.* // Неорган. матер. 2015. Т. 51, № 8. С. 854.

СТАБИЛЬНОСТЬ И ВОДОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУР ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА, ДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ И УГЛЕРОДОМ

А. М. Ковальский[1], А. Т. Матвеев[2], А. М. Манахов[1], А. С. Аль-Касим[3]
[1] *Арамко инновейшнз, Москва, Россия*
[2] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия*
[3] *Центр геологоразведки и нефтяного инжиниринга, Дахран, Саудовская Аравия*
andrey.kovalskii@aramcoinnovations.com

Для развития водородной энергетики критически важным является решение задач, связанных как с производством, так и с доставкой и хранением водорода. Совершенствование систем хранения водорода необходимо для разработки следующего поколения портативных батарей и активно развивающихся высокоэкологичных транспортных средств. На сегодняшний день существует два типа технологий хранения водорода: физические методы, основанные на сжижении водорода, и химические методы, основанные на взаимодействии молекулярного или атомарного водорода с материалом хранилища.

Наноструктурированные материалы считаются одними из эффективных материалов для обеспечения сорбции водорода. Среди таких материалов последнее время рассматриваются и наноструктуры гексагонального нитрида бора (h-BN), которые, благодаря своей высокой термической стабильности и химической стойкости, способны существенно повысить эффективность хранения, транспортировки и регенерации водорода. Однако методы массового синтеза подобных наноструктур остаются не разработанными.

В работе впервые исследовано влияние вакансий в кислород- и углерод-замещенной структуре нанокристаллитов h-BN на адсорбцию водорода. Представленные результаты основаны на наших работах по синтезу и экспериментальному исследованию свойств h-BN наноструктур, допированных кислородом и углеродом. Особенности и детали синтеза материалов, а также свойства наноструктур представлены в [1].

Теоретическое моделирование взаимодействия h-BN с водородом с применением теории функционала плотности (DFT) позволило оценить достижимую физическую емкость h-BN по водороду в зависимости от модифицирования поверхности и межслоевого расстояния в наноструктурах. Расчеты показали, что на чистом h-BN, дефектах углерода по типу «armchair» на поверхности, а также дефектах кислорода, сорбция водорода составляет до 2.3 мас. % при T = 77 K. На дефектах углерода по типу «zigzag» сорбция водорода при T < 70 K может достигать 4.0 мас. %. При более высоких температурах может происходить десорбция водорода. Для структур с дефектами по кислороду при T = 77 K характерна сорбция водорода в интервале от 3 до 5.3 мас. %. Энергия адсорбции наноструктур h-BN становится положительной при значениях сорбции выше 5.3 мас. %, что может свидетельствовать о пределе сорбции водорода.

Руководствуясь данными теоретического моделирования, проведено экспериментальное исследование и разработаны новые подходы для получения наноструктур на основе h-BN. Из прекурсоров меламин-борной кислоты в аммиачно-водородной атмосфере при умеренных температурах синтезированы наноматериалы BNOC, содержащие до 8−13 ат. % O и 3−6 ат. % C, соответственно. Для создания активных центров на поверхности частиц за счет удаления кислорода и углерода в качестве активатора в процессе синтеза применялся водород.

Исследования структуры и состава синтезированных материалов проводились методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Микроструктура образцов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследование адсорбции-десорбции азота и водорода на синтезированных материалах проводилось при температуре 77.35 K в диапазоне давлений от 0 до 100 кПа статическим объемным методом.

Синтезированные наноструктуры BNOC характеризуются низкой кристалличностью с размером кристаллитов менее 2 нм. Удельная поверхность образцов, определенная методом БЭТ, находится в диапазоне ~ 1100−1400 м^2/г, наиболее часто встречающийся размер пор составляет 2.0−2.1 нм. При температуре 77 K и давлении 100 кПа полученные образцы BNOC демонстрируют поглощение водорода от 4.2 до 5.2 мас. %. Спрессованные наноматериалы BNOC продемонстрировали существенное объемное поглощение водорода в диапазоне 16.7−18.7 г/л при плотности гранул в диапазоне 0.59−0.74 г/см^3. Материал, показавший максимальную емкость по водороду 5.2 мас. %

при T = 77.35 K и давлении 100 кПа, характеризуется удельной поверхностью 1405.1 м^2/г, удельным объемом пор 0.779 см^3/г и объемом микропор 0.517 см^3/г.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований показано, что сорбция водорода наноматериалами на основе h-BN, главным образом, связана как с типом дефектов кристаллической структуры, так и с составом допанта. Так, повышенная водородная емкость BNOC наночастиц определяется наличием вакансий кислорода и углерода, сформированных на поверхности наноструктур в процессе обработки в среде водорода.

Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность разработки новых наноматериалов на основе h-BN для хранения водорода, а также показывают возможности применения структурных дефектов для повышения степени поглощения водорода. Управление активными центрами в наноструктурированных материалах путем создания различных типов вакансий может стать новой стратегией повышения степени поглощения водорода.

Литература

1. *Matveev A.T., Kovalskii A.M., Antipina L.Y. et al.* // Int. J. Hydr. Energy. 2025. Vol. 97. P. 787.

УСТОЙЧИВОСТЬ МЕМБРАН С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

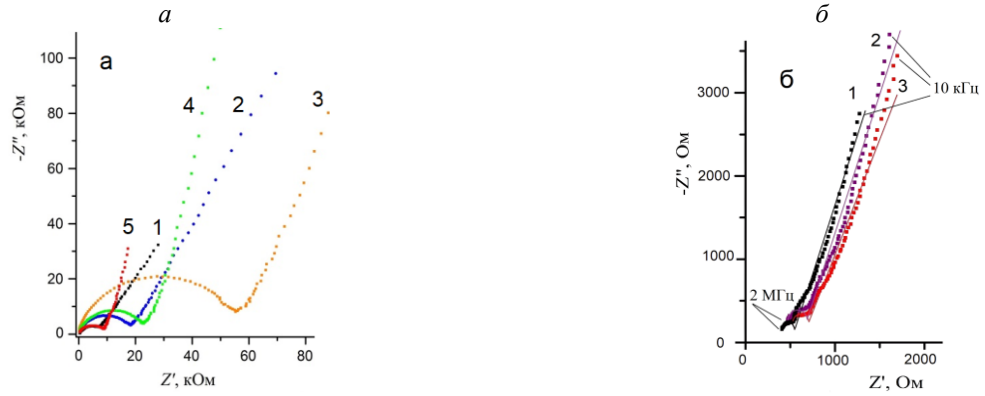
Г. Б. Куншина, И. В. Бочарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская обл.

g.kunshina@ksc.ru

В последнее время в качестве ион-селективных мембран (ИСМ) для извлечения лития из морской воды и переработки отработанных ЛИА используются твердые электролиты с высокой (~ 10^{-4}–10^{-3} См/см) Li-ионной проводимостью [1, 2]. Химическая и структурная стабильность твердых электролитов, которая определяет возможность использования их в качестве ИСМ, изучена недостаточно подробно. Стабильность твердого электролита $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ по отношению к воде была изучена в работе [3], однако образцы представляли собой керамику в виде таблеток с пористостью 25 %.

Целью данного исследования является оценка устойчивости на воздухе и в водных растворах мембран состава $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) и $Li_{6.52}Al_{0.08}La_3Ta_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$ (Ta-LLZO), полученных инновационным методом искрового плазменного спекания (ИПС). Из монофазных порошков с узким гранулометрическим составом методом ИПС была получена высокоплотная (пористость ~2 %) литийпроводящая керамика LATP при оптимальном технологическом режиме (температура спекания 900°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин). В процессе ИПС не происходило изменение фазового состава образцов LATP [4]. Устойчивость мембран оценивалась по следующим параметрам: измерение ионной проводимости (методом импедансной спектроскопии), сохранение состава и структуры (рентгенофазовым и химическим анализом). В результате продолжительной выдержки в воде ионная проводимость LATP снижалась на порядок величины, но при последующем отжиге практически возвращалась к исходным значениям (рис., *а*).



а – Годографы импеданса исходного LATP (1), после выдержки в воде 1 сутки (2), 9 суток (3), с последующим отжигом при 700°C (4) и 1000°C (5);
б – Годографы исходного Ta-LLZO (1), после 1 мес. (2), после 2 мес. хранения на воздухе (3).

Образцы Ta-LLZO неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях из-за образования непроводящих фаз: Li_2CO_3 (на поверхности таблеток) и $La_2Zr_2O_7$ (в объеме) вследствие реакции с H_2O и CO_2. Установлено, что твердые электролиты Ta-LLZO, консолидированные методом ИПС (плотностью ~ 97–98 %), обладают повышенной устойчивостью на воздухе [5]. Ионная проводимость Ta-LLZO оставалась практически неизменной после длительного хранения в обычных условиях в течение 2 мес. (рис., *б*). Достижение стабильности при хранении является важной предпосылкой для практического использования твердых электролитов.

Литература

1. *Yang S., Zhang F., Ding H. et al.* // Joule. 2018. Vol. 2. P. 1648.
2. *Hoshino T.* // Desalination. 2015. Vol. 359. P. 59.
3. *Pogosova M.A., Krasnikova I.V., Sanin A.O. et al.* // Chem. Mater. 2020. Vol. 32, № 9. P. 3723.
4. *Kunshina G.B., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2023. Vol. 59, № 3. P. 173.
5. *Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Белов А.А. и др*. // Электрохимия. 2025. Т. 61, № 1. С. 84.

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $LiMnPO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ТРИФИЛИНА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

А. А. Курашкина[1], О. А. Дрожжин[1], Е. В. Антипов[1, 2]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

[2] Сколковский институт науки и технологии, Москва,

annak180299@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее эффективными электрохимическими источниками тока с точки зрения удельной энергоемкости, безопасности, стабильности в процессе длительной работы и мощностных характеристик. Основным элементом ЛИА, преимущественно определяющим его характеристики, является катодный материал.

В настоящее время к наиболее перспективным катодным материалам для литий-ионных аккумуляторов относятся сложные фосфаты со структурой трифилина. $LiFePO_4$ является основным представителем семейства катодных материалов с этой структурой, в которое также входят $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$ и твердые растворы на их основе [1, 2]. На данный момент только $LiFePO_4$ является коммерчески успешным материалом за счет высокой химической и электрохимической стабильности. Однако он уступает другим фосфатам из-за своего относительно невысокого рабочего потенциала (~ 3.4 В отн. Li/Li^+). Так, $LiMnPO_4$ имеет потенциал (де)интеркаляции Li^+ 4.1 В отн. Li/Li^+, что обуславливает существенное повышение энергоемкости материала относительно $LiFePO_4$. Однако для $LiMnPO_4$ характерна деградация в ходе электрохимического циклического заряда-разряда, которую в ряде работ связывают с растворением Mn при контакте с электролитом и образованием на поверхности частиц непроводящего слоя $Li_4P_2O_7$ [3, 4].

С развитием знаний о катодных материалах было обнаружено, что состав и структура поверхности частиц оказывает большое влияние на их электрохимические характеристики, а контролирование процессов, протекающих на границе катодный материал/электролит, возможно путем модификации поверхности этого материала. Таким образом, одно из потенциальных решений проблемы растворения Mn – создание на поверхности защитного слоя на основе $LiFePO_4$, препятствующего взаимодействию материала с электролитом.

В работе изучена возможность образования частиц градиентного состава по *d*-катионам, для которых будет происходить увеличение концентрации железа по мере движения от центра к границе частицы.

Для этого проведена серия гидротермальных синтезов материалов $LiFePO_4$, модифицированных Mn (II), и $LiMnPO_4$, модифицированных Fe (II), при этом варьировались длительность и температура синтеза, концентрация реагентов и растворитель.

Полученные образцы охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, электрохимического гальваностатического циклирования. Показано, что модифицированные таким образом материалы на основе $LiMnPO_4$ демонстрируют увеличенную разрядную емкость и улучшенную стабильность при длительном циклировании, в том числе при повышенной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00107).

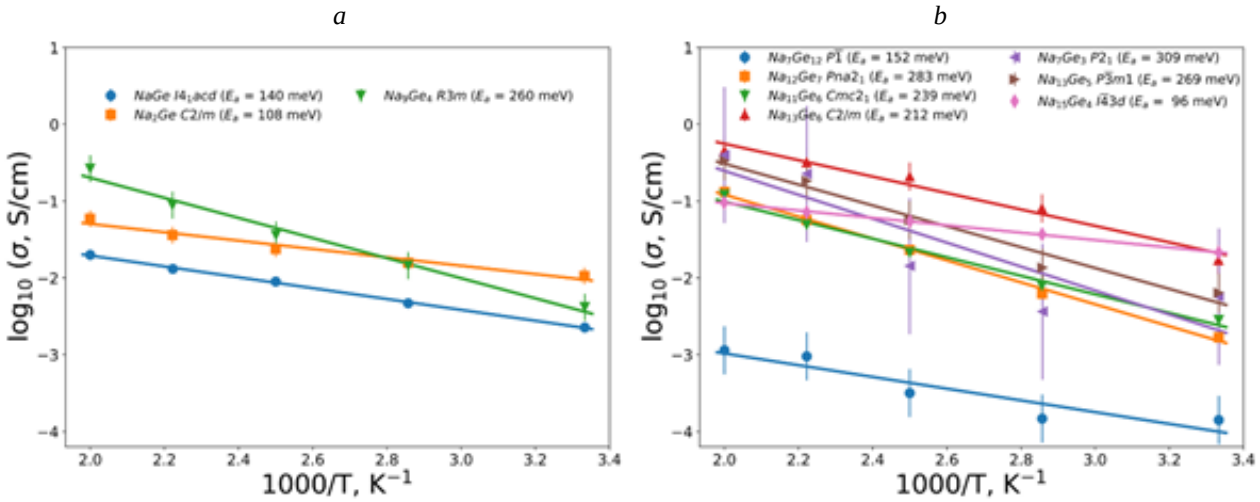
Литература

1. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1188. https://doi.org/10.1149/1.1837571
2. *Amine K.* // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. Vol. 3, № 4. P. 178. https://doi.org/10.1149/1.1390994
3. *Norberg N.S., Kostecki R.* // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 9. P. A1431. https://doi.org/10.1149/2.018209jes
4. *Huang Y., Chernova N.A., Yin Q. et al.* // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 4335. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00089

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ГЕРМАНИДАХ НАТРИЯ И КАЛИЯ

А. П. Мальцев, А. Р. Оганов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
Alexey.Maltsev@skoltech.ru

Мы изучили структурные и транспортные свойства германидов натрия и калия, используя комбинацию теории функционала плотности (DFT), молекулярно-динамического моделирования (MD) с использованием машинного обучения и эволюционного алгоритма (USPEX) предсказания кристаллических структур. Исследование выявило стабильные и метастабильные фазы в системах Na–Ge и K–Ge. Результаты показали, что NaGe, Na_2Ge и Na_9Ge_4 являются стабильными фазами в системе Na–Ge, в то время как K_4Ge_{23}, K_3Ge_{17} и KGe являются стабильными соединениями в системе K–Ge. Анализ термической стабильности метастабильных фаз в системе Na–Ge выявил, что они остаются стабильными до 600 K, демонстрируя исключительно высокую ионную проводимость до 10^{-2} С/см при комнатной температуре, что обусловлено низкобарьерной диффузией (рис.).



Ионная проводимость в термодинамически стабильных (*a*) и метастабильных (*b*) соединениях Na-Ge.

В отличие от этого, в системе K–Ge наблюдается более низкая ионная проводимость из-за ограниченного структурного разнообразия и преимущественно вакансионного механизма диффузии, а также более прочных связей с германием, по сравнению с натрийсодержащими соединениями. Использование межатомных потенциалов, обученных машинным обучением, позволило провести детальное моделирование с *ab initio* точностью. Наши результаты представляют собой прямое сравнение систем Li–Ge, Na–Ge и K–Ge для потенциального применения в качестве анодного материала для аккумуляторов.

Данная работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-72-30043.

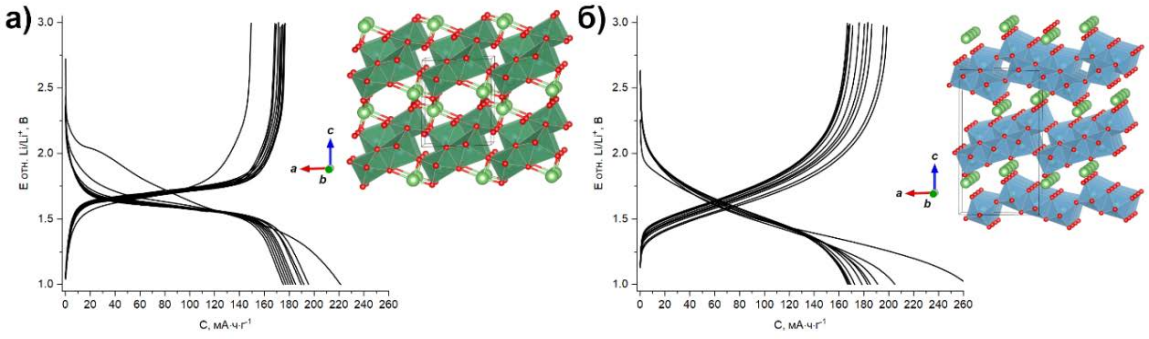
СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА И НИОБИЯ $A\mathrm{Ti}_n\mathrm{NbO}_{(3+2n)}$ (A = Li, Na, K, Cs; n = 1, 2): ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ

А. П. Маренко[1], А. М. Алексеева[1], О. А. Дрожжин[1], М. В. Захаркин[1], Е. В. Антипов[1, 2]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2] *Сколковский институт науки и технологий, Москва*
marenko.andrey@mail.ru

Одной из наиболее актуальных проблем современного материаловедения является создание новых электродных материалов для металл ионных аккумуляторов, в том числе, анодных материалов. Различные формы углерода (графит, твердый углерод), использующиеся в качестве анодов, обладают высокой обратимой емкостью, но низкой безопасностью и относительно малым циклическим ресурсом. Перспективной альтернативой углеродным материалам являются сложные оксиды титана, ниобия и щелочных металлов со слоистой структурой, обеспечивающей быструю миграцию катионов щелочного металла. Состав таких соединений может быть описан формулой $A\mathrm{Ti}_n\mathrm{NbO}_{(3+2n)}$, где A – щелочной металл, n = 1, 2. Наличие титана и ниобия дает возможность реализации многоэлектронных редокс переходов ($\mathrm{Ti}^{4+} \leftrightarrow \mathrm{Ti}^{3+}$, $\mathrm{Nb}^{5+} \leftrightarrow \mathrm{Nb}^{3+}$) при низком рабочем потенциале (~ 1.6 В отн. $\mathrm{Li}/\mathrm{Li}^+$), что в совокупности с высокой подвижностью A-катиона обеспечивает высокие мощностные характеристики материалов. Целью данной работы является изучение влияния состава и строения титанониобатов на их интеркаляционные свойства.

В структурах $A\mathrm{Ti}_n\mathrm{NbO}_{(3+2n)}$ (n = 1, 2) октаэдры $[(\mathrm{Ti},\mathrm{Nb})\mathrm{O}_6]$ соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои $(\mathrm{Ti}_n\mathrm{NbO}_{(3+2n)})_\infty$, между которыми расположены атомы щелочного металла. Увеличение соотношения Ti/Nb приводит к изменению строения слоев, сопровождающемуся увеличением объема межслоевых пустот. Прямым высокотемпературным синтезом могут быть получены только титанониобаты крупных щелочных металлов: KTiNbO_5 (n = 1) и $\mathrm{CsTi}_2\mathrm{NbO}_7$ (n = 2). Методы ионного обмена – химического в водных растворах/расплавах солей или электрохимического в металл-ионных полуячейках – позволяют стабилизировать слоистые структуры типа KTiNbO_5 и $\mathrm{CsTi}_2\mathrm{NbO}_7$ для катионов меньшего ионного радиуса, включая H^+, $\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+$, Li^+, Na^+.

Ионным обменом $\mathrm{K}^+/\mathrm{H}^+$ в водном растворе получена «твердая кислота» HTiNbO_5, которая затем использована в качестве прекурсора для химического (в расплаве $\mathrm{LiOH}/\mathrm{LiNO}_3$ и в расплаве глутамата натрия) и электрохимического синтеза $\mathrm{LiTiNbO}_5$ и $\mathrm{NaTiNbO}_5$. Структура KTiNbO_5 решена методом РСА по монокристальным дифракционным данным. Структуры $\mathrm{LiTiNbO}_5$ и $\mathrm{NaTiNbO}_5$ решены прямыми методами по порошковым дифракционным данным и уточнены методом Ритвельда. Сохранение структурного мотива и стабилизация структуры HTiNbO_5 осуществляется за счет формирования межслоевых водородных связей. Для второго гомолога из-за большего размера межслоевых пустот при ионном обмене $\mathrm{Cs}^+/\mathrm{H}^+$ в водном растворе образуются гидраты $\mathrm{HTi}_2\mathrm{NbO}_7(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_x$. Смещение слоев октаэдров на следующих этапах ионного обмена, $\mathrm{H}^+/\mathrm{Li}^+$ и $\mathrm{H}^+/\mathrm{Na}^+$, приводит к формированию протяженных каналов, доступных для электрохимической интеркаляции более двух катионов щелочного металла на ф.е. Интеркаляционные свойства полученных соединений исследованы в Li- и Na-полуячейках методом хронопотенциометрии с применением порошковой рентгеновской дифракции в *operando* и *ex situ* режимах. Обратимая емкость анодных материалов на основе HTiNbO_5 и $\mathrm{LiTiNbO}_5$ после 10-го цикла в диапазоне потенциалов 1–3 В отн. $\mathrm{Li}/\mathrm{Li}^+$ составляет ~ 170 мА·ч·г$^{-1}$ (рис., *а*), а $\mathrm{HTi}_2\mathrm{NbO}_7$ и $\mathrm{LiTi}_2\mathrm{NbO}_7$ ~ 165 мА·ч·г$^{-1}$ (рис., *б*).



Кривые первых 10-ти циклов гальваностатического заряда-разряда материалов HTiNbO_5 (*а*) и $\mathrm{HTi}_2\mathrm{NbO}_7$ (*б*) в диапазоне потенциалов 1–3 В отн. $\mathrm{Li}/\mathrm{Li}^+$ при плотности тока C/10 и кристаллические структуры $\mathrm{LiTiNbO}_5$ (*а*) и $\mathrm{LiTi}_2\mathrm{NbO}_7$ (*б*).

ЭФФЕКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ $SrFe_{12}O_{19}$ и Fe_2O_3/Al_2O_3 В ХИМИЧЕСКОМ ПЕТЛЕВОМ РИФОРМИНГЕ

О. В. Меркулов, И. В. Шамсутов, Д. А. Рыжов, М. А. Завьялов, А. А. Марков
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
merkulov@ihim.uran.ru

Водородные технологии занимают ключевую позицию среди инновационных подходов к снижению углеродного следа и переходу к устойчивой энергетике. Благодаря высокой удельной теплоте сгорания, экологической чистоте и универсальности, водород представляет собой уникальное топливо для широкого спектра применений, включая энергетические установки, транспорт и промышленность. Одним из перспективных подходов к производству водорода является химический цикловой риформинг с расщеплением воды, который сочетает высокую эффективность преобразования углеводородов и сокращение выбросов углекислого газа [1]. В основе технологии лежат кислородные аккумуляторы, способные осуществлять контролируемое окисление топлива и выделение кислорода в процессе риформинга. Особый интерес представляют железосодержащие материалы, обладающие высокой реакционной способностью, устойчивостью к циклическим нагрузкам и низкой стоимостью. Важной задачей исследований является оптимизация их состава, структуры и термодинамических характеристик для достижения максимальной эффективности процесса.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование производительности железосодержащих кислородных аккумуляторов на основе композитов Fe_2O_3/Al_2O_3 и гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$ в технологии химического циклирования с риформингом и расщеплением воды (CLRWS процесс). Для понимания возможной производительности по синтез-газу и водороду при использовании Fe_2O_3/Al_2O_3 и $SrFe_{12}O_{19}$, сначала проводилось термодинамическое моделирование равновесных концентраций на каждой стадии одного цикла CLWSR процесса, после чего теоретические данные сопоставлялись с экспериментальными результатами, полученными при проведении процессов в реакторе с неподвижным слоем. Термодинамический расчет многокомпонентных составов, находящихся в равновесии в изотермических и изобарических условиях, основывался на методе минимизации энергии Гиббса. Кислородный аккумулятор на основе $SrFe_{12}O_{19}$ синтезировался методом глицин-нитратного сгорания. Два композитных образца на основе Fe_2O_3/Al_2O_3 (20 и 60 мас. %) подготовлены путем механического смешения реактивов с применением магнитной мешалки в дистиллированной воде. Гранулы кислородных аккумуляторов получены из спрессованных таблеток, спеченных при 1200°C. Проведенные эксперименты, состояли из 10 окислительно-восстановительных циклов. Один цикл CLWSR процесса включал три стадии: I) восстановление кислородного аккумулятора (ОС) метановым топливом; II) окисление ОС парами воды; III) окисление ОС кислородом воздуха.

Установлено, что результаты циклических экспериментов в реакторе с неподвижным слоем коррелируют с данными термодинамического моделирования, демонстрируя более высокий выход водорода в реакционной системе с $SrFe_{12}O_{19}$. Показано, что прогрессирующий процесс деградации Fe_2O_3/Al_2O_3 связан с перераспределением инертной фазы на поверхности активных центров кислородного аккумулятора. В случае гексафферита, количество водорода стабильно, тогда как для Fe_2O_3/Al_2O_3 (20 мас. %), вследствие дезактивации материала на стадии реакции с метаном, объем выделяемого водорода падает с количеством циклов за счет постепенного уменьшения количества металлического железа. Установлено, что фазы $Sr_4Fe_6O_{13+\delta}$ и $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$, формирующиеся в ходе восстановительного разложения $SrFe_{12}O_{19}$, выполняют функцию субстрата, обеспечивающего высокую реакционную способность и циклическую стабильность материала. Таким образом, гексафферит $SrFe_{12}O_{19}$ демонстрирует стабильность в циклическом эксперименте в реакторе с неподвижным слоем, при значительно большей производительности по водороду высокой чистоты по сравнению с композитами на основе Fe_2O_3/Al_2O_3(20 и 60 мас. %).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124061300025-8).

Литература

1. *Wang X., Fu G., Xiao B., Xu T.* // Energy. 2022. Vol. 246. P. 123410. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123410

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. М. Михеева, А. А. Савина, А. М. Абакумов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
Maria.Mikheeva@skoltech.ru

В большом многообразии катодных материалов Ni-обогащенные слоистые оксиды привлекают внимание исследователей своими выдающимися электрохимическими характеристиками. В частности, слоистый оксид $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811) обладает значениями удельной разрядной емкости ~ 200 мАч/г и плотности энергии порядка 800 Втч/кг, что значительно выше, чем у коммерчески используемых материалов, таких как $LiCoO_2$ (140 мАч/г и 546 Втч/кг соответственно) и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (160 мАч/г и 610 мАч/г соответственно). Однако, несмотря на высокие электрохимические показатели, широкое коммерческое применение NMC811 по-прежнему затруднено ввиду относительно низкого циклического ресурса. Деградация электрохимической емкости катодного материала ассоциируется с анизотропным изменением объема элементарной ячейки в процессе заряда / разряда, сопровождающимся накоплением механических напряжений, которые, в свою очередь, ведут к формированию микротрещин как в агломератах, так в первичных частицах NMC. Образование микротрещин ведет к потере контакта между первичными частицами и образованию новых поверхностей, с которыми может взаимодействовать электролит, что является основной причиной структурной и химической деградации материала. Как известно, трещиностойкость поликристаллических материалов критически зависит от размера, формы и преимущественной ориентации зерен, что определяет повышенное внимание к форме первичных частиц и их кристаллографической ориентации в агломератах Ni-обогащенных NMC.

Одним из возможных подходов к контролю роста зерен и межзеренных границ может быть добавление спекающих добавок на стадии высокотемпературного литирования смешанного прекурсора. По аналогии с керамическими системами, где контроль роста межзеренных границ осуществляется с использованием спекающих добавок, для катодных материалов также можно использовать, например, различные литийсодержащие эвтектические системы с подходящей температурой точки эвтектики [1, 2]. Использование эвтектических смесей позволит ввести в систему жидкую фазу, которая ограничит неконтролируемый рост зерен во всех направлениях, позволяя сохранить радиальную структуру прекурсора [3]. Таким образом, в данной работе рассмотрен способ модификации катодного материала NMC811, основанный на изменении микроструктурной организации первичных частиц в агломератах с использованием эвтектических смесей солей лития.

В ходе работы был получены ряд образцов путем высокотемпературной обработки смешанного гидроксидного прекурсора состава $Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}(OH)_2$ со следующими источниками лития: $LiOH \times H_2O$ (образец REF); эвтектические системы $0.86\,LiOH \times H_2O + 0.14\,Li_2CO_3$ (LC и LCX) и $0.78\,LiOH \times H_2O + 0.22\,Li_2SO_4$ (LS и LSX). Согласно результатам порошковой рентгеновской дифракции, все образцы обладают слоистой структурой типа α-$NaFeO_2$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) с низким содержанием антиструктурных дефектов. По полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии изображениям тонких срезов материалов установлено, что образец REF характеризуются случайно ориентированными первичными частицами с широким распределением частиц по размерам в агломератах. Напротив, материалы, синтезированные с использованием эвтектических систем, представляют собой сфероподобные агломераты, состоящие из первичных частиц в виде удлиненных пластинок, ориентированных радиально от центра к их поверхности. Такая микроструктурная организация первичных частиц в агломератах NMC811 положительно влияет на электрохимические свойства. В результате электрохимических исследований установлено, что модифицированные NMC811 демонстрируют повышенный циклический ресурс.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003).

Литература

1. *Brook R.J.* // Treatise on Materials Science & Technology. 1976. Vol. 9. P. 331. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-341809-8.50024-3
2. *Min W., Xing A., Jun Z.* // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 90. P. 16. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.059
3. *German R.M.* Liquid Phase Sintering. Boston, MA: Springer US, 1985. P. 236.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С НЕСУЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Н. А. Овсянников[1], Е. Е. Мещерякова[2], С. Н. Маршеня[1], М. Ю. Ташланов[1], С. С. Федотов[1]
[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
n.ovsyannikov@skoltech.ru

Твердотельные натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются одними из самых перспективных девайсов для запасания электроэнергии, так как объединяют основные преимущества классических НИА и твердотельных аккумуляторов. Однако их коммерциализация все еще остается довольно трудной задачей; одной из основных проблем является получение тонкого слоя твердого электролита с высокой ионной и низкой электронной проводимостью, достаточной объемной плотностью и низким сопротивлением на границе раздела электролит/электрод [1]. На данный момент описано получение твердотельных НИА с несущим катодом и электролитом; последний подход считается более перспективным ввиду недостаточных значений объемной плотности тонких пленок электролитов, наносимых на катодный материал [2]. Однако количество работ, посвященных получению тонких пленок керамических электролитов для натрий-ионных аккумуляторов, все еще ограничено [3].

Цель данной работы – оптимизация получения тонких пленок твердых электролитов методом ракельного литья, изучение механических и электрохимических свойств полученных керамических пленок и их применение в твердотельных полуячейках.

В ходе работы был синтезирован твердый электролит $Na_3Zr_2(SiO_4)_2PO_4$ (NZSP) со структурой NaSICON методом твердофазной реакции с предварительным растворением прекурсоров, схожим с описанным в работе [4]. Установлено, что материал обладает высокой ионной проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см), высокой объемной плотностью (до 95 %) и низкой электронной проводимостью ($\sim 10^{-9}$ См/см). Далее из данного материала были получены тонкие керамические пленки путем ракельного литья подготовленного композита (состав: NZSP, поливинилбутираль, дибутилфталат, триэтаноламин, смесь растворителей этанол+метилэтилкетон) с последующим термическим отводом органического компонента. В результате оптимизации установлено, что полученные тонкие пленки обладали толщиной менее 150 мкм и достаточной (до 92 %) объемной плотностью, а также сохраняли фазовую чистоту. Значение ионной проводимости тонких пленок NZSP было на 1–2 порядка ниже, чем для прессованных керамик, что тем не менее не препятствует их дальнейшему применению в твердотельных НИА.

В докладе будет приведено описание процесса оптимизации получения тонких пленок с заданными характеристиками, результаты исследования работы твердотельных пленочных аккумуляторов с полученными пленками, а также детальное обсуждение полученных результатов.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 24-23-00592).

Литература

1. *Shi K., Guan B., Zhuang Zh. et al.* // Energy Fuels. 2024. Vol. 38, № 11. P. 9280. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00980
2. *Wang Ch., Tae K. J., Wang Ch., Sun X. et al.* // Adv. Mater. 2023. Vol. 35. P. 19. https://doi.org/10.1002/adma.202209074
3. *Naranjo-Balseca J.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. Vol. 43, № 11. P. 4826.
4. *Naqash S., Ma Q., Tietz Fr., Guillon O.* // Solid State Ionics. 2017. Vol. 302. P. 83.

ШЕЕЛИТОПОДОБНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МОЛИБДАТЫ $Ln_{2-x}Me_xMoO_{6-\delta}$ (*Ln* = Eu–Ho; *Me* = Ca, Pb) СО СМЕШАННОЙ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Е. И. Орлова[1, 2], Е. П. Харитонова[1, 2], В. И. Воронкова[2]
[1] Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
agapova@polly.phys.msu.ru

Редкоземельные молибдаты номинального состава Ln_2MoO_6 [1] (*Ln* = La–Lu), известные как оксимолибдаты, интенсивно исследуются благодаря люминесцентным свойствам, а в последние

годы – из-за их относительно высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимости, что делает их потенциальными электродами для твердооксидных топливных элементов [2]. Полиморфизм и физические свойства оксимолибдатов зависят от размера катиона-лантаноида. В частности, теоретически и экспериментально установлена четкая динамика изменения проводимости в зависимости от размера редкоземельного катиона: с уменьшением ионного радиуса *Ln* значение проводимости при 900°C увеличивается от примерно 10^{-4} См/см для оксимолибдата самария до 10^{-2} См/см для образца, содержащего диспрозий. В данной работе планируется синтезировать оксимолибдаты с лантаноидами средних размеров (*Ln* = Eu–Ho), легированные двухвалентными металлами, кальцием или свинцом, в виде монокристаллов и поликристаллических образцов. Целью исследования является изучение влияния гетеровалентного замещения на гигроскопические, механические и проводящие свойства этих материалов, а также их структуру и термическую стабильность.

Для синтеза беспримесных и допированных кальцием или свинцом соединений Ln_2MoO_6 (*Ln* = Eu–Ho) использованы твердофазный синтез на воздухе и раствор-расплавная кристаллизация. Полученные образцы аттестованы с помощью рентгеновского фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии, термомеханического анализа, синхронного термического анализа, импедансной спектроскопии в сухой и влажной средах, а также при различных парциальных давлениях кислорода. Структура полученных монокристаллических образцов была изучена методом рентгеноструктурного анализа.

РФА позволил уточнить границы существования твердых растворов кальций- и свинец-содержащих образцов, изоструктурных (пр. гр. *I*2/*c*) беспримесным моноклинным соединениям Ln_2MoO_6. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проанализирована термическая стабильность керамик в диапазоне температур 25–1100°C. Проводимость допированных керамик Ln_2MoO_6 существенно увеличивается по сравнению проводимостью беспримесных оксимолибдатов за счет образования кислородных вакансий при гетеровалентном замещении катиона-лантаноида. Подтвержден смешанный ион-электронный механизм проводимости кальций- и свинец-содержащих оксимолибдатов Ln_2MoO_6 (*Ln* = Eu–Ho).

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ № 23-12-00221.

Литература

1. *Brixner L.H., Sleight A.W., Licis M.S.* // J. Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 186.
2. *Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A. et al.* // Solid State Ionics. 2023. Vol. 400. P. 116337.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА NASICON-ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(Li, Na)_3VSc(PO_4)_3$

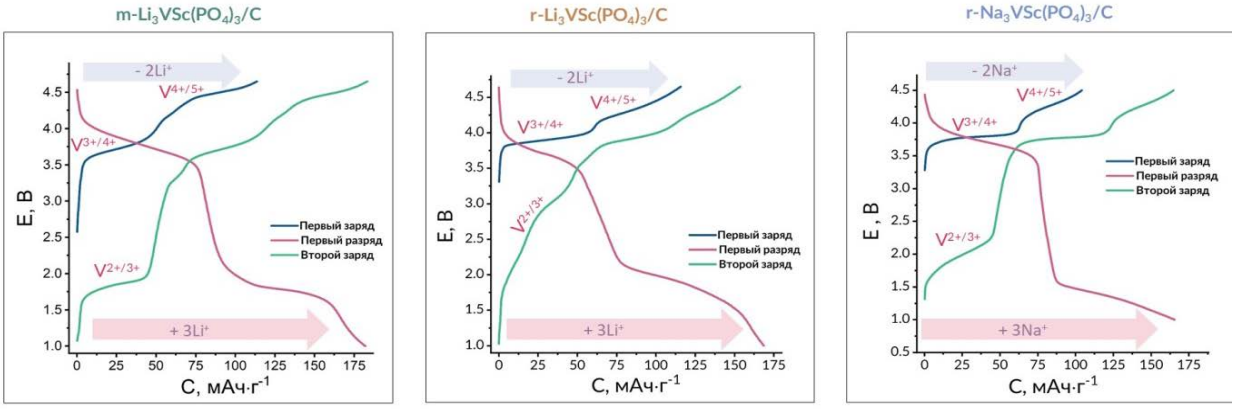
Т. И. Перфильева[1], А. М. Алексеева[1], А. В. Миронов[1], А. А. Гиппиус[1, 2], А. В. Ткачев[2], С. В. Журенко[2], А. В. Марикуца[1], А. П. Маренко[1], М. В. Захаркин[1], О. А. Дрожжин[1], Е. В. Антипов[1, 3]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва,
[3] Сколковский институт науки и технологий, Москва
tatjana.perf@yandex.ru

Дальнейшее совершенствование литий-ионных аккумуляторов, а также разработка аккумуляторов нового поколения – натрий-ионных – требуют создания новых катодных материалов, сочетающих высокие емкостные характеристики с циклической стабильностью и безопасностью эксплуатации. Сложные фосфаты ванадия $A_3B_2(PO_4)_3$ (*A* = Li, Na; *B* = V) с NASICON-подобными структурами рассматриваются как одно из наиболее перспективных направлений разработки новых катодных материалов. Однако достижение для таких материалов конкурентноспособных электрохимических характеристик требует реализации многоэлектронных редокс-переходов ванадия и/или частичного или полного окисления ванадия до V^{+5} [1], что сопровождается их быстрой деградацией, причины которой до сих пор остаются предметом дискуссий [2, 3]. Данная работа посвящена синтезу, структурному и электрохимическому исследованию замещенных фосфатов $Li_3VSc(PO_4)_3$ и $Na_3VSc(PO_4)_3$ со структурами типа *анти*-NASICON и NASICON с целью изучения

влияния искажения полианионного каркаса (при изменении *A*- и *B*-катионов, а также окислении ванадия до V^{5+}) на интеркаляционные свойства.

Сложный фосфат лития *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ со структурой типа *анти*-NASICON получен золь-гель синтезом с последующим двухстадийным отжигом в инертной атмосфере. При аналогичных условиях в случае натрия образуется фосфат *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$, кристаллизующийся в структурном типе NASICON [4]. Ионным обменом Na^+/Li^+, при использовании *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$ в качестве прекурсора, получена другая полиморфная модификация фосфата лития *r*-$Li_3VSc(PO_4)_3$, в структуре которой сохраняется полианионный каркас типа NASICON. Структуры соединений определены методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Для фосфатов лития структурные модели предложены на основе исследования спектров ^7Li ЯМР. Согласно результатам расчетов методом *Bond Valence Energy Landscape* (*BVEL*) замещение V / Sc приводит к снижению энергетических барьеров миграции A^+ в случае *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ и *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$. Структуры *r*-$Li_3B_2(PO_4)_3$ (*B* = V, V / Sc, Sc) характеризуются высокими энергетическими барьерами миграции Li^+, а также сильным искажением полианионного каркаса.



Данные гальваностатического циклирования материалов *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ / C (*слева*), *r*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ / C (*в центре*) и *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$ / C (*справа*) с пределами по потенциалу 2.5–4.6–1.0–4.6 В *отн.* Li/Li^+ и 3.2–4.5–1.0–4.5 В *отн.* Na/Na^+, соответственно.

Для изучения интеркаляционных свойств использованы методы циклического гальваностатического заряда-разряда и циклической вольтамперометрии, в сочетании с порошковой рентгеновской дифракцией в *operando* и *ex situ* режимах. Установлено, что, несмотря на различия в строении полианионных каркасов и типе щелочного металла, полученные соединения характеризуются сходными структурными изменениями и электрохимическим поведением при (де)интеркаляции Li^+/Na^+ (рис.). Обратимое плато на зарядно-разрядно кривых при ~3.5–4.0 В отн. A/A^+ относится к извлечению и внедрению одного катиона A^+ на ф.е., соответствующему редокс переходу V^{3+}/V^{4+} и зарядной емкости ≈60 мАч·г$^{-1}$. Процесс протекает по твердорастворному механизму с сохранением исходного типа структуры и закономерным уменьшением параметров и объема элементарной ячейки. При расширении диапазона циклирования в область более высоких потенциалов (до ~4.5 В отн. A/A^+) на первом заряде наблюдается появление второго плато, соответствующего извлечению второго катиона A^+ на ф.е. при переходе V^{4+}/V^{5+} и двукратному увеличению зарядной емкости. При этом для всех исследованных материалов исходный полианионный каркас претерпевает значительное искажение, сопровождающееся резким растяжением ячейки вдоль направления [001]. Высоковольтное плато характеризуется лишь частичной обратимостью при циклировании с пределами по потенциалу ~2.5–4.5 В отн. A/A^+, и уже к 10-му циклу падение зарядной емкости превышает 20 %.

На кривых разряда, полученных при расширении диапазона циклирования до ~1–4.5 В отн. A/A^+, в области 1.5 В отн. A/A^+ присутствует плато, соответствующее внедрению дополнительного катиона A^+, и восстановлению ванадия до степени окисления +2. Для *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ / C и *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$ / C после полного разряда до 1 В отн. A/A^+ наблюдается полное восстановление высоковольтного плато, что подтверждается данными порошковой рентгеновской дифракции. Суммарная емкость ≈170 мАч·г$^{-1}$ при циклировании *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ / C и *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$ / C с пределами по потенциалу ~1–4.5 В отн. A/A^+ соответствует обратимой (де)интеркаляции $3A^+$ на ф.е. за счет 3-х электронного перехода $V^{2+}/V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$. Тем не менее, длительное циклирование *m*-$Li_3VSc(PO_4)_3$ / C и *r*-$Na_3VSc(PO_4)_3$ / C даже в широком диапазоне потенциалов сопровождается быстрым падением

обратимой емкости, величина которой после 100 циклов заряда-разряда не превышает 100 мАч·г$^{-1}$. В случае *r*-$Li_3VSc(PO_4)_3$/C глубокий переразряд приводит к неполной обратимости высоковольтного процесса и сглаживанию зарядной кривой уже в первом цикле заряда-разряда.

Для проведения более детальных структурных исследований порошкообразные образцы *m*-$Li_1(V^{5+})Sc(PO_4)_3$, *r*-$Li_1(V^{5+})Sc(PO_4)_3$ и *r*-$Na_1(V^{5+})Sc(PO_4)_3$ получены химическим окислением. Методами Фурье ИК-спектроскопии и ЯМР установлено, что полное окисление ванадия до V^{+5} приводит к образованию «ванадильной» связи V–O длиной ~1.6 Å, что, вероятно, сопровождается смещением атомов ванадия и искажением октаэдра VO_6. Подобная структурная трансформация затрагивает все блоки полианионного каркаса, включая тетраэдры PO_4, и характеризуется существенными кинетическими ограничениями. Это приводит к постепенному снижению полноты протекания фазовых превращений и падению емкости при длительном циклировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00107 от 6 мая 2024 г.).

Литература

1. *Chen Y., Zhao Y., An X. et al.* // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54, № 24. P. 5844.
2. *Wang L., Xu J., Wang C. et al.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 88. P. 71684.
3. *Chen S., Zou J., Li Y et al.* // Nano Res. 2019. Vol. 12, № 7. P. 1675.
4. *Perfilyeva T., Drozhzhin O., Alekseeva A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2021. Vol. 168, № 11. P. 110550.

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА, ДОПИРОВАННЫХ Na, Mg, Zn, Y

М. М. Пискайкина[1], И. В. Пийр[2], М. С. Королёва[2]
[1] *Ухтинский государственный технический университет*
[2] *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Соединения со структурой типа пирохлора ($A_2B_2O_7$) интересны своими диэлектрическими свойствами. Диэлектрическую релаксацию в пирохлорах связывают с особенностями структуры, такими как сильная поляризация позиции катиона *A*, химические замещения и разупорядочение за счет смещения атомов из позиций идеальной структуры пирохлора [1].

Титанат висмута $Bi_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора является диэлектриком, имеет высокую диэлектрическую постоянную (ε = 115 при 500 кГц) и низкие диэлектрические потери ($\tan\delta < 0.01$) [2], однако, низкая термостабильность (612°C) ограничивает его практическое применение. Как показали исследования [3, 4], одним из способов повышения термостабильности $Bi_2Ti_2O_7$ является замещение висмута катионами с меньшими радиусами, что влияет на соотношение $r(A)/r(B)$ и в результате повышает стабильность допированных составов.

Образцы допированных титанатов висмута $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Mg, Zn; y = 0; 0.4; 0.6; $0.05 \le x \le 0.8$), $Bi_{1.6}Na_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = $0.05 \le x \le 0.5$), $Bi_{1.4}Na_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = 0.2; 0.4), $Bi_{1.5}Y_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = 0.25; 0.5), $Bi_{1.3}Y_{0.5}Ti_2O_{7-\delta}$ получены методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 (CuK_α, λ = 1.54056 нм, от 10 до 100° с шагом 0.05°, 3 с). Анализ профиля рентгенограмм методом Ритвельда выполнен с использованием пакета программ *FullProf*. Уточнение фазового и количественного состава проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Пикнометрическую плотность пирохлоров определили по ГОСТ 2211-65. Температуры плавления определяли методом дифференциальной синхронной калориметрией (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Диэлектрические характеристики получены с помощью импеданс-спектроскопии в интервале температур от 160 до 750°C (25 Гц–10 МГц) (анализатор иммитанса широкополосный Е7-28, МНИПИ). Исследование электропроводности проводили в интервале температур от 160 до 750°C (f = 1–200 кГц) на переменном токе двухконтактным методом (мост переменного тока – измеритель LCR цифровой МТ-4090).

Получены однофазные допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Na, Mg, Zn; x(Na) $\le$ 0.1; x(Mg) $\le$ 0.20; x(Zn) $\le$ 0.2), $Bi_{1.30}Y_{0.50}Ti_2O_{7-\delta}$, стабильные на воздухе до температур плавления ($T_{пл}$ ~ 1235–1240ºC). Согласно результатам структурного анализа и сопоставления значений пикнометрической и теоретической плотностей допированных титанатов висмута, атомы допанта распределяются в позициях висмута. На основании анализа данных с использованием модульного формализма установлено, что релаксационное поведение

допированных титанатов висмута соответствует модели поведения релаксоров на основе замещенного ниобата висмута со структурой пирохлора. Проводимость допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Na, Mg, Zn; $x(\mathrm{Na}) \le 0.1$; $x(\mathrm{Mg}) \le 0.20$; $x(\mathrm{Zn}) \le 0.2$), $Bi_{1.30}Y_{0.50}Ti_2O_{7-\delta}$ обусловлена электронными и ионными (при $T > 400$ºC) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта.

Исследования включены в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994) и выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Levin I., Amos T.G., Nino J.C. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 168. P. 69.
2. *Esquivel-Elizondo R.J., Hinojosa B.B., Nino J.C.* // Chem. Mater. 2011. Vol. 23, № 22. P. 4965.
3. *Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Yu.I. et al.* // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 630.
4. *Krasnov A.G., Koroleva M.S., Shein I.R., Piir I.V.* // Solid State Ionics. 2022. Vol. 379. P. 115904.

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СОЕДИНЕНИЯХ $YBaCo_2O_{5+x}$ НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

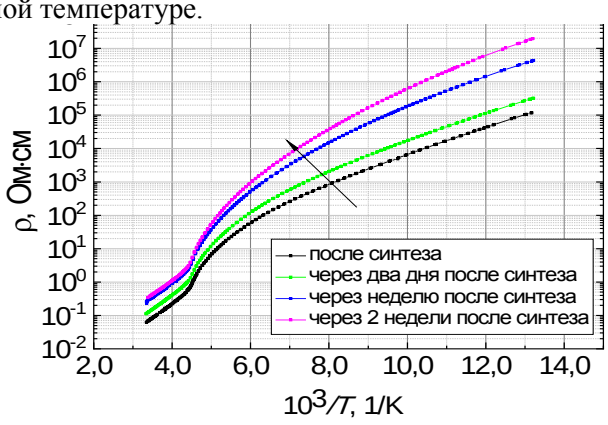
Д. В. Побеленская[1, 2], Д. И. Гапич[1], Д. И. Фролов[1], А. Н. Лавров[1], В. А. Кузнецов[1, 2]
[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2] *Новосибирский государственный технический университет*
pobelenskaya03@mail.ru

В настоящее время соединения $RBaCo_2O_{5+x}$, где R – редкоземельный металл, представляют большой интерес с точки зрения как фундаментальных исследований, так и прикладных. В частности, большое значение коэффициента диффузии кислорода позволяет применять такие соединения в создании катодов оксидных топливных элементов и ион-селективных мембран. Более того, высокие значения коэффициента термоЭДС делают их перспективными в области термоэлектрических приложений. В настоящей работе исследовано влияние релаксационных процессов на электрофизические свойства соединения $YBaCo_2O_{5+x}$ при $x = 0$, что может дать дополнительную информацию о структурных изменениях, происходящих в сильно коррелированных системах [1] с течением времени. Причем большой термоэлектрический отклик, характерный для данного семейства, позволяет установить взаимосвязь электронного транспорта со спин-орбитальным вырождением и цепочечным упорядочением [2].

Поликристаллические образцы $YBaCo_2O_{5+x}$ приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси Y_2O_3, $BaCO_3$ и Co_3O_4. Для получения образцов с заданным, равновесным значением $x = 0$ был использован отжиг при различных температурах в различных атмосферах. Во избежание объемного градиента содержания кислорода время отжига образцов в несколько раз превышало время кислородного обмена при данной температуре.

С целью определения структурных особенностей и выявления влияния релаксационных процессов на электрофизические свойства соединения $YBaCo_2O_{5+x}$ при $x = 0$ исследованы температурные зависимости электросопротивления и коэффициента термоЭДС в диапазоне температур от 77.4 K до 300 K.

По поведению зависимостей электросопротивления $YBaCo_2O_5$ от температуры, которые не соответствуют поведению ни металла, ни полупроводника, выявлено увеличение электросопротивления образца с течением времени релаксации (см. рис.).



Температурные зависимости электросопротивления образца $YBaCo_2O_5$, измеренного через указанные промежутки времени после синтеза.

Показано, что угол наклона кривых при увеличении времени выдержки увеличивается, что может быть связано с увеличением эффективной энергии активации.

Анализ низкотемпературных зависимостей электросопротивления используется для определения механизма электронного транспорта. Однако в данном семействе из-за перехода металл-изолятор, то есть перестройки электронной подсистемы, который наблюдается при температуре порядка 220 K, выделить тот или иной механизм не представляется возможным.

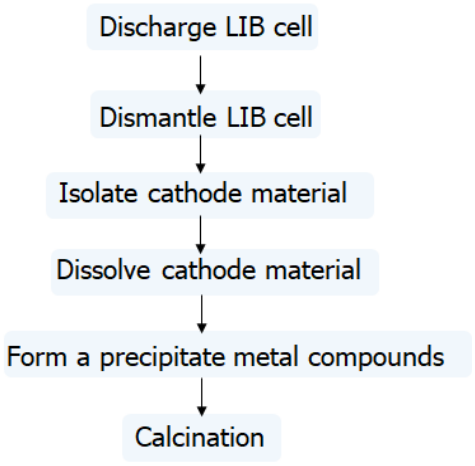
Литература

1. *Dagotto E.* // Sci. 2005. Vol. 309, № 257. P. 257. https://doi.org/10.1126/science.1107559
2. *Taskin A.A, Lavrov A.N., Ando Y.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, № 13. P. 134414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134414

PRODUCTION AND PROCESSING OF LITHIUM-ION BATTERY MATERIALS

S. M. Posokhova, A. M. Manakhov, V. Wagle
«Aramco Innovations», Moscow
svetlana.posokhova@aramcoinnovations.com

Disposing of most spent lithium-ion batteries (LIBs) leads to environmental issues. They either end up in a landfill or a warehouse, polluting the soil, wasting energy, and depleting non-renewable natural resources. The International Energy Agency estimates that the total production of LIBs waste could reach 8 million tons by 2040 [1]. The costly component of LIBs is cathode active material; it contains valuable metals such as Li, Co, Ni, and Mn, and recycling the cathode is the way to significant cost savings. Currently, three categories of LIBs processing techniques are used worldwide: pyrometallurgy, hydrometallurgy, direct recycling, or a combination of them. The first two approaches require total structural destruction of NMCs ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$) to obtain element products. Direct recycling primarily focuses on defect repair with a possibility to reuse the product without structural destruction and subsequent synthesis. The final product's requirements and its intended uses determine the choice of battery recycling method. There are a few industries that can benefit from the products of LIBs waste recycling.



Principal scheme of direct lab-scale recycling of NMC to obtain the mixture of oxide products.

As an example, the oil & gas sector has applications of LIBs end products in functional additives for drilling fluids; magnetic particles capable of solidifying in the forms of foams and liquids designed to seal unwanted leakages; and particles used for sensing various gases present in downhole.

The anode in LIBs consists of a copper foil coated with a graphite mixture, a conductor, and an electrolyte with a binder. The binder consists of polyvinylidene fluoride (PVDF) and lithium-containing electrolytes. A PVDF binder, an electrical conductor, additives, and an aluminum plate coated with an active cathode material combination (following that, the battery is given its name, NMC, LCO ($LiCoO_2$) etc.) make up the cathode in LIBs. In the LIB market, NMCs cathodes have taken the lead. Simultaneously, the need to enhance battery life is propelling the rapid evolution of NMC. For instance, experts focus on augmenting the nickel concentration in NMC to boost its specific capacity. The development of different variations of NMC batteries is driven by the redox centers of Ni 2+/3+ and Ni–Ni 3+/4+, which provide electrochemical capacitance, while Mn^{4+} and Co^{3+} maintain stable structures and increase electronic conductivity, respectively [2].

References

1. *Stone M.* // National Geographic. 2021. https://www.nationalgeographic.com/environment/article/electric-vehicles -take-off-recycling-ev-batteries (accessed December 4, 2024).
2. *Lee S.* // CS Energy Lett. 2022. Vol. 7, № 9. P. 3058.

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН МИКРОСТРУКТУРЫ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. А. Савина, А. М. Абакумов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
a.savina@skoltech.ru

Общемировая тенденция перехода на «зеленую» энергетику, в частности, вытеснение двигателей внутреннего сгорания двигателями на электрической тяге, остро ставит вопрос об увеличении удельной плотности энергии и долговечности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Поскольку рабочие характеристики ЛИА во многом определяются характеристиками материала положительного электрода (катода), разработка новых катодных материалов является критически важной задачей для удовлетворения растущих потребностей промышленности. Среди коммерчески доступных катодных материалов ЛИА повышенный интерес привлекают слоистые оксиды лития, никеля, марганца и кобальта с общей формулой $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$, NMCXYZ, где $X:Y:Z$ – молярное соотношение Ni, Mn и Co). Особенно перспективными для применения в высокоэнергоемких ЛИА считаются NMC с повышенным содержанием никеля ($x \geq 0.6$, так называемые Ni-обогащенные NMC), так как такие материалы могут обеспечить высокую электрохимическую емкость, а значит, и удельную плотность энергии, которые могут быть увеличены за счет повышения концентрации никеля. Однако катодные материалы с ультравысоким содержанием Ni ($x > 0.8$), обладая существенно большей электрохимической емкостью (до 240 мАч/г для $LiNiO_2$), сильно ограничены в практическом применении из-за низкого циклического ресурса.

Многочисленные исследования Ni-обогащенных слоистых катодных материалов показали, что к настоящему времени практически исчерпан потенциал дальнейшего улучшения этих материалов за счет кардинального изменения химического состава и кристаллической структуры. В то же время достигнуто понимание того, что рабочие характеристики катодного материала зависят главным образом от его микроструктуры (форма и размер первичных частиц, их преимущественная ориентация в агломератах, удельная поверхность и объем/связность пор в агломерате, распределение агломератов по размеру и т.д.). Коммерчески доступные Ni-обогащенные NMC представляют собой сферические агломераты микрометрового размера, состоящие из случайно ориентированных первичных наночастиц. Данные структуры неустойчивы к механическим напряжениям, что приводит к постепенному механическому разрушению агломератов в процессе работы аккумулятора, так как объем частиц значительно изменяется при электрохимической (де)интеркаляции лития. Напротив, радиальная организация агломератов способствует рассеиванию механических напряжений при заряде/разряде, что повышает трещиностойкость. Кроме того, радиальная микроструктура считается более предпочтительной для сохранения емкости при высоких скоростях заряда/разряда из-за преимущественной ориентации каналов диффузии лития от центра к периферии агломератов. Считается, что менее искривленные пути диффузии лития уменьшают неоднородности в локальной степени заряда (т.е. в пространственном распределении лития в агломерате) и, следовательно, связанные с такой неоднородностью механические напряжения, увеличивая механическую устойчивость радиально-организованных агломератов, в то время как в агломератах со случайной ориентацией частиц локальная неоднородность степени заряда может быть весьма существенной.

В данном докладе будут рассмотрены основные методы и подходы к направленному дизайну микроструктуры Ni-обогащенных NMC, а также влияние различных синтетических параметров на форму, размер и преимущественную ориентацию первичных частиц NMC в сферических агломератах и каким образом это влияние проявляется на стадии соосаждения в микроструктуре прекурсора и на стадии высокотемпературного литирования.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 23-73-30003, https://rscf.ru/project/23-73-30003/).

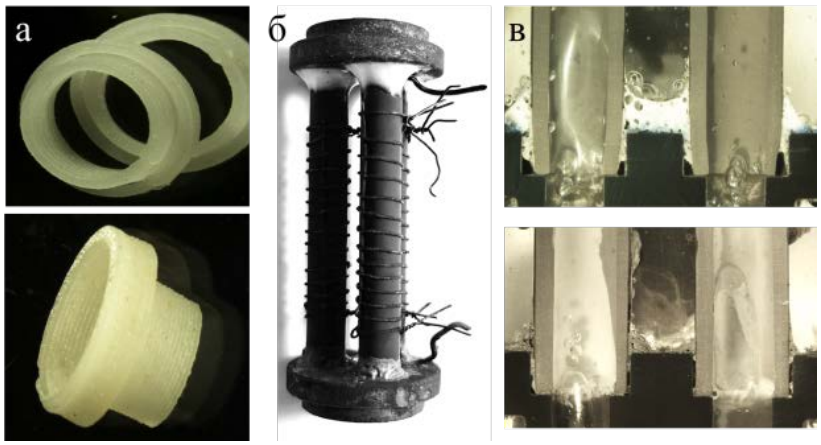
КОММУТАЦИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРУБЧАТОЙ КОНСТРУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ

Н. С. Саетова, Д. Ю. Дубовцев, А. И. Вепрева, И. В. Толстобров, Е. С. Широкова, А. В. Кузьмин
Вятский государственный университет, Киров
n.saetova@yandex.ru

Стеклянные и стеклокерамические материалы широко применяются для герметизации стеков энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Благодаря тому, что для изготовления стеклогерметиков используются системы с низкой склонностью к кристаллизации, их составы можно варьировать в широком диапазоне концентраций компонентов и задавать желаемые свойства герметика путем подбора состава. Свойства стеклогерметиков задаются таким образом, чтобы обеспечить длительный срок эксплуатации ТОТЭ без значительной деградации герметика.

Тем не менее, при рабочих температурах ТОТЭ, которые составляют 800–1000°С, стекло, находящееся в вязко-текучем состоянии, обладает высокой реакционной способностью и взаимодействует с сочленяемыми материалами. Кроме того, в условиях повышенных температур стекло склонно к кристаллизации, а интенсивность этого процесса зависит от материала, находящегося в контакте с герметиком.

В рамках работ по созданию прототипа ТОТЭ трубчатой конструкции нами были разработаны составы стеклогерметиков, изучено их поведение в условиях работы ТОТЭ на модельных образцах и разработан новый подход к формованию изделий для герметизации с использованием метода послойного наплавления. На рис., *а* представлены образцы изделий, полученных с помощью FDM печати стеклополимерными композициями и использованных при сборке подблока ТОТЭ, представленного на рис., *б*. Полости, незаполненные герметиком, и пузыри в объеме герметика, наблюдаемые в шлифе, изготовленном после проведения испытаний (рис., *в*), не оказали значительного влияния на герметичность соединения.



Общий вид стеклополимерных изделий для герметизации ТОТЭ (*а*), фото подблока ТОТЭ (*б*) и фотографии поперечного сечения подблока после испытаний (*в*).

Для оценки долговечности герметичности соединения были проведены предварительные испытания в рабочих условиях (температура – 850°С, топливо – смесь $Ar + H_2$) в течение 125 ч, в ходе которых было установлено, что герметичность всех сочленений сохраняется. Тем не менее, необходимо оптимизировать стекло-полимерную композицию за счет изменения размера частиц герметика, состава полимерной композиции или режима выжигания полимера.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта ВятГУ «Среда обитания» при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И. А. Стенина, А. Б. Пыркова, А. Б. Ярославцев
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва
stenina@igic.ras.ru

Стремление к повышению удельной емкости литий-ионных аккумуляторов приводит к необходимости не только совершенствования катодных материалов, но и использования металлического литиевого анода. Однако это повышает риски прорастания дендритов лития

и создает угрозу безопасности аккумулятора. В последние годы большое внимание привлекают полимерные электролиты благодаря своей гибкости и технологичности. Среди них представляются наиболее перспективными электролиты на основе поливинилидендифторида (ПВДФ) – полукристаллического фторполимера с высокой химической и термической стабильностью, ввиду высокой ионной проводимости, широкого окна электрохимической стабильности и хороших механических свойств. Поскольку на электрохимические свойства полимерного электролита может влиять как молекулярный вес используемого полимера, так и способ предварительной обработки, оптимизация этих параметров может способствовать созданию более эффективных и безопасных литиевых аккумуляторов.

Полимерные электролиты получали методом отливки растворов ПВДФ с различной молекулярной массой (275, 534 и 1100 кДа), в том числе обработанных ультразвуком. Полученные образцы исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, дифференциально сканирующей калориметрии. Методом импедансной спектроскопии исследована проводимость пленок ПВДФ, предварительно выдержанных в 1 М растворе $LiPF_6$ в смеси этиленкарбонат / диэтилкарбонат / диметилкарбонат (1 : 1 : 1 по объему), от температуры в диапазоне от 0 до 50°C. Также была изучена стабильность полученных пленок по отношению к металлическому литию.

Согласно данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа пленки, отлитые из раствора ПВДФ с молекулярной массой 1100 кДа, содержат преимущественно α-фазу поливинилиденфторида, в то время как образцы, полученные из растворов ПВДФ с меньшей молекулярной массой, представлены преимущественно β- и γ-фазами. При исследовании механических свойств было замечено, что при одинаковой молекулярной массе образцы, полученные из растворов, обработанных ультразвуком, обладают меньшими величинами предела текучести и точки разрыва. При уменьшении молекулярной массы полимера модуль Юнга уменьшается.

Использование ультразвуковой обработки растворов ПВДФ независимо от его молекулярной массы способствует уменьшению вязкости растворов и повышению пористости получаемых пленок, что согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии. Так, мембраны, полученные из растворов ПВДФ с молекулярной массой 1100 кДа, обработанных ультразвуковым гомогенизатором, характеризуются большим размером «зерен» и менее плотной структурой, по сравнению с таковыми, отлитыми из растворов, не обработанных ультразвуком. Использование ультразвуковой обработки растворов ПВДФ также приводит к некоторому уменьшению степени кристалличности получаемых пленок за исключением образца, полученного из раствора ПВДФ с молекулярной массой 275 кДа.

Проводимость полученных образцов возрастает с увеличением времени выдержки мембран в 1 М растворе $LiPF_6$ в ЭК / ДМК / ДЭК, достигая максимума при времени выдержки 168 ч (7 суток). Наибольшей проводимостью (3.25×10^{-4} См/см при 20°C) характеризуются полимерные электролиты, полученные из раствора ПВДФ с молекулярной массой 275 кДа. Величины проводимости мембран из обработанных ультразвуком растворов ПВДФ с молекулярными массами 534 и 1100 кДа оказались близки и составляют при 20°C 1.32×10^{-4} и 1.25×10^{-4} См/см соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00642, https://rscf.ru/project/23-19-00642/).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. Д. Титаренко, Д. А. Аксенов, И. В. Кутовая, О. И. Шматова
Сколковский институт науки и технологий, Москва
Marina.Titarenko@skoltech.ru

Литий-металлические аккумуляторы рассматриваются как перспективные устройства для хранения энергии благодаря их высокой теоретической удельной энергоемкости. Однако по ряду ключевых характеристик, таких как длительность циклирования, сохранением емкости и кулоновская эффективность, они уступают классическим литий-ионным аккумуляторам с углеродным анодом. Основной причиной этого является низкая стабильность металлического литиевого анода. Разработка

новых электролитов могла бы повысить стабильность анода и улучшить эксплуатационные характеристики аккумуляторов [1].

Жидкие электролиты должны отвечать ряду требований, включая высокую электрохимическую стабильность по отношению как к катоду, так и к аноду, широкий диапазон рабочих температур, хорошую смачиваемость сепаратора и высокую ионную проводимость. Использование фторированных электролитов представляет собой перспективное решение благодаря их повышенной окислительной стабильности, способности обеспечивать формирование стабильного межфазного слоя твердого электролита (solid-electrolyte interphase, SEI) и сниженной воспламеняемости.

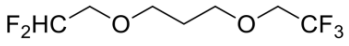
В данном исследовании был выбран ряд фторированных растворителей на основе простых эфиров, которые обладают улучшенной совместимостью с литиевым анодом по сравнению с карбонатными растворителями [2]. Для оценки их пригодности в качестве компонентов электролитов литий-металлических аккумуляторов были применены методы теории функционала плотности (ТФП). Были определены основные характеристики растворителей и исследованы диапазоны их электрохимической стабильности с использованием различных подходов. Методами *ab initio* молекулярной динамики (молекулярная динамика из первых принципов) изучены сольватные оболочки в указанных растворителях. Кроме того, проведен анализ процессов восстановительной и окислительной декомпозиции с учетом различных окружений (с учетом и без учета сольватной оболочки).

Также была разработана схема синтеза новых фторированных растворителей. Электрохимические тестирования проводились для ячеек с различными катодными материалами для оценки циклической стабильности и кулоновской эффективности. Наиболее перспективным оказался электролит на основе несимметричного простого эфира F5DEP, который, в сочетании с толстыми катодами, продемонстрировал высокую кулоновскую эффективность и стабильное сохранение емкости.



1,3-bis(2,2-difluoroethoxy)propane

F4DEP



1-(2,2,2-trifluoroethoxy)-3-(2,2-difluoroethoxy)propane

F5DEP

Структуры фторированных растворителей на основе простых эфиров.

Литература

1. *Jun L., Bao Zh., Cui Y. et al.* // Nat. Energy. 2019. Vol. 4, №. 3. P. 180. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0338-x
2. *Li Zh., Chen Yu., Yun X. et al.* // Adv. Func. Mater. 2023. Vol. 33, №. 32. P. 2300502. https://doi.org/10.1002/adfm.202300502

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО СОДОПИРОВАНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ (*Me* = Na, Li; *Ln* = Sm–Tb)

М. П. Трухачева[1, 2], Е. И. Орлова[1, 2], Е. П. Харитонова[1, 2], Т. А. Сорокин[2], А. М. Антипин[2], В. И. Воронкова[1]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

[2] *Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва*

trukhacheva.mp20@physics.msu.ru

Семейство соединений, образующихся в системе $Ln_2O_3:MoO_3$ в соотношении 5:6, с номинальным составом $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ где *Ln* – редкоземельный элемент, со структурой, подобной флюориту, демонстрируют смешанный кислород-ионный и электронный характер проводимости [1]. Это позволяет рассматривать их в качестве потенциальных электродов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Было показано, что изменение редкоземельного катиона, количества межузельного кислорода δ, а также гетеровалентное содопирование приводят к изменению проводящих свойств. Объектом исследования данной работы являются содопированные

целочным металлом (Na, Li) и фтором фазы номинального состава $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ (*Me* = Na, Li; *Ln* = Sm–Tb).

Изучаемые образцы синтезированы методом твердофазного синтеза в эвакуированных кварцевых ампулах. Для исследования их физических свойств были проведены рентгенофазовый анализ, полнопрофильный количественный анализ по методу Ритвельда, синхронный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, импедансная спектроскопия в сухой и влажной атмосферах, а также при различных парциальных давлениях кислорода.

По результатам полнопрофильного анализа содопированные фазы $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ (*Me* = Na, Li; *Ln* = Sm, Eu) изоструктурны кубическому материнскому соединению $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Методом синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термическая стабильность и полиморфизм синтезированных керамических образцов. Особенностью всех содопированных фаз является наличие обратимого фазового перехода первого рода, температура и энтальпия которого зависит от щелочного элемента и размера лантаноида. Для недопированного соединения $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ фазовых переходов не наблюдалось, как и для нефторированных образцов $Li_xNd_{5-x}Mo_3O_{16-\delta}$. Таким образом, именно наличие галогена в структуре исследуемых соединений приводит к возникновению фазового перехода. Результаты импедансной спектроскопии подтверждают смешанный кислород-ионный и электронный характер проводимости исследованных керамик. Отсутствие изменений в значения общей проводимости при переходе к измерениям во влажной среде свидетельствует об отсутствии протонной проводимости. Максимальное значение общей проводимости в сухой атмосфере для содопированных соединений превышает 10^{-3} См/см при 800°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (проект № 23-12-00221).

Литература

1. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H.* // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. P. 253.

ПРИЭЛЕКТРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В. Е. Умылин, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, А. В. Корчагин, В. С. Петраков
Университет науки и технологий «МИСИС», Москва
v.umylin@mail.ru

В настоящее время существует высокая потребность в пьезоустройствах, рабочим телом которых являются элементы, изготовленные на полярных срезах кристаллических материалов с нанесенными на них токопроводящими покрытиями. Такие устройства компактны и высоконадежны, однако срок их службы ограничивается, в том числе, в силу процессов деградации и старения поверхностей кристаллических элементов при контакте с токопроводящими покрытиями.

Деградацию, как правило, связывают с внешними воздействиями, которые приводят к значительному изменению необходимых свойств. Старение обычно рассматривается в рамках концепции усталости и определяется как самопроизвольное изменение электромеханических свойств со временем даже без приложения внешнего напряжения и при постоянной температуре. Таким образом, старение и деградация приводит к ненадежности показаний, передаваемых устройствами и сокращению срока их эксплуатации.

Токопроводящее покрытие может сильно влиять на электрофизические и диэлектрические свойства и даже на фазовую стабильность материала, что в свою очередь также приводит к деградации и старению поверхностей кристаллических элементов [1]. Как правило, рассмотрение вклада токопроводящих покрытий в усталостные эффекты и старение обычно ограничивается такими процессами, как расслаивание токопроводящих покрытий, изменение их микроструктуры или геометрических параметров. Известно [2], что на образцах полярных срезов кристаллов без предварительных поляризаций и других внешних воздействий возникает ЭДС и, как следствие, при их закорачивании наблюдаются малые токи короткого замыкания (ТКЗ).

Целью работы являлось исследование приэлектродных процессов и их температурных зависимостей в образцах полярных срезов кристаллов α-$LiIO_3$ с различными материалами токопроводящих покрытий и при различных схемах измерений.

Для исследований использовались образцы α-$LiIO_3$ полярного среза толщиной 2 мм без предварительной поляризации и внешних воздействий с различными материалами токопроводящих покрытий: In и Al. Исследовались образцы как с симметричными (одинаковыми) так и несимметричными токопроводящими покрытиями по схемам относительно полярности стороны образца α-$LiIO_3$: In(+)In(–), Ag(+)In(–), In(+)Ag(–), Ag(+)Ag(–). Для измерения температурных зависимостей электрофизических параметров образцов использовался аппаратный комплекс «СКИП» с разработанным в нашей лаборатории программным обеспечением «ИТКЗ-1.0» (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025615960).

Получены температурные зависимости ТКЗ образцов. Установлено влияние материала токопроводящих покрытий, полярности стороны их нанесения, а также стороны приложения электродов в кристаллодержателе на величину ТКЗ и направление их протекания. Даже при нанесении симметричных электродов при нагреве происходит увеличение ТКЗ на 3 порядка, с In электродами до 170 нА, а с Ag электродами до 574 нА. В зависимости от выбранного материала токопроводящих покрытий при нагреве токи идут в разные стороны: с In – в положительную, с Ag – в отрицательную, соответственно. Разница между графиками нагрева и охлаждения указывает на образование новых фаз и невоспроизводимости процессов – после нагрева и охлаждения кристаллы не возвращаются в исходное состояние.

Исследования проводились в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

Литература

1. *Kozlova N.S., Zabelina E.V., Buzanov O.A. et al.* // IEEE Int. Sym. on Applications of Ferroelectrics (ISAF). 2019. P. 1. https://doi.org/10.1109/ISAF43169.2019.9034964
2. *Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B. et al.* // Russ. Microelectron. 2019. Vol. 48, №. 8. P. 146. https://doi.org/10.1134/S1063739719080092

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТАТОВ $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОПИРОВАНИЯ КИСЛОРОДОМ

Д. И. Фролов, Е. Н. Ткачев, А. Н. Лавров, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, Д. И. Гапич, В. А. Кузнецов, В. А. Ермаков
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
frolov.dmi3@gmail.com

В рамках данной работы проводились исследования удельного электросопротивления, термоЭДС и магнитных свойств соединений $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода. Поликристаллические образцы были получены с помощью твердофазного синтеза и охарактеризованы рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Благодаря оригинальным методикам отжига и закалки образцов в вакуумной и кислородной среде мы имели возможность изменять концентрацию кислорода x с точностью до ~0.001. Электросопротивление измерялось с помощью четырехконтактного метода измерения в диапазоне температур от 68 до 350 K. Коэффициент термоЭДС измерялся с помощью дифференциального метода при температурах от 77 до 550 K. Сам метод заключался в том, что две термопары закреплялись к поверхности с помощью электропроводящей пасты, чтобы иметь возможность измерять падение напряжения на самих термопарах и между ними. На торце образца закреплялся нагреватель, с помощью которого создавался градиент температур между термопарами. Высокотемпературные измерения электросопротивления и термоЭДС проводились в установке с возможностью создания высокого вакуума и нагрева до 300°C и выше. Для низкотемпературных измерений образец помещался в транспортный сосуд Дьюара с жидким азотом или жидким гелием. Температурные зависимости магнитного момента образцов $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ (x = 0 и 0.883) измерялись с помощью СКВИД-магнитометра MPMS в магнитных полях 1 и 10 кЭ в температурном диапазоне от 1.77 до 350 K.

Были измерены температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ со значениями x = 0; 0.220; 0.445; 0.510; 0.680; 0.883; 0.930 (рис. 1). Установлено,

что с понижением температуры наблюдается активационный рост удельного электросопротивления и во всем температурном диапазоне механизм электронного транспорта описывается прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка по закону Эфроса-Шкловского (Кулоновская щель). Также получено, что удельное электросопротивление при значениях x от 0 до 0.51 практически не изменяется, а с увеличением содержания кислорода выше $x = 0.51$ – уменьшается.

Измерены температурные зависимости коэффициентов термоЭДС набора образцов $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ с различным содержанием кислорода (x = 0; 0.015; 0.064; 0.145; 0.284; 0.395; 0.636; 0.835; 0.869; 0.953; 1.270). Обнаружено, что с увеличением концентрации кислорода величина коэффициента термоЭДС уменьшается с 190 до 98 мкВ/К (T = 300 К). Как видно (рис. 2), коэффициенты термоЭДС имеют положительные значения, что говорит о том, что основными носителями заряда в системе являются дырки.

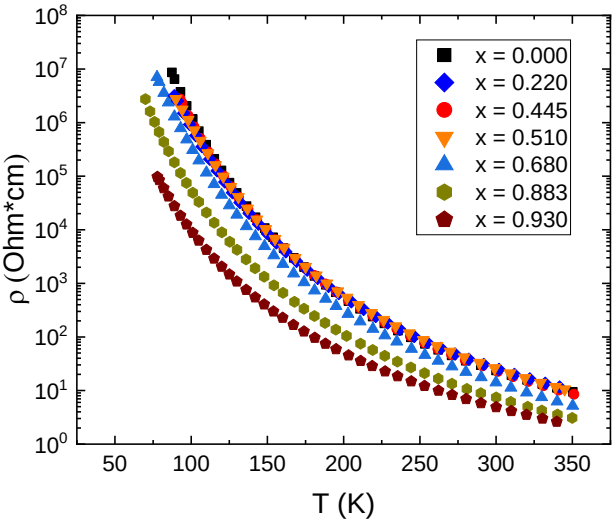


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления для соединения $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$.

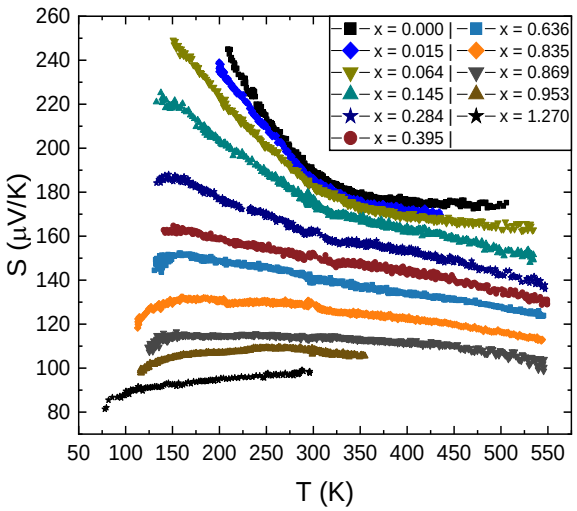


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для соединения $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$.

По температурным зависимостям магнитного момента производились расчеты магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента. Установлено, что образцы являются антиферромагнетиками. Также магнитная восприимчивость слабо зависит от величины прикладываемого магнитного поля, и ниже 50 К наблюдается гистерезисное изменение магнитного момента, что характерно для состояния спинового стекла.

Для теоретического описания коэффициента термоЭДС использована формула Хайкса: $\alpha = -\frac{k_B}{e}\ln\left(\frac{g_2}{g_3}\frac{N(Co^{3+})}{1-N(Co^{3+})}\right)$, где α – коэффициент термоЭДС, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, g_2 и g_3 – параметры спин-орбитального вырождения для Co^{2+} и Co^{3+} соответственно, $N(Co^{3+})$ – концентрация кобальта 3+, которая рассчитывается из валентностей катионов и анионов в исследуемом соединении. Из расчетов эффективного магнитного момента нам известно, что двухвалентный кобальт Co^{2+} в соединении находится преимущественно в высокоспиновом состоянии. Таким образом, полное спиновое число $S = 3/2$, а $g_2 = 2S + 1 = 4$. В таком случае, единственным неизвестным остается параметр g_3 для Co^{3+}. Для различных содержаний кислорода x по формуле Хайкса были рассчитаны параметры g_3. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что при минимальном значении $x = 0$ ионы Co^{3+} находятся в двух спиновых состояниях: промежуточном и низкоспиновом. При росте содержания кислорода начинает играть роль орбитальное вырождение уровней иона, а при $x = 0.636$ в системе появляются высокоспиновые состояния Co^{3+}, что, скорее всего, и связано с уменьшением удельного электросопротивления выше некоторого содержания кислорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КИНЕТИКА ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ И ОКСИДАМИ $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

А. В. Ходимчук[1, 2], Е. В. Гордеев[1, 2], Д. А. Осинкин[1, 2]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

A.Khodimchuk@ihte.ru

Сложные оксиды с высокой ионной и/или электронной проводимостями находят широкое применение в высокотемпературных электрохимических устройствах: топливные элементы, электролизеры, газовые сепараторы, датчики и т. д. Оксидные системы на основе галлата лантана $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ рассматриваются в качестве электролитных материалов для таких устройств благодаря высокой кислород-ионной проводимости. Однако галлатные электролиты имеют склонность вступать в химическое взаимодействие с некоторыми электродными материалами, то делает поиск активных электродных материалов для таких электролитов актуальной задачей. Одним из важных функциональных параметров электродного материала является скорость межфазного обмена кислородом с газовой фазой, которая в значимой степени определяет электрохимическую активность электрода, и как следствие, эффективность работы всего устройства. Таким образом, целью настоящей работы было определение кинетических параметров, характеризующих релаксацию обмена кислорода в неравновесных условиях, в зависимости от температуры и содержания кислорода для оксидов $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где $x = 0$, 0.1 и 0.2), которые рассматриваются как перспективные электродные материалы для галлатных электролитов.

Сложные оксиды общего состава $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где $x = 0$, 0.1 и 0.2) были приготовлены твердофазным методом синтеза с окончательной температурой обжига 1150°C в течение 2 часов на воздухе. Исследования методом рентгеновской дифракции не показали наличие примесных пиков (рис. 1). Для исследования кинетики обмена кислорода однофазные порошки размалывали, а затем прессовали в виде таблеток и спекали при 1300°C в течение 6 часов на воздухе. Плотность спеченных образцов составила не менее 92 % от теоретической.

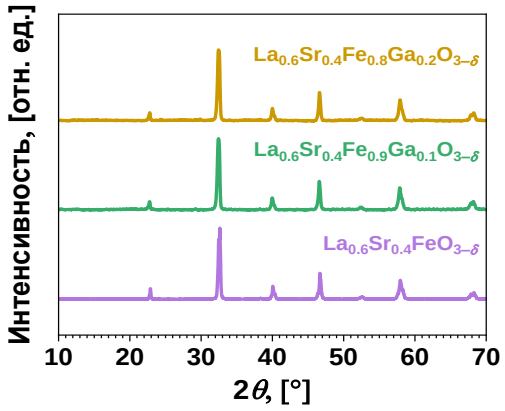


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов оксидов $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где $x = 0$, 0.1 и 0.2).

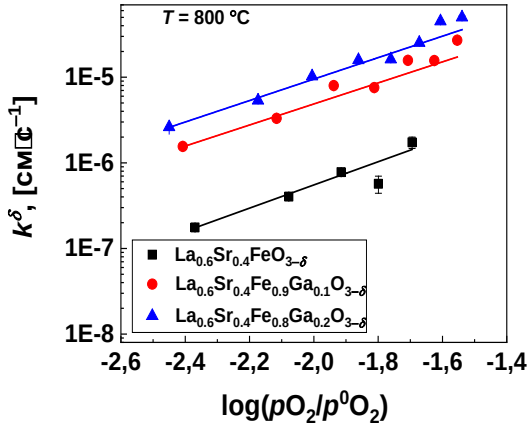


Рис. 2. Зависимость химического коэффициента обмена кислорода с поверхностью (k^δ) от парциального давления кислорода в газовой фазе при T = 800°C для оксидов $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где $x = 0$, 0.1 и 0.2).

Исследование кинетики релаксации обмена кислорода между газовой фазой и плотно-спеченными оксидами $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где $x = 0$, 0.1 и 0.2) в неравновесных условиях было проведено методом релаксации давления кислорода в диапазоне температур 700–800°C и в интервале давлений кислорода 4–30 мбар. Плотные образцы оксидов помещали в кварцевый реактор, соединенный с газовым контуром, и приводили в равновесие с газовой фазой, скачкообразно изменяя величину давления кислорода в газовой фазе над образцами. В результате резкой смены давления кислорода газовой фазы на более высокое относительно первоначального равновесного за счет градиента химического потенциала в системе «газообразный кислород – оксид», исследуемые оксиды поглощали кислород из газовой фазы. В ходе эксперимента регистрировалось изменение во времени значения давления кислорода над оксидами в замкнутом газовом контуре постоянного объема. Изменение давления кислорода напрямую связано с изменением количества кислорода в оксиде (на скорость этого процесса влияет выделяемый или поглощаемый образцом кислород), поэтому

на основании зависимости этого параметра от времени, полученного после смены величины давления кислорода, был произведен расчет химического коэффициента обмена кислорода (k^{δ}) по модели Крэнка (рис. 2).

Анализ экспериментальных данных показал, что для всех исследованных оксидов наблюдается увеличение значений химического коэффициента обмена кислорода с поверхностью оксида в зависимости от роста содержания кислорода в газовой фазе. Обнаружено, что замещение железа галлием в *B*-подрешетке оксидов $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ (где x = 0, 0.1 и 0.2) привело к существенному увеличению химического коэффициента обмена кислорода. В докладе будут обсуждены возможные причины положительного влияния добавки галлия на кинетику релаксации обмена кислорода между газовой фазой и исследованными оксидными материалами.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда, проект № 24-19-00040, https://rscf.ru/project/24-19-00040/.

КИНЕТИКА ОБМЕНА КИСЛОРОДОМ $BaFeO_{3-\delta}$, МОДИФИЦИРОВАННОГО Ce И/ИЛИ Y: ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН И РЕЛАКСАЦИЯ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

А. В. Ходимчук[1, 2], Д. М. Захаров[1], Е. В. Гордеев[1, 2], Н. М. Поротникова[1]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

[2] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

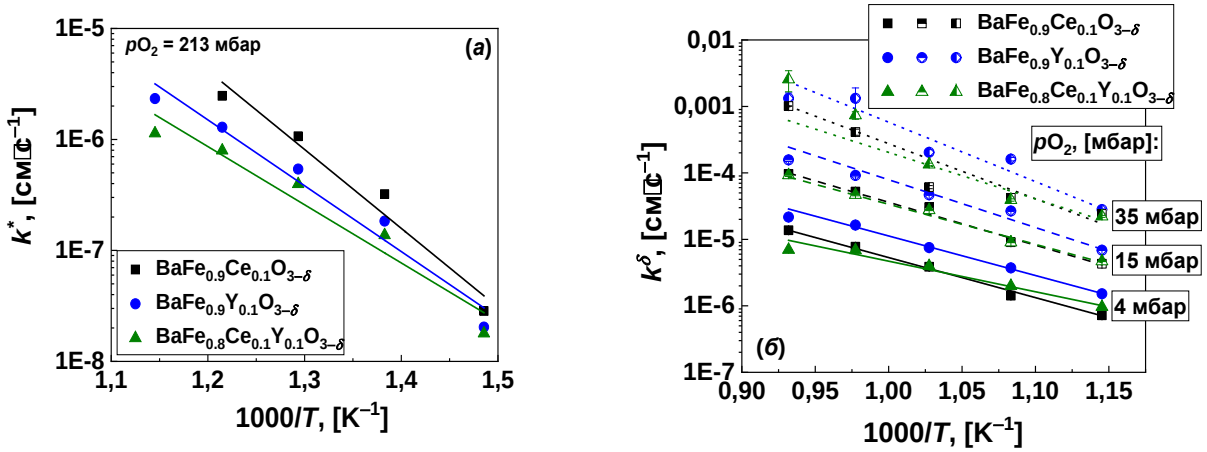
A.Khodimchuk@ihte.ru

Исследования в области чистой и ресурсосберегающей энергетики тесно связаны с разработкой и усовершенствованием таких электрохимических устройств, как твердооксидные топливные элементы на протон-проводящих твердых электролитах (H-SOFC). Перспективным базовым материалом для катодов H-SOFC является оксид феррита бария. Однако данный материал имеет достаточно низкую стабильность фазового состава и претерпевает ряд фазовых переходов за счет высвобождения кислорода из кристаллической решетки. Введение в структуру таких элементов как La^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Zr^{4+} благотворно сказывается на фазовой стабильности, а Ce^{4+} обеспечивает протонный транспорт в оксидной системе. Изменение концентрации каждого из типов носителей заряда ($H^+/O^{2-}/e^-$) в материале будет влиять на характеристики катода с точки зрения скорости реакции восстановления кислорода, но именно кислородный транспорт является приоритетным со стороны катода, где реализуется подача молекулярного кислорода для электрохимических реакций. На данный момент в литературе почти отсутствуют результаты исследований кинетики межфазного обмена кислорода с газовой фазой на ($H^+/O^{2-}/e^-$) материалах и только недавно стали появляться исследования на эту тему. Поэтому целью настоящей работы было исследование кинетики межфазного обмена между газообразным кислородом и сложными оксидами $BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

Кинетика межфазного обмена кислорода между газовой фазой и оксидами $BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ была изучена двумя независимыми методами: методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси и методом релаксации давления кислорода. Исследования методом изотопного обмена кислорода проведены в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия на порошкообразных оксидных материалах в интервале температур 200–600℃ при pO_2 = 213 мбар. Релаксация давления кислорода между газовой фазой и керамическими образцами оксидов (относительная плотность не менее 93 % от теоретической) выполнена в неравновесных условиях за счет градиента химического потенциала кислорода в диапазоне температур 600–800°C и в интервале давлений кислорода 1–35 мбар. Математическая обработка экспериментальных данных, полученных двумя независимыми методами, проведена с помощью теоретических моделей Музыкантова [1] и Крэнка [2]. Рассчитаны значения изотопного (k^*) и химического (k^{δ}) коэффициентов обмена кислорода с поверхностью оксидов $BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (рис.).

Видно, что полученные двумя различными методами значения изотопного (k^*) и химического (k^{δ}) коэффициентов обмена кислорода с поверхностью порошков оксидов и плотной керамики увеличиваются с ростом температуры для всех исследованных образцов оксидов. Обнаружено, что в зависимости от увеличения содержания кислорода в газовой фазе происходит повышение

химического коэффициента обмена кислорода (k^{δ}) (см. рис., *б*). Сравнение результатов, полученных двумя независимыми методами, показало, что при низких парциальных давлениях кислорода повышенную активность к реакциям обмена кислородом проявляет плотный образец оксида $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, поскольку значения k^{δ} для этого оксида лежат на полпорядка выше, чем у оксидов $BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Увеличение парциального давления кислорода приводит к постепенному увеличению активности по отношению к реакции восстановления кислорода для образца оксида, модифицированного церием, в сравнении с оксидами, содержащими иттрий в *B*-подрешетке железа. Также обнаружено, что k^{δ}, полученные методом релаксации давления кислорода, для всех исследованных оксидов выше, чем k^{*}, рассчитанные из экспериментов по изотопному обмену кислорода (см. рис.). В настоящем исследовании рассматриваются возможные причины наблюдаемых различий и обсуждаются соответствующие модели для описания кинетики межфазного обмена кислорода в системе «газообразный кислород – оксид».



Температурные зависимости (*а*) изотопного (k^{*}) коэффициента обмена кислорода с поверхностью порошков оксидов при pO_2 = 213 мбар и (*б*) химического (k^{δ}) коэффициента обмена кислорода с поверхностью плотной керамики состава $BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при парциальных давлениях кислорода 4, 15 и 35 мбар.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда, проект № 24-23-00086, https://rscf.ru/project/24-23-00086/, на уникальной научной установке (УНУ) «Изотопный обмен» и с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

1. *Boreskov G.K., Muzykantov V.S.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1973. Vol. 213. P. 137. https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1973.tb51065.x
2. *Westwater J.W., Drickamer H.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, № 5. P. 1267. https://doi.org/10.1021/ja01562a070

ФТОРИДЫ НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Д. М. Чернышов, Д. А. Аксёнов
Сколковский институт науки и технологий, Москва
danyogi2000@gmail.com

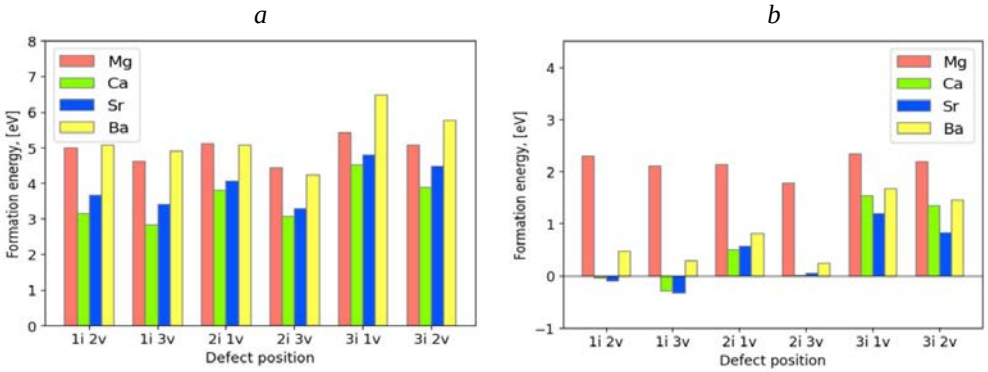
Аккумуляторы играют важную роль в современной жизни, обеспечивая автономное питание и хранение энергии. Одной из наиболее перспективных технологий, способных значительно повысить энергоемкость аккумуляторов, являются твердотельные аккумуляторы с твердым электролитом и металлическим литий / натрий в качестве анода [1]. Одним из ключевых аспектов их разработки является обеспечение стабильности границ раздела электролит / электрод, особенно на анодной стороне, где электролит контактирует с щелочным металлом. Не менее важным свойством является высокая ионопроводимость электролита, что обеспечивает быстроту процессов заряда / разряда. Также, электролит должен обладать высоким электрическим сопротивлением для предотвращения восстановления лития / натрия в объеме электролита. Важным аспектом является

высокая адгезия между материалом электролита и материалами электродов. Это обеспечивает большую эффективную площадь контакта и снижает сопротивление интерфейса.

В настоящей работе исследуются соединения β-Na*RE*F$_4$ (*RE* = Y, La) в качестве потенциальных твердых электролитов для натрий-ионных аккумуляторов. Эти соединения обладают структурой гагаринитов с пространственной группой $P\bar{6}$ и характеризуются ионным разупорядочением [2]. В данной работе проведено исследование структуры и свойств данных соединений с использованием теории функционала плотности в программном пакете VASP. Проведена оптимизация различных суперячеек, в ходе которой были определены основные варианты ионного разупорядочения. Также была получена электронная структура и исследован характер химической связи. Моделирование показало, что данные соединения являются изоляторами с шириной запрещенной зоны около 6 эВ. Для оценки стабильности электролита были рассчитаны энергии электрохимических реакций в зависимости от химического потенциала Na на аноде и катоде. Расчеты электрохимических окон стабильности показали, что β-NaLaF$_4$ стабилен от 0 до 5.4 В, а β-NaYF$_4$ – от 0 до 5.7 В, что делает их совместимыми с металлическим Na и высоковольтными катодами. Для оценки ионной проводимости были вычислены барьеры миграции ионов Na в различных кристаллографических направлениях с помощью метода упругой ленты. Так, высота барьера миграции Na для β-NaLaF$_4$ составила 0.29–0.39 эВ, в то время как для β-NaYF$_4$ – 0.39–0.89 эВ. Также была вычислена энергия адгезии при контакте с металлическим натрием в рамках моделирования суперячейки β-NaREF$_4$/Na. Энергия адгезии составила −0.28 Дж/м² для β-NaLaF$_4$ и −0.37 Дж/м² для β-NaYF$_4$.

Ионная проводимость материалов зависит от количества вакансий натрия, поэтому была исследована возможность аливалентного замещения ионов Na на щелочноземельные металлы с последующим образованием вакансий. Энергия данных дефектов вычислялась в соответствии со следующей реакцией: Na*RE*F$_4$ + *AE* → Na$_{1-x}$*AE*$_x$*RE*F$_4$ + Na, где *AE* – щелочноземельный металл.

Вычисленная энергия образования данных дефектов в разных кристаллографических позициях приведена на рисунке.



Энергии образования примесно-вакансионных дефектов для (*a*) β-NaYF$_4$ и (*b*) β-NaLaF$_4$.

Как можно заметить, ионы Ca и Sr способны к замещению ионов Na в структуре β-NaLaF$_4$ с одновременным образованием вакансий. Однако, было обнаружено, что при легировании щелочноземельным металлом существует механизм зарядовой компенсации с заменой ионов La и Na на *AE* без образования вакансий, и образование таких дефектов оказалось энергетически выгоднее по сравнению с вакансионными дефектами.

Дальнейшая стратегия исследований заключается в более детальном описании алиовалентных замещений. Существенно также рассмотреть возможность синтеза структур β-NaREF$_4$ с алиовалентными легирующими дефектами различными способами. Таким образом, для создания фазы с алиовалентными дефектами путем замещения Na–Ca может быть использована реакция ионного обмена в электрохимической ячейке. Дополнительно представляет интерес рассмотреть соединения лантаноидов ряда Na*RE*F$_4$ (*RE* = La, Ce, Nd, Gd) и выявить влияние *f*-элемента. Вероятно, допирование ионами Ce в валентности III и IV будет способствовать образованию вакансий Na.

Работа выполнена при поддержке Сколковского института науки и технологий в рамках гранта РНФ № 24-73-10204.

Литература

1. *Zaman Wahid, Hatzell Kelsey B.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2022. Vol. 26, № 4. P. 101003.
2. *Shi Rui, Carlos D.S. Brites, Carlos Luís D.* // Nanoscale. 2021. Vol. 13. P. 19771.

МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ТВЕРДООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УСТРОЙСТВ

А. М. Шаламова, Д. И. Переверзев, Б. В. Политов, Д. А. Шишкин, Д. Г. Келлерман, А. Ю. Сунцов
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
suntsov@ihim.uran.ru

Современные запросы общества к повышению экологичности, эффективности и безопасности производства электроэнергии формируют круг наиболее перспективных направлений развития науки и современной техники. Заметная роль здесь отводится разработке эффективных энергоустановок, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые должны обладать высоким ресурсом и восприимчивостью к различным видам газообразного топлива. Основными функциональными элементами таких устройств являются сложные оксиды, способные активно реагировать с газовой фазой, при этом поддерживая стабильность кристаллической структуры и фазового состава. Такие оксидные материалы могут выполнять роль электродов, обладающих смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, либо твердых электролитов. Последние играют роль газоразделительной плотной керамической мембраны с высокими значениями чисел переноса по ионам кислорода и / или протонам. Кроме того, в технологии ТОТЭ часто используют коллекторный слой на основе сложного оксида и выполняющий функции токосъема и / или токоподвода [1].

При разработке ключевых компонентов ТОТЭ применяют стандартные методы исследования для оценки фазового состава, кристаллической структуры, термического расширения, химической совместимости оксидов, а также их функциональных свойств – электропроводности, поляризационного сопротивления и мощностных характеристик ячеек. Эти методы обычно достаточны для предварительной оценки, но не всегда позволяют глубоко понять свойства материалов и определить пути их улучшения. В данной работе показаны возможности метода магнитной восприимчивости для анализа свойств оксидных материалов ТОТЭ. Поскольку электропроводность зависит от концентрации и подвижности носителей заряда, а ионы переходных металлов чувствительны к температуре и составу газовой фазы, этот метод оказывается крайне полезным. Электронные дефекты в таких соединениях формируют сложную архитектуру с различными механизмами переноса заряда, меняющимися с температурой. Кроме того, переходные металлы могут стабилизироваться в разных спиновых состояниях, что значительно влияет на перенос заряда и затрудняет интерпретацию данных. Поэтому для дизайна оксидов с высокой проводимостью необходимо понимать механизмы электропереноса, что требует модельных представлений, учитывающих вышеперечисленные факторы.

В настоящей работе был реализован комплексный подход, позволяющий с высокой точностью описать температурные зависимости электропроводности в нестехиометрических по кислороду фазах $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $PrBaCo_2O_{6-\delta}$, и $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$. Сочетание методов кулонометрического титрования, термогравиметрии, электропроводности на постоянном токе, дополненных методом высокотемпературной магнитной восприимчивости позволили учесть реакции восстановления переходных металлов, непрерывно протекающие при повышении температуры, локальные процессы перераспределения заряда и вероятные спиновые переходы. Показано, что ионы октаэдрически координированного трехзарядного иона кобальта не принимают участия в переносе заряда ввиду так называемой «спиновой блокады», наблюдаемой ранее при температурах ниже комнатной [2]. Анализ полученных результатов дает основания для дальнейшего выбора легирующих добавок, позволяющих без ущерба электропроводности воздействовать на такие характеристики кобальтитов как термодинамическая стабильность и температурное расширение. Последнее является одной из важнейших характеристик функциональных слоев ТОТЭ, определяющих качество интерфейса с электролитом и стабильность характеристик электрохимического устройства в условиях термоциклирования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00917).

Литература

1. *Fu Q., Li Z., Weu W. et al.* // Ener. Conv. Man. 2021. Vol. 241. P. 114277. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114277
2. *Taskin A., Ando Y.* // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 176603. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.176603

Секции 4, 5

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОРБЕНТОВ, КАТАЛИЗАТОРОВ, МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

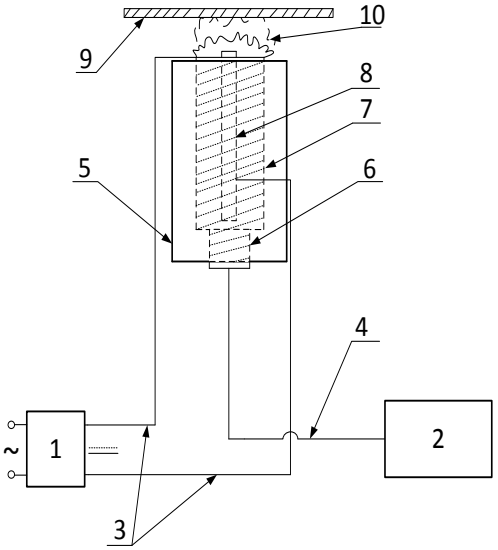
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

С. С. Агнаев[1], К. А. Демин[2], С. Д. Дондуков[1], А. Н. Хаглеев[2]
[1] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ
[2] Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
stephanagnaev02@gmail.com

Применение низкотемпературной плазмы позволяет изменить адгезионные свойства поверхности полимерных материалов и в отличие от химических методов обработки не приводит к нарушению структурной целостности модифицируемого материала, что позволяет сочетать механическую прочность с высокой адгезией [1–3].

Также известно, что плазменная модификация позволяет изменить электретные свойства полимерного материала, переориентирую полярные группы, повышая полярность тела, что приводит к увеличению силы межмолекулярного взаимодействия между поверхностью и наносимым адгезивом [4–6].

Для проведения исследований влияния низкотемпературной плазмы атмосферного давления на электретные свойства поверхности полиэтилена (ПЭ) разработана установка, принципиальная схема которой приведена на рисунке.



Принципиальная схема плазменной установки:
1 – высоковольтный источник питания;
2 – система напуска реакционного газа;
3 – высоковольтные провода;
4 – пневматический шланг;
5 – корпус эжектора;
6 – завихритель;
7 – внешний коаксиальный электрод;
8 – внутренний коаксиальный электрод;
9 – образец ПЭ;
10 – плазменный разряд.

Изучение электретных свойств поверхности образцов ПЭ после плазменной модификации проводилось при помощи измерителя параметров электростатического поля (ИПЭП-1). Полученные значения являются средним арифметическим пяти параллельных измерений. Результаты измерения потенциала поверхности $V_э$, напряженности электрического поля E и эффективной поверхностной плотности заряда $\sigma_{эфф}$ в течение первых 20 секунд после 15, 30 и 60 секундой плазменной модификации на установке представлены в таблице.

Электретные свойства ПЭ после плазменной модификации

Время модификации, с	Электретные свойства		
	$V_э$, кВ	E, кВ/м	$\sigma_{эфф}$, мкКл/м^2
Исходный образец	0.006–0.007	0.0–0.6	0.001–0.002
15	0.081–0.084	5.4–5.5	0.044–0.046
30	0.083–0.084	4.8–5.1	0.041–0.042
60	0.065–0.066	4.4–4.6	0.041–0.043

Полученные данные подтвердили, что плазменная модификация привела к улучшению электретных свойств поверхности ПЭ. Однако, увеличение длительности модификации до 30 и 60 секунд не привело к значительному улучшению электретных свойств в сравнении с 15 секундной модификацией.

Учитывая приобретенные свойства, модифицированные в низкотемпературной плазме атмосферного давления пленки ПЭ, рекомендованы для исследования другими методами и изготовления многослойных полимерно-композитных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема FWSF-2024-0010.

Литература

1. *Рыбкин В.В.* // СОЖ. 2000. Т. 6, № 3. С. 58.
2. *Казаков А.В., Смаилов А.С., Бурдовицин В.А. и др.* // Доклады ТУСУР. 2014. Т. 4, № 34. С. 56.
3. *Абдуллина В. Х., Давлетбаев Р.С., Яруллина А.Ф. и др.* // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2013. Т. 15, № 6–2. С. 297.
4. *Гужова А.А., Галиханов М.Ф.* // Электронная обработка материалов. 2017. Т. 53, № 3. С. 6.
5. *Шевцова С.А., Бударина Л.А., Дебердеев Р.Я.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2012. Т. 15, № 21. С. 97.
6. *Минзагирова А.М., Камалова Р.И., Галиханов М.Ф. и др.* // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21, № 6. С. 72.

УПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПРИ СВАРКЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВОЗДУХА НИЖЕ ДОПУСТИМЫХ

О. А. Аммосова, Н. П. Старостин, Е. В. Данзанова
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», Институт проблем нефти и газа СО РАН
ammosova_o@mail.ru

Сварка полиэтиленовых (ПЭ) труб осуществляется с помощью различных соединительных деталей с закладными нагревателями: муфты, седловые отводы, редукционные переходы, тройники и т.д. В соединительную деталь вмонтирован закладной нагреватель в виде спирали из токопроводящего материала. Сборка полиэтиленовых труб и соединительной детали с нагревателем подключается к сварочному аппарату. Сварку производят автоматически по заданной программе, включающей нагрев и охлаждение соединения. Национальный стандарт ГОСТ Р ИСО 12176-2-2011 регламентирует проведение сварки ПЭ труб деталями с закладными нагревателями при температуре окружающего воздуха не ниже минус 10°С. Существуют сварочные аппараты, позволяющие выполнять сварку ПЭ труб при температурах воздуха не ниже – 20°С. При более низких температурах сварочные работы рекомендуется проводить в специальных отапливаемых сооружениях, внутри которых поддерживается температура из допустимого для сварки интервала. В случае аварийной ситуации на газопроводе из ПЭ труб в зимний период в регионах холодного климата монтаж отапливаемого сооружения и кондиционирование трубопровода в месте аварии может потребовать значительного времени. В настоящее время проблема оперативной сварки ПЭ труб на открытом воздухе, позволяющей получать качественное соединение при температурах ниже рекомендуемых, полностью не решена. В данной работе на примере сварки полиэтиленовых труб муфтами с закладным нагревателем при низких температурах показана возможность управлением движением фронта кристаллизации полимерного материала в зоне сварного шва для получения качественного сварного соединения.

При исследовании качества сварного соединения важную роль имеет зона термического влияния (ЗТВ), представляющая участок, который при нагреве в процессе сварки не расплавился, но его микроструктура и свойства изменились. Разрушение сварных соединений при механических нагрузках почти всегда происходит в этой зоне. При проведении сварки в условиях низких температур воздуха наблюдается увеличение скорости охлаждения, что обуславливает формирование мелкокристаллической или несовершенной надмолекулярной структуры. Формирование такой структуры приводит к значительному снижению прочности сварного соединения. Для получения прочного сварного соединения при сварке на открытом воздухе в условиях низких температур предлагается обеспечить в ЗТВ и зоне шва движение фронта кристаллизации, характерного для сварки при допустимых температурах.

Для сварки ПЭ труб муфтами с закладным нагревателем при низких температурах разработана технология, позволяющая получать прочное сварное соединение путем введения следующих дополнительных операций: предварительный подогрев сборки труб и муфты, выравнивание температур в сборке, стандартное оплавление и охлаждение с управлением движения фронта кристаллизации. Параметры дополнительных операций определяются на основе моделирования теплового процесса сварки на всех этапах. Тепловой процесс сварки описывается уравнением теплопроводности в цилиндрических координатах. На внешних поверхностях трубы и муфты задается условие конвективного теплообмена с окружающим воздухом. Фазовый переход в полиэтилене происходит в широком интервале температур и описывается введением эффективной теплоемкости, зависящей от степени кристалличности, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Решением обратной задачи теплопроводности определяется функция мощности для управления движением фронта кристаллизации по определенному закону. Управление кристаллизацией обеспечивает формирование необходимой структуры материала сварного соединения. Исследования показали возможность получения качественного соединения при низких температурах путем управления движением фронта кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры материала сварного соединения, свойственной при сварке в условиях допустимых температур.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-29-20135, https://rscf.ru/project/24-29-20135/).

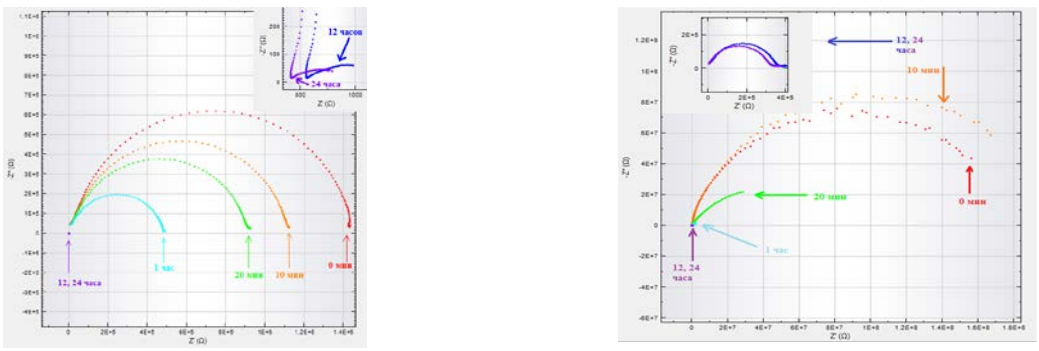
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Е. А. Анциферов, А. В. Анциферова, С. В. Садловский
Иркутский национальный исследовательский технический университет
antsiferov@istu.edu

Стирол-акриловые сополимеры, полученные путем эмульсионной полимеризации, и различные лакокрасочные продукты, изготовленные на их основе, являются перспективными материалами для защиты металлов от коррозии. Они образуют прочную пленку на поверхности металлов, обладают низкой стоимостью [1]. Сравнивая свойства данных пленкообразователей со свойствами эпоксидных смол установлены низкие показатели скорости коррозии и коэффициентов диффузии, низкая атмосферостойкость и химостойкость [2].

Для улучшения антикоррозионных свойств композиций на основе стирол-акриловых сополимеров были исследованы разные композиции (125-1К, 155-1К, 85-2, 103Б2к), а также влияние функциональных добавок на устойчивость покрытия и уменьшение коррозионного разрушения металла. Изучаемые составы наносили на стальные пластины Ст3 для гравиметрических исследований или стальной стержень Ст3 для электрохимических испытаний. Модельной системой выступал раствор хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %. Наилучший результат по антикоррозионным свойствам показала композиция на основе латекса 155-1к (рис.).

а *б*



Годографы импедансов для образцов покрытий:
а) покрытие на основе латекса 103Б2к; *б*) покрытие на основе 155-1к.

Скорость коррозии 0.38 мм/год при нахождении образца в электролите в течение 24 час. Состав стирол-акриловых эмульсий: бутилакрилат, стирол, акриловая кислота, функциональные добавки. Водопоглащение пленки латекса 155-1к составило 2.56 % от массы пленки.

Введение в состав функциональных добавок 2-этилгексилового эфира 3-ди(2-гироксиэтиламино) пропионовой кислоты, тетраоксихромата цинка позволяет улучшить устойчивость металла к коррозии [3]. Из полученных зависимостей в координатах Найквиста установлено отрицательное влияние уротропина и нитрита натрия на изолирующие характеристики сополимера 155-1к. Омическое сопротивление падает, в зависимости от концентрации ингибитора.

По результатам исследования латексных систем можно заключить, что лучшие защитные свойства показал латекс марки 155-1к, что позволяет использовать его для разработки антикоррозионных лакокрасочных материалов.

Литература

1. *Jing Li, Ecco L., Delmas G. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, № 1. P. C55.
2. *Song D., Wan H., Tu X., Li W.* // Prog. Org. Coat. Vol. 142. P. 105558.
3. *Яковлева А.А., Анциферов Е.А., Гусева Е.А., Садловский С.В.* // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол. 2019. Т. 9, № 4. С. 600. https://doi.org/10.21285/2227-29252019-9-4-600-611

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ *IN SITU* EC-AFM

Р. В. Апраксин, Е. А. Смирнова, А. В. Анкудинов, А. М. Тимонов
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
apraksinrv@mail.ioffe.ru

В настоящее время проводящие полимеры и материалы на их основе интенсивно исследуются и предлагаются для практического использования во множестве направлений. Интерес к данным объектам обусловлен целым рядом уникальный свойств, сочетающих вязкоупругие свойства полимеров с электронной и ионной проводимостью, электрохимической и каталитической активностью, электрохромизмом, термоэлектрическими свойствами. При использовании проводящий полимер может выступать как активным материалом, нанесенным в виде тонкой пленки на проводящую подложку, так и одним из компонентов в составе композитного электрода. Такого типа электроды находят применение в аккумуляторах и суперконденсаторах, сенсорах, электрохимических транзисторах, электрохромных устройствах, искусственных мышцах, а в случае использования многослойных конструкций, и в солнечных батареях и светодиодах.

При всем широком спектре потенциальных сфер применений и множестве проведенных разнообразных исследований в настоящее время наблюдается явное белое пятно в нашем понимании систем на основе проводящих полимеров в наноразмерном диапазоне, где ключевую роль играют взаимодействия полимерных цепей между собой, молекулами растворителя и ионами электролита, а также образование надмолекулярных структур. Этот факт стимулировал в последние годы интенсивное применение *operando* и *in situ* спектральных и микроскопических методов для выявления динамики изменения состава / структуры / свойств при электрохимических превращениях проводящих полимеров. Среди микроскопических методов выгодно выделяется атомно-силовая микроскопия (AFM). Метод может применяться для изучения пленок, находящихся в контакте с электролитом, а при использовании специализированных электрохимических ячеек открывается возможность детектировать динамические изменения морфологии полимерных пленок при вариации потенцио- или гальваностатических условий. Такая разновидность метода называется электрохимической атомно-силовой микроскопией (EC-AFM). В настоящее время подавляющие число опубликованных работ по применению EC-AFM для изучения пленок проводящих полимеров посвящены рассмотрению изменения морфологии. Однако не меньший интерес представляют механические свойства пленок, такие как модуль Юнга, характеризующий, в том числе, какое объемное расширение полимерная пленка сможет выдержать без разрушения, что может во многом определять стабильность пленок при их циклических испытаниях. Это открывает возможность прогнозирования целого ряда электрохимических свойств пленок проводящих полимеров на основе их механических свойств [1].

В докладе будут представлены результаты исследования взаимосвязи электрохимических и наномеханических свойств (модуль Юнга и его динамика при редокс превращениях) пленок полимерных комплексов никеля (II) N_2O_2 лигандами. Данный класс материалов выгодно выделяется высокими значениями емкости и термической стабильностью, а также легкостью изменения свойств полимерных пленок за счет варьирования структуры как лиганда (заместители в бензольных кольцах и в мостикой группе), так и природы металла. Измерения наномеханических свойств пленок будут представлены для заряженного и нейтрального состояния. Отдельно будет показана динамика изменения модуля Юнга при переходе из нейтрального состояния в заряженное и обратно. В докладе будут описаны взаимосвязи между модулем Юнга материала, проводимостью, максимальным уровнем его допирования и потоками ионов и растворителя в полимерных пленках при электрохимическом *p*-допировании. Данные по проводимости в *operando* режиме были получены в бипотенциостатическом режиме на гребенчатых электродах (IDE). Оценка потоков противоионов и молекул растворителя была сделана на основе данных электрохимической кварцевой микрогравиметрии. Отдельная часть доклада посвящена взаимосвязи механических свойств и электрохимической стабильности полимерных материалов. Обнаруженные взаимосвязи могут быть важными для разработки новых функциональных материалов для химических источников тока (аккумуляторы, суперконденсаторы), полимерных приводов, электрохимических транзисторов.

Работа выполнена при поддержке государственного задания FFUG-2024-0023.

Литература

1. *Smirnova E., Ankudinov A., Chepurnaya I. et al.* // Inorganics. 2023. Vol. 11. P. 41.

КОМПОЗИЦИИ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И СЕЛЕНА

К. В. Апрятина, С. Д. Зайцев, Л. А. Смирнова
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
apryatina_kv@mail.ru

В последние десятилетия стремительно развиваются направления, связанные с разработкой новых биоактивных наносистем, на основе которых могут быть получены высокоэффективные антиоксидантные и адаптогенные препараты, бактерицидные и ранозаживляющие средства. Многие наночастицы (НЧ) обладают так называемым размерным эффектом, проявляющимся тем, что частицы меньших размеров являются биологически более активными, лучше накапливаются в тканях. Тем не менее, не все металлополимерные наносистемы предназначены для перорального или инъекционного применения и способны проникать в русло крови, осуществлять доставку активного начала к различным органам и пролонгировано их выделять, поскольку во многом это зависит от размеров НЧ, способа их получения, конформации или молекулярной массы полимера-стабилизатора. Формирование нанокомпозитов путем синтеза НЧ в полимерной матрице полисахарида-хитозана методом зеленой химии – экологически безопасным, неэнергозатратным способом, позволяющим контролировать свойства получаемых композитов и размеры НЧ, стало эффективным решением для преодоления этих ограничений. Среди различных металлов в полимерной науке особый интерес представляют собой НЧ серебра (Ag), золота (Au) и селена (Se). В качестве стабилизатора НЧ перспективно использовать биосовместимый, биоразлагаемый полисахарид хитозан, обладающий высокими сорбционными и хелатирующими свойствами, которые обусловлены наличием амино-, гидроксильных функциональных групп.

НЧ серебра, благодаря своей эффективной антибактериальной и противогрибковой активности, вызывают активный интерес исследователей в связи с ростом резистентности микроорганизмов к антибиотикам и развитием устойчивых штаммов бактерий. НЧ серебра способны физически взаимодействовать с поверхностью клеток различных бактерий, прилипая, накапливаясь на ней и вызывая структурные изменения, которые в итоге ведут к некрозу бактерии. НЧ с размерами < 30 нм способны проникать внутрь бактерий и воздействовать на нее изнутри.

НЧ золота хорошо известны своей химической стабильностью и отсутствием токсичности при размерах от 2 до 30 нм. Они, как правило, устойчивы к окислению в физиологических условиях

(включая переменное значение pH среды, ионную силу и температуру). Эти свойства позволяют использовать НЧ Au в качестве идеальной наноразмерной платформы для доставки лекарственных средств среди ряда наноносителей.

Селен является эссенциальным микроэлементом и участвует в антиоксидантной системе защиты организма, обладает иммуномодулирующим действием, участвует в регуляции действия тиреоидных гормонов, стимулирует процессы обмена веществ и многое другое. Недостаток элемента селена в организме – одна из причин десятков тяжелых заболеваний, включая сердечно-сосудистые и онкологические. Поэтому актуальна проблема создания такой формы селена, которая сохранялась бы в пищевых продуктах и легко усваивалась организмом. Так, наноразмерный селен менее токсичен и обладает повышенной биодоступностью по сравнению с ионной формой.

В работе обсуждается разработка наносистем на основе НЧ серебра, золота и селена, стабилизированных биосовместимым, биодеградируемым полимером хитозаном.

Разработан оригинальный метод получения НЧ золота путем УФ-индуцированного восстановления ионов Au^{3+} из прекурсора – $HAuCl_4$, находящегося в воднокислотном растворе хитозана, без введения дополнительных восстановителей. Эта методика использована также при получении НЧ серебра из прекурсора $AgNO_3$. Традиционно о восстановлении ионов золота и формировании НЧ судили спектрофотометрически по появлению и нарастанию полос плазмонного поглощения в области длин волн $\lambda \sim 510–550$ нм, характерных для НЧ золота; для НЧ серебра соответствующе полосы плазмонного поглощения находятся на длине волны $\lambda \sim 380\text{-}430$ нм.

Показано, что изменение молекулярной массы хитозана позволяет регулировать средний размер НЧ серебра, причем с увеличением молекулярной массы полисахарида размер последних уменьшается. Малые размеры образующихся НЧ серебра в растворах хитозана, а, следовательно, их высокая удельная поверхность, определили постановку исследований по изучению бактерицидной активности дисперсий. Дисперсии НЧ серебра с размером НЧ ~8 нм, сформированные в растворах хитозана с более высокой молекулярной массой, проявляют ярко выраженную бактерицидную активность, что особенно четко прослеживается для бактерий вида *Escherichia coli* (грамотрицательная бактерия). Увеличение размера НЧ серебра всего лишь до 12 нм приводит к резкому снижению бактерицидной активности. Соответствующие растворы сравнения хитозана, не содержащие НЧ серебра, проявляли лишь бактериостатический эффект. На основе дисперсий НЧ серебра, стабилизированных хитозаном, могут быть получены однородные и прозрачные пленки с прочностью до 90 МПа. Данное исследование легло в основу разработки геля, который при нанесении на руки или любые поверхности высыхает, образуя защитную пленку с бактерицидными и дерматопротекторными свойствами.

На основе наносистем с НЧ золота получена многослойная инсулинсодержащая композиция в наноструктурированной форме, защищенная плотным слоем хитозана, перспективная для разработки высокоэффективных препаратов для перорального применения при сахарном диабете. Ядро из НЧ золота обуславливало размерность композиции. Размер полностью сформированной многокомпонентной системы, состоящей из слоев: НЧ золота-хитозана-инсулин-хитозана, составил 178 нм. Ранее на кафедре изучили биосовместимость золотых НЧ на экспериментальных животных. Была показана способность золотых НЧ, покрытых хитозаном, проникать в кровоток и распространяться по органам животных. Наибольшая кумуляция золота в органах экспериментальных животных достигалась через 7 дней после окончания введения композиции. Через 28 дней после введения препарата Au НЧ в органах животных не было обнаружено. Следует также отметить, что наносистема сама по себе является биологически активной и обладает адаптогенными и антиоксидантными свойствами. Наружный слой хитозана защищает инсулин от повреждающего воздействия низкой pH-среды и протеолитических ферментов желудочно-кишечного тракта при пероральном приеме композиции и, одновременно, полисахарид выполняет транспортную функцию по доставке инсулина в кровоток. В экспериментах на подопытных животных с искусственно индуцированным сахарным диабетом 1 типа установлено, что эффективность и продолжительность гипогликемического действия состава зависит от количества инсулина в дозе. Композиция, содержащая 50 МЕ инсулина на дозу, обеспечивает быстрое снижение уровня глюкозы в крови и поддерживает его на уровне интактной группы в течение 3 ч. Через 6 ч эффективность композиции сопоставима с таковой при инъекции инсулина. Принципиально важным показателем эффективности композиции является постоянное содержание гликированного гемоглобина в крови в течение 10 дней.

На основе композиции хитозана с наночастицами золота также получено ранозаживляющее средство. При его нанесении на рану формируется пленка и, благодаря ее газопроницаемости,

она не требует снятия и замены, что уменьшает травматический эффект. Кроме того, компоненты биодеструкции хитозана в ране выступают энергетическим материалом при восстановлении тканей. Эпителизация ран ускоряется в несколько раз по сравнению с естественным заживлением.

Сформированы НЧ селена в хитозане и на экспериментальных животных показано, что при введении концентрации по селену в три раза превышающей среднесмертную, все животные остаются живыми и активными. Выявлено, что организм крыс, получивших данный препарат перорально, оказывает наибольшее сопротивление стрессу в условиях гипобарической гипоксии. Показано антиоксидантное действие комплекса хитозан-НЧ селена при его пероральном введении крысам на основе показателей перекисного окисления липидов – диеновых конъюгатов (ДК), триеновых конъюгатов (ТК) и оснований Шиффа (ОШ). Содержание ДК при введении селенового комплекса соответствовало интактным животным, а содержание ТК и ОШ уменьшилось в 2 и 4 раза соответственно. Таким образом, снижается интенсивность процессов окисления липидов, и повышается активность антиоксидантной системы защиты крови. Помимо этого, образцы характеризовались высокой биосовместимостью, что показано по росту фибробластов клеточной линии Bj-5ta на поверхности пленок, полученных из растворов хитозана, содержащего НЧ селена.

Таким образом, все разработанные наносистемы обладают комплексом свойств, определяемых синергетическим сочетанием размерных эффектов НЧ и биоактивного полимера, и могут найти применение при создании бактерицидных, кровоостанавливающих, ранозаживляющих материалов и композиций функционального назначения, в том числе для терапии различных заболеваний.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00342).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВНЫХ КАНИСТР

А. Г. Аргунова, Е. С Петухова, А. Л. Федоров
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», Институт проблем нефти и газа СО РАН
ag_argunova@mail.ru

В Республике Саха (Якутия) остро стоит вопрос обеспечения топливом труднодоступных сельских поселений, полевых подразделений геологических, горнодобывающих, строительных и иных организаций, нуждающихся в своевременном обеспечении моторными топливами. Компанией АО «Саханефтегазсбыт» было организовано производство пластиковой выдувной тары и разработаны маршруты поставок, которые обеспечивают их бесперебойное снабжение. До недавнего времени в производстве применялось импортное сырье: электропроводящий суперконцентрат PE1296 от фирмы Premix (Финляндия) и полиэтилен низкого давления (ПЭНД) HDPE BL5200 из Кореи. Однако из-за сложившейся геополитической ситуации возникла необходимость в импортозамещении данного сырья.

На основании тщательного анализа отечественного рынка ПЭНД экструзионно-выдувного назначения для разработки композита в качестве полимерной матрицы были выбраны широкораспространенные в Российской Федерации марки 273-83, ПЭ2НТ74-15, ПЭ2НТ76-17 (ПАО «Казаньоргсинтез»), PE 6252J (ПАО «Нижнекамскнефтехим»).

При транспортировке легковоспламеняющихся жидкостей существует риск воспламенения от искры, возникающей от статического электричества, накапливающегося при трении топлива о стенки канистры. Для этого тара, предназначенная для нефтепродуктов, должна быть изготовлена из материала с постоянным уровнем электропроводящих свойств. Удельное объемное электрическое сопротивление материалов, из которых изготавливают канистры для транспортировки топлив, не должно превышать 106 Ом·см.

В работе в качестве добавок, придающих материалам электропроводящие свойства, применяли следующие электропроводящие марки технического углерода (ТУ): СН85, С140, СН210 и СН600 производства ООО «Омсктехуглерод».

Для обеспечения равномерного распределения ТУ в полимерной матрице и улучшения технологических свойств использовались пластифицирующие добавки – дибутилсебацинат (ДБС) (ООО «ВитаХимСибирь») и диоктилсебацинат (ДОС) (ПАО СИБУРхолдинг).

Исследования физико-механических характеристик, удельного объемного электрического сопротивления и прочих параметров изготовленных композитов показали, что для создания полиэтиленовых электропроводящих материалов целесообразно применять полиэтилены марок 273-83, ПЭ2НТ74-15 и PE6252J. Анализ удельного объемного электрического сопротивления композитов и цен на указанные марки ТУ продемонстрировал, что для дальнейших исследований наиболее подходящими являются марки С140 (оптимальное соотношение цена/качество) и СН600 (наилучшие показатели электропроводности). Также установлено, что использование других марок вполне допустимо. Концентрация ТУ в композите должна составлять не менее 12 мас. % для марки С140 и 11 мас. % для марки СН600. Исследование влияния пластифицирующей добавки на ПТР композитов, проведенное на примере смеси ПЭ2НТ74-15 + 20 мас. % С140, показало, что химическая структура пластификатора практически не влияет на исследуемые характеристики, допускается использование как ДБС, так и ДОС.

Таким образом, возможно варьирование содержания компонентов в разрабатываемых электропроводящих композитах в пределах допустимых норм и при необходимости подбирать материалы с учетом специфики технологического оборудования, которое будет использоваться для производства конечной продукции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность ООО «Омсктехуглерод» и АО «Саханефтегазсбыт» за любезно предоставленные материалы.

СОВМЕЩЕНИЕ МЕТОДОВ НАНОКАЛОРИМЕТРИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Ф. Ахкямова, Д. В. Анохин, И. И. Рулев, Д. А. Иванов
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
azigy@mail.ru

На данный момент активно развивается широкий спектр аналитических экспресс-методов, предназначенных для физико-химического анализа органических соединений.

В сравнении с классическим термическим анализом выполнение теплофизических измерений для образцов малой массы требует пересмотра как условий проводимых экспериментов, так и конструкционных особенностей приборов. В качестве одного из методов, позволяющих проводить характеризацию сверхмалых количеств вещества, стоит отметить появление методики нанокалориметрии (сверхбыстрой калориметрии на чипе). Основой такого метода являются MEMS-сенсоры, известные так же, как микроэлектромеханические системы на основе кремния с размерами порядка десятков микрон. Основные нанокалориметрические измерения проводятся с использованием чипа с активной зоной, выполненной из нитрид-кремниевой мембраны. Существенным преимуществом метода является возможность использования высоких скоростей нагрева и охлаждения в диапазоне от 100 до 1000000 К/с благодаря конструктивным особенностям MEMS-сенсоров, что позволяет исследовать вещества с массами от нескольких сотен пикограммов.

Важно понимать, что сами по себе термические эксперименты далеко не всегда способны выявить и определить механизмы сложных и иногда накладывающихся друг на друга параллельных процессов, протекающих в веществе, поэтому комбинированные измерения двумя или более экспериментальными методами позволяют провести более углубленную *in situ* характеризацию образца. Совмещение проводят с методами масс-спектрометрии или оптической микроскопии. Отдельно стоит обратить внимание на целые серии работ, связанные с совмещением метода нанокалориметрии с методами рентгеновской дифракции для изучения структурного поведения полимерных систем.

В данной работе показана возможность исследования микроколичеств полимерных материалов с использованием метода нанокалориметрии на чипе, совмещенного с атомно-силовой микроскопией. Совмещение происходило на базе приборов нанокалориметр, созданного в МГУ им. М.В. Ломоносова, и атомно-силового микроскопа JPK NanoWizard® ULTRA Speed 2 (Bruker, США). В работе создана

экспериментальная установка для проведения совмещенных исследований методами сверхбыстрой калориметрии на чипе (нанокалориметрии) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), рассмотрены основные технологические аспекты совмещения двух методов и изучено поведение нанокалориметрического сенсора при взаимодействии с холодным кантилевером АСМ в ходе измерений *in situ* микроколичеств полимерных материалов при различных температурах.

Следует отметить, что все имеющиеся аналоги для осуществления высокотемпературных *in situ* измерений требуют покупки дополнительных дорогостоящих АСМ-головок, что связано в первую очередь с массивным выделением тепла от нагревательных столиков в процессе эксперимента и необходимости экранирования оптической призмы атомно-силового микроскопа. В то время как в данной системе количество выделяемого тепла незначительно и позволяет использовать стандартные АСМ-головки для проведения высокотемпературных экспериментов.

Данная работа имеет серьезное прикладное значение, так как был реализован комплексный экспериментальный метод исследования, совмещающий метод нанокалориметрии, или сверхбыстрой калориметрии на чипе, с атомно-силовой микроскопией. Разработанная система позволяет проводить широкий спектр экспериментов по изучению теплофизических и морфологических свойств изучаемых материалов с массами в несколько нанограмм, при сверхбыстрых скоростях нагрева.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 23-73-30005, https://rscf.ru/project/23-73-30005/).

Литература

1. *Ахкямова А.Ф., Абукаев А.Ф., Рулев И.И. и др.* // Наноиндустрия. 2023. Т. 17, № 2. С. 120. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.2.120.127

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА ВИРУСА ТАБАЧНОЙ МОЗАИКИ В МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

А. И. Ахметова, Н. А. Никитин, И. В. Яминский
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
akhmetovaai@my.msu.ru

Вирусы обладают многими преимуществами перед другими типами биомолекул при их использовании для синтеза наночастиц, поскольку они встречаются в широком диапазоне форм и размеров и обладают разнообразными химическими функциональными возможностями.

Работа посвящена исследованию растительных вирусов на примере вируса табачной мозаики (ВТМ) с использованием сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Вирус табачной мозаики – интересный объект для использования в качестве матрицы и средства доставки благодаря высокому аспектному соотношению, узкому распределению по размерам, разнообразным биохимическим функциональным возможностям на поверхности и совместимости путем химической конъюгации. К тому же его достаточно легко выделять, а свойствами можно манипулировать с помощью термической обработки.

Для исследования процесса структурного перехода вируса табачной мозаики в модифицированные сферические частицы во времени с помощью СЗМ были подготовлены образцы вируса с концентрацией 0.01 мг/мл, образцы нагревали до 90° и оценивали с помощью СЗМ ФемтоСкан [1, 2]. При нагреве частицы сначала раскручиваются из спиралевидной формы, истончается конец частиц, меняется высота частиц (уменьшается до 11–13 нм), они утолщаются, и частицы больше распределяются по подложке (рис. 1).

Частицы становятся более гибкими, принимают изогнутую форму на подложке, при этом, как правило, характерные формы образованы не одиночным частицами, а сборками из нескольких палочек. Они выстраиваются не только в торец друг к другу, но и смыкаются вдоль. Далее идет как бы плавление частиц – они собираются в «лодочки».

Следующий этап, характерный для образования шариков – это форма гантелей. Данная промежуточная форма может быть следствием высыхания на подложке. Вероятно, шарики в гантелях образуются не из частицы целиком, а из половины частицы (65 сегментов по 2.3 нм), которые

формируют шарик диаметром около 20–30 нм. Но между шариком и родительской палочкой остаются связи, поэтому на торцах палочки формируются шарики, превращая ее в гантелю (рис. 2).

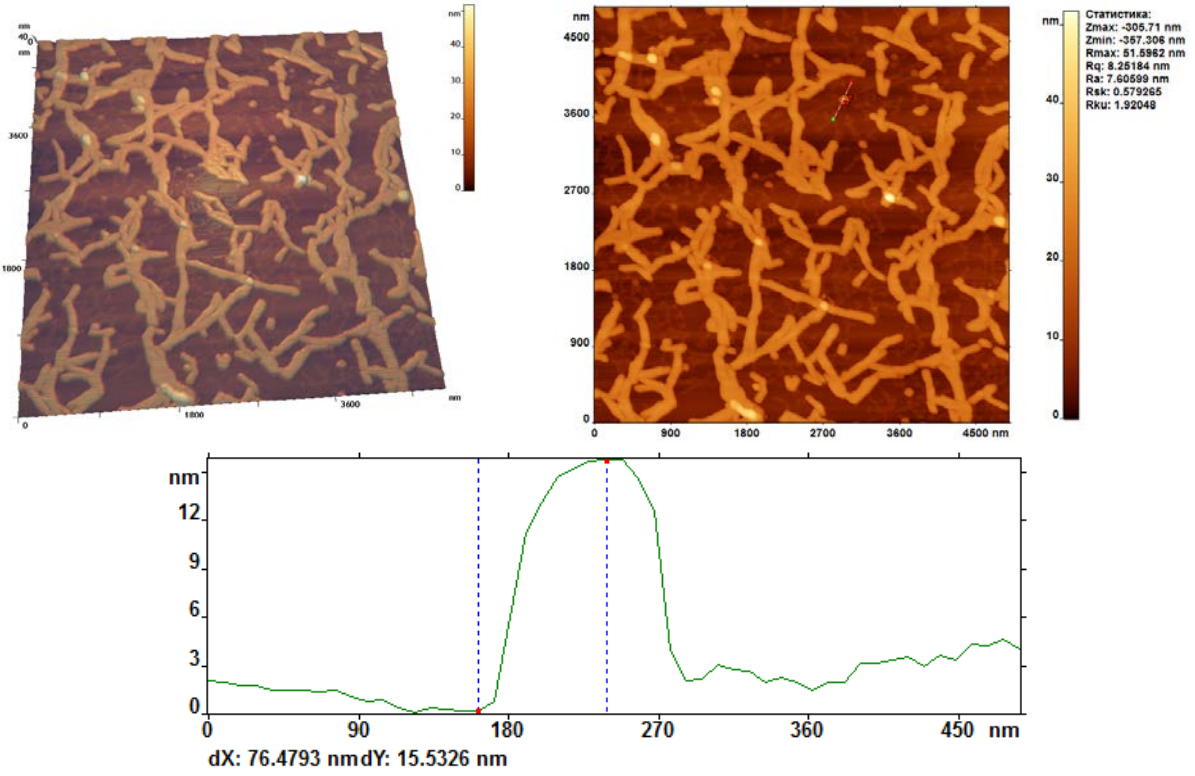


Рис. 1. 3*D*, 2*D* и сечение шарика, выделенного на 2*D* изображении. Образец предварительно нагрет в течение 1 мин. Высота шарика 15 нм. На изображении различим рисунок нитей РНК на подложке.

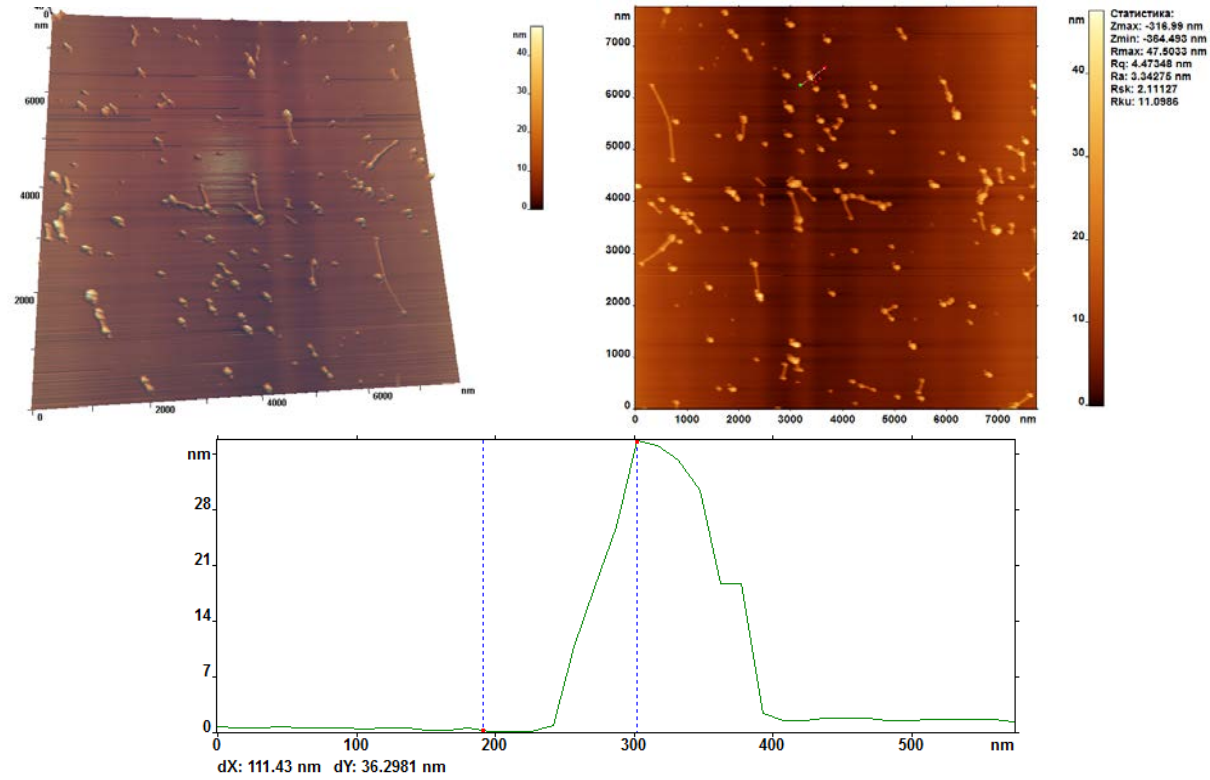


Рис. 2. 3*D*, 2*D* и сечение шарика, выделенного на 2*D* изображении. Образец предварительно нагрет в течение 5 мин. Высота шарика 36 нм.

Предпоследний этап формирования шарообразных структур, вероятно, происходит довольно динамично, накапливается энергия для перехода, т.к. именно эту стадию увидеть не удалось. Стоит отметить, форма шаров довольно гладкая, они не агрегируют, а распределяются по поверхности подложки. Есть прямая зависимость процесса образования и размера шариков от концентрации – чем больше концентрация, тем медленнее процесс образования шариков, т.к. они становятся большего диаметра.

Чтобы оценить, сколько частиц ВТМ составляет один шарик, в ПО ФемтоСкан Онлайн произвели расчет периметра, площади, объема, среднеквадратичной шероховатости, наибольшей (H) и средней ($<H>$) высоты частицы (табл.). По полученным данным объем одного шара значительно превышает объем частицы – примерно в два раза. При этом периметр и площадь шарика меньше периметра частицы примерно в два раза.

Результаты измерения периметра, площади, объема, среднеквадратичной шероховатости, наибольшей и средней высоты частицы

	P, nm	S, nm^2	V, nm^3	RMS(Z), nm	H, nm	$<H>$, nm
Частица	1418	75936	$0.67 \cdot 10^6$	3.29	13.4	8.9
Шар	705	39953	$1.31 \cdot 10^6$	8.31	47.31	32.76

В рамках данной работы были получены данные об образцах ВТМ, частицы визуализированы с помощью СЗМ и ПЭМ. Получены геометрические характеристики частиц, показано изменение формы частиц и характера расположения на слюде вследствие продолжительности нагревания до 90°С, а также показана зависимость процесса структурного перехода от концентрации частиц. На примере вируса табачной мозаики показаны возможности применения метода сканирующей зондовой микроскопии для определения морфологии и характера адсорбции вирусных частиц на подложке.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарных научно-образовательных школ Московского университета, проект № 23-Ш04-04.

Литература

1. *Ахметова А.И., Никитин Н.А., Архипенко М.В. и др.* // Наноиндустрия. 2023. Т. 16, № 6. С. 338. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.6.338.344
2. *Ахметова А.И., Никитин Н.А., Архипенко М.В. и др.* // Наноиндустрия. 2024. Т. 17, № 5. С. 302. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.5.302.310

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМОАРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ

О. Ж. Аюрова[1, 2], В. Н. Корнопольцев[3], Е. В. Ковтунец[3], Б. З. Гармаев[2]
[1] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ
[2] Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
[3] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
chem88@mail.ru

Смешивание промышленного политетрафторэтилена с продуктами переработки его отходов представляет практический способ получения самоармированных материалов с применимыми комплексными свойствами. Исходные фторполимеры, полученные при разных способах переработки, имеют разное соотношение молекулярных компонент, и каждый из них способствует построению определенных морфологических образований в самоармированном материале. Ранее авторами показано, что теплофизические и деформационно-прочностные свойства полученных материалов зависят от способа переработки и содержания регенерированного полимера [1].

В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры и термических свойств самоармированных материалов, полученных путем смешения порошков промышленного и регенерированного политетрафторэтилена (ПТФЭ$_{изм}$, Томфлон).

Для моделирования эффектов микроструктуры на основе рентгеновских данных использовали программное обеспечение TOPAS 4.2. Размер кристаллитов оценивали по формуле, не зависящей от формы кристаллитов, с использованием интегральных полуширин [2]. Подход Double-Voigt, реализованный в TOPAS, позволяет также рассчитывать среднее значение микронапряжения (γ) на основе вкладов размера и деформации отдельных кристаллитов в формы профиля линии в зависимости от 2θ с точки зрения уширения линий лоренцевского и гауссовского типов.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что самоармированные материалы, полученные с использованием Томфлона, отличаются более высокой степенью кристалличности и меньшим размером кристаллитов. Возможно, это связано с тем, что при способе получения Томфлона, сочетающем радиационную и механическую обработку, образуются короткие полимерные цепи, которые сшиваются с образованием мелких кристаллитов [3].

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что для материала состава $ПТФЭ_{пром}$/Томфлон (70/30 мас. %) с высокой степенью кристалличности (68.6 %) наблюдается наибольшая теплота кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), что также может быть обусловлено формированием множества мелких кристаллических образований (табл.).

Структурные и термические характеристики материалов

Состав	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов L_{Vol}, нм	Микронапряжения, γ	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
$ПТФЭ_{пром}$/$ПТФЭ_{изм}$ (80/20 мас. %)	41.8	69.22	0.181	336.6	–40.55	306.1	29.36
$ПТФЭ_{пром}$/$ПТФЭ_{изм}$ (70/30 мас. %)	51.6	74.63	0.114	336.8	–40.71	305.7	30.88
$ПТФЭ_{пром}$/Томфлон (80/20 мас. %)	57.7	38.42	0.182	335.6	–46.46	309.4	34.47
$ПТФЭ_{пром}$/Томфлон (70/30 мас. %)	68.6	30.09	0.327	337.0	–60.97	307.9	40.58

Повышение энтальпии кристаллизации связано как с увеличением степени кристалличности, так и с образованием межмолекулярных связей на границах раздела кристаллит-кристаллит, которые дают свой вклад в энергию, выделяющуюся при формировании кристаллической фазы. Снижение энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) связано, скорее всего, с разрушением кристаллической структуры [4]. В ряду полученных самоармированных композитов энтальпия плавления снижается по мере уменьшения степени кристалличности. Одной из причин снижения $T_{пл}$ может быть образование в материалах мелких полимерных кристаллитов. Однако полученный материал состава $ПТФЭ_{пром}$/Томфлон (70/30 мас. %), характеризующийся мелкими кристаллитами, имеет более высокую температуру плавления. Вместе с тем показано (табл.), что данный материал характеризуется более высоким значением микронапряжений (γ), возникающих в кристаллитах. В исследовании [3] предположено, что пик плавления при более высокой температуре может быть связан с плавлением кристаллов, разориентированных при нагревании. Данные ДСК анализа согласуются с результатами структурных исследований.

Работа выполнена в рамках НИР «Полимерные системы биомедицинского и конструкционного назначения» Бурятского государственного университета им. Д. Банзарова и государственного задания Института физического материаловедения СО РАН (проект №124041100130-3).

Литература

1. *Аюрова О.Ж., Корнопольцев В.Н., Ковтунец Е.В. и др.* // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2025. Т. 15, № 1. С. 128. https://doi.org/10.21285/achb.960.EDN:PTTHNY
2. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1942. Vol. 38, № 3. P. 313. https://doi.org/10.1017/S0305004100021988
3. *Khaled M. Yassien, Adel A. El-Zahhar* // Microscopy: Research and Technique. 2019. Vol. 82, № 12. P. 2054. https://doi.org/10.1002/jemt.23377
4. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* // Пластические массы. 2020. № 11–12. С. 3. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-3-7

ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИГЕНАТОВ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОТЭ

С. Д. Бадмаев[1, 2], А. Д. Кузнецова[1], В. Д. Беляев[1], В. А. Собянин[1], П. В. Снытников[1], А. П. Немудрый[2]

[1] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

sukhe@catalysis.ru

Развитие систем энергоснабжения (бытовых, промышленных и портативных электронных объектов) в последнее время связывается с внедрением энергоустановок на основе топливных элементов. Это обусловлено высоким КПД превращения химической энергии топлива в электрическую, бесшумностью работы, модульностью конструкции и высокими экологическими показателями по сравнению с традиционными источниками электроэнергии.

Среди известных электрохимических генераторов твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) считаются одними из наиболее перспективных благодаря отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа. Существенно, что для обеспечения работы ТОТЭ может быть использован не только чистый водород, но и водородсодержащий газ, получаемый путем каталитической конверсии углеводородов (природного газа, пропан-бутановой смеси) или оксигенатов – кислородсодержащих органических соединений химии С1 (метанол, диметиловый эфир и диметоксиметан) непосредственно на месте работы энергоустановки. Такие оксигенаты являются базовыми газохимическими продуктами переработки природного газа, они легко хранятся и транспортируются. Относительно низкая температура превращения оксигенатов по сравнению с углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей соединений серы, которые являются ядом для катализаторов, позволяют считать эти соединения весьма перспективными источниками водорода/синтез-газа для применения в компактных энергоустановках на базе топливных элементов.

В докладе обобщены результаты разработки катализаторов и топливных процессоров получения водородсодержащего газа для питания ТОТЭ из различных оксигенатов. В частности, обсуждаются впервые реализованный процесс воздушной каталитической конверсии диметоксиметана (ДММ) в водородсодержащий газ [1, 2]. Предложены эффективные катализаторы, которые при относительно низкой температуре ~400°С (в кинетической области) обеспечивают полное превращение ДММ [2] или метанола [3] в газовую смесь с высоким содержанием H_2 и CO (суммарно > 60 об. %), пригодную для питания ТОТЭ. Представлены результаты изготовления макетов реформеров для воздушной конверсии метанола и ДММ, продемонстрирована возможность их автозапуска (без использования внешнего тепла) за счет адиабатического разогрева Pt-содержащего катализатора при взаимодействии с реакционной смесью (топливо-воздух). Проведена апробация работы ТОТЭ совместно с каталитическим реформером получения водородсодержащего газа. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации по созданию автономной энергоустановки на базе ТОТЭ [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30051) и Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0033).

Литература

1. *Бадмаев С.Д., Ахметов Н.О., Шойнхорова Т.Б. и др.* // Катализатор и способ получения обогащенной по водороду газовой смеси из диметоксиметана и воздуха. Патент РФ 2707880C1 от 2.12.2019. Бюл. № 34.
2. *Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyanin V.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. Vol. 51. NPart A. P. 648. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.018
3. *Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Потемкин Д.И. и др.* // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23, № 2. С. 26. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-2-26-33
4. *Бадмаев С.Д., Кузнецова А.Д., Беляев В.Д. и др.* // Устройство получения энергии. Патент РФ 225231U1 от 15.04.2024. Бюл. № 11.

Fe_2O_3-СТОЛБЧАТЫЙ АЛЮМОСИЛИКАТ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАЦЕТАМОЛА

С. В. Бадмаева, С. Ц. Ханхасаева
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
sbadm@mail.ru

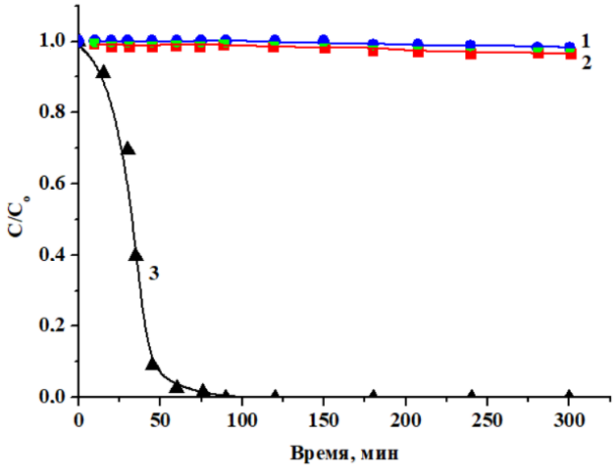
Проблеме загрязнения сточных вод фармпрепаратами в настоящее время уделяется пристальное внимание, т.к. фармзагрязнители даже при низких концентрациях обладают негативным воздействием на животных и человека, что вызывает обеспокоенность мирового сообщества [1]. Опасность фармзагрязнителей заключается в том, что они, обладая высокой биологической активностью и высокой устойчивостью, способны накапливаться в окружающей среде, вызывая «привыкание» у патогенных микроорганизмов, которые в дальнейшем становятся устойчивыми к действию антибиотиков, что представляет угрозу здоровью человека и животных. В связи с этим остро встает проблема разработки эффективных технологий очистки вод, загрязненных фармацевтическими препаратами.

Целью данной работы является синтез Fe_2O_3-столбчатого алюмосиликата и исследование его каталитических свойств в окислительной деструкции парацетамола пероксидом водорода.

Синтез Fe_2O_3-столбчатого алюмосиликата проводили интеркаляцией смешанных полиоксокомплексов Fe / Al в структуру смектитовой глины с термообработкой при 500°C. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота подтверждено формирование слоисто-столбчатой структуры материала, что привело к увеличению межслоевого расстояния и удельной поверхности. Полученный материал исследован в качестве гетерогенного катализатора типа Фентона в окислительной деструкции парацетамола (ПЦТ) пероксидом водорода. Установлено, что скорость реакции каталитического окисления ПЦТ превышает скорость некаталитического окисления в 25 раз (рис.) вследствие образования активных гидроксильных радикалов, которые приводят к полному окислению ПЦТ до экологически чистых продуктов:

$$C_8H_9NO_2 + 21\,H_2O_2 \rightarrow 8\,CO_2 + 25\,H_2O + HNO_3.$$

Установлено, что окисление парацетамола зависит от pH среды, концентрации пероксида водорода, загрузки катализатора и температуры. При оптимальных условиях (загрузка катализатора 1 г/л, pH 4.0, соотношение $[H_2O_2]/[ПЦТ] = 21$ моль/моль и температура 50°C) можно достичь 100 % конверсии парацетамола и уменьшения общего органического углерода до 50 %.



Кинетические кривые убыли концентрации ПЦТ при: адсорбции (1), некаталитическом (2) и каталитическом (3) окислении.

Таким образом, результаты показали, что Fe_2O_3-столбчатый алюмосиликат, полученный из смектитовой глины, может стать перспективным гетерогенным катализатором Фентона для удаления фармацевтических загрязняющих веществ из сточных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект FWSU-2021-0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.-V.N.* // Sci. Total Environ. 2021. Vol. 797. P. 149134. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134

КОМПЛЕКСНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ВАТЕРИТА С ПОЛИСАХАРИДАМИ И БЕЛКАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Н. Г. Балабушевич[1], Д. В. Мосиевич[1], П. И. Мишин[1], О. М. Панасенко[2], Е. В. Михальчик[2]
[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины имени академика Ю.М. Лопухина ФМБА, Москва
nbalab2008@gmail.com

В последние годы большое внимание уделяется разработке новых биомедицинских препаратов, способных продлевать действие и увеличивать биодоступность биологически активных веществ. Среди перспективных средств для мукозальной доставки белков и ферментов можно выделить носители на основе микрочастиц ватерита. Ватерит является одной из нестабильных кристаллических полиморфных модификаций карбоната кальция, обладает сферической формой, большой площадью поверхности, пористостью, биосовместимостью, биоразлагаемостью, мукоадгезивными свойствами, имеет низкую стоимость. Соосаждение природных полимеров при получении гибридных микрочастиц ватерита придает им новые физико-химических свойства и увеличивает стабильность [1].

Целью работы было получение и исследование комплексных гибридных микрочастиц ватерита (СС) с использованием природных полисахаридов пектина из яблок (П) и фукоидана из Fucus vesiculosus (Ф), с включением рекомбинантного лактоферрина из молока коз (Л) и антиоксидантного фермента каталазы (К).

После оптимизации процесса гибридные микрочастицы были получены путем спонтанной кристаллизации [1] с включением полисахаридов и лактоферрина соосаждением, а каталазы – адсорбцией (рис.).

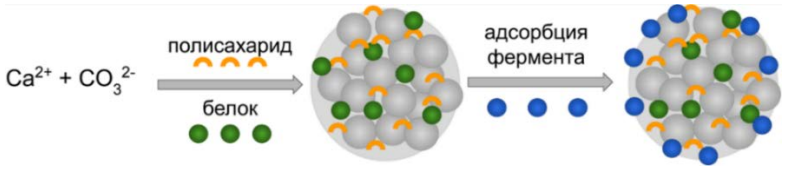


Схема получения гибридных микрочастиц ватерита с полисахаридами, белком и ферментом.

Изучение комплексных гибридных микрочастиц (табл.) выявило: высокую стабильность, большую площадь поверхности, малый размер пор, наличие мукоадгезивных свойств. Микрочастицы с фукоиданом характеризовались более высокими содержанием соосажденного лактоферрина и сохранением активности адсорбированной каталазы. Дополнительно проанализированы антиоксидантные [1] и антибактериальные [2] свойства микрочастиц.

Физико-химическая характеристика микрочастиц ватерита с полисахаридами, лактоферрином и каталазой

Образец	$D_{частиц}$, мкм	$S_{поверх}$, $м^2/г$	$d_{пор}$, нм	Содержание, мг/г			Удельная активность каталазы, U/мг
				полисахарид	лактоферрин	каталаза	
СС-К	4.8 ± 1.2	12 ± 1	19.6			17 ± 2	983 ± 51
ССП-К	3.9 ± 1.0	71 ± 7	4.0	69 ± 3		5 ± 1	319 ± 39
ССФ-К	4.4 ± 0.9	36 ± 4	10.0	47 ± 2		15 ± 2	527 ± 54
ССЛ-К	3.9 ± 0.8	31 ± 3	7.2		69 ± 5	11 ± 2	301 ± 29
ССПЛ-К	4.7 ± 1.0	75 ± 8	3.8		14 ± 2	4 ± 1	283 ± 35
ССФЛ-К	3.2 ± 0.5	35 ± 4	5.4		35 ± 3	10 ± 2	980 ± 46

Результаты работы открывают перспективы для разработки противовоспалительных пероральных препаратов на основе гибридных микрочастиц ватерита с лактоферрином и каталазой и повышения их эффективности за счет включения полисахаридов природного происхождения.

Работа выполнена в рамках РНФ (проект № 23-45-10026) и при поддержке гостемы МГУ им. М.В. Ломоносова (121041500039-8). Активно ищем отечественных производителей коммерческих фукоиданов и пектинов для проведения совместных работ.

Литература

1. *Balabushevich N.G., Maltseva L.N., Filatova L.Y. et al.* // Heliyon. 2024. Vol. 10, № 13. e. 33801.
2. *Галямина М.А., Побегуц О.В., Фирова Р.Х. и др.* // Бюл. эксп. биол. и мед. 2024. Т. 177, № 2. С. 209.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА, ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Е. А. Бобрынина, К. В. Апрятина, А. И. Качалова, Д. М. Зарубин, Л. А. Смирнова, С. Д. Зайцев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

bobryninawear@gmail.com

Коллаген, как структурный компонент внеклеточного матрикса, и хитозан – биоразлагаемый и биосовместимый полисахарид, перспективны для создания композиций биомедицинского назначения. При ранозаживлении важна не только высокая степень адгезии и пролиферации клеток к регенеративному материалу, но и его газопроницаемость и бактерицидные свойства. Одними из самых эффективных антибактериальных агентов являются наночастицы (НЧ) серебра, внедрение которых в материалы биомедицинского назначения становится все более актуальным в связи с ростом резистентности микроорганизмов к существующим антибиотикам и развитием устойчивых штаммов бактерий.

Целью данной работы стало получение композиций на основе коллагена (Колл) и хитозана (ХТЗ) – смесевых и блок-сополимеров – с НЧ серебра и исследование их влияния на структуру и свойства полученных материалов. Использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) 330 кДа и коллаген с ММ 210 кДа. Блок-сополимеры синтезированы методом УЗ-диспергирования смесей исходных биополимеров частоте обработки 22 кГц и различном времени воздействия УЗ.

НЧ серебра получали *in situ* путем УФ-индуцированного восстановления ионов Ag^+ из прекурсора $AgNO_3$, находящегося в воднокислотных растворах смеси гомополимеров и их блок-сополимеров без введения дополнительных восстановителей.

Исследовали кинетику формирования НЧ спектрофотометрическим методом по появлению и нарастанию максимума полосы поглощения на $\lambda \sim 420$ нм, соответствующему плазмонному резонансу НЧ серебра. Размерные характеристики НЧ определяли методом динамического рассеяния света.

а *б*



Внешний вид композиций: *а* – ХТЗ-Колл (30 мин УЗ); *б* – ХТЗ-Колл (30 мин УЗ) + НЧ серебра.

Показано, что прочность при растяжении пленок на основе блок-сополимеров и смесевых композиций (рис.) снижалась на ~10 % при введении НЧ в их структуру. Пленки с НЧ показали высокие результаты бактерицидности в отношении патогенных бактерий – Pseudomonas aeruginosa и Staphylococcus aureus. Образцы как на основе исходных блок-сополимеров и смесевых композиций, так и с включенными в их структуру НЧ серебра показали приемлемый уровень газопроницаемости по N_2, O_2 и H_2O, необходимый для использования в качестве материалов тканевой инженерии.

Совокупность полученных результатов показывает перспективу дальнейшего изучения композиций на основе хитозана и коллагена с НЧ серебра для применения в качестве регенеративного материала с повышенной степенью пролиферации и адгезии клеток и активной цитотоксичностью.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 23-13-00342).

ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА-ИТТРИЯ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК КОБАЛЬТАТА ИТТРИЯ, МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТАЛИЗА КОНВЕРСИИ МЕТАНА

М. Е. Бузоверов[1], А. В. Гавриков[1], Ю. Р. Петрова[1], А. С. Локтев[2], А. Г. Дедов[2]
[1] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва
[2] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва
agentneopentan@gmail.com

Каталитическая конверсия метана в синтез-газ – ключевая стадия процессов промышленного синтеза метанола и аммиака, восстановления железной руды [1, 2]. Водород и сам синтез-газ можно использовать в качестве топлива в водородной энергетике и топливных элементах. Основным методом промышленного получения синтез-газа является паровая конверсия метана (ПКМ), высокоэнергозатратный процесс [2]. Поэтому изучается возможность реализации других процессов образования синтез-газа, например, углекислотной и кислородной конверсии метана (УКМ и ККМ). Процесс ККМ является менее энергоемким по сравнению с ПКМ. Процессы УКМ и ККМ позволяют получать синтез-газ с различным соотношением компонентов [2], что может способствовать расширению круга получаемых из него органических соединений. Важной задачей является разработка эффективных катализаторов УКМ и ККМ, обеспечивающих стабильно высокие конверсии реагентов и выходы синтез-газа.

Наиболее интенсивно изучаемыми катализаторами УКМ и ККМ являются материалы на основе 3*d*-металлов (чаще всего никеля), нанесенные на различные оксиды (MgO, γ-Al_2O_3, La_2O_3 и др.) [2]. В случае катализаторов с одинаковым компонентным составом их характеристики сильно зависят от метода получения [2]. Недостатком многих известных катализаторов является сравнительно быстрая утрата каталитической активности в результате зауглероживания поверхности (особенно этому подвержены катализаторы УКМ) и/или агломерация наночастиц металлов [2]. Оба этих процесса приводят к уменьшению эффективной площади поверхности катализатора. Кроме того, возможно образование сложнооксидных фаз, не проявляющих каталитическую активность. Поэтому приоритетным направлением разработки катализаторов для УКМ и ККМ является создание катализаторов, позволяющих минимизировать протекание этих процессов.

В данной работе предложен способ получения оксидной керамики на основе $YCoO_3$ путем термолиза комплексов $[Co(L)_3][Y(NO_3)_5]$ [3], где *L* = 2,2'-бипиридил. Изучено влияние условий термолиза на фазовый состав и морфологию оксидной керамики. Подобраны условия термолиза для максимизации содержания $YCoO_3$. Использование данного соединения в качестве предшественника катализаторов УКМ и ККМ позволяет достигать *in situ* образования катализатора – Co/Y_2O_3 с равномерным распределением частиц Co в матрице Y_2O_3. Число известных иттрий-содержащих катализаторов УКМ и ККМ невелико. Однако их использование вместо известных кобальтатов других РЗЭ целесообразно в связи с большей доступностью иттрия по сравнению с большинством других РЗЭ.

Изучена каталитическая активность в ККМ и УКМ серии синтезированных материалов, отличающихся условиями термолиза исходного комплекса. Достигнуты выходы CO и H_2 на уровне 90 %. В реакции ККМ катализаторы стабильны в течение не менее 50 часов. В УКМ наблюдается заметная деактивация при зауглероживании, в том числе, образование углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00098) и государственного задания ИНХС РАН (эксперименты по ККМ).

Литература

1. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. et al.* // Cat. Rev. 2007. Vol. 49. P. 511. https://doi.org/10.1080/01614940701583315
2. *Hussien A.G.S., Polychronopoulou K.* // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. P. 3400. https://doi.org/10.3390/nano12193400
3. *Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Lushnikova A.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2025. in press.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАННОСТИ В КЛАСТЕРАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

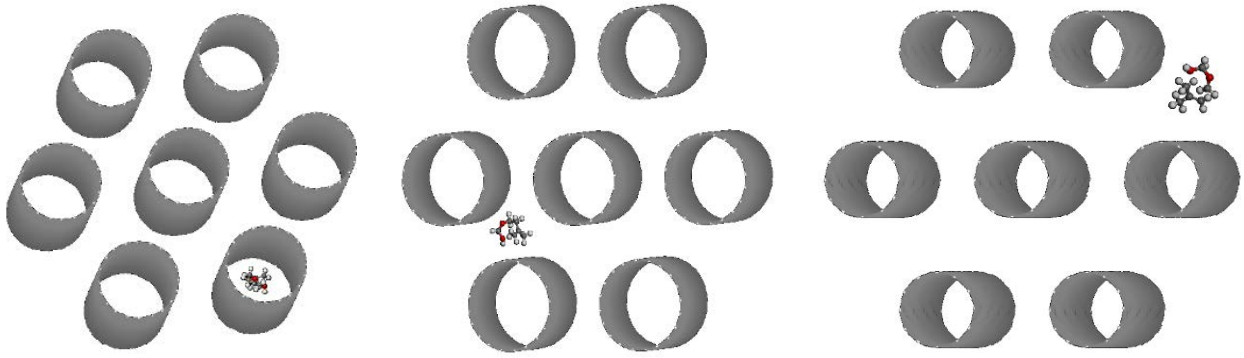
И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов, Р. А. Зильберг
Уфимский университет науки и технологий
VakulinIV@mail.ru

Концепция Shape selectivity в сочетании расчетными квантовохимическими методами оказывается удобным способом для прогнозирования влияния микропористых веществ на снижение энергии активации и изменение селективности химических реакций. В рамках такого подхода для оценки влияния пористого материала весьма удобным представляется использование в качестве зонда замороженной структуры переходного состояния, которая определяется соответствующими процедурами в полуэмпирических или неэмпирических приближениях. Нами показано, что расчетное значение энергии адсорбции таких зондов является адекватной количественной мерой соответствия переходного состояний и полости, в которой оно формируется в ходе реакции [1].

В рамках уточнения и развития предложенной модели нами изучено размещение переходных состояний в кластерах углеродных нанотрубок, определены характерные варианты размещений и влияние параметров кластеров на величину энергии адсорбции. В качестве зонда рассматривались переходные состояния образования 1,3-диоксанов по реакции Принса с участием ряда алкенов (этилен, пропилен, изобутилен, бутен-1 и бутен-2).

Поиск структур переходных состояний осуществлялся в приближении MP2/cc-PVDZ, моделирование кластеров и особенностей размещений переходных состояний в кластерах проводилось с использованием силового поля Compass II в модуле Adsorption Locator пакета Material Studio v 8.0.

Данные расчетов показывают, что размещение зонда в регулярных кластерах нанотрубок, в которых трубки ориентированы параллельно друг другу, в общем случае допускает три варианта размещения – снаружи кластера, внутри какой-то из трубок и в полости, ограниченной стенками соседствующих трубок. Возможность реализации последних вариантов ограничены диаметром трубок, формирующих регулярный кластер, и расстоянием между стенками трубок в кластере.



Варианты размещения адсорбатов в регулярных кластерах углеродных нанотрубок.

Согласно расчетным значениям энергий адсорбции, наиболее выгодным является размещение зонда внутри трубки, при этом по мере отдаления соседних трубок выгодность размещения снижается. Сходный эффект наблюдается и для варианта размещения зонда между трубками в кластере. Важно отметить, что выгодность размещения зонда внутри кластера заметно выше, чем внутри отдельной единичной трубки. Очевидно, природа данного эффекта обусловлена взаимодействием π-электронов трубок в кластере, которое наиболее полным образом реализуется именно в регулярном кластере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119).

Литература

1. *Vakulin I.V., Rakhmanov D., Talipov R.F., Talipova G.R.* // Catal. Lett. 2023. Vol. 154. P. 2211. https://doi.org/10.1007/s10562-023-04465-1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ СТАБИЛЬНЫХ ЛЕГКИХ ИЗОТОПОВ $^{13}C/^{12}C$ И $^{18}O/^{16}O$ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОДЛИННОСТИ И ИДЕНТИЧНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В. А. Васильев[1], А. С. Реснянская[2]
[1] Астраханский государственный технический университет
[2] Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева
osmiy.7272@mail.ru

Нерафинированные пищевые растительные масла обладают разносторонней физиологической активностью благодаря присутствию в их составе биологически активных компонентов: токоферолов, токотриенолов, каротиноидов, фосфолипидов, фитостиролов, тритерпеноидов уникальных жирных кислот и т.д. Присутствие данных компонентов и уровень их содержания в различных маслах далеко неодинаковы, что позволяет выделить ряд масел с наиболее ценными свойствами, использующихся в составе лекарственных препаратов, биологически активных добавок, лечебно-косметических средств, продуктов функционального назначения. Большинство масел данной группы имеют ограниченную сырьевую базу, сложную технологию получения, производятся в относительно небольших объемах и поэтому имеют высокую стоимость.

Одним из важнейших факторов, определяющих вероятность фальсификации, является высокая цена и востребованность продукта на рынке, что обуславливает высокую частоту подделок растительных масел функционального назначения. В настоящее время в целях идентификации растительных масел по сырью для их производства наиболее часто используют данные по характеристическому профилю жирных кислот, которые определяют методом газовой хроматографии в виде соответствующих метиловых эфиров. Учитывая современный уровень развития производства подделок премиальных растительных масел данный метод теряет информативность за счет компьютерного моделирования жирнокислотного состава путем купажирования нескольких сортов дешевых масел и выведения культур заданного состава жирных кислот и соответствующих триглицеридов. Подобные подделки особенно опасны при их использовании в составе лекарственных средств и БАДов за счет отсутствия ожидаемого эффекта от проводимого лечения.

Другой важной проблемой, решение которой не могут обеспечить традиционные методы, является установление региона происхождения масленичного сырья и отнесения масла к конкретной партии производства, что бывает важным при возникновении сомнений в легальности сырья. Все эти вопросы могут быть решены при внедрении в структуру методов контроля масел функционального назначения масс-спектрометрии стабильных легких изотопов $^{13}C/^{12}C$ и $^{18}O/^{16}O$ (ERMS), который отлично зарекомендовал себя в анализе подлинности большинства продуктов питания. Данные по соотношению изотопов $^{13}C/^{12}C$ позволяют определить сырьевой источник, а также признаки разбавления другими маслами. Определение соотношения изотопов $^{18}O/^{16}O$ в образце является характеристическим признаком для определения региона происхождения сырья. Параметры стабильных изотопов в масле не меняются со временем и поэтому могут быть использованы для идентификации конкретной партии товара при наличии соответствующей информационной базы.

В мировой аналитической практике данный метод является арбитражным при определении подлинности и места происхождения оливкового масла [1]. В Европе и Китае ведутся активные работы по внедрению метода ERMS в практику анализа растительных масел [2]. В отечественной литературе по данной тематике имеются лишь единичные работы [3, 4]. Авторами работы получены данные по соотношению изотопов $^{13}C/^{12}C$ и $^{18}O/^{16}O$ для масла виноградной и тыквенной косточек, произведенные в Краснодарском крае, которые составили соответственно $\delta^{13}C$ 27.87 ($\pm$ 0.10), $\delta^{18}O$ 20.31 ($\pm$ 0.30) и $\delta^{13}C$ 27.63 ($\pm$ 0.14) $\delta^{18}O$ 16.41 ($\pm$ 0.30).

Литература

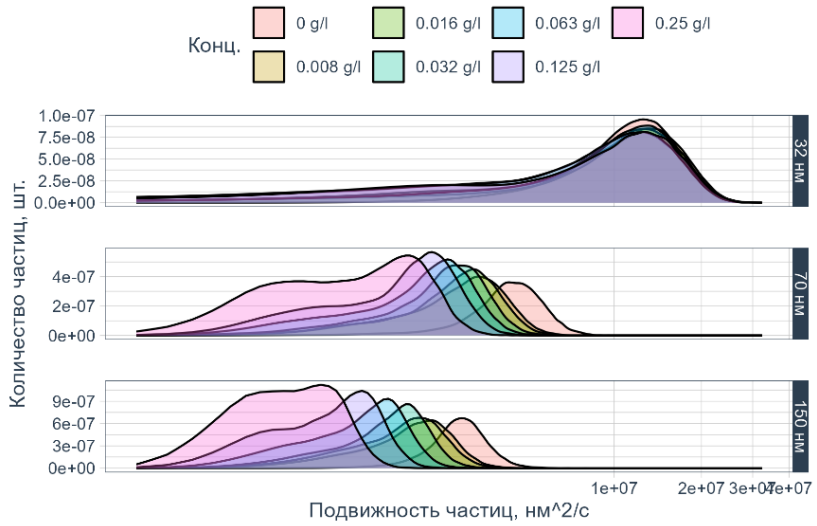
1. *Tarapoulouzi M., Skiada V., Agriopoulou S. et al.* // J. Foods. 2021. Vol. 10, № 2. P. 336. https://doi.org/10.3390/foods10020336
2. *Athaillah Z.A., Yarnes C., Wang S.C.* // J. Agric Food Chem. 2023. Vol. 71, № 45. P. 16939.
3. *Панасюк А.Л., Свиридов Д.А., Шилкин А.А.* // Пищевые системы. 2022. Т. 5, № 4. С. 369.
4. *Васильев В.А., Реснянская А.С.* // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2024. № 2 (60). С. 10. https://doi.org/10.17586/2310-1164-2024-17-2-10-18

НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЯЗКОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С ТИКСОТРОПНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Н. А. Верлов[1], Л. А. Иванова[1], В. С. Бурдаков[1], С. Б. Ланда[1], В. Л. Эмануэль[2]
[1] Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова
НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина
[2] Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И.П. Павлова
verlov_na@pnpi.nrcki.ru

Исследование биофизических свойств растворов белков, в частности их влияния на подвижность частиц различного размера, представляет значительный интерес для понимания физиологических процессов в организме. В данной работе представлен модифицированный метод анализа треков наночастиц (nanoparticle tracking analysis, NTA) [1], позволяющий оценить изменения подвижности флуоресцентных частиц в зависимости от концентрации белка в растворе. Метод основан на измерении подвижности флуоресцентных частиц различного размера в растворах с различной концентрацией белка. Анализ траекторий движения частиц позволяет определить их коэффициенты диффузии и выявить изменения в характере движения при различных концентрациях белка.

Исследование динамики вязкости или влияния на подвижность наночастиц и частиц субмикронных размеров в условиях различной концентрации белка уромодулина – основного белка мочи, представляет большой интерес для понимания процессов формирования мочекаменной болезни у человека и животных [2]. В качестве одного из механизмов, препятствующих агрегации и седиментации микрокристаллов кальцитов в моче, предположительно может выступать гелеподобная структура, образованная полимерными нитями уромодулина, существенно влияющая на подвижность микронных частиц и при высоких концентрациях белка (более 100 мг/л) способная полностью остановить их седиментацию в растворе. Результаты исследования подвижности наночастиц латекса в растворах булка уромодулина показали, что увеличение концентрации белка приводит к значительному снижению подвижности частиц размером 70 и 150 нм (в 2.7 и 3.5 раза соответственно), в то время как подвижность квантовых точек размером 32 нм остается неизменной. Кроме того, для частиц 70 и 150 нм наблюдается переход от одномодального к двухмодальному распределению по подвижности (см. рис.).



Динамика подвижности флуоресцентных наночастиц латексов различного размера (70 нм, 150 нм) и квантовых точек (32 нм) в растворе уромодулина различной концентрации.

Предложенный метод позволяет выявить формирование полимерной сетки в растворе белка, размер ячеек которой уменьшается с ростом концентрации. Эти данные согласуются с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния и объясняют механизмы препятствования агрегации и седиментации микрокристаллов и инфекционных агентов в биологических жидкостях. Также

особенностью метода, за счет использования флуоресцентных частиц, является его применимость в широком динамическом диапазоне концентраций белка, существенно превышающем диапазон, доступный стандартным измерениям NTA. Модифицированный метод анализа треков наночастиц демонстрирует высокую чувствительность к изменениям структуры раствора белка и может быть использован для исследования широкого спектра биофизических процессов в норме и при патологических состояниях.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Изучение молекулярных и клеточных компонентов патогенеза социально-значимых заболеваний для разработки методов ранней диагностики и лечения» (регистрационный номер №121060200125-2).

Литература

1. *Adu-Berchie K., Moody A.J., Shenoy N. et al.* // J. Vis. Exp. 2021. № 173. e62776.
2. *Левицкая Е.С., Батюшин М.М., Гасанов М.З.* // Архивъ внутренней медицины. 2023. Т. 13, № 1. С. 5.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИИМИД-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Г. Н. Губанова, Г. К. Лебедева, М. Э. Вылегжанина, В. К. Лаврентьев, Е.Н. Попова, С. В. Кононова

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

gubanovagn@yandex.ru

В настоящее время одним из наиболее перспективных классов полимеров для среднетемпературных топливных элементов являются сульфатированные полиимиды (СПИ), которые демонстрируют стабильный перенос протонов в условиях высокой температуры и низкой влажности [1, 2].

В работе представлено комплексное исследование структуры, морфологии и термических свойств новых диффузионных мембран на базе ароматического полиамидоимида (ПАИ), на основе 4,4`-диамино-дифенил сульфида и N-(4-хлорформилфенил)-4-хлорформилфталимида, с введением в него полиимида, с сульфатированными фрагментами (СПИ), на основе 4,4`-диаминодифенил-2,2`-дисульфокислоты и диангидрида 3,3`,4,4`-(1,3-дифеноксибензол) тетракарбоновой кислоты.

На основании полученных данных показано, что ПАИ могут быть использованы в качестве матрицы для приготовления композиционных пленок в силу высоких пленкообразующих и механических свойств. Композиционные пленки были сформованы путем введения в матрицу ПАИ до 30 мас. % сульфатированного полиимида (СПИ), склонного к кристаллизации.

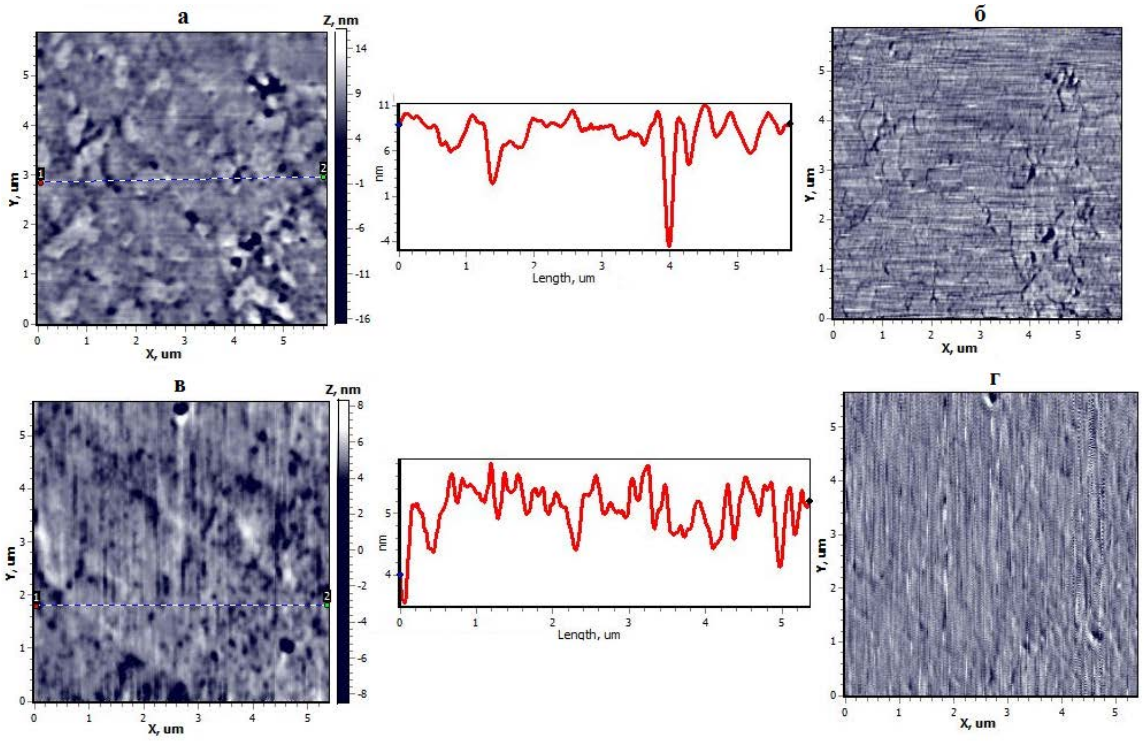
Методом термогравиметрического анализа показано, что при прогреве до 600℃ потери массы последовательно включают в себя выход адсорбированной воды и далее – как выделение связанного растворителя, так и терморазложение сульфогрупп, максимальная скорость которого регистрируется при 381 ℃, что заметно выше разложения сульфогрупп в ранее изучаемых сульфополиимидах [3]. Температура максимальной скорости терморазложения основной цепи композита также значительно выше таковой для базового ПАИ и достигает 516℃, вероятно, из-за того, что в композит введен СПИ с большей жесткостью цепи по сравнению с матрицей ПАИ. Совмещение кривых термического анализа для образцов ПАИ и композита ПАИ : СПИ (рис., *б*) позволяет установить влияние введения в ПАИ 30 % сульфополиимида (СПИ). Так, температуры максимальной скорости выделения адсорбированной воды, определяемые по кривым ДТГ, отличаются незначительно, 77℃ (ПАИ) и 79℃ (композит). Максимальная скорость выделения свободного растворителя для композита (218℃) несколько ниже, чем для базового ПАИ (225℃).

Морфологические особенности полученных композиционных мембран ПАИ:СПИ (70 : 30) изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) до и после процесса первапорации. Установлено, что введение сульфированного ПИ (рис.) существенно меняет морфологию свободной (к воздуху) поверхности композиционной пленки ПАИ : СПИ. Домены, присущие базовому ПАИ, не наблюдаются. На свободной поверхности пленки регистрируется два вида морфологии. Первый вид

морфологии: на поверхности регистрируются включения микронного размера (рис., *а*). На изображениях (рис., *б*) свободной поверхности в режиме контраста латеральных сил видно, что эти включения однородны, как и сам базовый полимер. Значение параметров шероховатости Ra и Rq равны 1.4 и 2.1 нм, соответственно. Второй вид морфологии: морфология поверхности композиционной пленки неоднородна, что подтверждают снимки на рисунках *в, г*. Помимо вышеприведенных особенностей наблюдается сглаживание включений и появление значительного количества нанопор. Особенность морфологии поверхности образца ПАИ : СПИ после первапорации проявилась в наличии обособленных включений неправильной формы на поверхности и в приповерхностных областях. Параметры шероховатости Ra и Rq имеют значения 7.0 и 14.3 нм, что выше, чем до первапорации (1.4 и 2.1 нм). Наблюдается ориентация включений в направлении передвижения ракельного ножа. Можно сделать предположение о более высокой жесткости включений по сравнению с матрицей ПАИ, вследствие сосредоточения фазы СПИ в них. Это предположение о двухфазности композиционной системы ПАИ : СПИ требует дальнейших исследований.

Методом рентгенофазового анализа проведено изучение структуры пленок базового ПАИ и композитов ПАИ : СПИ. Структура исходного ПАИ представляет собой смесь двух более и менее упорядоченных структур со средними межмолекулярными расстояниями 0.5 и 0.4 нм. Введение 30 % сульфированных ПИ не приводит к существенному изменению структуры, кривые рассеяния практически симбатны. На кривой рассеяния образца ПАИ : СПИ после первапорации наблюдается сильное диффузное рассеяние в области малых углов. Это может быть объяснено появлением в структуре нерегулярных флуктуаций плотности с размером 10 нм и более.

Таким образом, в процессе формования композиционной пленки разрушается исходная доменная структура базового полимера. Введение сульфированного ПИ приводит к существенному изменению морфологии и последующему фазовому разделению системы после проведения процесса первапорации. На основе анализа полученных данных АСМ и ТГА, наиболее перспективным в качестве первапорационной и протон-проводящей мембраны является композит на основе ПАИ : СПИ (70 : 30), который имеет хорошие пленкообразующие свойства. Температура максимальной скорости терморазложения основной цепи данного композита (516°С) значительно выше, чем для базового ПАИ (478.5°С).



Два вида морфологии свободной (к воздуху) поверхности пленки ПАИ : СПИ
(*а, в* – топография; *б, г* – контраст латеральных сил).

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122012000452-9.

Литература

1. *Kononova S.V., Sapegin D.A., Gubanova G.N. et al.* // High Perform. Polym.2022. Vol. 34, № 2. P. 1.
2. *Sapegin D.A., Gubanova G.N., Kruchinina E.V.*// J. Polymer. 2020. Vol. 74. P. 895. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123142
3. *Woo Y. et al.* // J. Memb. Sci. 2003.Vol. 220. P. 31. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00185-6

Fe, Cu-СОДЕРЖАЩИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. Дамбуева, С. Ц. Ханхасаева
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
shan@binm.ru

В современном мире одной из первостепенных острых проблем является загрязнение водной среды опасными для здоровья человека органическими соединениями. Органические соединения являются основными продуктами жизнедеятельности человека, поэтому именно они составляют большую часть загрязняющих веществ. В состав загрязняющих веществ также входят лекарственные препараты, источниками которых являются фармацевтические заводы, медицинские и ветеринарные лечебные учреждения. Лекарственные препараты, такие как сульфаниламиды, также используются животноводческими и птицеводческими фермами, а также агропредприятиями в качестве гербицидов [1]. Благодаря своей способности растворяться в воде, сульфаниламидные соединения и их метаболиты могут мигрировать в водной сфере и почве. Тем самым они создают угрозу для здоровья человека, повышая антибактериальную устойчивость патогенных микроорганизмов.

Для предотвращения попадания лекарственных препаратов в окружающую среду необходимо применять эффективные физико-химические методы очистки сточных вод. Согласно литературным данным, к передовым технологиям очистки сточных вод относится метод окисления органических соединений активными гидроксильными радикалами [2], которые образуются в ходе разложения пероксида водорода в присутствии твердых катализаторов, в состав которых входят соединения переходных металлов. Катализаторы на основе слоистых алюмосиликатов, а именно монтмориллонитовых глин, и оксидов активных металлов, таких как Fe и Cu, представляют большой интерес для применения в процессах окислительной деструкции различных органических соединений. Они позволяют добиться высокой степени окисления органических соединений в мягких условиях проведения реакции, не вызывают вторичного загрязнения воды катионами тяжелых металлов, могут применяться повторно без регенерации, а также имеют невысокую цену и являются экологически безопасными материалами.

В данной работе нами синтезированы Fe и Cu-содержащие алюмосиликатные материалы на основе Na-формы монтмориллонита и полигидроксокомплексов железа и меди, а также смешанных комплексов этих металлов и алюминия. Особенности строения и текстура материалов изучены методами РФА, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции / десорбции азота.

Исследование каталитических свойств полученных материалов проводили в реакции окислительной деструкции сульфаниламидных соединений в присутствии пероксида водорода в водных растворах в термостатированном реакторе в условиях постоянного перемешивания. В качестве модельного соединения был использован *пара*-аминобензолсульфаниламид. Установлено, что эти материалы являются каталитически активными и увеличивают степень конверсии *пара*-аминобензолсульфаниламида в 20–30 раз по сравнению с некаталитическим процессом. Максимальная конверсия составила 99 %. Выявлено, что материалы, содержащие в своем составе оксиды двух металлов (железа и меди), проявляют наибольшую каталитическую активность по сравнению с материалами, содержащими один из этих металлов. Изучение кинетических закономерностей окисления аминобензолсульфаниламида показало, что скорость реакции зависит от содержания катализатора, начальных концентраций реагентов, pH и температуры реакционной среды. По результатам проведенных исследований определены оптимальные условия окислительной деструкции аминобензолсульфаниламида, при которых достигается высокая конверсия при стабильной работе катализаторов. Разработанный метод может быть применен в экологически безопасных и энергосберегающих технологиях очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект FWSU-2021-0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *De Andrade J.R., Oliveira M.F., da Silva M.G. C., Vieira M.G.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57, № 9. P. 3103. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137
2. *Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M.* // J. Environ. Manag., 2018. Vol. 219. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПРИ ЕСТЕСТВЕННО НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА

Е. В. Данзанова, Г. В. Ботвин, Д. Д. Петров, Н. П. Старостин, О. А. Аммосова
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», Институт проблем нефти и газа СО РАН
Dhv4071@mail.ru

Применение полимерных труб в настоящее время довольно обширно. Они используются в сетях газоснабжения, тепло и водопроводах. Но существуют ограничения по температуре окружающего воздуха (ОВ) при сварке. Так, для полиэтиленовых (ПЭ) труб для газопроводов интервал допустимых температур ОВ, согласно нормативным документам, составляет от –10°С до 45°С. Данные ограничения существенно затормаживают темпы строительства и ремонтных работ при авариях, т.к. при температурах ниже нормативных рекомендуется применять отапливаемые сооружения. В связи с этим, в ИПНГ СО РАН были разработаны технологии оперативной сварки, позволяющие выполнять работы без строительства отапливаемых сооружений на открытом воздухе. Данная работа посвящена сварке ПЭ труб с помощью деталей с закладным нагревателем (или электромуфтовая сварка). Сварка была проведена при различных температурах окружающего воздуха (ОВ) от минус 47°С до плюс 23°С. При температурах ниже 15°С сварка производилась разработанной в ИПНГ СО РАН технологией. Суть разработанной технологии заключается в применении предварительного подогрева, остывания для выравнивания температурного поля и управляемого охлаждения сварного соединения. Параметры сварки были получены расчетным путем [1]. Параметры были рассчитаны так, чтобы тепловой процесс сварки в сварном соединении проходил как в условиях допустимых температур ОВ. На рис. 1 показан процесс сварки полиэтиленовых труб ПЭ100 SDR 11 110×10.

Полученные сварные соединения были испытаны на расслоение по методике, приведенной в ISO 13954. Результаты представлены на рис. 2.

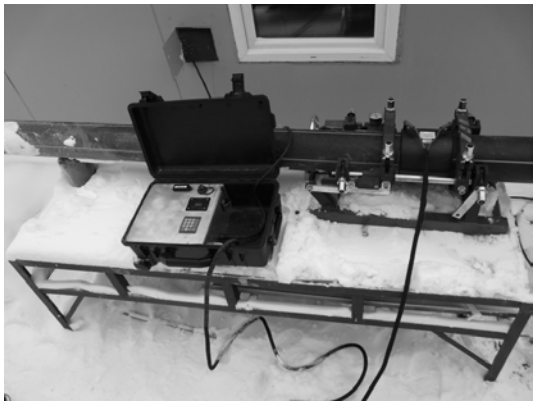


Рис. 1. Сварка при температуре ОВ ниже минус 15°С.

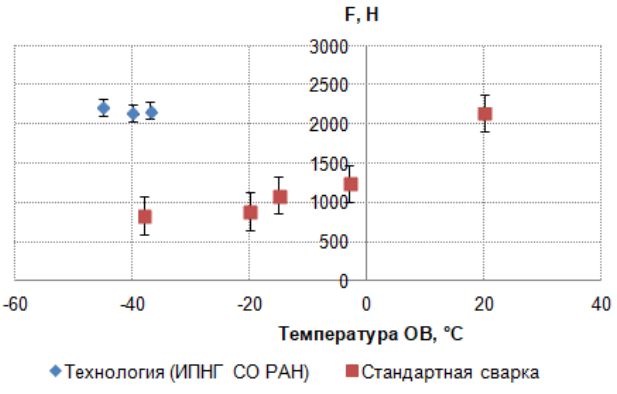


Рис. 2. Результаты испытаний сварных соединений на отрыв растяжением.

Сравнительный анализ полученных данных максимальной разрывной нагрузки показал, что прочность сварных соединений, полученных при низких температурах разработанной технологией не ниже показателей соединений стандартной сварки при допустимых температурах.

Кроме механических испытаний с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi tm4000 plus была исследована структура, сформировавшаяся в материале сварных соединений.

Области сканирования располагались на расстоянии около 2 мм от нагревательной спирали со стороны муфты и трубы, то есть в зоне термического влияния (ЗТВ). На рис. 3 приведены наиболее характерные фрагменты для исследованных участков со стороны муфты.

а *б* *в*

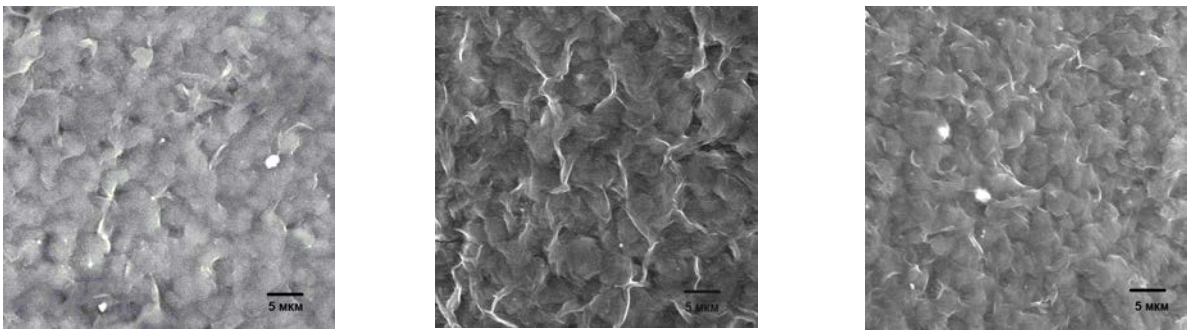


Рис. 3. Структура материала в ЗТВ сварного соединения со стороны муфты, выполненного в следующих условиях: *а*) при $T_{ов}$ = минус 40°С стандартной сваркой; *б*) при $T_{ов}$ = 20°С стандартной сваркой; *в*) при $T_{ов}$ = минус 40°С технологией ИПНГ СО РАН.

Анализ рисунков показал, что в структуре материала со стороны муфты сварных соединений, выполненных при температуре ОВ 20°С, преобладают образования размерами около 5 мкм. Структура материала сварных соединений, выполненных при низких температурах разработанной технологией, однородная с размерами надмолекулярных образований около 4 мкм. Стандартной сваркой при низких температурах воздуха в материале муфты сварных соединений формируется структура с образованиями 3 мкм и меньше. На рис. 4 приведены микроснимки структуры материала сварных соединений со стороны трубы на таком же расстоянии от нагревательной спирали.

Анализ микроснимков показал, что образования размерами около 2 мкм преобладают в структуре сварных соединений, полученных при низких температурах стандартной сваркой. В материале сварных соединений, выполненных при низких температурах по технологии ИПНГ СО РАН, в основном размеры образований 3–4 мкм. В условиях стандартной сварки при температуре ОВ 20°С в материале сварных соединений формируется структура с образованиями размерами около 5 мкм.

а *б* *в*

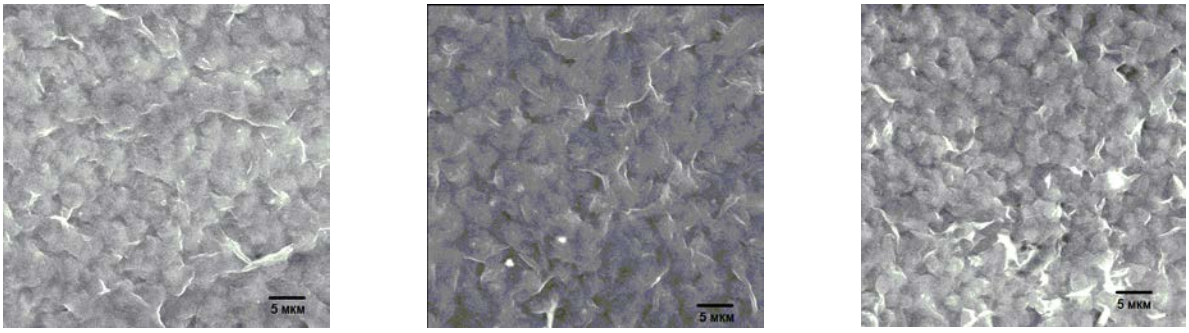


Рис. 4. Структура материала в ЗТВ сварного соединения со стороны трубы, выполненного в следующих условиях: *а*) при $T_{ов}$ = минус 40°С стандартной сваркой; *б*) при $T_{ов}$ = 20°С стандартной сваркой; *в*) при $T_{ов}$ = минус 40°С технологией ИПНГ СО РАН.

Проведенные испытания муфтовых сварных соединений на отрыв растяжением показали эффективность разработанной в ИПНГ СО РАН технологии сварки с предварительным подогревом и управляемым охлаждением. Исследованиями структуры материала сварных соединений, сформированной в процессе сварки, показано, что разработанной технологией при низких температурах воздуха достигается такое же структурообразование в материале, как в условиях комнатных температур стандартной сваркой.

Исследование выполнено за счет РНФ (проект № 24-29-20135, https://rscf.ru/project/24-29-20135/) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Литература

1. *Старостин Н.П., Аммосова О.А., Петров Д.Д.* // Сварка и диагностика. 2022. № 3. С. 51.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

К. А. Демин[1, 2], С. С. Агнаев[2], С. Д. Дондуков[2], А. Н. Хаглеев[1, 2]
[1] Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
[2] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ
kirill.demin.19992@gmail.com

Полипропилен (ПП) – один из наиболее востребованных полимеров благодаря сочетанию механической прочности, химической стойкости и низкой стоимости. Однако его применение в композитах и покрытиях ограничено низкой поверхностной энергией (~ 30 мДж/м²) и слабой адгезией. Традиционные методы активации (химическое травление, коронный разряд) имеют существенные недостатки, включая экологическую опасность и нестабильность модифицированного слоя [1].

Альтернативным подходом является обработка низкотемпературной плазмой ($T < 1000$ К), которая позволяет локально изменять свойства поверхности без нарушения структуры объемного материала [2]. В отличие от высокотемпературной плазмы, данный метод обеспечивает контролируемое внедрение функциональных групп при сохранении термомеханических характеристик ПП.

Цель работы – исследование влияния состава плазмы и режимов обработки на смачиваемость, химический состав и адгезионные свойства полипропилена.

Использовались образцы изотактического полипропилена (ПП) толщиной 50 мкм. Перед обработкой поверхность очищали в ультразвуковой ванне (изопропанол, 15 мин). Плазменная обработка проводилась в воздушной и аргоновой плазме при мощности 70–200 Вт и времени экспозиции 5–60 секунд. Измерения краевого угла смачивания (θ) проводились методом контактной углометрии с использованием дистиллированной воды и дийодметана для оценки полярной и дисперсионной компонент поверхностной энергии по методу Оуэнса-Вендта [3]. Низкотемпературная плазменная обработка изменяет поверхностные свойства полипропилена (ПП). Полученные результаты представлены в таблице.

Краевой угол смачивания и поверхностная энергия ПП до и после плазменной обработки

Условия обработки	Краевой угол смачивания, θ (°)	Поверхностная энергия, σ (мДж/м²)	Полярная компонента, σ_p (мДж/м²)	Дисперсионная компонента, σ_d (мДж/м²)
Необработанный ПП	95 ± 2	30.2 ± 0.5	1.5 ± 0.2	28.7 ± 0.4
Воздушная плазма (70 Вт, 10 с)	55 ± 3	45.8 ± 0.7	15.2 ± 0.5	30.6 ± 0.3
Аргоновая плазма (70 Вт, 10 с)	35 ± 2	52.4 ± 0.6	20.8 ± 0.4	31.6 ± 0.3
Аргоновая плазма (200 Вт, 60 с)	45 ± 3	48.0 ± 0.7	16.5 ± 0.5	31.5 ± 0.4

Обработка в воздушной плазме (мощность 70 Вт, время экспозиции 10 с) снизила краевой угол смачивания с 95 до 55°, что указывает на повышение гидрофильности поверхности. Наибольший эффект наблюдался при обработке в аргоновой плазме (70 Вт, 10 с), где угол смачивания составил 35° [2]. Однако при увеличении мощности до 200 Вт и времени экспозиции до 60 с краевой угол смачивания увеличился до 45°, а поверхностная энергия снизилась с 52.4 (при 70 Вт, 10 с) до 48.0 мДж/м², преимущественно за счет уменьшения полярной компоненты (σ_p) с 20.8 до 16.5 мДж/м² [3]. Это связано с возможной деградацией поверхности или переструктурированием гидрофильных свойств при высоких мощностях плазменного разряда [2].

Увеличение поверхностной энергии и снижение краевого угла смачивания при умеренных параметрах (70 Вт, 10 с) коррелируют с улучшением адгезионных свойств ПП. Тесты на адгезию (метод отслаивания) показали, что сила адгезии к модельному покрытию (полиуретановый клей) увеличилась на 40–60 % для образцов, обработанных в аргоновой плазме при 70 Вт, по сравнению с необработанным ПП. При мощности 200 Вт и времени 60 с улучшение адгезии составило лишь 25–30 %, что согласуется с снижением поверхностной энергии. Механические характеристики объемного материала (прочность на разрыв, модуль упругости) остались неизменными, что подтверждает локальный характер плазменной модификации [2].

Отметим, что аргоновая плазма при умеренной мощности (70 Вт) обеспечивает более высокую гидрофильность по сравнению с воздушной за счет эффективной модификации поверхности [2, 3].

Однако при мощности свыше 150 Вт (например, 200 Вт) наблюдается ухудшение гидрофильных свойств, вероятно, из-за чрезмерного воздействия плазмы, приводящего к разрушению поверхностного слоя. Оптимальные параметры обработки (70–150 Вт, 5–60 с) обеспечивают повышение адгезии без ухудшения объемных механических характеристик. Полученные результаты открывают перспективы применения, модифицированного ПП в композитных материалах и биомедицинских покрытиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема FWSF-2024-0010.

Литература

1. *Fridman A.* Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 978 с.
2. *Очкин В.Н.* Плазменная модификация полимеров. М.: Наука, 2015. 320 с.
3. *Sanchis M.R., Calvo O., Fenollar O. et al.* // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19, № 8. P. 1110.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА-МАРГАНЦА, НАНЕСЕННЫХ НА ОПОКУ И ДИАТОМИТ, ДЛЯ КАТАЛИЗА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. И. Джусупкалиева[1], В. Н. Борщ[2], И. М. Быстрова[2], Е. В. Пугачева[2], В. Н. Семенова[2], А. В. Рухов[3], С. И. Помогайло[2, 4]

[1] Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан
[2] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
[3] Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
[4] Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия
rozaid2@mail.ru

Для катализа глубокого окисления углеводородов нами синтезированы нанокомпозитные материалы на основе Co–Mn, нанесенные на природные материалы: диатомит и опоку месторождений Республики Казахстан. Перед синтезом образцы диатомита и опоки были обработаны: промывкой дистиллированной водой (и обозначены как, D_1, O_1. соответственно), промывкой и обжигом при 500°C (D_2, O_2), неорганической кислотой и обжигом при 500°C (D_3, O_3). Затем подготовленные образцы пропитывались смесью водных растворов нитратов марганца и кобальта с добавлением мочевины в качестве горючего. После осушки проведен синтез в режиме низкотемпературного горения, как и в работах [1, 2]. В процессе синтеза зафиксированы низкие температуры самовоспламенения (180–192°C), достигающие максимальных температур горения в диапазоне 290–337°C. При нанесении активной фазы на приготовленный диатомит методом низкотемпературного горения удельная поверхность несколько уменьшается, тогда как в случае использования диатомита, обработанного соляной кислотой без прокалки, удельная поверхность увеличивается с 66.9 до 78.5 м^2/г.

Данные исследований с помощью элементного анализа, СЭМ-ЭДС и РФА свидетельствуют о высоком содержании диоксида кремния в аморфных и кристаллических фазах. Все исследованные образцы содержат в остаточных количествах магний, алюминий, калий, кальций и железо. По данным СЭМ-ЭДС на поверхности катализаторов наблюдается большая неоднородность по содержанию кобальта и марганца. В результате синтеза на поверхности диатомита формируется разветвленная проницаемая активная фаза, состоящая из кристаллитов неправильной формы, сросшихся между собой, размерами порядка 50–200 нм.

Приготовленные нанокомпозитные материалы исследованы в процессе глубокого окисления оксида углерода и пропана с использованием модельной смеси 0.2 об. % пропана, 0.5 об. % оксида углерода (II), 1.3 об. % кислорода (что соответствует коэффициенту избытка кислорода $\alpha \approx 1.0$), а оставшуюся часть составлял азот. Полученные на основе диатомита катализаторы демонстрировали достаточно высокую активность как в реакции окисления CO, так и в процессе глубокого окисления пропана. Конверсия CO достигала высоких значений (98.4 и 98.3 %) при 400°C в присутствии катализаторов: 5Co-5Mn/D_2 и 5Co5Mn/D_3, соответственно. При окислении пропана наблюдали

подобную активность этих же катализаторов, при этом конверсия пропана достигала 91 и 89 % при 400°C. Наименьшей активностью в рассматриваемых процессах обладал образец на основе D_1 (просто промытого водой без последующей обработки) (5Co5Mn/D_1). Обнаружено, что катализаторы на основе диатомита более активны в окислении CO и пропана, чем подобные катализаторы на основе опоки. Исследованы кинетические закономерности окисления CO на катализаторах. Выполнен расчет кинетических зависимостей реакций окисления на самом активном катализаторе 5Co-5Mn/D_3.

Работа выполнена по теме государственного задания ИСМАН № 125021201985-8.
Д.Р.И. благодарит за финансовую поддержку программу «Болашак» Республики Казахстан.

Литература

1. *Borshch V.N., Bystrova I.M., Pugacheva E.V. et al.* // Kinet. Catal. 2022. Vol. 63, № 6. P. 801. https://doi.org/10.1134/S0023158422060027
2. *Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N.* // Powder Metall. and Funct. Coat. 2024. Vol.18, № 6. P. 17. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ МЕМБРАН СО СМЕШАННОЙ МАТРИЦЕЙ ИЗ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ

М. Е. Дмитренко, О. А. Михайловская, А. И. Кузьминова, А. В. Пенькова
Санкт-Петербургский государственный университет
m.dmitrienko@spbu.ru

Разделение жидких смесей, включающее очистку, фракционирование и концентрирование, является важным этапом большинства промышленных процессов. В настоящее время для этих целей активно используются традиционные методы разделения, основанные на термодинамическом равновесии, которые зачастую не позволяют достичь требуемого качества и чистоты продукта при сниженных экономических затратах и без загрязнения окружающей среды. Применение мембранных процессов может быть альтернативой традиционным методам разделения, так как они относятся к процессам устойчивого развития («sustainable processes») благодаря таким свойствам, как экологичность, безотходность, низкое потребление энергии, простота в управлении и автоматизации. Наиболее перспективный мембранный метод для разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ – первапорация, которая также активно применяется для дегидратации (обезвоживании) различных органических растворителей. Процесс разделения в первапорации зависит не от термодинамического равновесия, а только от проницаемости веществ (от скорости их диффузии и растворимости в мембране). В частности, первапорация является более энергоэффективной альтернативой традиционным процессам дистилляции. В связи с этим активно разрабатываются и изучаются новые высокоэффективные мембраны с заданными характеристиками, а в качестве мембранных материалов все чаще выбирают биополимеры, что соответствует политике «зеленой химии» в области охраны окружающей среды. Гидрофильные полимеры обычно используются в качестве мембранного материала для первапорационной дегидратации. Среди всех гидрофильных полимеров хитозан – биополимер, полученный из хитина, в настоящее время представляет интерес для разработки экологичных мембран благодаря своим пленкообразующим свойствам, биоразлагаемости, высокой селективности к воде и термической стабильности. Основными недостатками первапорационных мембран из хитозана являются низкая стабильность в разбавленных растворах и удельная производительность для промышленного применения. Один из наиболее эффективных способов улучшения свойств мембранного материалы – создание мембран со смешанной матрицей (МММ), а именно для совмещения свойств полимерной матрицы и модификатора.

В данной работе были разработаны и изучены высокоэффективные первапорационные мембраны со смешанной матрицей из хитозана, модифицированного различными углеродными частицами (водорастворимыми производными фуллерена, нанотрубками, оксидом графена), для дегидратации спиртов. Изучено влияние введения различных концентраций углеродных модификаторов в матрицу хитозана на свойства мембран, а также для повышения стабильности мембран на основе хитозана в разбавленных растворах был выбран оптимальный сшивающий агент и способ сшивания.

Для перспективного применения разработаны сшитые композиционные мембраны, состоящие из тонкого селективного плотного слоя из хитозана и его композита с углеродными частицами, нанесенного на пористую мембрану (подложку). Структура и физико-химические свойства разработанных композитов и мембран на их основе изучены методами инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа, измерением углов смачивания водой и степени набухания и др. Транспортные характеристики мембран оценены в первапорации при дегидратации спиртов (этанола, изопропанола, др.) в широком концентрационном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-553). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского государственного университета.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК

И. С. Думина, Д. Г. Фукина, Е. В. Саломатина, О. Н. Смирнова, Л. А. Смирнова
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
ev2367@gmail.com

В последние годы особое внимание уделяется разработке биоразлагаемых упаковочных материалов, которые не будут оказывать негативное экологическое воздействие на окружающую среду. Одним из перспективных полимеров в этом отношении является хитозан (поли-D-глюкозамина, ХТЗ), добываемый из возобновляемых источников сырья и известный своими уникальными свойствами: биоразлагаемостью, пленкообразующей и хелатообразующей способностями, антибактериальными и противогрибковыми свойствами. Однако, прочность пленок ХТЗ не является удовлетворительной для применения их в качестве упаковочных материалов, а антибактериальные свойства значительно зависят от степени деацетилирования, проявляясь при значениях выше 80 %. Для усиления физико-механических характеристик и антибактериальной активности пленок ХТЗ можно проводить модификацию этого полисахарида наноструктурированным диоксидом титана (TiO_2), известным фотоиндуцированными свойствами и способностью генерировать активные формы кислорода.

В настоящей работе наночастицы (НЧ) TiO_2 были получены с использованием золь-гель метода при гидролитической поликонденсации изопропоксида титана в среде изопропилового спирта. Установлена возможность управления размерами НЧ TiO_2 от 25 до 600 нм при варьировании концентрации катализаторов поликонденсации изопропоксида титана – H_2O и HCl. НЧ TiO_2 были введены в водно-кислотные растворы ХТЗ, макромолекулы которого за счет хелатообразующих свойств выступали в качестве эффективного стабилизатора НЧ, с образованием устойчивой суспензии. Методом испарительного литья получены пленки, содержащие от 0.5 до 10 мас. % наночастиц TiO_2 относительно массы сухого полисахарида. Сканирующая электронная микроскопия позволила выявить равномерное распределение НЧ TiO_2 в полимерной матрице при их содержании не более 3 мас. %, дальнейшее повышение концентрации TiO_2 приводило к нарушению однородности структуры пленок. Были исследованы прочностные и оптические свойства образцов, в которых ХТЗ находился как в солевой, так и основной формах, в том числе после УФ-воздействия. Выявлено существенное увеличение прочности композиционных пленок при разрыве по сравнению с пленками исходного ХТЗ (прочность 26 МПа и деформация 5.3 %). Максимальными прочностью и деформацией при разрыве в 122.4 МПа и 11.7 %, соответственно, характеризуются материалы, содержащие до 3 мас. % НЧ TiO_2. При этом происходит и повышение температуры стеклования композиционных материалов по сравнению с ХТЗ. Наблюдаемые изменения свойств пленок ХТЗ, содержащих НЧ TiO_2, вызваны

образованием различных связей между НЧ TiO_2 с NH_2– и OH– группами полисахарида, что доказано методом ИК-спектроскопии. В то же время рентгенофазовый анализ образцов показал, что модификация ХТЗ наночастицами диоксида титана приводила к аморфизации его структуры, что, по-видимому, вызывает увеличение способности пленок к деформации. УФ-облучение пленок ХТЗ, содержащих наночастицы диоксида титана, в течение 3 часов приводило к увеличению их прочности на 10–20 % по сравнению с необлученной композиционной пленкой. При УФ-воздействии на образцы методом оптической спектроскопии по нарастанию в их спектре полосы поглощения на длине волны 600 нм обнаружено образование ионов Ti^{3+}. Это свидетельствует о протекании в НЧ TiO_2, стабилизированных макромолекулами ХТЗ, обратимого одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, являющегося причиной появления активных форм кислорода. Эти АФК вызывают гибель патогенных бактерий на поверхности пленок. Упаковочные материалы кроме хороших прочностных характеристик должны обладать и барьерными функциями для обеспечения защиты продуктов питания в течении требуемого срока хранения.

Таким образом, введение TiO_2 в матрицу ХТЗ позволяет не только повысить прочность и эластичность пленок, но и значительно улучшить их антимикробные свойства за счет активных форм кислорода, что делает такие материалы перспективными для применения в упаковке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-74-10069).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ТИИРАНИЛМЕТИЛКАРБАЗОЛА. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Д. И. Елагин[1], В. М. Мисин[1], З. И. Попов[1], И. И. Левина[1], А. Р. Тамеев[2], А. Е. Александров[2], И. О. Кучкина[3], И. В. Благодатских[4]

[1] Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва
[2] Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
[3] Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Москва
[4] Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва
danilka-elagin@yandex.ru

По сравнению с различными проводящими полимерами гомо- и сополимеры карбазола отличаются стабильностью, высокой транспортной подвижностью дырок и более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Интересом к этому классу полимеров объясняется регулярное появление публикаций и обзоров [1–6]. Для решения некоторых технических задач с помощью полимеров карбазола, прежде всего в голографии и электрофотографии, необходимо наличие у полимера хороших пленкообразующих свойств, хорошей адгезии и низкой температуры размягчения. Эти качества могут быт достигнуты за счет придания полимерным цепям гибкости путем введения в цепь «шарнирных» гетероатомов. По этой причине нами были впервые проведены исследования по синтезу поли(тиираниламетилкарбазола) (полиТМК) с применением н-бутиллития в качестве инициатора. Здесь приведены результаты по изучению строения и свойств полиТМК.

Исследованный растворимый полиТМК синтезирован в присутствии н-бутиллития в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

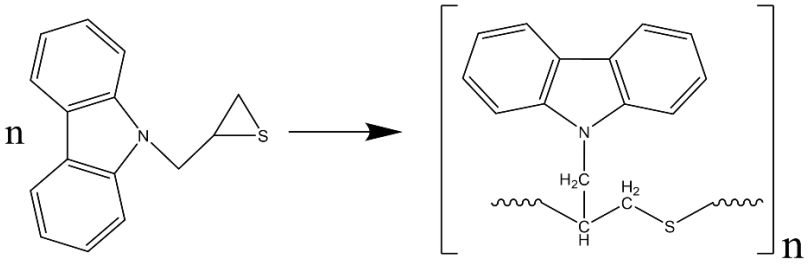


Рис. 1. Схема синтеза полиТМК.

Исследования показали, что величины среднечисленных молекулярных масс $\bar{M}_n$ полимеров находятся в интервале 6000–23000. Величины $\bar{M}_n$ увеличивались со временем полимеризации (табл. оп. 2–4) и, закономерно, с увеличением молярного соотношения $[M_0]/[I]$ (табл. оп. 4–7), а также зависели от выбранного растворителя (оп. 1 и 7).

Условия и результаты синтеза полиТМК

№ опыта	Условия синтеза				Результаты			
	t, ч	*T*,°C	$[M_0]/[I]$, моль	Р-ль	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	ММР	Выход, %
1	20	20	100/1	толуол	6000	–	–	61
2	3	70	70/1	ДМСО	9700	22000	2.27	59
3	4	70	70/1	ДМСО	10800	25900	2.40	81
4	5	70	70/1	ДМСО	13600	23900	1.76	88
5	5	70	50/1	ДМСО	9000	–	–	26
6	20	20	100/1	ДМСО	21000	33900	1.61	83
7	20	20	200/1	ДМСО	23000	40500	1.76	80

Все исследования внутримолекулярного строения полиТМК проведены на образце № 4. Реакцию полимеризации проводили в растворе ДМСО за время 5 часов при температуре 70°C и мольном соотношении $[M]/[I] = 70/1$. Выход полимера 88 %.

Строение цепи полиТМК изучено методами ИКС, СКР, ^{13}С-ЯМР, ^{1}Н-ЯМР (рис. 2), MALDI. Исследования показали, что изменения карбазольного заместителя не наблюдается, что указывает на отсутствие разветвлений полимера по ароматическому заместителю. Тем самым подтверждается линейное строение полимерной цепи.

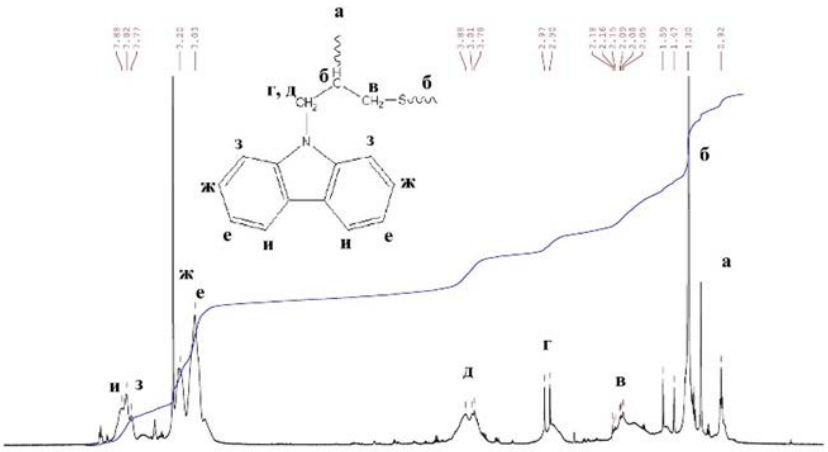


Рис. 2. ^{1}Н-ЯМР спектр полиТМК.

Исследование полиТМК с помощью ТГА показало понижение его температуры плавления по сравнению с температурой плавления кислородсодержащего аналога поли(эпоксипропилкарбазола). Эти температуры были соответственно 135 и 199°C для полиТМК и полиЭПК. При температуре 347.5°C остаточная масса составляла 50.72 и 64.67 % у полиТМК и полиЭПК соответственно.

Исследование световой и темновой электропроводимости образцов полиТМК с допантами показало, что при напряжении 7 В величина тока в пленке составляет до 686 мкА в композициях с различными солями пирилия. Выбор допантов был осуществлен с учетом соответствия правилу: наиболее сильно выражены свойства КПЗ, если энергия HOMO донора и энергия LUMO акцептора отличается не более, чем на 0.5 эВ. Теоретически рассчитанные уровни энергии HOMO/LUMO полиТМК составляют –1.71 и –5.43 эВ, соответственно. На основании электронного спектра поглощения раствора полиТМК (пик 265 нм) рассчитана ширина запрещенной зоны, которая составляет примерно 3.5 эВ. Все квантово-механические расчеты были выполнены с использованием теории функционала электронной плотности (DFT), реализованной в программном пакете VASP [7, 8].

Литература

1. *Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J., Pielichowski K. //* Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 1297. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00036-4
2. *Nakabayashi K., Mori H. //* Int. J. Polym. Sci. 2012. Vol. 2012. P. 1. https://doi.org/10.1155/2012/170912
3. *Grigoras A.G.* // Int. J. Polymer. Mater. 2016. Vol. 65. P. 888.
4. *Liguori R., Botta A., Rubino A. et al. //* Synth. Met. 2018. Vol. 246. P. 185. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.10.005

5. *Zaia E.W., Gordon M.P., Yuan P., Urban J.J.* // Adv. Electron. Mater. 2019. Vol. 5. https://doi.org/10.1002/aelm.201800823
6. *Bekkar F., Bettahar F., Moreno I. et al. //* Polym. 2020. Vol. 12. P. 1. https://doi.org/10.3390/polym12102227
7. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
8. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0

ПРЯМЫЕ И ИНВЕРТИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ ЯДРО-ОБОЛОЧКА СОСТАВА SiO_2/Si

Д. А. Еуров, Е. Ю. Стовпяга, Д. А. Курдюков
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
edan@mail.ru

В настоящее время наноматериалы на основе пористого кремния находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, пористый кремний используют для улучшения параметров топливных ячеек [1], в качестве солнечных элементов [2], анодов для литий-ионных батарей [3], в терморезистивных датчиках [4]. Нелинейные оптические свойства кремния делают его крайне перспективным для преобразователей ИК излучения в видимый диапазон [5]. Отдельно можно выделить биомедицинские применения пористого кремния, который благодаря таким свойствам, как низкая токсичность, биосовместимость и способность к биоразложению предложено использовать для доставки лекарств [6], в качестве биосенсоров, а также контрастов для гиперполяризованной магнитно-резонансной томографии [7]. При этом для большинства применений требуются наночастицы пористого кремния, получение которых является нетривиальной задачей. Как правило, для этого используют травление пластин монокристаллического кремния с последующей ультразвуковой обработкой для измельчения частиц [8]. Основным недостатком такого подхода являются большой разброс получаемых наночастиц по размерам и неправильная форма.

В данной работе предложен метод синтеза гибридных структур ядро-оболочка, состоящих из SiO_2 и Si и представляющих собой сферические субмикронные частицы одинакового размера. Получено два типа структур: монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема, заполненные кремнием и покрытые оболочкой мезопористого кремнезема ($m$$SiO_2$/Si-$m$$SiO_2$), а также монодисперсные сферические непористые частицы кремнезема, покрытые оболочкой мезопористого SiO_2, заполненной кремнием ($n$$SiO_2$-$m$$SiO_2$/Si). Синтез частиц $m$$SiO_2$ осуществляли посредством гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей порообразующий агент – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [9]. Для заполнения полученных частиц кремнием использовали модифицированный метод термического разложения моносилана [10]. Показано, что, варьируя параметры синтеза (температура и время разложения), можно управлять степенью заполнения исходных частиц $m$$SiO_2$ кремнием в диапазоне от 25 до 65 об. %. При этом кремний формирует прочный разветвленный каркас по всему объему частиц темплата ($m$$SiO_2$). Это позволяет получать пористые сферические частицы кремния посредством удаления материала темплата – SiO_2, что было продемонстрировано нами ранее [11], а варьируя степень заполнения исходных частиц $m$$SiO_2$ кремнием можно управлять пористостью получаемых частиц Si. На следующем этапе проводили покрытие частиц $m$$SiO_2$, заполненных кремнием, оболочкой мезопористого кремнезема. Синтез оболочки проводили в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей ЦТАБ, посредством гидролиза ТЭОС. Исходные частицы $m$$SiO_2$/Si добавлялись в реакционную смесь и выступали в качестве зародышей для формирования кремнезема на поверхности. Разработанная методика [12] позволяет осуществлять равномерное покрытие частиц оболочкой одинаковой толщины. При этом толщина может контролируемо варьироваться в диапазоне от 50 до 250 нм, что позволяет управлять пористостью оболочки. Для частиц $m$$SiO_2$/Si размером 450 ± 30 нм, покрытых $m$$SiO_2$ оболочкой (толщина оболочки составила 80 нм) показано, что покрытие не влияет на морфологию частиц, они сохраняют сферическую форму и низкий разброс по размерам. По результатам адсорбционного структурного анализа удельная поверхность и объем пор в оболочке составили 530 $м^2/г$ и 0.37 $см^3/г$,

соответственно. Размер пор, определяемый размером молекул порообразующего вещества, составил 3 нм.

Для получения второго типа структур (nSiO$_2$-mSiO$_2$ / Si) на первом этапе синтезированы монодисперсные сферические непористые частицы кремнезема (nSiO$_2$). Синтез проводили посредством гидролиза ТЭОС в спирто-водно-аммиачной среде. Метод синтеза обеспечивает формирование монодисперсных сферических частиц с контролируемо варьируемым диаметром в диапазоне 50–1000 нм, при этом разброс размеров не превышает 5 %. В работе использовали частицы размером 350 ± 15 нм. Покрытие частиц nSiO$_2$ оболочкой мезопористого кремнезема проводили аналогично покрытию частиц mSiO$_2$ / Si. По результатам ПЭМ исследований толщина оболочки после покрытия составила ~50 нм. Методом адсорбционно-структурного анализа установлено, что удельная поверхность и объем пор в оболочке составили 580 м^2/г и 0.4 см^3/г, соответственно, размер пор – 3 нм. Кремний в порах оболочки синтезировали посредством термического разложения моносилана. Степень заполнения пор кремнием, определенная гравиметрически, составила ~ 60 об. %. Отметим, что разработанная технология селективного удаления мезопористого кремнезема из частиц позволяет в дальнейшем удалить mSiO$_2$ из оболочки с целью получения инвертированной гибридной структуры, представляющей собой непористое ядро nSiO$_2$, покрытое оболочкой мезопористого кремния. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что формируемый в процессе разложения моносилана кремний является аморфным. Отметим, что полученные гибридные структуры mSiO$_2$ / Si-mSiO$_2$ и nSiO$_2$-mSiO$_2$ / Si обладают, благодаря наличию кремния, фотолюминесценцией в видимой и ближней ИК областях спектра.

Таким образом, предложенный в работе подход к получению гибридных наночастиц со структурой ядро-оболочка состава SiO$_2$ / Si позволяет получать монодисперсные сферические субмикронные пористые частицы с контролируемыми параметрами размера и пористости, а также обладающие люминесцентными свойствами. Отметим, что как кремний, так и кремнезем являются биосовместимыми и одобрены управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств (FDA) и европейским агентством по безопасности продуктов питания (EFSA), что вместе с большими значениями удельной поверхности и объема пор открывает перспективы использования таких частиц, например, в медицине в качестве контейнеров для доставки лекарств. Одинаковые размер и форма частиц, а также наличие оболочки позволят контролировать время доставки и высвобождения переносимого препарата, а наличие фотолюминесценции обеспечит возможность визуализации частиц в организме.

Работа выполнена за счет Российского научного фонда (проект № 23-79-00018).

Литература

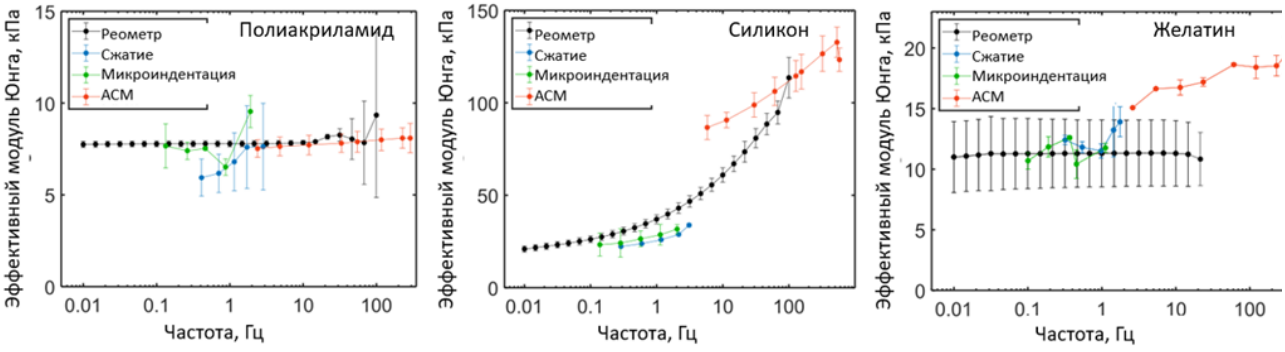
1. *Gautier G., Kouassi S.* // Int. J. Energy Res. 2015. Vol. 39. P. 1. https://doi.org/10.1002/er.3206
2. *Dzhafarov T., Bayramov A.* Porous silicon and solar cells. In Handbook of Porous Silicon 2nd ed. Berlin, Germany: Springer International Publishing, 2018. P. 1479.
3. *Yan Z., Jiang J., Zhang Y. et al.* // Mater. Today Nano. 2022. Vol. 18. P. 100175. https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2022.100175
4. *Ge M., Fang X., Rong J., Zhou C.* // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 422001. https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001
5. *Sharma P., Sun X., Parish G., Keating A.* // Microporous Mesoporous Mater. 2021. Vol. 312. P. 110767. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110767
6. *Mastalieva V. et al.* // Nanophotonics. 2024. Vol. 13. P. 3299. https://doi.org/10.1515/nanoph-2024-0218
7. *Croissant J.G., Fatieiev Y., Khashab N.M.* // Adv. Mater. 2017. Vol. 29. P. 1604634. https://doi.org/10.1002/adma.201604634
8. *von Witte G. et al.* // Nanoscale. 2024. Vol. 16. P. 19385. https://doi.org/10.1039/d4nr02603a
9. *Santos H.A., Mäkilä E., Airaksinen A.J. et al.* // Nanomedicine. 2014. Vol. 9. P. 535.
10. *Trofimova E. Yu. et al.* // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 155601.
11. *Bogomolov V.N. et al.* // Tech. Phys. Lett. 1998. Vol. 24. P. 326. https://doi.org/10.1134/1.1262099
12. *Kurdyukov D.A. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2019. Vol. 281. P. 1.
13. *Eurov D.A., Stovpiaga E.Y., Kirilenko D.A., Kurdyukov D.A.* // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2024. Vol. 17. P. 283.

БИОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ: КОМБИНИАЦИЯ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ МАСШТАБАХ

Ю. М. Ефремов, Е. С. Кривега, С. Л. Котова, П. С. Тимашев
Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
efremov_yu_m@staff.sechenov.ru

Гели и гидрогели являются ключевыми материалами для тканевой инженерии благодаря их биосовместимости, способности имитировать внеклеточный матрикс и настраиваемым механическим свойствам. Они широко применяются при создании тканеинженерных конструкций (ТИК), в том числе в области биопечати, обеспечивая благоприятную среду для клеточной адгезии, роста и дифференцировки. Однако для успешного использования гидрогелей в регенеративной медицине и биоинженерии необходимо глубокое понимание их биомеханических характеристик, которые определяют поведение клеток и функциональность ТИК. Изучение механических свойств гидрогелей представляет сложную задачу, поскольку они могут демонстрировать вязкоупругость и пороупругость, а также зависимость свойств от масштаба измерений из-за многоуровневой структуры. Трудности анализа усиливаются отсутствием универсальных методик для измерений на различных пространственных и временных масштабах, что особенно актуально для сложных трехмерных ТИК.

В настоящей работе на примере различных гелей и гидрогелей (из силикона, желатина, акриламида), применяющихся при создании ТИК, показано, как данные нескольких методов механических измерений (атомно-силовая микроскопия (АСМ), реология, компрессия, микроиндентация) соотносятся между собой [1]. При анализе эластичного однородного синтетического гидрогеля (полиакриламидного геля) наблюдались схожие результаты при использовании всех методов механического тестирования. Однако при оценке геля с выраженными вязкоупругими свойствами из силикона и гетерогенного гидрогеля из природного полимера (ферментативно сшитого желатина) были выявлены более заметные различия (см. рис.). Для обеспечения точной интерпретации данных особое внимание уделялось корректировкам, учитывающим граничные условия, присущие многим из используемых методов измерений.



Сравнение четырех методов характеристики механических свойств для гидрогеля из полиакриламида, силиконового геля Ecoflex и гидрогеля из желатина. Эффективный модуль Юнга в зависимости от эффективной частоты. Данные представлены как среднее значение ± стандартное отклонение для измерений на трех образцах.

Результаты исследования подчеркивают критическую значимость учета как временных, так и пространственных масштабов, и применения соответствующих моделей в механических измерениях биоматериалов, и могут быть использованы при создании ТИК на основе гелей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-74-10113, https://rscf.ru/project/23-74-10113/).

Литература

1. *Krivega E.S., Kotova S.L., Timashev P.S., Efremov Y.M.* // Soft Matter. 2024. Vol. 20. P. 5095. https://doi.org/10.1039/d4sm00530a

ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ НА СОПОЛИМЕРЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА

Д. М. Зарубин, Н. В. Абарбанель, А. Н. Марков, А. Н. Петухов
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
dimazarubin493@gmail.com

В последние годы интерес мирового сообщества направлен на переход от нефти к другим энергоносителям. В качестве альтернативы рассматривается природный газ, в составе которого присутствуют метан, этан, пропан и бутан. Эти алканы представляют интерес в различных отраслях промышленности, поэтому задача их разделения актуальна. Основным методом разделения компонентов природного газа является низкотемпературная перегонка, которая сопряжена с высокими энергозатратами. Энергоэффективной альтернативой для разделения низших алканов являются адсорбционные и мембранные методы. В качестве перспективных сорбентов представляют интерес пористые полимерные микросферы. Цель данной работы – изучение физико-химических характеристик сорбции низших алканов на сополимере дивинилбензола (ДВБ) и 4-винилбензил-хлорида (4-ВБХ) с помощью обращенной газовой хроматографии.

Полимерные микросферы синтезировались с помощью суспензионной полимеризации. Смесь мономеров ДВБ и 4-ВБХ диспергировали при постоянном перемешивании со скоростью 350 об/мин в водной фазе, содержащей поливиниловый спирт и крахмал. В качестве порогенов использовалась смесь гептана и толуола, инициатор реакции – перекись бензоила. Процесс полимеризации проводился при температуре 80°C. Схема синтеза представлена на рисунке.

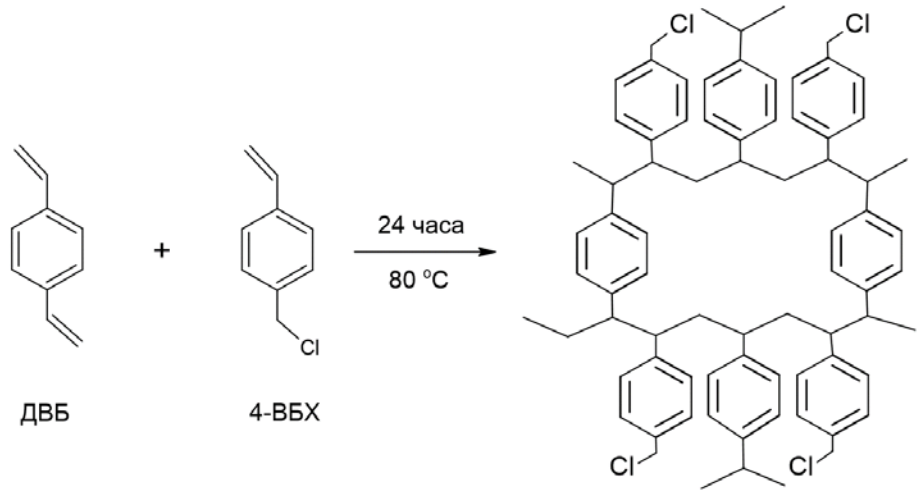


Схема синтеза сополимера дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида.

С помощью низкотемпературной азотной порометрии изучена удельная поверхность и пористость полученных полимерных микросфер. С помощью обращенной газовой хроматографии исследована термодинамика сорбции низших алканов на синтезированных образцах в интервале температур от 40 до 140°C. На основе полученных данных удалось определить оптимальные условия разделения низших алканов. Полученные результаты показали перспективность применения сополимера дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида в качестве адсорбента для разделения компонентов природного газа и в качестве наполнителя хроматографических колонок.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

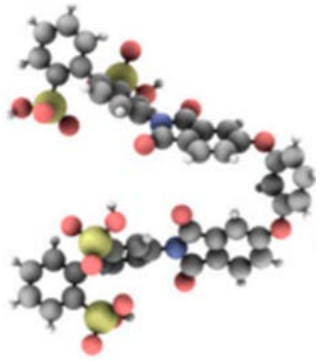
НОВЫЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ (СО)ПОЛИМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДИФФУЗИОННЫХ МЕМБРАН

Н. В. Захарова, Г. Н. Лебедева, Е. Н. Власова, С. В. Кононова
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
Na_Zar@inbox.ru

Мембранология является одной из наиболее активно развивающихся областей химического материаловедения. Диффузионные разделительные процессы, в основе которых лежит использование селективно-проницаемых мембран, обеспечивают возможность получения и переработки технологических газов, разделение смесей жидкостей, в том числе азеотропных, а также транспорт ионов водорода через иономерные мембраны, используемые в водородной энергетике в составе мембранно-электродных блоков топливных элементов. Эффективность процессов диффузионного разделения с использованием мембран зависит от уровня производительности последних, которая обеспечивается высокими значениями селективности и проницаемости [1]. В связи с этим является актуальной разработка новых отечественных материалов для высокоэффективных мембран диффузионного типа.

Одним из наиболее перспективных классов полимеров являются сульфатированные ароматические полиимиды, которые по многим характеристикам отличаются улучшенными свойствами по сравнению с аналогичными полиимидами, используемыми в качестве диффузионных мембран. Согласно предшествующим исследованиям, для данных материалов характерна сложная структурная организация [2–4]. Сульфокислотная группа способствует не только увеличению гидрофильности полиимидной пленки, но и образованию надмолекулярной упаковки макромолекул в ней, характерной микрогетерофазной структуре дифильных иономеров. В предшествующих исследованиях было показано, что введение в молекулу полиимида фрагментов сульфокислоты приводит к получению термостойких материалов с высокой протонной проводимостью. Однако в большинстве случаев такая модификация способствовала увеличению растворимости полимера, а также уменьшению его гидролитической стабильности в кислых средах. Полимеры в кислотной форме оказались протон-проводящими иономерами, подверженными гидролизу по имидной связи, а в солевой форме – перспективными первапорационными материалами. В [3] успешно была предпринята попытка повышения гидролитической стабильности полимера за счет формирования его сложной надмолекулярной структуры в пленке.

Целью данной работы является синтез и определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик перспективных (со)полимеров и формирование на основе ароматического полиамидоимида композиционных материалов введением в него полиимида с сульфатированными фрагментами, склонного к кристаллизации, а также полиимида, имеющего в своей структуре одинаковые с полиамидоимидом фрагменты, для дальнейшего формования из них мембран (рис.).



Фрагмент молекулярной цепи сульфатированного полиимида.

В настоящей работе методом низкотемпературной поликонденсации синтезирован ряд новых сульфатированных ароматических сополиимидов с сульфокислотными группами в солевой и кислотной формах (разного строения и состава), а, именно, получены:

а) полиамидоимид на основе 4,4`-диамино-дифенил сульфида и N-(4-хлорформилфенил)-4-хлорформилфталимида (ПАИ), который обладает хорошими пленкообразующими и механическими свойствами;

б) полиимид, содержащий в структуре сульфокислотные группы, склонный к кристаллизации (СПИ), и полиимид из 4,4`-диамино-дифенил сульфида и диангидрида 3,3`,4,4`-(1,3-дифеноксибензол) тетракарбоновой кислоты, являющийся аморфным (ПИ).

На всех этапах выполнения работы применялись методы, позволяющие проводить идентификацию синтезированных соединений: ^{13}C и ^{1}H ЯМР-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики, вискозиметрии и рефрактометрии были определены молекулярные массы M_w (до 130 кДа), гидродинамические радиусы R_h (до 9.5 нм), характеристические вязкости [η] образцов (до 42 см^3/г) в растворах N-метил-2-пирролидона.

Для формования пленок композитов на основе таких полимеров выбраны высокомолекулярные образцы с достаточной растворимостью в N-МП: ПАИ, обладающий хорошими пленкообразующими и механическими свойствами; СПИ, склонный к кристаллизации; ПИ, являющийся аморфным.

Полимеры при этом должны обладать гибкостью, эластичностью и прочностью, зависящей от M_w. Морфология полимерного материала важна для понимания проницаемости и селективности будущей мембраны / пленки, а величина свободного объема, конформационная жесткость макромолекулы и подвижность цепей определяют плотность упаковки цепи.

Поэтому, учитывая все характеристики выбранных полимерных сульфопроизводных по строению и совокупности исследованных свойств, можно сделать вывод, что они могут рассматриваться как перспективные материалы для формирования диффузионных мембран. В связи с этим, на их основе планируется получить образцы в виде композитных пленок ПАИ: СПИ и ПАИ:ПИ разного состава и исследовать физико-химические (АСМ, ИК-Фурье спектроскопия, ТГА, рентгенофазовый анализ), механические и транспортные свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122012000452-9.

Литература

1. *Baker R.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 1393.
2. *Sapegin D.A., Gubanova G.N., Kruchinina E.V. et al.* // Polymer. 2021. Vol. 212. 123142.
3. *Kononova S.V., Sapegin D.A., Gubanova G.N. et al.* // High Perform. Polym. 2022. Vol. 34.
4. *Kononova S.V., Sapegin D.A., Kruchinina E.V. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. Vol. 136. 48197.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННОГО ПОЛИМЕРА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

И. В. Злобина[1, 2], Н. В. Бекренев[1], Д. О. Чуриков[1], А. В. Пасечная[1]
[1] Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.
[2] НИЦ «Курчатовский институт», Москва
zlobinaiv@sstu.ru

Активное развитие таких отраслей, как авиа-, ракето- и судостроение, освоение Арктики, как стратегически важного направления для Российской Федерации, обуславливают поиск и разработку новых материалов для реализации поставленных перед инженерами задач. Материалы должны обладать все более хорошим сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств – высокая жесткость, трещиностойкость, стойкость к ударным нагрузкам, работа в условиях низких и/или высоких температур, стойкость к циклическим изменениям температур и их перепадам, постоянство размеров и формы деталей и объектов и др. Все это обуславливает проектирование материалов, обладающих заданным спектром свойств, разработку технологий, обеспечивающих их получение и модификацию [1, 2].

Одним из перспективных направлений работы является разработка композиционных материалов на основе термопластов и различных волокон. Среди термопластов наибольшие перспективы имеют суперконструкционные термопласты, в частности, полиэфиэфиркетон (ПЭЭК) [3–5]. Он обладает такими свойствами, как высокая жесткость и прочность, хорошая обрабатываемость, низкий коэффициент теплового расширения, способность работать в широком диапазоне температур – до 280°С. В качестве наполнителя наиболее эффективно использование углеродных волокон и тканей. Этот вид наполнителя нашел широкое применение в авиа- и ракетостроении благодаря своим высоким прочностным характеристикам в сочетании с низким весом [6–10].

Использование упомянутых полимера и наполнителя в составе одного композиционного материала является перспективным, однако несколько затруднено. Сложности вызваны недостаточной адгезией между основными компонентами материала, что частично связано с высокой температурой плавления полимера и его вязкостью, затрудняющей пропитку наполнителя расплавом. К настоящему

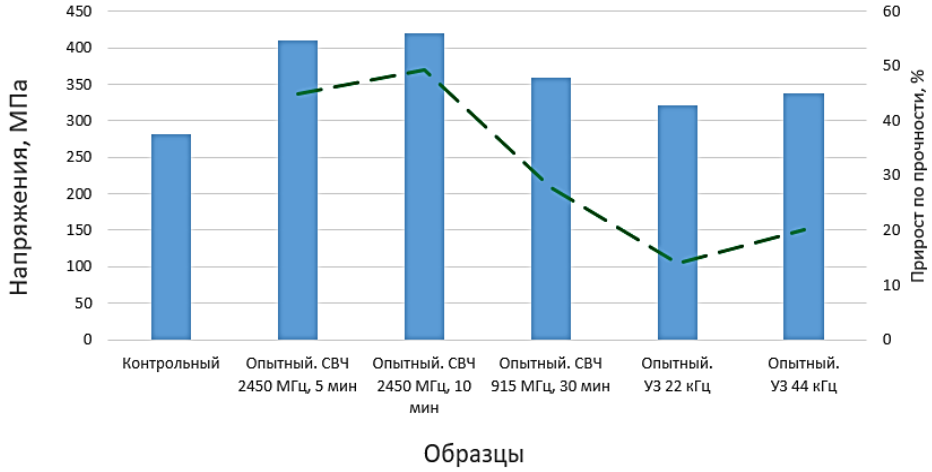
времени разработан ряд методов, позволяющих повысить адгезию и, соответственно, повысить физико-механические характеристики полученного композита. Среди них активация поверхности углеродных волокон (УВ) кислотой Мельдрума с последующим использованием раствора полиэфиркетонкетона для покрытия наполнителя [4–6].

С целью разработки технологии улучшения физико-механических свойств композиционного материала на основе УВ и ПЭЭК, полученного по технологии FDM, изготовленные образцы были обработаны методами электрофизического воздействия с последующим проведением испытаний на трехточечный изгиб.

В качестве электрофизического воздействия использованы СВЧ-обработка и обработка с помощью ультразвука (УЗ) на следующих частотах: 2450 МГц, 915 МГц, 22 кГц, 44 кГц.

Образцы представляли собой пластины с размерами $70 \times 10 \times 5$ мм, укладка 0/90. Использованы углеродные волокна производства Microtex Composites и полиэфирэфиркетон PEEK гранулированный (ТУ20.16.40-564-00209349– 2018, производства Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» – АО «Институт пластмасс», г. Москва).

На рисунке приведены результаты экспериментов.



Влияние режимных параметров электрофизической обработки ПКМ на прочность при трехточечном изгибе.

Наиболее значимые результаты получены при воздействии СВЧ поля при обработке на частоте 2450 МГц в течение 10 мин – прочность образцов возросла на 49.4 %. Сопоставимый результат упрочнения – 45 % – был получен на той же частоте при обработке в течение 5 мин. Меньшую результативность показала обработка на частоте 915 МГц в течение 30 мин – 27.8 %. Полученные результаты были обеспечены за счет повышения температуры волокон и их поверхности, что предположительно позволило обеспечить локальный переход ПЭЭК в высокоэластичное состояние и установить большую площадь контактного взаимодействия с рельефной поверхностью УВ.

При воздействии ультразвука зафиксирован прирост по прочности при трехточечном изгибе 14 % и 20 % при обработке на частоте 22 и 44 кГц соответственно. Большее значение получено при обработке на 44 кГц, что может быть связано с более значительным повышением температуры в области контакта «матрица-волокно» вследствие более высокой частоты воздействия, что в большей степени интенсифицирует внутреннее трение и, соответственно, тепловыделение. Кроме того, при обработке УЗ очевиден вклад составляющей силового воздействия, т.к. данный метод может быть реализован только при непосредственном контакте материала и волновода.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности УЗ и СВЧ обработки. Анализ данных позволяет предположить вклад тепловой составляющей в упрочнение ПКМ на основе ПЭЭК и УВ. Благодаря свойствам проводимости УВ, СВЧ-воздействие оказывает значимое влияние на их разогрев и, как следствие, на повышение температуры в межфазном слое, что, как отмечено выше, улучшает связанность волокон наполнителя с матрицей, временно перешедшей в высокоэластичное состояние, и оптимизирует перераспределение внешних нагрузок в композите.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона»).

Литература

1. *Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю. и др.* // Изв. высш. учебных заведений. Химия и хим. технология. 2015. № 3 (58). С. 3.
2. *Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А. и др.* // Изв. высш. учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 5 (407). С. 5. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.003
3. *Hassan E.A.M., Ge D., Yanget L. et al.* // Composites: Part A. 2018. Vol. 112. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.029
4. *Gan D., Cao W., Song C. et al.* // Mater. Lett. 2001. Vol. 51. P. 120. https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010501)286:5<296:aid-mame296>3.0.co;2-w
5. *Zhao X., Xiong D., Wu X.* // J. Bionic. Eng. 2017. Vol. 14, № 4. P. 640. https://doi.org/10.1016/S1672-6529(16)60430-4
6. *Du D., Hu Y., Li H. et al.* // Compos. Part B 2016. Vol. 91. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.049
7. *Иванов М.С., Сагомонова В.А., Морозова В.С.* // Труды ВИАМ. 2022. № 12. С.49.
8. *Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 7. С. 15.
9. *Каблов Е.Н.* // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54.
10. *Сидорина А.И.* // Труды ВИАМ. 2022. № 4. С. 61. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВОГО МАКРОИНИЦИАТОРА ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т. А. Иванова[1], Н. С. Богдан[1, 2], М. И. Макаревич[2], М. И. Гульник[1, 2], Д. И. Шиман[1, 2], И. В. Василенко[1, 2], С. В. Костюк[1]

[1] Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

[2] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск, Беларусь

ivanova_t_a_2@staff.sechenov.ru

Полиизобутилен (ПИБ) – это гибкоцепной полимер, который может быть синтезирован только путем катионной полимеризации изобутилена. Такие свойства ПИБ как низкая газопроницаемость [1], ультрафиолетовая, термоокислительная и биологическая [2] стабильность делают его востребованным при создании различных полимерных материалов, в том числе полимерных сеток и блок-сополимеров. В биомедицине блок-сополимеры на основе ПИБ используются в качестве покрытий для коронарных стентов, а также такие полимеры перспективны как материалы для изготовления офтальмологических имплантатов, искусственных сосудистых трансплантатов и синтетических сердечных клапанов [2]. ПИБ с концевыми функциональными группами, синтезируемые методами контролируемой катионной полимеризации, являются ключевыми интермедиатами в синтезе адгезивов [3], модификаторов поверхности [4], создании биоматериалов [5] и гибких OLED / QLED устройств и солнечных элементов [6]. Синтез новых полимерных структур на основе ПИБ, недоступных для получения через один механизм полимеризации, может быть осуществлен при помощи механистической трансформации – подхода, объединяющего различные механизмы полимеризации. Одним из них может быть экологически чистая фотополимеризация, индуцированная видимым светом, которая позволяет проводить быстрые реакции с пространственно-временным контролем и с низкими требованиями по энергии и растворителю.

В данной работе посредством катионной полимеризации синтезирован дифункциональный макроинициатор на основе ПИБ с концевой 2-бром-2-метилпропаноиловой группой (BiBB-PIB-BiBB) [7]. Синтез проводили следующим образом: на первой стадии методом контролируемой катионной

полимеризации получали полиизобутилен заданной массы с количественным содержанием хлорконцевых групп и узким индексом полидисперсности ($M_w/M_n = 1.2$), затем *in situ* получили полиизобутилен с концевой гидроксильной группой (HO-PIB-OH). Далее было проведено его ацилирование 2-бром-2-метилпропаноилбромидом при комнатной температуре. Также в работе, на примере синтезированного BiBB-PIB-BiBB, была показана возможность функционализации ПИБ при помощи фотоиндуцированного радикального присоединения, катализируемого $Mn_2(CO)_{10}$ (рис. 1). Кроме того, полученный макроинициатор был использован в процессе фотоиндуцированной радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата, катализируемой $Mn_2(CO)_{10}$, с образованием мультиблочных сополимеров.

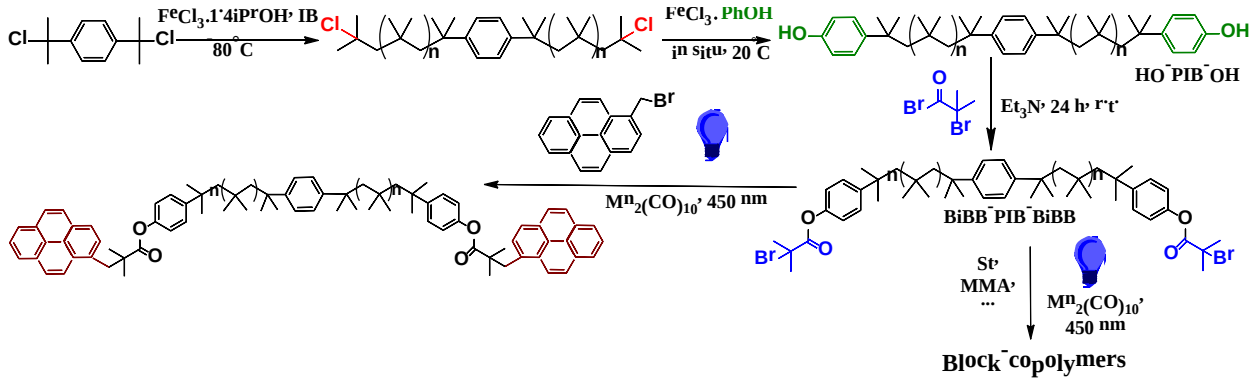


Рис. 1. Синтез макроинициатора на основе полиизобутилена, функциональных полиизобутиленов, а также мультиблочного сополимера изобутилена со стиролом и триблочного сополимера изобутилена с метилметакрилатом [7].

Ключевым этапом в механизме образования мультиблочных сополимеров при помощи фотоиндуцированной радикальной полимеризации является реакция растущего диблочного сополимерного макрорадикала BiBB-PIB-b-P● (P=PSt, PMMA, …) с вновь образующимся радикалом BiBB-PIB-BiBB●, что приводит к образованию сополимера BiBB-PIB-b-P-b-PIB-BiBB с концевыми 2-бром-2-метилпропильными группами. Реакция BiBB-PIB-b-P-b-PIB-BiBB с $Mn(CO)_5$, образованном под воздействием видимого света, протекает с отрывом атома брома и приводит к генерации растущего макрорадикала, который может присоединять 10−20 звеньев стирола до взаимодействия с BiBB-PIB-BiBB●, что приводит к образованию мультиблочного сополимера (рис. 2). Кроме того, поскольку прекращение радикальной полимеризации стирола происходит в основном путем рекомбинации, то этот процесс также может способствовать образованию мультиблочного сополимера. В случае синтеза сополимера на основе полиметилметакрилата (PMMA) описанный выше процесс побочный и гораздо менее выражен, чем для блок-сополимера, содержащего полистирол.

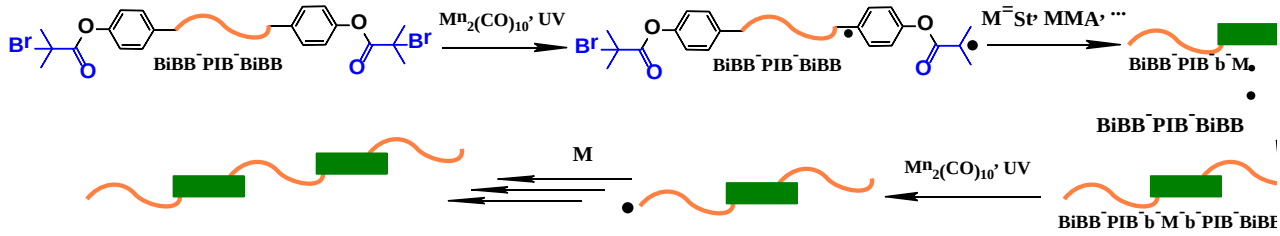


Рис. 2. Схематичное изображение образования блок-сополимера [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2024-633, Сеченовский университет).

Литература

1. *Floch P., Meixuanzi S., Tang J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10. P. 27333.
2. *Pinchuk L., Wilson G.J., Barry J.J. et al.* // Biomaterials. 2008. Vol. 29. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.09.041
3. *Wang K.S., Osborne J.L., Hunt J.A. et al.*, inventors; Alza Corporation, assignee. Polyisobutylene adhesives for transdermal devices. United States patent US 5508038. 1996 April 16.

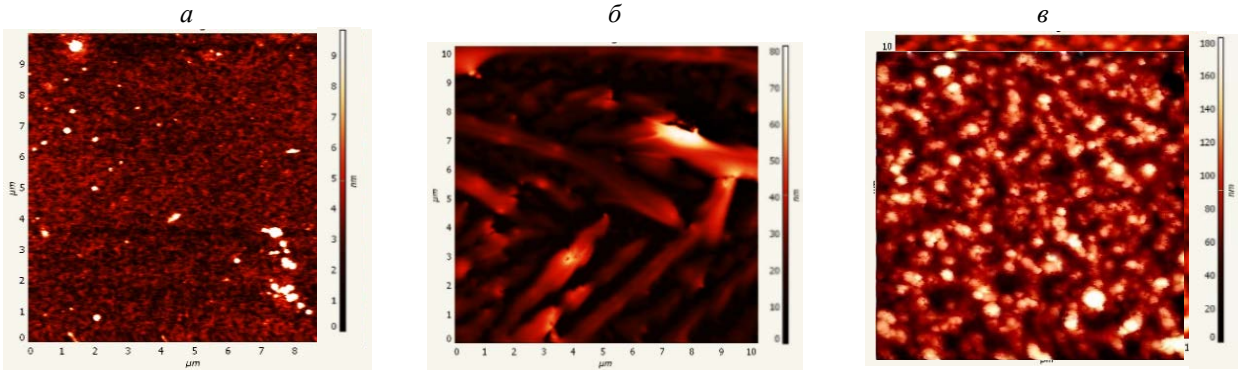
4. *Zirbs R., Binder W., Gahleitner M. et al.* // Macromol. Symp. 2007. Vol. 254. P. 93. https://doi.org/10.1002/masy.200750814
5. *Puskas J.E., Chen Y., Dahman Y. et al.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004. Vol. 42. P. 3091. https://doi.org/10.1002/pola.20114
6. *Bag M., Banerjee S., Faust R. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. Vol. 145. P. 418. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.004
7. *Cakir Y.B., Makarevich M., Bohdan N. et al.* // Macromol. Chem. Phys. 2024. Vol. 226. P. 2400261. https://doi.org/10.1002/macp.202400261

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ 2D И 3D МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА

А. И. Качалова, Е. А. Бобрынина, К. В. Апрятина, Е. И. Черкасова, С. Д. Зайцев, Л. А. Смирнова
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
an2888@mail.ru

На сегодняшний день важную роль в области полимерных материалов играют биосовместимые, биоразлагаемые композиции биомедицинского назначения. Перспективными полимерами для их получения являются хитозан и коллаген. Коллаген – это фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани организма человека и животных, который входит в состав связок, костей, дермы, а также других органов и тканей, обладает структурообразующими и каркасными свойствами, обеспечивает прочность и эластичность. Хитозан, являясь биосовместимым и биоразлагаемым полисахаридом, имеет низкие физико-механические характеристики, поэтому совмещение его с коллагеном придаст материалам на их основе новые свойства для успешного применения в медицине в составе гемостатических материалов и раневых покрытий.

Целью работы являлась разработка гибридных 2D и 3D материалов на основе хитозана и коллагена, исследование их физико-химических свойств и биосовместимости. В работе исследовали пленки на основе смесей гомополимеров и блок-сополимеров, полученных ультразвуковым диспергированием соответствующих растворов [1]. Методом лиофильной сушки композиций на основе хитозана и коллагена получены пористые трехмерные матрицы. Рассмотрено влияние состава композиций и сшивающего агента на физико-механические свойства пленок. Установлено, что при оптимальной концентрации формальдегида их прочность достигает 130 МПа. Топография пленок, изученная методом атомно-силовой микроскопии, выявила существенные различия в их структуре (рис.).



АСМ изображение пленок хитозана (*а*), коллагена (*б*), блок-сополимера (*в*).

Четкие перьеобразные структуры коллагена (рис., *б*) и невысокая бугристая однородная структура хитозана (рис., *а)* превращаются в поверхность, обладающую неоднородными вертикально ориентированными образованиями пирамидального типа (рис., *в*).

Теплофизические свойства образцов изучены методом дифференциальной сканирующей

калориметрии. Пленки на основе смесей и блок-сополимеров хитозана и коллагена являются газопроницаемыми по кислороду. Все композиции биосовместимы, что доказано в опытах по адгезии и пролиферации к ним клеток фибробластов человека линии BJ-5ta, поэтому появляются перспективы их использования в качестве ранозаживляющих покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00342).

Литература

1. *Apryatina K.V., Bobrynina E.A., Monina A.P. et al.* // J. Polymer Res. 2024. Vol. 31, № 5. P. 1.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОИГЛ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

А. Н. Ковалева, М. С. Золотарева, К. Н. Захарчук
МИРЭА, Российский технологический университет, Москва
Kovaleva_anna79@mail.ru

В последнее время все больше внимания уделяется трансдермальной доставке лекарственных веществ, которая предполагает диффузию лекарств через слои кожи человека. Трансдермальная доставка лекарств привлекла большое внимание благодаря своим преимуществам, в числе которых отсутствие эффекта первого прохождения через печень, способность поддерживать постоянную концентрацию лекарственного вещества в крови, простоту и удобство применения, возможность контролировать дозу препарата и многие другие.

Использование микроигл (МИ) относится к одному из активно развивающихся направлений, предназначенных для улучшения переноса лекарственного препарата через кожу. Принцип действия МИ заключается в создании микроканалов в верхнем слое эпидермиса. Формирование микроканалов становится возможным за счет определенной длины МИ (обычно от 100 до 1000 мкм), которой хватает для того, чтобы проколоть роговой слой и нижние слои эпидермиса, дерму, не задевая при этом нервные окончания и кровеносные сосуды [1].

За последнее десятилетие испытано множество материалов для создания микроигл, таких как кремний, двуокись кремния, полимеры, стекло и другие [2]. Полимерные материалы в настоящее время вызывают все больший интерес благодаря биосовместимости, исключительным механическим свойствам, низкой стоимости материала и способности к биоразложению. Низкая стоимость изготовления является дополнительным преимуществом полимерных микроигл перед другими видами МИ. [3].

В качестве основы для создания микроигл использовался полимер пуллулан, который является наиболее перспективным полимером в настоящее время, т.к. он разрешен к использованию в качестве пищевой добавки и вспомогательного вещества при производстве лекарств, в пищевой и фармацевтической промышленности [4].

В работе проведены исследования физико-механических характеристик при сжатии образцов массивов микроигл с разным процентным содержанием пуллулана в исходном растворе от 3 до 20 % пуллулана. Показано, что оптимальное содержание полимера в исходном растворе находится в пределах от 3 до 3.5 %.

После этого проводился анализ массивов МИ с введением лекарственного вещества – лидокаина гидрохлорида (ЛГХ). Количественное содержание ЛГХ в полученных МИ определяли методом спектрофотометрии с использованием градуировочного графика. Также после проведения физико-механических испытаний МИ с ЛГХ ыявлено, что введение ЛГХ влияет на физико-механические характеристики образцов микроигл.

Литература

1. Трансдермальные терапевтические системы. СПб.: Наукоемкие технологии, 2023. 276 с.
2. *Кузнецова Е.Г.* Экспериментальные подходы к созданию биосовместимых систем чрескожной доставки лекарственных веществ: автореф. дис. ... д-ра биологических наук. М., 2022. 200 с.

3. *Гильдеева Г.Н., Ежова Е.А., Закалюкина Е.В., Иванова А.А.* // Проблемы социальной гигиены, здравоохранения и истории медицины. 2019. Т. 27, № 6. С. 997.
4. *Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Борисов С.А., Душкин А.В.* // Биоорганическая химия. 2019. Т. 45, № 6. С. 563. https://doi.org/10.1134/S0132342319060241

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А. Н. Ковалева, С. С. Зайцев, Н. А. Федотов
МИРЭА, Российский технологический университет, Москва
Kovaleva_anna79@mail.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно используются в разнообразных отраслях промышленности в силу своих особых свойств, таких как высокая прочность, износостойкость, гибкость и термостойкость. ПКМ с дисперсными наполнителями представляют собой особый класс композитов, в которых наполнители диспергированы в полимерной матрице на микро- или наноуровне. Такие материалы обладают лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с чистыми полимерами.

При создании любого дисперсно-наполненного ПКМ (ДНПКМ) вначале важно определить параметры исходных компонентов (дисперсной фазы наполнителя и полимерной матрицы), для наполнителя − это дисперсность частиц, структура и поверхностная активность. Площадь поверхности наполнителя, доступная для взаимодействия с полимером, оказывает значительное влияние на прочностные характеристики. Чем меньше размер частиц наполнителя, т.е. чем больше площадь их поверхности, тем выше достигаемые прочностные характеристики.

В работах [1−4] показано, что свойства ДНПКМ можно рассчитать в зависимости от их состава, а для этого можно применить обобщенные параметры, показывающие взаимодействие наполнителя и полимера: значение максимально возможного содержания дисперсного наполнителя (параметр φ_m, об. д.) в полимерной матрице, параметр Θ (доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя) для определения типа дисперсной структуры и ее описания, а также B (доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами); M (доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной (δ)).

С помощью обобщенного параметра Θ проведена классификация дисперсно-наполненных систем по структурному принципу: разбавленные системы (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные системы (ВНС).

В настоящей работе показана возможность применения параметра Θ для описания свойств невулканизованных полимерных композиционных материалов на основе хлорбутилкаучука и бутадиен-нитрильного каучуков с добавлением дисперсных наполнителей различной природы: технический углерод 3-х различных марок (N220, N550, T900) и кремнекислотные наполнители типа БС-50 и Zeosil-1165, различающиеся по дисперсности.

Работу начинали с определения значений максимально возможного содержания дисперсного наполнителя (φ_m) различными методами: методом трех концентраций, методом по маслоемкости и методом по уплотнению.

Показано, что при повышении дисперсности наполнителя, его маслоемкость понижается, так как при повышении дисперсности межчастичное пространство уменьшается.

На основе полученных значений получены полимерные композиционные материалы с различным содержанием наполнителей, проведена их классификация по структурному принципу и с помощью метода виброреометрии определены упруго-деформационные характеристики исследуемых смесей: модуль накопления, модуль потерь и значение вязкости.

Таким образом, полученные в ходе работы результаты можно интерпретировать не только от содержания наполнителя, а также от обобщенного параметра Θ, который учитывает одновременно содержание дисперсной фазы, упаковку, форму и размер частиц.

Литература

1. *Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И.* // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 6. С. 768. https://doi.org/10.31857/S0040357120060214

2. *Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д.* // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, № 1. С. 62. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-1-62-66
3. *Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И.* // Российский химический журнал. 2024. Т. 68, № 1. С. 58. https://doi.org/10.6060/rcj.2024681.11
4. *Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Ковалева А.Н., Цветкова К.С.* // Пластические массы. 2024. № 4. С. 31. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-04-31-37

РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА СПИНАЛЬНОГО КЕЙДЖА СО СТРУКТУРОЙ С ПАРАМЕТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ТИТАНА

М. В. Козик, В. А. Львов, Ф. С. Сенатов, А. А. Левин
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
marinakozik627@gmail.com

Доля дегенеративно-дистрофических изменений позвоночника, поражающих людей наиболее активной социальной группы, составляет от 20 до 80 % случаев временной нетрудоспособности. Согласно статистическим данным (ООО «Ассоциация нейрохирургов России»), традиционные методы лечения не приводят к полному восстановлению функций позвоночника, в следствии чего в хирургическом лечении дегенеративно-дистрофических изменений позвоночника нуждаются от 5 до 33 % больных [1].

Исходя из литературных данных, наиболее эффективным лечением дегенеративных заболеваний является замена поврежденных межпозвонковых дисков на спинальные кейджи (ACIF, ALIF, PLIF и TLIF), предназначенные для спондилодеза, заключающегося в сращении двух смежных позвонков и восстановлении функции позвоночника. Материалами для изготовления спинальных кейджей являются сплавы на основе титана, самый популярный сплав Ti-6Al-4V. Недостатком имплантатов из твердого титана, является его жесткость, которая превышает жесткость кортикальной кости более чем в три раза, это механическое несоответствие между имплантатом и костью приводит к явлению «stress shielding», которое является причиной резорбции кости и расшатывания имплантата. Для уменьшения данного явления были разработаны материалы на основе пористых структур, их механические свойства зависят от пористости.

Пористые металлические каркасы увеличивают срок службы имплантата и могут служить заменой имплантатам из твердого титана. В качестве пористой структуры перспективным является использование ауксетической структуры, поскольку некоторые биологические ткани обладают схожим поведением и благодаря своей легкой структуре и биомиметическому проектированию, делает ауксетические метаматериалы альтернативой для взаимодействия с человеческим телом.

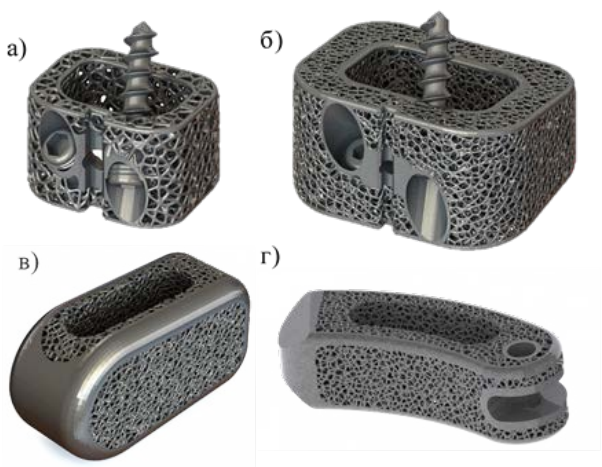
Метаматериалы или ауксетики, как подвид пористых структур, используются для снижения жесткости изделия без потери стабильности. Ауксетики показывают стабильность из-за повышенных квазистатических и усталостных характеристик, по сравнению с другими видами пористых структур. Жесткость ауксетика обуславливаются изменяемой геометрической конфигурацией, образующей элементарную ячейку [2].

Целью работы является разработка пористой ауксетической структуры с параметрическими свойствами для оригинального дизайна спинального кейджа. Параметрические свойства ауксетика контролируются за счет математической модели «AuxComp», в основе которой лежат аналитические формулы пористости φ (1) и размера пор α (2):

$$\varphi(\%) = \frac{V_{void}}{V_{total}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{4\pi r^2 (3h + 2l)}{= \left(2l \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) + d\right) \times \left(\frac{\left(\sqrt{h^2 + l^2 - 2hl \times \cos\theta}\right)^2 - l^2}{h} + h + d \right)^2} \right) \cdot 100 \quad (1),$$

$$\alpha = \frac{h^2 + l^2 - 2hl \times \cos\theta - l^2}{h} \quad (2).$$

Модель при заданной пористости и размере пор выводит массив данных используя метод полного перебора, содержащий информацию об элементарной ячейке для внедрения в изделие. На основе данных из массива создается элементарная ячейка, которая лежит в основе оригинального дизайна спинального кейджа, варианты которого представлены на рисунке.



Концепция оригинальных дизайнов шейного и поясничных кейджей:
(*а*) шейный кейдж типа ACIF; (*б*) поясничный кейдж типа ALIF; (*в*) поясничный кейдж типа PLIF;
(*г*) поясничный кейдж типа TLIF.

По результатам проведенной работы выявлена корреляция параметров балочных структур на основе ауксетической элементарной ячейки от диаметра элементарной ячейки, определены аналитические формулы пористости и размера пор, необходимые для вычисления значений параметров элементарной ячейки при различных значениях пористости и размеров пор, с помощью аналитической модели «AuxComp», работающей на основе метода полного перебора (Brute Force), разработана концептуальная линейка дизайна спинальных кейджей на основе ауксетической структуры и создан лабораторный прототипа спинального межтелового кейджа методом 3D печати

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках стратегического проекта «Биомедицинские материалы и биоинженерия» (Приоритет 2030).

Литература

1. Клинические рекомендации: Дегенеративные заболевания позвоночника / Разработчики клинической рекомендации МОО «Ассоциация хирургов-вертебрологов»; ООО «Ассоциация нейрохирургов России»; ООО «Ассоциация травмотологов-ортопедов». СПб, 2021. 72 с.
2. *Львов В.А*. Структура и физико-механические свойства биомедицинских метаматериалов с отрицательным коэффициентом Пуассона: дис. … канд. ф.-м. наук. М., 2022. 182с.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СТЕРИЛИЗАЦИИ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ/КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ВАНКОМИЦИН И 5-ФТОРУРАЦИЛ

Е. Г. Комарова[1], Е. Б. Акимова[1], М. А. Михайленко[2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
[2] Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
katerina@ispms.ru

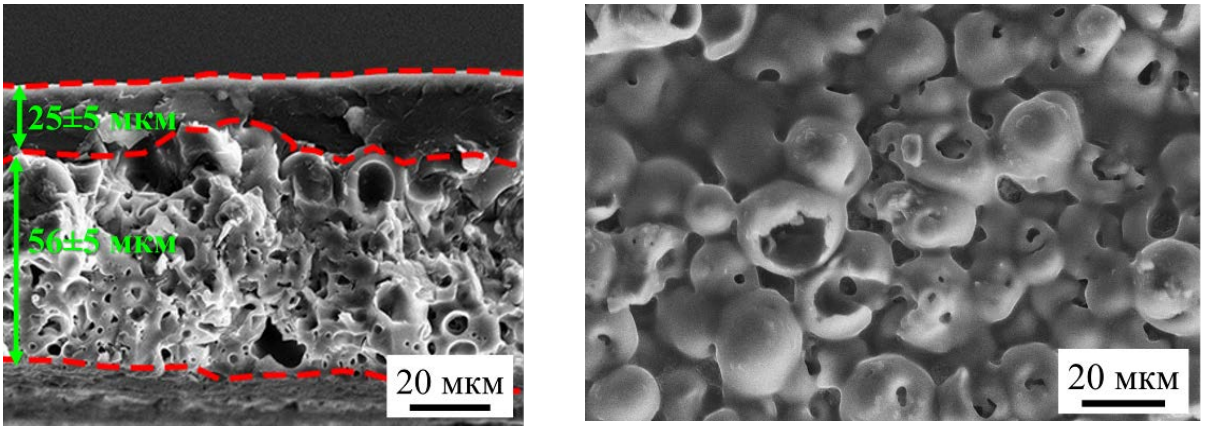
Биомедицинские материалы и имплантаты, разрабатываемые в качестве систем доставки лекарств, успешно применяются для местного лечения различных хронических заболеваний. Такие материалы должны обеспечить локализованную терапию, доставляя необходимое лекарство к месту имплантации равномерно и продолжительно. Для препятствия «взрывного» высвобождения лекарств из носителей

предлагаются различные стратегии, включая модифицирование поверхности путем анодирования, формирование нанотрубок, нанесение покрытий, разработку микро- и наночастиц и полимеризацию. Общим требованием, предъявляемым ко всем медицинским изделиям, является их стерильность, которая достигается путем термической, химической или радиационной стерилизации. Среди методов радиационной стерилизации электронно-лучевое облучение (ЭЛО) показало свою эффективность и безопасность в фармацевтике и при производстве медицинских изделий, содержащих химически или термически нестабильные компоненты. Целью настоящей работы было изучение влияния электронно-лучевой стерилизации на химическую и структурную стабильность композитных полимерных/кальций-фосфатных покрытий, загруженных антибиотиком ванкомицином (ВМН) или противоопухолевым препаратом 5-фторурацил (5ФУ).

Технология получения композитных скаффолдов носителей лекарственных средств включала несколько этапов: сперва наносили пористые кальций-фосфатные (КФ) покрытия на поверхность титановых имплантов методом микродугового оксидирования, затем проводили импрегнацию препаратов ВМН или 5ФУ в поры покрытий методом накапывания и в заключение инкапсулировали лекарственные препараты в порах покрытия слоем сополимера полилактид-полигликолид (ПЛГ) методом послойной самосборки. Детальное описание методик и условий получения композитов-носителей приведено в работах [1,2]. На рисунке приведены РЭМ-изображения композитных скаффолдов-носителей лекарственных средств. Полученные образцы стерилизовали методом ЭЛО на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-6 (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск) с энергией электронов 2.4 МэВ, током пучка 250 мА, с дозами облучения 10, 20, 30 кГр.

В работе выполнен термический анализ органических компонентов скаффолдов (ВМН, 5ФУ и ПЛГ) методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ТГ анализ препарата ВМН выявил три участка потери массы. Первая потеря массы образца на 4 % при температурах 70–185ºС сопровождалась эндотермическим эффектом и связана с потерей воды, адсорбированной на поверхности частиц препарата. Вторая потеря массы образца на 10 % при температурах 185–270ºС сопровождалась также эндотермическим эффектом с максимумом при 250ºС и отнесена к началу плавления чистого ВМН. Третья потеря массы образца при температуре выше 270ºС соответствовала дальнейшему разложению и плавлению ВМН. Препарат 5ФУ характеризовался единичной потерей массы на 11 % при температурах 145–170ºС, вызванной процессами дегидратации и дегазации, с последующим резким эндотермическим разложением и плавлением препарата при 155ºС. При температурах выше 170ºС ТГ кривые чистого 5ФУ вышли на плато, что свидетельствовало о завершении процесса разложения препарата. ТГ анализ сополимера ПЛГ в составе композитного скаффолда показал два участка потери массы образца. Первая потеря массы ПЛГ на 11 % при температурах 35–185ºС связана с удалением гидратационной воды. ДСК кривая показала высокоинтенсивный эндотермический эффект при температурах 35–55ºС, вызванный стеклованием полимера. ПЛГ в составе композита был аморфным, и его сшивка происходила при температуре 80ºС, что соответствовало эндотермическому пику на кривой ДСК. Вторая потеря массы образца при высоких температурах более 235ºС связана с удалением летучего мономера молочной кислоты и эндотермическим разложением (крекингом) полимерных цепей.

а *б*



РЭМ-изображения поперечного излома (*а*) и поверхности (*б*) композитных скаффолдов-носителей лекарственных средств.

Таким образом, термический анализ органических компонентов носителей, ВМН, 5ФУ и ПЛГ показал их термическую стабильность до температур соответственно 70, 155 и 80ºС, что исключает использование термических методов стерилизации полученных скаффолдов.

Исследования методом гельпроникающей жидкостной хроматографии (ГЖХ) неорганической КФ компоненты и органической ПЛГ компоненты в составе носителей показали появление слабых сигналов диодно-матричного детектора после 8 минут удержания. Обнаруженные сигналы соответствовали низкомолекулярным компонентам (примеси, загрязнения), имеющим поглощение при длине волны 254 нм. Хроматограммы рефрактометра также подтвердили наличие слабых сигналов от примесей для образцов КФ. Для образцов ПЛГ интенсивный широкий пик с центром около 7 минут удержания на хроматограмме рефрактометра соответствовал высокомолекулярному ПЛГ. Сравнение хроматограмм рефрактометра компоненты ПЛГ, извлеченной из носителей до и после ЭЛО, показало, что после ЭЛО увеличивалось время начала выхода ПЛГ из колонки, а изменение положения максимума на кривых практически не изменялось. Это свидетельствует об уменьшении высокомолекулярной компоненты в молекулярно-массовом распределении ПЛГ под действием ЭЛО. Количественный расчет молекулярной массы исходного ПЛГ и ПЛГ, извлеченного из носителей до и после ЭЛО, подтвердил, что под действием ЭЛО с увеличивающейся дозой облучения (10–30 кГр) молекулярные массы образцов уменьшаются соответственно от 52094 до 37679 Да и от 45707 до 40008 Да. Полученные данные свидетельствуют о достаточной химической устойчивости полимера к воздействию электронного пучка.

Исследования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) показали, что состав у препарата ВМН чистого и извлеченного из носителя до и после ЭЛО практически одинаковый. Наблюдалось небольшое увеличение содержания примесей в результате ЭЛО, содержание основного вещества снизилось незначительно от 99 до 97 %. Результаты ВЭЖХ чистого препарата 5ФУ и 5ФУ, извлеченного из носителя до и после ЭЛО, показал абсолютно идентичный состав препаратов с содержанием основного вещества более 99 %.

В результате проведенных исследований установлено, что предложенный в работе метод радиационной стерилизации ЭЛО при дозах облучения 10–30 кГр показал свою эффективность для стерилизации композитных скаффолдов-носителей лекарственных средств, не приводя к появлению новых примесей и разложению термически и химически нестабильных органических компонентов (ванкомицин, 5-фторурацил и сополимер полилактид-полигликолид) в составе композитов.

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

Литература

1. *Komarova E.G., Senkina E.I., Lozhkomoev A.S. et al.* // Mater. Today Commun. 2024. Vol. 39. P. 109332. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109332
2. *Prosolov K.A., Komarova E.G., Kazantseva E.A. et al.* // Polymers. 2024. Vol. 16. P. 826. https://doi.org/10.3390/polym16060826

ПОЛИСАХАРИДЫ В ОСНОВЕ МЕМБРАН С ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

С. В. Кононова[1], В. В. Клечковская[2], А. К. Хрипунов[1], В. А. Петрова[1], Е. В. Кручинина[1], Е. Н. Власова[1]

[1] Филиал Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

[2] Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва

svkononova@list.ru

Потребность промышленности в экономичных процессах разделения веществ растет и инициирует разработку инновационных мембранных технологий для решения сложных разделительных задач, таких как абсолютирование этанола, разделение смесей толуола и гептана или смесей изомеров. В связи с этим, проблема разработки научных основ конструирования и формирования полимерных

мембран с управляемой наноструктурой на сегодняшний день не решена и актуальна, поскольку связана с необходимостью развития новых подходов к управлению структурно-морфологическими характеристиками мембран. Имеющийся опыт по созданию мембран различного функционального назначения (первапорационных, газоразделительных, нанофильтрационных) позволяет специалистам в области мембранологии рассматривать разработки мембранных наноструктур на основе полимерных органических и неорганических материалов как необходимую базу для технологий будущего. В последние годы внутри массива функциональных наноматериалов отчетливо формируется сегмент материалов, которые можно назвать функциональными иерархическими материалами. Функциональные иерархические материалы имеют особую архитектуру упаковки элементов, из которых состоит материал. Такие материалы состоят из элементов нескольких масштабов, организованных таким образом, что в них элементы меньшего масштаба включены в элементы большего масштаба. В области мембранного материаловедения организация иерархических наноструктур связана с целенаправленным формированием наноразмерных систем канального строения для трансмембранного переноса разделяемых молекул [1].

В настоящей работе предлагается рассмотреть несколько независимых подходов к получению иерархически структурированных мембран на основе полисахаридов (хитозана, эфиров целлюлозы, туницина и других), высокоэффективных в процессах разделения в жидких средах. Исследовались особенности структуры мембран и их влияние на функциональные свойства последних.

1. На примере ацетата хитозана в паре с отрицательно заряженными полисахаридами (сульфоэтилцеллюлоза, каррагинан, соли гиалуроновой кислоты) показано, что существуют результативные способы получения самоорганизующихся диффузионных слоев мембран путем формирования интерполимерных полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на стадии пленкообразования. Первапорационные свойства мультислойных мембран с диффузионными слоями хитозан–ПЭК–полианион были исследованы при 40°С при разделении водно-этанольных смесей различных составов. Изучалась зависимость концентрации воды в пермеате от ее концентрации в разделяемой смеси, которая иллюстрирует разделительные свойства исследуемых мембран. Показано, что в интервале концентраций воды 5–65 мас. % в разделяемой смеси наблюдается высокая избирательная способность мембраны, а концентрация воды в пермеате на первом цикле разделения в ряде случаев составляет 99.8–100 мас. %.

Исследовалась структура симплексных мембран данного типа до и после первапорации. Такое исследование потребовало совершенствования методики с применением низковольтной электронной микроскопии (LVSEM), позволяющей визуализировать граничную область полимер/полимер в составе тонких мультислойных пленок. Развитие в рамках метода LVSEM методики позволило на примере хитозан – ПЭК – гиалуроновая кислота в сочетании с анализом данных для мультислойных систем хитозан – каррагинан и хитозан – сульфоэтилцеллюлоза установить очевидную полимер-полимерную границу в мультислойных композитах (рис. 1), а также различие в микроструктуре слоев ПЭК [2].

Показано, что фактором, влияющим на селективность мембран в процессах первапорации, является структура ПЭК-слоя, при формировании которого ацетат хитозана структурируется с преимущественным образованием наиболее энергетически выгодной полиморфной модификации безводного хитозана.

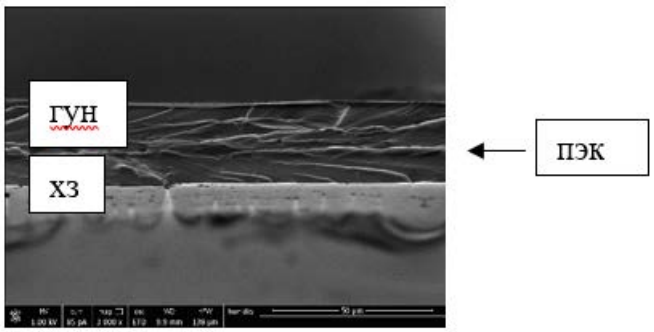


Рис. 1. LVSEM изображение трехслойной пленки хитозан – ПЭК – гиалуроновая кислота.

2. Исследовали структуру и транспортные свойства нанопористой мембраны на основе животной целлюлозы (полученной из туники асцидий). Мембрана Целлокон-АКХ была ранее разработана нами для нанофильтрации в этаноле, воде и водно-спиртовых растворах [3].

Результаты исследований выявили существенные различия в структуре и морфологии верхней и нижней поверхностей слоистой пленочной мембраны (рис. 2). Методами ИК спектроскопии и рентгеновской дифракции показано, что Целлокон-АКХ представляет собой иерархически организованный композит, состоящий из кристаллической целлюлозы моноклинной модификации Iβ и продукта взаимодействия целлюлозы и фрагментов белковых молекул, строение которого требует дальнейшего изучения. Гранями моноклинной ячейки целлюлозы, образующими поверхность микрофибрилл, являются плоскости (–110) и (110). Микрофибриллы диаметром 80–120 Å преимущественно уложены параллельно поверхности, образуя наноразмерные ленты с прямоугольным поперечным сечением и параметрами двумерной решетки a = 0.801, b = 0.817 нм.

Исследованы транспортные свойства мембраны в условиях баромембранного процесса. С увеличением концентрации этанола в смеси увеличивается и общий поток через мембрану, а тенденция к обогащению пермеата этанолом сохраняется. Тем не менее, при разделении 50 %-ного водно-этанольного раствора мембрана проявляет гидрофильность, а пермеат незначительно обогащается водой. При определении точки отсечки использовали разбавленные (C = 5–8 %) растворы ПЭГ с ММ 600, 400 и 200 г/моль. Показано, что точка отсечки лежит в диапазоне от 400 до 600 г/моль.

а *б* *в*

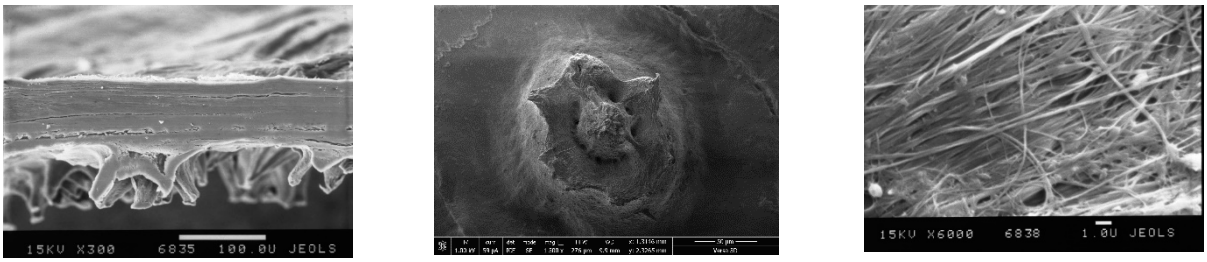


Рис. 2. SEM изображения (*а*) поперечного сечения, (*б*) элемента верхней поверхности, (*в*) нижней поверхности Целлокон-АКХ.

Полученные результаты подтвердили возможность использования Целлокон-АКХ для нанофильтрации биологически активных веществ в различных средах.

3. Исследование непористых пленок на основе эфиров целлюлозы, содержащих в различном соотношении фрагменты одноосновных карбоновых кислот различной длины (ацетильные и длинные алкильные заместители), их микрогетерогенной структуры и транспортных свойств показало, что на основе данных полимеров могут быть получены высокоэффективные первапорационные мембраны сложной иерархической структуры.

Литература

1. *Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф.* Полимерные мембраны как химически гетерогенные канальные наноструктуры. М.: МГУ, 2010. 123 с.
2. *Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 2. С. 278.
3. *Кононова С.В.; Хрипунов А.К.* // Патент РФ 2 650670 С1, 16 апреля 2018 г. Бюлл. № 11.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТКАНЕЙ МОЗГА

А. В. Короткова, Е. С. Чиканова, В. А. Захарова, Д. В. Штанский
Университет науки и технологий «МИСИС», Москва
arina04nk@mail.ru

Центральная нервная система уязвима к таким заболеваниям, как нейродегенеративные расстройства (НД), инсульты и опухоли головного мозга, которые могут привести к повреждению нейронов [1]. Помимо этого, к возникновению неврологического расстройства могут приводить черепно-мозговые травмы, от которых ежегодно страдает более 69 млн человек [2]. Таким образом, задача по восстановлению тканей мозга после травм и заболеваний является одной из самых актуальных проблем в нейрологии и реабилитации. Наибольший интерес в этой области представляет разработка гидрогелей с использованием биополимеров для обеспечения физической поддержки и регуляции микроокружения в месте поражения [3].

В работе для изготовления гидрогелей использовали следующие полисахариды: хитозан (молекулярная масса – 80 кДа), карбоксиметилцеллюлоза (средней молекулярной массы), гиалуроновая кислота (средней молекулярной массы) и альгинат натрия (молекулярная масса – 800 кДа). В качестве сшивающих агентов использовались фумаровая кислота ($C_4H_4O_4$, «ч.») и хлорид кальция ($CaCl_2$, «ч.д.а.»). Для приготовления гидрогелей порошки полимеров растворяли в дистиллированной воде, растворе уксусной кислоты (0.5 % мас.) и растворах PBS и SBF для повышения ионной электропроводности.

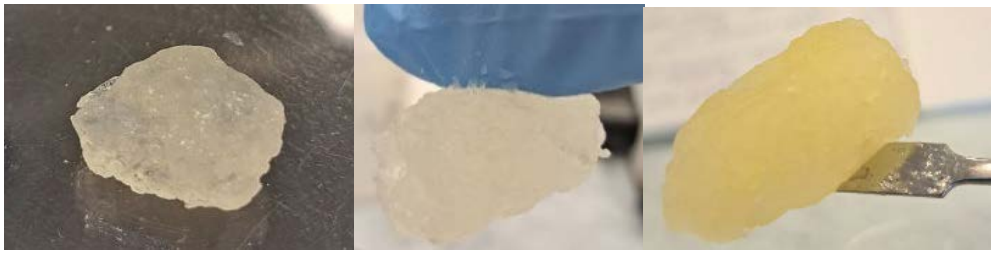
Осуществлен подбор условий для получения гидрогелей с заданными механическими свойствами, необходимыми для поддержки тканей мозга. Для этого были приготовлены гидрогели с концентрациями полимеров 2 и 3 % мас. в разных типах растворителей. Гели полимеров готовились по отдельности, а затем смешивались до однородности.

Для получения сшитых гидрогелей раствор КМЦ смешивали с фумаровой кислотой, а затем, непрерывно перемешивая, добавляли гель хитозана. К полученному гидрогелю, так же непрерывно помешивая, добавляли растворы гиалуроновой кислоты и альгината натрия. В случае применения $CaCl_2$ сначала смешивали, как в первом варианте, все гели биополимеров с увеличенным по массе содержанием альгината натрия до однородности, а затем полученный гидрогель опускали в раствор $CaCl_2$ для осуществления химической сшивки.

Были изучены внешний вид гидрогелей, их адгезионные характеристики, реологические и механические свойства. Кроме того, свойства синтезированных материалов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии.

В результате получены образцы различной плотности и вязкости (рис.). Наиболее удачные образцы отличались хорошей способностью держать форму и изменять ее под внешним воздействием, что позволит придать необходимую форму для заполнения и поддержания тканей мозга, хорошими адгезионными и упругими характеристиками.

Далее было рассмотрено поведение гидрогелей при их выдерживании в суховоздушном термостате при температуре 37°C и деградация в изотоническом растворе. Отмечено, что гидрогели сохраняют свою форму, хотя их прочность и упругие свойства снижаются.



Внешний вид гидрогелей.

Таким образом, в ходе работы и изучения свойств образцов подобраны оптимальные условия синтеза и соотношения компонентов для получения гидрогелей с заданными механическими свойствами. В дальнейшем планируется добавление компонентов для повышения электропроводности и прочности композиций.

Литература

1. *Lu X., Luo Y., Hu X. et al.* // Mater. Today Adv. 2024. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2024.100490
2. *Ojeda-Hernández D.D., Gomez-Pinedo U., Hernández-Sapiéns M.A. et al.* // Mater. Sci. Eng. 2021. P. 121.
3. *Singh B., Kumar A., Rohit* // Chem. Phys. Lett. 2021. P. 779. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138875

КОМПОЗИТНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ ХРОНИЧЕСКИХ РАН

К. Ю. Котякова, С. Г. Игнатов, Д. В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

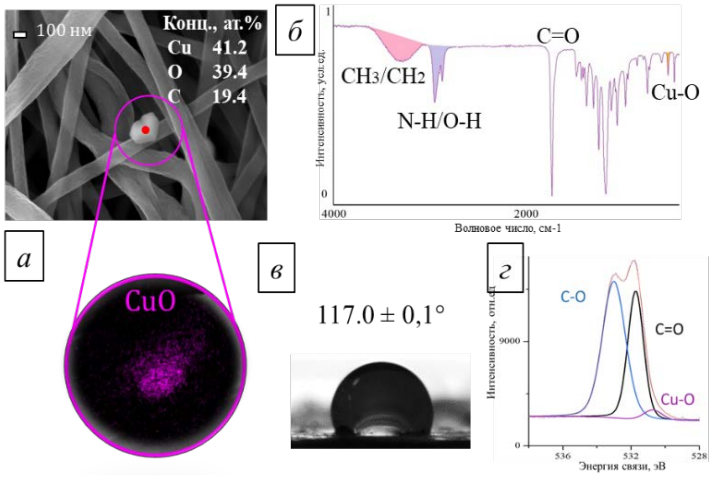
kristinkagudz@mail.ru

Всемирная организация здравоохранения выделяет проблему раневых инфекций, как одну из наиболее серьезных и актуальных, по статистике они серьезно поражают 1–2 % населения развитых

стран. Правильный уход за раной играет ключевую роль в профилактике бактериальных инфекций и ускорении процесса заживления. Медицинские повязки являются неотъемлемой частью в процессе восстановления раневого ложа. В данной работе предлагается применить модификацию поверхности нановолокон в процессе плазмохимической обработки композитных поликапролактоновых (ПКЛ)-наночастицы с дальнейшей иммобилизацией биоактивных соединений (банеоцин). Добавление бактерицидных наночастиц (НЧ) меди (CuO) целесообразно не только для повышения антимикробной активности, но и для создания так называемого «умного» материала, который будет реагировать на изменения в окружающей среде. Такой материал способен постепенно высвобождать активные вещества, обеспечивая долгосрочное профилактическое действие и снижая риск инфекций на протяжении всего периода заживления раны.

В качестве основного метода получения нановолокон в работе использован метод электроформования. Для приготовления маточного раствора гранулированный ПКЛ (80000 г/моль, Sigma Aldrich, Германия) был растворен в смеси уксусной (99 %, Sigma Aldrich, Германия) и муравьиной кислот (98 %, Sigma Aldrich, Германия). Синтез НЧ CuO осуществляли в процессе восстановления, используя $Cu(NO_3)_2 \times 3\,H_2O$ в качестве соли-предшественника с последующим прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. Синтезированные НЧ были добавлены в маточные растворы ПКЛ в разных концентрациях для подбора оптимальных концентраций. Морфология поверхностей нановолокон была проанализирована методом сканирующей электронной микроскопии с встроенной приставкой энергодисперсионного анализа. Химический анализ нановолокон ПКЛ изучен методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в режиме полного внутреннего отражения (ATR) в диапазоне от 400 до 4000 $см^{-1}$ и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Детально проанализирована антибактериальная и противогрибковая активность всех разработанных материалов в отношении патогенных бактерий и грибков, а также заживляющая способность на фибробластах дермы человека (cat#CC-2511).

В процессе исследования установлены оптимальные концентрации формующего раствора ПКЛ, размер и концентрация НЧ CuO. Определена оптимальная загрузка НЧ CuO в составе композитных материалов для проявления антибактериальных свойств и сохранения биосовместимости. В среднем размер нановолокон варьируется от 110 до 120 нм (рис.).



СЭМ изображение (*а*), ИК спектр (*б*), смачиваемость (*в*) и РФЭС-спектр по O1s (*г*) разработанного композитного полимерного нановолокна ПКЛ-CuO_8%-COOH-Ban.

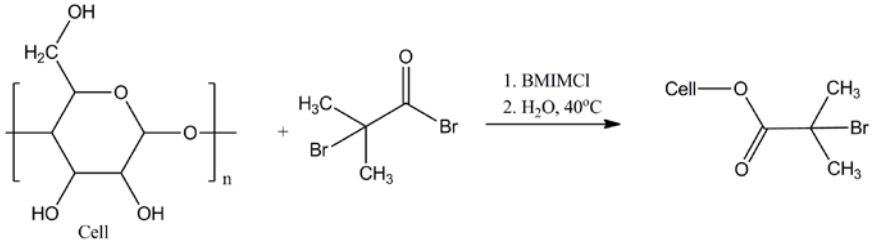
С увеличением концентрации НЧ CuO в составе формующих растворов до 8 мас. % растет их содержание в структуре волокна. Методами ИК и РФЭС было подтверждено успешное присоединение карбоксильных групп в процессе плазменной обработки и антибиотика банеоцина. Также подтверждено успешное внедрение НЧ CuO в структуру ПКЛ. Согласно полученным биологическим результатам, разработанные нановолокна обладают высокими антибактериальные и противогрибковыми свойствами, а также, несмотря на модификацию, показывают высокую биосовместимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (проект № 24-79-10121).

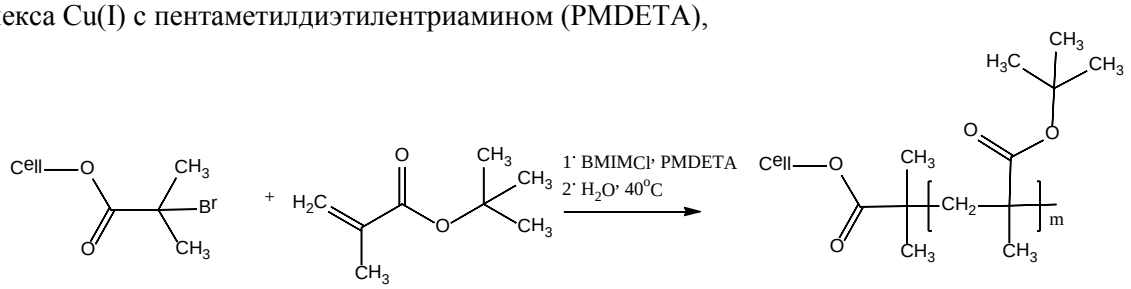
ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЛИГАНДА НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЕВРОПИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. Л. Краснопеева, Т. Н. Некрасова, Е. Ю. Меленевская, Е. Н. Власова, А. В. Якиманский
Филиал Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова
ФИЦ «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
opeeva@gmail.com

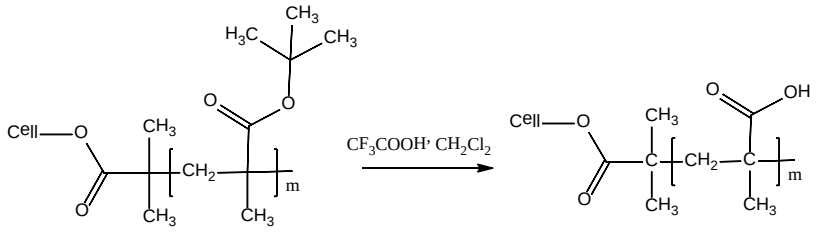
Методом ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) синтезированы молекулярные щетки Ц-прив-ПМАК с основной целлюлозной (Ц) цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). Синтез проводили в несколько стадий, включая синтез целлюлозного макроинициатора с помощью реакции гидроксильных групп целлюлозы с 2-Br-изобутироилбромидом в растворе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (BMIMCl),



контролируемую радикальную полимеризацию трет-бутилметакрилата (ТБМА) на 2-Br-изобутиратных группах полученного макроинициатора методом ATRP с использованием комплекса Cu(I) с пентаметилдиэтилентриамином (PMDETA),



и кислотный гидролиз сложноэфирных групп полученных молекулярных щеток Ц-прив-ПТБМА с основной целлюлозной цепью и боковыми цепями поли(трет-бутилметакрилата) (ПТБМА):



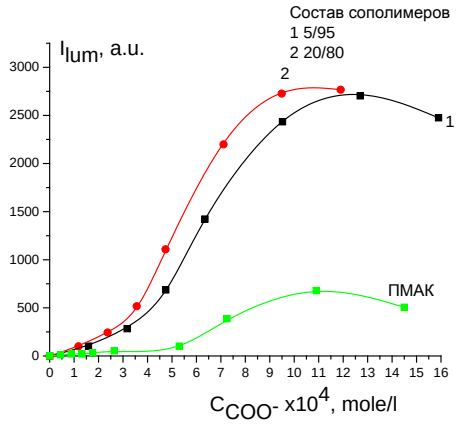
Были получены 2 образца Ц-прив-ПМАК со степенью прививки (число цепей ПМАК на звено целлюлозы) ~40 % (образец 1) и ~30 % (образец 2). Мольный состав этих молекулярных щеток определен методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос 3000–3500 $см^{-1}$, характеризующих колебания целлюлозных фрагментов, и полос 1700–1500 $см^{-1}$, характеризующих колебания групп карбоксилат-анионов. На основании проведенных расчетов показано, что образцы 1 и 2 содержат 95 и 80 мол. % звеньев метакриловой кислоты соответственно.

На основе этих сополимеров Ц-прив-ПМАК в качестве макромолекулярных лигандов получены их люминесцирующие комплексы с ионами Eu^{3+}, причем для повышения эффективности передачи энергии возбуждения с макролиганда на ион Eu^{3+} использовали фенантролин (ФЕН) в качестве сенсибилизатора. Для этого смешивали водные растворы Ц-прив-ПМАК и $EuCl_3$ с добавлением фенантролина при соотношении концентраций $[ФЕН]/[Eu^{+3}] = 2$.

Проведено сравнение фотофизических свойств комплексов $\{Eu^{+3}/ФЕН\}$/Ц-прив-ПМАК и $\{Eu^{+3}/ФЕН\}$/линейная ПМАК. Показано, что интенсивность люминесценции $I_{люм}$ возрастает более чем в 20 раз с увеличением концентрации мономерных звеньев ПМАК в растворе сополимеров 1 и 2

от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л, а дальнейшее увеличение концентрации сополимера приводит к спаду люминесценции, обусловленному концентрационным тушением (рис.).

Максимальное значение $I_{люм}$ наблюдается при соотношении $[COO^-]/[Eu^{+3}/ФЕН] = 10$. Столь высокое соотношение указывает на то, что часть звеньев ПМАК не участвует в формировании комплекса с $Eu^{+3}/ФЕН$ в силу стерических ограничений, обусловленных полимерной природой макромолекулярного лиганда.



Зависимость $I_{люм}$ растворов комплексов $Eu^{+3}/ФЕН$ в растворе сополимеров 1, 2 и линейной ПМАК от концентрации звеньев ПМАК.

На рисунке для сравнения приведена зависимость $I_{люм}$ от концентрации COO^- звеньев для линейной ПМАК. Видно, что значения $I_{люм}$ для комплексов $Eu^{+3}/ФЕН$ с сополимерами 1, 2 на порядок превышают соответствующие величины для комплексов $Eu^{+3}/ФЕН$ с линейной ПМАК.

Предполагается, что благодаря солюбилизации фенантролина в гидрофобной части щетки в слое между основной цепью целлюлозы и привитыми цепями ПМАК эффективность его связывания с Eu^{3+} возрастает, что приводит к вытеснению тушащих люминесценцию молекул воды из внутренней координационной сферы иона металла. Иными словами, вблизи основной целлюлозной цепи макромолекулярной щетки Ц-прив-ПМАК, находящейся в водном растворе, формируются «сухие» зоны, в которых комплекс $Eu^{+3}/ФЕН$ не содержит молекул воды в координационной сфере металла. Кроме этого, уменьшение подвижности участков привитых цепей вблизи основной цепи «укрепляет» структуру комплекса. Полученные результаты указывают на роль структурной организации макромолекулярного лиганда в формировании комплексов ионов европия, способствующей усилению фотолюминесценции.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

В. А. Кузнецов[1, 2], А. А. Федоров[1, 2], В. А. Ермаков[1], Д. И. Гапич[1], Д. И. Фролов[1], А. Ю. Ларичкин[3], В. Е. Колодезев[3], Б. Ч. Холхоев[4], З. А. Матвеев[4], В. Ф. Бурдуковский[4], С. И. Мосеенков[5], В. Л. Кузнецов[5], Е. А. Супрун[5], Е. Ю. Герасимов[5], П. В. Федотов[6], Н. Р. Арутюнян[6], Е. Д. Образцова[6]

[1] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный технический университет
[3] Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск
[4] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[5] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
[6] Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва
vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Создание новых функциональных электропроводящих материалов на основе полимерных матриц с электропроводящей фазой обусловлено бурным развитием новой для электроники области – гибкой электроники. Одним из основных требований к функциональным элементам гибкой электроники является их устойчивость к многократным изгибам, сжатиям и растяжениям. Физико-механические свойства традиционных для электроники полупроводниковых и металлических материалов не позволяют их использовать для создания гибких функциональных элементов. Создание электропроводящих полимерных композиционных материалов открывает новые возможности для электроники в области разработки новых гибких электропроводящих, тензорезистивных, термоэлектрических, газосенсорных, конструкционных и других функциональных элементов.

В качестве электропроводящих добавок к диэлектрическим полимерным матрицам наилучшим образом зарекомендовали себя углеродные наноструктурированные материалы в виде одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, графитовых наночастиц, наночастиц различных

производных графена, что обусловлено их высоким аспектным соотношением и диспергируемостью в растворах полимеров [1]. В качестве полимерных матриц на сегодняшний день исследованы различные по структуре и морфологии полимеры, в том числе достаточно жесткие полимеры типа полиимида и эпоксидной смолы [2] и эластомеры типа полидиметилсилоксана и фторэластомеров [3, 4]. Среди прочих полимеров следует выделить теплостойкие, поскольку на их основе представляется возможным создать элементы для гибкой электроники не только с улучшенными механическими, но и термическими свойствами, что будет выгодно их отличать как на фоне традиционных материалов, так и других полимерных композитов с более низкими термомеханическими характеристиками.

В настоящей работе исследованы полимерные композиционные материалы на основе матриц полибензимидазола и ароматического полиамида с одно- и многостенными углеродными нанотрубками в качестве электропроводящей фазы. Подробности синтеза полимеров и получения композитов приведены в работе [5]. На основе экспериментальных данных по исследованию электронных транспортных свойств, UV-vis-IR спектроскопии оптического поглощения, фотолюминесцентной спектроскопии, электронной микроскопии, а также тензорезистивных и термомеханических характеристик показано влияние типа полимерной матрицы на структурные и морфологические особенности полученных композитов. Полученные данные имеют принципиальное значение при создании полимерных композитов с прогнозируемыми функциональными свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10223, https://rscf.ru/project/24-79-10223/.

Литература

1. *Huang X., Qi X., Boey F. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 2. P. 666. https://doi.org/10.1039/C1CS15078B
2. *Amjadi M., Kyung K.-U., Park I. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2016. Vol. 26, № 11. P. 1678. https://doi.org/10.1002/adfm.201504755
3. *Shen Y., Chen Z., Zhou Y. et al.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9, № 34. P. 19501. https://doi.org/10.1039/C9RA02593F
4. *Matsuhisa N., Kaltenbrunner M., Yokota T. et al.* // Nat. Commun. 2015. Vol. 6, № 1. P. 7461. https://doi.org/10.1038/ncomms8461
5. *Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch. et al.* // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64, № 7. P. 1212. https://doi.org/10.1134/S0022476623070053

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ХИТОЗАН / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

А. И. Кузьминова, М. Е. Дмитренко, О. А. Михайловская, А. С. Степанова, А. В. Пенькова
Санкт-Петербургский государственный университет
a.kuzminova@spbu.ru

В последние годы мембраны со смешанной матрицей (МСМ), сочетающие полимерную матрицу, которая является основной фазой мембраны и обеспечивает механическую прочность и гибкость, с наполнителями, которые могут быть как неорганическими, так и органическими, нашли широкое применение в мембранной технологии. Суть МСМ заключается в объединении необходимых свойств различных материалов в одной мембране. Таким образом, достигается синергетический эффект, когда свойства модифицированной мембраны превосходят свойства ее отдельных компонентов. МСМ приобрели широкое распространение в различных мембранных процессах. Ключевым аспектом при создании МСМ является оптимизация условий совместимости полимерной матрицы и модификатора.

В данной работе разработаны новые мембраны со смешанной матрицей на основе хитозана, который является перспективным мембранным материалом благодаря своим уникальным свойствам. Хитозан обладает высокой гидрофильностью, что способствует проницаемости воды и других полярных молекул через мембрану, хорошими пленкообразующими свойствами, что позволяет легко

формировать пленки и мембраны с хорошей механической прочностью, особенно в сшитом состоянии, а также хитозан является относительно недорогим и доступным материалом, получаемым из возобновляемых источников. В качестве модификаторов использованы различные углеродные наночастицы: однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), фуллерен (C_{60}), фуллеренол ($C_{60}OH_{22–24}$), оксид графена (ОГ) и др. В качестве модификаторов углеродные наночастицы занимают особое положение благодаря их уникальной химической структуре и физико-химическим свойствам. В работе подобраны оптимальные условия приготовления композитов и мембран (вязкость раствора, температура испарения растворителя, концентрация модификатора, способы диспергации и др.). Структура, морфология и физико-химические свойства разработанных композитов и мембран изучены различными физико-химическими методами анализа, такими как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасная (ИК), термогравиметрический анализ. Получено, что использование углеродных наночастиц приводит к изменению свойств композитов и мембранных материалов.

Таким образом, создание МСМ представляют собой перспективное направление в мембранной технологии благодаря возможности получать заданные свойства. Развитие МСМ требует решения проблем, связанных с совместимостью материалов, дисперсией наполнителя и воспроизводимостью результатов, однако потенциал МСМ огромен, и они находят применение в самых разных областях науки и техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553). Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Магнитно-резонансные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов и Вычислительный центр Санкт-Петербургского государственного университета.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, А. В. Гордеев, Ю. М. Неволин, А. Ф. Селиверстов, А. Ю. Казберова

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

kulyukhin@ipc.rssi.ru

В настоящее время на АЭС накопилось значительное количество отработанных ионообменных смол (ОИОС) (более 30 тыс. $м^3$), содержащих радиоактивные элементы и продукты коррозии конструкционных материалов. Пульпы ОИОС являются существенной радиоактивной составляющей жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации АЭС. Переработка ОИОС является наиболее сложной и дорогостоящей операцией. Утилизация ОИОС сталкивается с рядом проблем, из-за которых на сегодняшний день не существует готовых к тиражированию технологических установок для решения этой задачи.

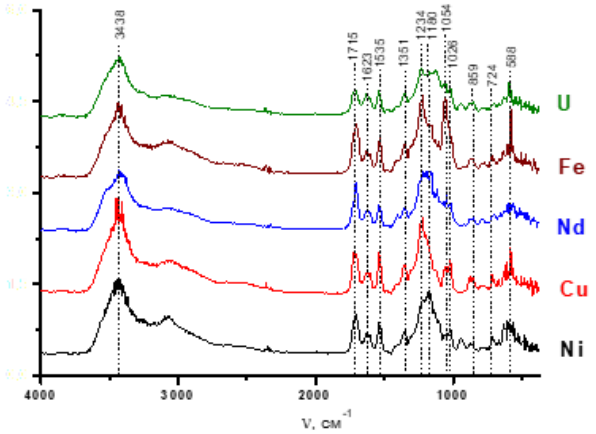
В настоящее время особое внимание уделяется переработке мелкодисперсных фракций ОИОС, в частицах которых возможна деградация как функциональных групп, так и матрицы смолы. Учитывая вышесказанное, для переработки катионообменной смолы КУ-2х8-*M* /*M* – Cs (I), Ni (II), Cu (II), Fe (III), Nd (III), U (VI) /, имеющей различный размер гранул, предложен новый метод, основанный на ее газофазной обработке в нитрирующей атмосфере с последующим растворением продуктов газофазной конверсии в 0.5 моль/л NaOH и озонированием образовавшейся суспензии.

В работе исследовали как гранулированные (∅ ~ 1–2 мм), так и порошкообразные (∅ < 40 мкм) образцы смолы КУ-2х8-*M* (*M* – Cs, Ni, Cu, Nd, Fe, U). Исходное содержание металлов в смоле КУ-2х8-*M* составило, мг/1 г смолы: Cs – 182.5, Ni – 52.9, Cu – 51.5, Nd – 63.8, Fe – 23.0, U – 92.5.

Эксперименты по газофазной конверсии образцов КУ-2х8-*M* (*M* – Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) проводили в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль·$л^{-1}$ HNO_3 (далее – нитрирующая атмосфера), по методике, представленной в [1].

Установлено, что при выдержке образцов смолы в нитрирующей атмосфере в течение 8–24 ч при 403–443 К, независимо от ее дисперсного состава, изменялся не только вес, но и физическое состояние образцов. Через 24 ч после окончания газофазной обработки, независимо от дисперсного состояния и температуры обработки, образцы смолы при 20–25°С представляли собой густую пастообразную массу различного цвета в зависимости от металла. При этом после обработки наблюдается как увеличение, так и уменьшение веса образцов в зависимости от температуры газовой фазы, размера частиц смолы и природы металла. Наблюдаемые изменения веса образцов при различной температуре среды в нитрирующей атмосфере позволили сделать предположение о том, что первой стадией процесса является присоединение NO_2 к молекулам смолы. Присоединение может идти по 2-м механизмам: 1) нитрирование бензольного кольца стирольного фрагмента и 2) нитрирование двойных связей дивинилового фрагмента смолы с образованием нитросоединений. При этом, чем ниже температура среды, тем выше количество молекул NO_2, участвующих в реакции присоединения. Присоединенные молекулы NO_2 могут способствовать окислительной термодеструкции смолы. Окислительный разрыв молекул смолы приводит к образованию различных органических соединений, включая нитробензойные кислоты.

Исследование продуктов конверсии КУ-2х8, содержащей различные металлы, методом ИКС показало, что в результате газофазной обработки в нитрирующей атмосфере при 403–443 К в течение 8–24 ч происходит трансформация структуры смолы. ИК спектры продуктов конверсии (рис.) содержат следующие полосы: 3500–3300 $см^{-1}$ – валентные колебания группы –ОН в $–SO_3H$ и –ОН в H_2O; 1720–1690 $см^{-1}$ – колебания недиссоциированной –СООН группы; 1640–1615 $см^{-1}$ – колебания бензольного кольца с различным типом замещения и деформационные колебания –ОН гидратной воды; 1605–1500 $см^{-1}$ – валентные колебания связи С=С бензольного кольца; 1540–1520 $см^{-1}$ – антисимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_{as}) валентные колебания связи N–O в ароматических нитросоединениях; 1350–1330 $см^{-1}$ – валентные колебания S=O в $–SO_3H$; 1240–1230, 1150–1000 и 720–620 $см^{-1}$ – валентные колебания функциональной группы – SO_3H; 1050–1000 $см^{-1}$ – валентные колебания сульфогруппы; 580–570 $см^{-1}$ – колебания связи С–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом (н- и о-замещение). Полосы в области 1720–1690, 1540–1520 и 880–850 $см^{-1}$ также могут также могут быть отнесены к колебаниям С=О связи. Одновременно в ИК-спектрах присутствуют полосы, которые могут быть отнесены к плоскостным и внеплоскостным колебаниям связей С–Н в бензольном кольце (1180–1170, 1030–1020 и 850–830 $см^{-1}$). Наличие этих связей в конечных продуктах, а также связей С–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом, свидетельствует об образовании сульфонитробензойных кислот. Следует отметить, что аналогичные наборы полос наблюдаются в ИК-спектрах как гранулированных, так и порошкообразных образцов исследуемой смолы, выдержанных в нитрирующей атмосфере. Это указывает на тот факт, что при физическом разрушении гранул смолы не происходит деградация ее функциональных групп и матрицы.



ИК-спектры КУ-2х8-*M*-HNO_3-*T*/*t*
(*M* – Ni, Cu, Nd, Fe, U; *T* = 403–443 K; *t* – 8–24 ч).

При растворении продуктов конверсии смолы КУ-2х8-*M*-*T*/*t* (*M* – Cs, Ni, Cu, Nd, Fe, U; *T* = 403–443 K; *t* = 8–24 ч) в 0.5 моль/л NaOH образуется суспензия, состоящая из темно-желтого раствора и цветного осадка. Цвет осадка зависит от металла. В случае КУ-2х8-Cs(I) образуется гомогенный раствор темно-желтого цвета. Методом РФА установлено, что для каждого элемента осадки, выделенные из суспензий до озонирования имеют одинаковый состав независимо от температуры нитрирующей среды. Для Ni дифрактограммы содержат рефлексы, характерные $Ni(OH)_2$, NiS и Ni_3S_4 (примесь), для Cu – CuO и $Cu_2(OH)_3NO_3$ (примесь), для Nd – $Nd(OH)_3$ и Nd_2O_3 (примесь), для U – $Na_2U_2O_7$ и $UO_3 \times 0.8\,H_2O$ (примесь).

После отделения твердой фазы осадков озонирование щелочных растворов воздушным потоком, содержащим 200 мг/л O_3, в течение 30 мин при скорости потока 0.5 л/мин приводит к заметному

разложению органических веществ, при этом цвет раствора меняется с желтого на бесцветный, а его ХПК уменьшается в 3–10 раз.

Озонирование суспензий без отделения твердой фазы осадков также приводит к обесцвечиванию маточных растворов, при этом ХПК систем также уменьшается в 4–15 раз.

В отличие от осадков, выделенных из суспензии до ее озонирования, порошкограммы осадков, присутствующих в суспензии во время озонирования, содержат более широкий набор рефлексов. При этом наблюдаемые рефлексы характерны для фаз, не входящих в состав твердых фаз, выделенных из суспензии до ее озонирования. Для Ni наблюдаются рефлексы, характерные для NiO, $Ni_xO_y(OH)_z$ (x – 3, 5; y – 1, 2; z – 4, 9), $Ni_2CO_3(OH)_2 \times H_2O$, для Nd – $Nd(OH)_3$, $NdOHCO_3$, $Nd_2O_2CO_3$, $Nd_2(CO_3)_3 \times 8H_2O$ и $NaNd(CO_3)_2 \times 5H_2O$, для U – $Na_2U_2O_7$, Na_2UO_5 и $UO_3 \times 2H_2O$. Исключение составляют только осадки Cu, представляющие собой CuO. Образование CuO происходит, по-видимому, в результате разложения наночастиц $Cu(OH)_2$, которые крайне нестабильны на воздухе при 333 К.

В заключение следует отметить, что в результате изменения физико-химических свойств смолы при ее газофазной обработке в нитрирующей атмосфере, включая растворимость в NaOH, появилась перспектива утилизации продуктов трансформации смолы. После получения суспензий, образованных в результате растворения продуктов конверсии в растворе NaOH, возможны два подхода к их переработке.

Первый включает следующие стадии: «разделение твердой и жидкой фазы → озонирование жидкой фазы → концентрирование проозонированной жидкой фазы (упаривание) → захоронение (цементирование, остекловывание и т.д.)». Твердая фаза направляется после отделения от раствора на захоронение (в зависимости от уровня активности – цементирование или остекловывание). Поскольку весь радиоактивный Cs, содержащийся в ОИОС, после растворения останется в маточном растворе, то данный подход позволяет полностью или частично отделить радиоактивный Cs от других радионуклидов, присутствующих в смоле, и направить его в отдельный поток на захоронение.

Второй подход исключает стадию разделения фаз. Процесс начинается с озонирования суспензии с последующей иммобилизацией проозонированной суспензии. В данном случае все радионуклиды, присутствующие в смоле, включая радиоактивный Cs, направляются в составе проозонированной суспензии на захоронение в единой матрице.

Литература

1. *Kulyukhin S.A., Gordeev A.V., Seliverstov A.F. et al.* // Radiochem. 2023. Vol. 65. P. 431.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Н. А. Куркин[1], Е. В. Томина[1, 2], Н. А. Гудкова[1, 2]
[1] Воронежский государственный университет
[2] Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова
kurkin.nik@yandex.ru

Феррит кобальта представляет собой смешанный оксид железа и кобальта с общей формулой $CoFe_2O_4$, имеющий структуру обратной шпинели, где ионы Co^{2+} занимают октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} неравномерно распределены в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Это соединение привлекает внимание исследователей благодаря своим магнитным и электрическим свойствам и широко используется в различных областях науки и техники. В последние годы феррит кобальта стал объектом интенсивных исследований, направленных на изучение его структурных свойств и возможностей применения в новых технологиях [1].

Целью данной работы является синтез наночастиц феррита кобальта и анализ влияния метода синтеза на его структурные свойства.

Синтез наночастиц феррита кобальта осуществляли аналогично методике, описанной в статье [2]. Для синтеза образцов феррита кобальта методом спрей-пиролиза кристаллогидраты нитрата железа (III) (ЧДА ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата кобальта (II) (ЧДА CAS 10026-22-9) в стехиометрическом соотношении растворяли в азотной кислоте, добавляли винную кислоту из расчета 3 моль винной кислоты на 4 моль ионов металла и помещали раствор в диспергатор установки для синтеза (рис. 1).

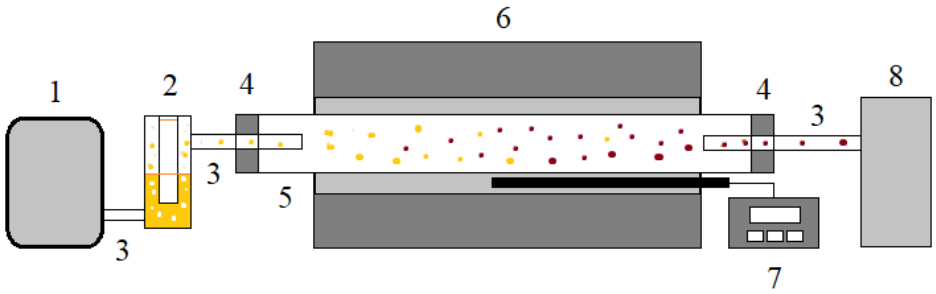


Рис. 1. Принципиальная блок-схема установки для синтеза $CoFe_2O_4$ методом спрей-пиролиза. 1 – компрессор, 2 – диспергатор, 3 – патрубки, 4 – резиновая пробка, 5 – реактор (кварцевая трубка), 6 – печь МТП–2М, 7 – терморегулятор, 8 – приемник для сбора нанопорошка.

В диспергаторе (2) раствор переводился в состояние аэрозоля с размером частиц от 0.8 до 2.0 мкм. Затем потоком воздуха аэрозоль переносился в реакционную камеру (5), разогретую в самой горячей части до 670°C. При такой температуре происходит разложение нитратов с образованием феррита кобальта. Скорость потока составляла 9 л/мин, частицы аэрозоля находились в зоне реакции около 0.6 с. Сбор частиц проводили пропусканием газа носителя через воду (8). Затем порошок отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

На дифрактограмме синтезированного $CoFe_2O_4$ (рис. 2) присутствуют рефлексы целевого продукта. Достаточно выраженное гало может свидетельствовать как о наличии в образце аморфной формы феррита кобальта, так и быть связано с очень малыми размерами частиц кобальтовой шпинели [3].

Средний размер частиц, определенный методом Уильямсона-Холла – 11.3 нм. Степень дефектности образца равна 1.4 %. Параметр решетки *a* равен 8.39 Å, объем решетки 591.5 Å^3.

Исследования частично проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

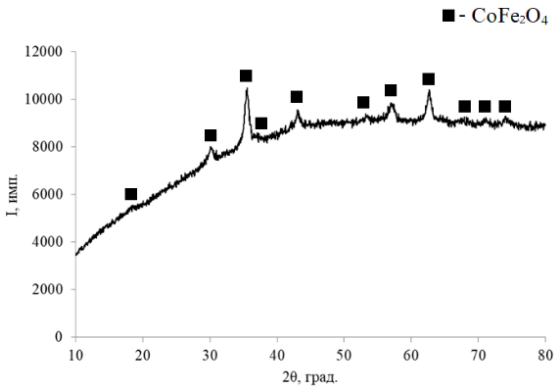


Рис. 2. Дифрактограмма образца феррита кобальта, синтезированного методом спрей-пиролиза.

Литература

1. *Arti, Gupta R., Singh S.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 908. P. 164602.
2. *Tomina E.V., Kurkin N.A., Korol' A.K. et al.* // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2022. Vol. 33. P. 24594.
3. *Иевлев В.М., Канныкин С.В., Костюченко А.В. и др.* // Неорган. матер. 2020. Т. 56, № 8. С. 906.

СОЗДАНИЕ ПЕСТИЦИДНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБАМАТСОДЕРЖАЩИХ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ В КАЧЕСТВЕ АДЪЮВАНТОВ

Р. А. Кушназарова, А. Б. Миргородская, Д. М. Кузнецов, О. А. Ленина, Е. Н. Никитин, Э. А. Васильева, Л. Я. Захарова

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
ФИЦ «Казанский научный центр РАН»
ruwana1994@mail.ru

В условиях развития сельскохозяйственного производства в России за последние пять лет объем выпуска пестицидов увеличился почти на 70 %, что способствовало росту эффективности земледелия. Однако накопление действующих веществ, входящих в состав пестицидов, в почве и водоемах вызывает значительные экологические риски, а также потенциальную угрозу для здоровья человека. В связи с этим вектор развития сельского хозяйства должен быть направлен не только на увеличение объемов производства агрохимикатов, но и на оптимизацию их функциональных характеристик. Повышение эффективности пестицидов может быть достигнуто за счет введения в их состав

вспомогательных компонентов – адъювантов. Особое внимание уделяется поверхностно-активным веществам (ПАВ), которые способствуют улучшению осаждения, абсорбции и функциональной активности препаратов, не изменяя при этом физико-химические свойства растворов. Кроме того, применение ПАВ позволяет уменьшить объемы использования пестицидов на единицу обрабатываемой площади, одновременно снижая их негативное влияние на окружающую среду.

В настоящей работе сформированы пестицидные нанокомпозиции на основе пиперидиниевых ПАВ, функционализированных карбаматным фрагментом, что позволяет расширить ассортимент действующих веществ пестицидов, включая фунгициды (карбендазим и тебуконазол) и инсектициды (карбофуран и имидаклоприд), а также повысить их эффективность. Спектрофотометрическим методом определена предельная растворимость указанных агрохимикатов в водных растворах. Установлено, что присутствие 0.1 % вес. катионных ПАВ способствовало увеличению содержания пестицидов в растворе на 10–30 %. На примере имидаклоприда продемонстрирована возможность повышения инсектицидной активности в отношении белокрылки оранжерейной, что обусловлено способностью ПАВ увеличивать концентрацию активного вещества на поверхности листьев и улучшать его проникновение в растение. Предлагаемые нанокомпозиции оказались в 3–7 раз эффективнее коммерчески доступных инсектицидов на основе имидаклоприда, таких как Конфиделин® и Танрек®.

В рамках дальнейших исследований оценена антимикробная активность карбаматсодержищих пиперидиниевых ПАВ в отношении широкого ряда фитопатогенных микроорганизмов. Полученные результаты продемонстрировали высокую антибактериальную активность тестируемых соединений как против грамположительных, так и против грамотрицательных бактерий. Установлено, что комбинация катионных ПАВ с действующими веществами фунгицидов позволяет не только бороться с грибковыми инфекциями, но и эффективно противостоять бактериальным заболеваниям растений, что особенно важно в условиях роста устойчивости патогенов к традиционным средствам защиты. Тестирование фунгицидной композиции в вегетационных опытах на овсе, зараженном *Alternaria alternata,* показало, что при применении комбинированного препарата в минимальной ингибирующей концентрации (6.25 мкг/мл ПАВ и 19 мкг/мл тебуконазола) рост гриба был полностью подавлен.

Исследована фитотоксичность предлагаемых пестицидных нанокомпозиций на примере рассады томатов и всходах овса. Визуальный осмотр растений через две недели после обработки не выявил существенных различий в состоянии между контрольной группой и образцами, обработанными 0.1 % вес. раствором исследуемых катионных ПАВ как в отсутствие, так и в присутствии действующего вещества пестицидов (имидаклоприд, тебуконазол). На растениях не наблюдалось видимых ожогов или других повреждений, и обработка не оказала отрицательного воздействия на их рост.

Таким образом, способность карбаматсодержащих пиперидиниевых ПАВ повышать растворимость гидрофобных активных веществ и улучшать их проникновение в растения, а также их выраженная антимикробная активность в отношении фитопатогенных микроорганизмов и значительная инсектицидная активность против белокрылки оранжерейной открывают широкие перспективы для их использования в качестве адъювантов в пестицидных нанокомпозициях, что позволит повысить эффективность средств защиты растений и снизить их воздействие на окружающую среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10033, https://rscf.ru/project/23-73-10033/.

ЭКСТРУЗИОННО-ПРОКАТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕР-ПЕСЧАНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

М. А. Литвинова[1], В. В. Хахинов[2]

[1] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

[2] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ

khakhinov@mail.ru

Использование композиционных полимерных материалов в строительстве увеличивается с каждым годом. Достоинства таких материалов заключаются в их повышенной стойкости

к агрессивным средам, широком диапазоне прочностных показателей, высоких показателях износостойкости, устойчивости к резким перепадам температур, относительной дешевизна изделий и др. Немаловажным фактором в промышленной индустрии является возможность переработки данных материалов для вторичного использования, особенно это касается использования отходов различных полимерных изделий для получения вторичных композиционных материалов.

В настоящей работе изучена возможность получения полимер-песчаных композитов из вторичного полимерного сырья с применением лабораторной экструзионно-прокатной технологии. В качестве отходов вторичного полимерного сырья использован полиэтилен низкого давления и высокого давления в виде гранул с добавками кварц-полевошпатового песка. Термомеханические свойства полученных образцов композитов размерами 20 × 10 × 5 мм исследованы с помощью анализатора МА 242С (Netzsch, Германия) при фиксированной частоте 1 Гц в температурном диапазоне от 20 до 200°С.

Прочность при разрыве образцов на основе ПНД и ПВД определяли по ГОСТу 11262-80 на универсальной испытательной машине Instron 3367 (США), при скорости подвижных захватов 200 мм/мин.

Исследования показали, что композиты представляют собой материалы сложной структуры, где приобретенный комплекс новых свойств не присущ исходным веществам, но зависит от полимерного компонента.

Был экспериментально подобран состав, удовлетворяющий критерию: низкая пористость получаемого композита и высокие физико-механические показатели. Повышенные количества минерального наполнителя приводят к снижению модуля упругости, что придает полимерному материалу определенную эластичность и гибкость, а кристаллическая фаза существенно изменяет эластические свойства окружающей аморфной фазы, придавая полимеру повышенную твердость и упругость. Определен температурный интервал, при котором деформационно-прочностные свойства не зависят от внешних условий. При воздействии постепенно возрастающих механических нагрузок исследуемые полимерные композиты с различным содержанием минерального наполнителя сначала деформируются как обычные твердые тела: деформация носит обычный упругий характер. Область высокоэластичного материала для всех образцов мала и при практически постоянной нагрузке наблюдается незначительное удлинение. Деформация материала завершается его разрушением.

Использование экструзионно-прокатной технологии предоставляет возможность использования отходов полимерной продукции для получения композиционных материалов. В перспективе это позволит получать строительные материалы различного назначения: гидроизоляционные материалы, тротуарную плитку, полимербетон, стойкий к действию агрессивных сред, различные покрытия и пленки. Композиты можно эксплуатировать в естественных климатических условиях резких перепадов температур. Данная технология позволяет наносить покрытия и пленки регулированной толщины на различные поверхности.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ag/CeO_2, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛО-ПАРОВОГО СИНТЕЗА, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO

Е. Ю. Либерман[1], Е. И. Суворова[2], А. Ю. Васильков[3], А. Ю. Переяславцев[4], А. А. Воронова[3], Т. В. Конькова[1]

[1] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

[2] Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН – НИЦ «Курчатовский институт», Москва

[3] Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва

[4] Всероссийский НИИ автоматики имени Н.Л. Духова, Москва

liberman.e.i@muctr.ru

Синтезированы катализаторы Ag/CeO_2 окисления CO, в которых в качестве носителя применяли высокодисперсный CeO_2, полученный осаждением ионов Ce^{+3} осадителями различной химической природы: NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ и $H_2C_2O_4$ с последующим прокаливанием при температуре 500°С в окислительной атмосфере. Показано, что в зависимости от выбранного осадителя агломераты частиц CeO_2 обладают различной морфологией. При использовании NH_4OH происходит образование сфероподобных структур, в случае применения $(NH_4)_2CO_3$ и $H_2C_2O_4$ – пластинчатых. Наиболее низкие

значения удельной поверхности и суммарного объема пор характерны для $CeO_{2гидр}$, полученного с применением NH_4OH: $S_{УД}$ – 45 м^2/г, V_Σ – 0.08 см^3/г. Удельная поверхность и суммарный объем пор для $CeO_{2окс}$ составляют 56.1 и 0.07 см^3/г. Образец $CeO_{2карб}$, синтезированный с применением $(NH_4)_2CO_3$, обладает развитой пористой структурой: $S_{УД}$ – 81 м^2/г, V_Σ – 0.14 см^3/г.

Нанесение наночастиц Ag на поверхность носителя CeO_2 проводили путем пропитки образца Ag-содержащим органозолем, полученным методом металло-парового синтеза (МПС). Данный метод предполагает получение наночастиц Ag испарением металла и его совместной конденсацией с изопропанолом в вакууме 10^{-2} Па на стенках кварцевого реактора, охлаждаемого до 77 К. При нагревании соконденсата Ag/i-PrOH образуется органозоль, содержащий наночастицы Ag. Полученный органозоль перемещали в вакуумированную колбу, содержащую CeO_2, и выдерживали в атмосфере Ar в течение 20 минут при интенсивном перемешивании. После удаления изопропанола образцы высушивались до постоянной массы в вакууме 10^{-1} Па и температуре 90°C. Содержание Ag в катализаторах составляло 0.2–0.3 вес.%. После импрегнирования органозолем образцов $CeO_{2гидр}$ и $CeO_{2окс}$ наблюдается незначительное изменение величин их текстурных характеристик. Для образца $Ag/CeO_{2карб}$ характерно резкое снижение удельной поверхности до 43 м^2/г, что, вероятно, вызвано частичным спеканием $CeO_{2карб}$ при проведении изотермической выдержки при 400°C, необходимой для удаления следов изопропанола.

Размер наночастиц Ag, установленный методом просвечивающей электронной микроскопии, в образцах Ag/CeO_2 находится в интервале 20–80 нм.

Каталитическую активность синтезированных материалов в реакции окисления CO определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 0.3 г помещали в U-образный кварцевый реактор, затем пропускали газовую смесь (CO – 1 об. %, O_2 – 8 об. %, N_2 – баланс) со скоростью 60 мл/мин. Температура 90%-ной конверсии CO для образцов $Ag/CeO_{2окс}$ и $Ag/CeO_{2карб}$ составляет 347 и 346°C, в то время как для катализатора $Ag/CeO_{2гидр}$ – 411°C. Исследования приповерхностного слоя образцов, проведенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что для катализаторов $Ag/CeO_{2окс}$ и $Ag/CeO_{2карб}$ наблюдаются более высокие значения соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} и величины, характеризующей отношение суммы слабосвязанных поверхностных форм и анионных вакансий к решеточному кислороду $((O_C + O_V)/O_L)$, что является причиной проявления более высокой каталитической активности по сравнению с $Ag/CeO_{2гидр}$. Однако после проведения каталитических испытаний состояние приповерхностного слоя образца $Ag/CeO_{2карб}$ претерпевает существенные изменения. Так, величина соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} снижается от 0.32 до 0.22, значение параметра $(O_C + O_V)/O_L$ уменьшается от 0.99 до 0.42, что ограничивает его дальнейшее применение. В тоже время электронное состояние приповерхностного слоя образца $Ag/CeO_{2окс}$ осталось неизменным. Катализатор $Ag/CeO_{2окс}$ продемонстрировал стабильную работу в течение 10 циклов.

Исследование активности катализаторов Ag/CeO_2, полученных с использованием метода МПС, в реакции окисления CO показало, что синтезированные материалы проявляют высокую активность при малом содержании Ag 0.2–0.3 вес. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, контракт No. 075-00277-24-00 и FSSM2023-0004, а также в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ ПВС-ЛИТИЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 1500 ДО 2000°C

Н. Ю. Ломовская, Н. А. Абатурова, В. А. Ломовской, Т. Б. Галушко
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Lomovskoy@phyche.ac.ru

Цель нашей работы – исследование влияния соли лития на физико-механические и физико-химические характеристики полученного композитного материала ПВС–LiCl и анализ основных локальных диссипативных процессов, проявляемых в различных температурных областях спектров внутреннего трения, и температурных зависимостей частоты свободно затухающего колебательного процесса в этих системах. Исследования проведены на уникальном приборе, разработанном в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина [1].

Для получения композитной системы ПВС–Li использовали поливиниловый спирт марки «MOWIOL Kurary Specialinies Europe» со степенью гидролиза 99 % и молекулярной массой 55 кДа. Молекулярную массу определяли вискозиметрически. 8 % водный раствор ПВС готовили путем смешивания навески полимера и дистиллированной воды. После набухания в течение 24 ч при комнатной температуре смесь нагревали до 90°С при постоянном перемешивании в течение 3 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. В качестве источника Li использовали 0.4 М и 0.6 М раствор LiCl. К раствору ПВС по каплям при перемешивании добавляли соответствующие растворы LiCl.

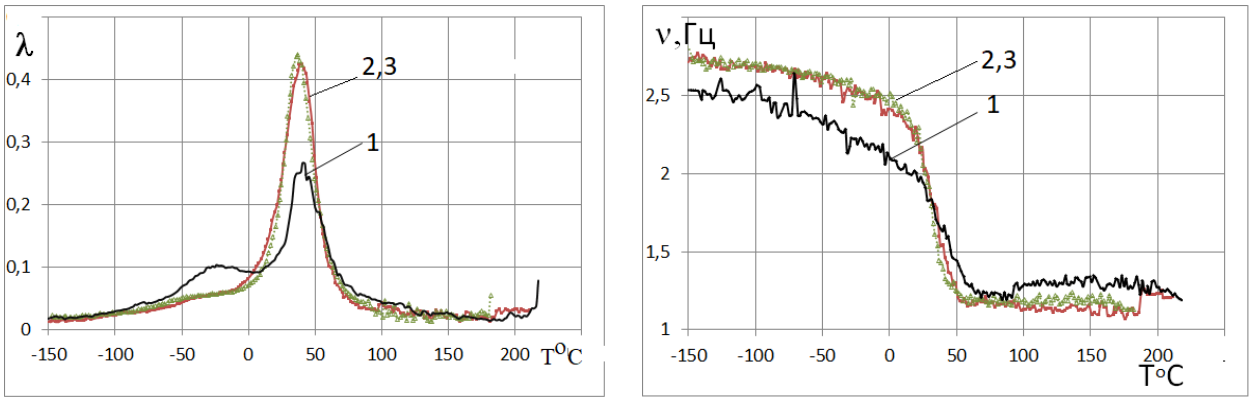
Приготовленную смесь и раствор чистого полимера разливали на чашки Петри. Все образцы высушивались сначала при комнатной температуре для удаления влаги и отделения пленок от подложки, а затем в сушильном шкафу при 100°С. Таким образом были получены пленки толщиной 0.4 мм чистого полимера и композита с массовой долей LiCl 5 и 10 %.

Изучение многих физико-механических характеристик различных по химической природе, строению и структуре материалов основано на исследовании параметров переходных процессов от одного равновесного или неравновесного состояния к другому равновесному состоянию. В качестве меры внутреннего трения в этом случае может быть использован логарифмический декремент затухающего колебательного процесса, что позволяет экспериментально получить температурные зависимости диссипативных потерь (спектры внутреннего трения) и температурные зависимости изменения частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбужденного в образце исследуемого материала.

Пики диссипативных потерь обусловлены проявлениями (при изменении температуры) возрастающей возможности локальной подвижности элементов, образующих различные структурно-кинетические подсистемы квазинезависимо и неодинаковым образом реагирующие на одинаковые внешние воздействия и образующих в совокупности всю атомно-молекулярную структуру всей исследуемой системы. Таким образом, эти пики диссипативных потерь имеют различное структурно-кинетическое происхождение, различный механизм внутреннего трения и различную интенсивность. Кроме того, на температурной зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса наблюдаются аномалии этих зависимостей, проявляющиеся в температурных интервалах пиков диссипативных потерь на спектре. Эти аномалии заключены в отклонениях (в той или иной степени) от теоретической кривой, рассчитываемой по температурной зависимости модуля.

Теоретический анализ, полученных экспериментальных данных проведенный на основе феноменологических представлений обобщенной модели Максвелла с вырождающимися при изменении температуры ветвями до модели стандартного линейного тела, позволяет определить физико-механические (температурное положение максимума диссипативных потерь, его интенсивность и дефект модуля сдвига) и физико-химические характеристики (энергия активации, дискретное время релаксации, изменение релаксационной микронеоднородности) каждого локального диссипативного процесса.

На рисунке представлены полученные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$, где λ-логарифмический декремент затухания и температурные зависимости частоты (ν) затухающего колебательного процесса. На кривой 1 четко проявляются два локальных диссипативных процесса, обозначенные как α-процесс при температуре 39–40°С и γ-процесс при температуре –30°С.



Спектр внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых образцах: чистый ПВС (кривая 1) и система ПВС–LiCl (кривые 2, 3).

Как известно, α-процесс характеризуется сегментальной подвижностью полимера, γ-процесс относится к привескам к основной цепи. Для ПВС это ОН-группы. Следует отметить, что на кривой 1, относящейся к чистому полимеру, оба эти пика четко вырисовываются. На кривых 2, 3, относящихся к композитному материалу с разной концентрацией соли, пик γ почти полностью исчезает, что свидетельствует о связывании ОН-групп с ионами Li и образовании хелатов. Аналогичные процессы наблюдались нами и при взаимодействии ПВС с $AgNO_3$ [2].

В стеклообразном состоянии частота колебательного процесса композитных образцов ПВС–LiCl выше, чем для образцов из чистого ПВС, что свидетельствует об увеличении модуля сдвига материала в этой области. В области высокоэластичного состояния (выше 100 °С) наблюдается рост значений частоты колебательного процесса в чистом ПВС, тогда как в композитном материале этого не наблюдается, что свидетельствует о блокировании ионами Li процесса кристаллизации полимера [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. С. 33.
2. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu. et al.* // Russ. J. Phys. Chem., A. 2024. Vol. 98, № 8. P. 1877.
3. *Загорская С.А., Третинников О.Н.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2019. Т. 61, № 1. С. 24.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИК ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ИОННЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Лысова[1], М. А. Томас[1, 2], В. А. Дубских[1], А. А. Шуренков[1, 2]
[1] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
lysova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой относительно новый, но быстроразвивающийся класс неорганических соединений, построенных на основе ионов или кластеров металлов и мостиковых органических лигандов [1]. Большинство МОКП, описанных в литературе, представляют собой нейтральные каркасы, образованные положительно заряженными ионами металла и отрицательно заряженными анионами органических кислот. Иногда используется еще один мостиковый лиганд – N-донорный нейтральный лиганд, но, так как он не имеет заряда, в результате все равно получаются нейтральные каркасы. При этом заряженные каркасы (катионные и анионные) имеют ряд преимуществ перед нейтральными МОКП благодаря свободным ионам, присутствующим в их порах, что позволяет использовать их в самых разных областях науки, таких, как ионный обмен, адсорбция катионов / анионов из растворов, в том числе катионов тяжелых металлов (Hg^{2+}, Pb^{2+}), катионов и анионов потенциально радиоактивных элементов (Sr^{2+}, Cs^{+}, TcO_4^{-}, I^{-}), ионный транспорт, ионная проводимость, адсорбция газов и т.д. [2]. В то же время ионные МОКП в синтезе чаще всего получаются случайно и не существует систематических подходов к их получению.

В данной работе систематически исследовано несколько подходов к синтезу ионных МОКП. Первый основан на влиянии дополнительно введенных в реакционную систему катионов и анионов, оказывающих темплатный эффект на синтез анионных и, соответственно, катионных МОКП. С этой целью в качестве предшественников органических катионов мы использовали галогениды (хлориды, бромиды, йодиды) различных аммонийных солей. Таким образом, было показано влияние размера органического катиона и степени его протонирования, а также природы противоиона (галогенид-аниона) на процесс формирования анионных МОКП. Показано также, что введение в реакционную систему галогенид-анионов из растворов их кислот и гидроксид-анионов в случае двухвалентных металлов (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) также приводит к получению анионных МОКП, так как данные добавки, по всей видимости, в первую очередь модулируют кислотность среды,

и требуется увеличение заряда центрального иона для получения катионных МОКП в такой среде (Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}).

Нами были изучены некоторые свойства полученных анионных МОКП, в частности, адсорбция катионов металлов из растворов и люминесцентный отклик на присутствие катионов металлов в растворах. Показано, что трехмерный гетерометаллический анионный МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты демонстрирует люминесцентный отклик на присутствие в растворе катионов Ni^{2+} и Co^{2+}, что связано, по всей видимости, с парамагнитным тушением люминесценции ионами металлов, имеющими неспаренные электроны. Полученные зависимости интенсивности люминесценции суспензий МОКП от концентрации катиона металла могут быть обработаны уравнением Штерна-Фольмера и использованы для количественного определения концентрации Ni^{2+} и Co^{2+} в растворах.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 25-23-00346).

Литература

1. *Zhou H.C., Kitagawa S.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 5415. https://doi.org/10.1039/C4CS90059F
2. *Dutta S., More Y.D., Fajal S. et al.* // Chem. Comm. 2022. Vol. 58, № 99. P. 13676.

МЕЖТЕЛОВЫЕ КЕЙДЖИ НА ОСНОВЕ АУКСЕТИЧЕСКОГО МЕТАМАТЕРИАЛА: КОНЦЕПЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ В САПР, 3D-ПЕЧАТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

В. А. Львов, Ф. С. Сенатов
Национальный исследовательский технический университет «МИСИС», Москва
lvov.va@misis.ru

Ауксетические метаматериалы обладают уникальным свойством – отрицательным коэффициентом Пуассона. Это позволяет им расширяться при растягивающих нагрузках и уменьшать свой объем при сжатии. Такие свойства достигаются за счет создания специальных геометрических структур. Эти структуры могут быть изготовлены из различных материалов и с использованием различных методов.

Поскольку свойства метаматериалов в большей степени определяются геометрией, чем материалами и методами изготовления, это позволяет оптимизировать биомеханические характеристики медицинских устройств для позвоночника. Разработка медицинских устройств для компенсации дефектов позвоночника остается актуальной проблемой в современной хирургии позвоночника [1].

Современные хирургические решения, используемые для реконструкции межпозвонковых дисков, включают искусственные диски и межтеловые кейджи для позвоночника. Согласно клиническим исследованиям, полный отказ кейджа наблюдался в 5 % случаев из-за эффекта экранирования напряжения (*Stress Shielding*). Для решения проблем, связанных с хирургией позвоночника, разработана технология адаптации существующих межтеловых кейджей с использованием пористых структур.

Например, оптимизация механических характеристик ауксетика может быть достигнута путем изменения геометрии ячейки. Геометрия, формирующая ауксетические метаматериалы, может играть важную роль в изменении механических свойств межтеловых кейджей, потенциально снижая эффект экранирования напряжения и увеличивая срок службы изделия [2].

Основная цель исследования — оптимизация межтелового кейджа путем интеграции ауксетических и сотовых структур в объем изделия и проведение анализа механических свойств экспериментальных кейджей, полученных методом 3D-печати на основе сплава Ti-6Al-4V, путем статического сжатия и сравнения с характеристиками костной ткани для изучения потенциального снижения эффекта экранирования напряжения.

Результаты статических испытаний на сжатие (до 15 кН, что в 2.5 раза превышает максимальную нагрузку на позвоночник) показали, что сотовая структура обладает самыми низкими механическими характеристиками. Ускоренное накопление продольной деформации в кейджах на основе сотовых структур приводит к самому низкому значению модуля Юнга по сравнению с другими типами

образцов. Тем не менее механические характеристики сотовой структуры были близки к механическим характеристикам трабекулярной кости (E = 0.043–0.165 ГПа) и позвонка (E = 0.374 ГПа). Ауксетический кейдж продемонстрировал улучшенные механические характеристики по сравнению с сотовой структурой. При сжимающей нагрузке кейдж с ауксетической структурой показал замедленное накопление продольных деформаций, а также повышенную жесткость, которая увеличилась примерно в 6 раз по сравнению с сотовой структурой ($E = 6.68 \pm 0.28$ ГПа). В результате был получен ауксетический кейдж, механические свойства которого близки к свойствам кортикальной кости (E = 7–30 ГПа), при этом не было выявлено видимых нарушений структуры метаматериала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках стратегического проекта «Биомедицинские материалы и биоинженерия» (Приоритет 2030).

Литература

1. *Lvov V.A., Senatov F.S., Veveris A.A. et al*. // Mater. 2022. Vol. 15, №4. P. 1439. https://doi.org/10.3390/ma15041439
2. *Lvov V.A., Senatov F.S., Shinkaryov A.S. et al*. // Compos. Struct. 2023. Vol. 310. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.116766

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ НАНОПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. М. Максумова[1], М. Н. Гафурова[1], А. И. Абдулагатов[1], И. М. Абдулагатов[1], М. А. Хамидов[2]
[1] Дагестанский государственный университет, Махачкала
[2] Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала
abay.maksumova2016@yandex.ru

Фотокатализ – это перспективная технология очистки вод, позволяющая использовать для этой цели солнечную энергию. Суть фотокаталитического разложения органических загрязнителей воды заключается в следующем: при попадании энергии светового излучения, равной или превышающей ширину запрещенной зоны фотокатализатора, на его поверхность, возникает электронно-дырочная пара, диффундирующая к поверхности фотокатализатора, подвергая окислительно-восстановительным реакциям и деструкции органические соединения, адсорбированные на поверхности [1]. Известно, что диоксид титана (TiO_2) широко распространен в природе, не токсичен и обладает фотокаталитическими свойствами. Как фотокатализатор TiO_2 характеризуется значительной шириной запрещенной зоны, равной 3.0–3.4 эВ, что ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет лишь небольшую часть (~3 %) солнечного спектра. Поэтому разработка активных в видимой области света материалов на основе диоксида титана является важной задачей фотокатализа полупроводников. Легирование TiO_2 часто используют при получении материалов, характеризующихся дополнительным поглощением в видимом диапазоне солнечного спектра. Легирование TiO_2 различными атомами металлов и неметаллов позволяет сузить ширину запрещенной зоны, что делает такую композицию более эффективным фотокатализатором в видимой области света. Данный подход, где используются диоксид титана и легированный диоксид титана для фотокаталитического окисления органических загрязнителей, отличается высокой эффективностью, экономичностью, экологической чистотой, позволяя уничтожать практически любые загрязнители органической природы, полностью разлагая их до воды и углекислого газа [2].

Целью данной работы является разработка способа получения фотокаталитически активного нанопокрытия на поверхности картриджей фильтров для питьевой воды с использованием технологии атомно-слоевого осаждения (АСО) с целью уменьшения биологического загрязнения фильтрующей загрузки, которая заключается в нанесении титан-ванадиевого оксидного нанопокрытия на поверхность картриджей фильтров для питьевой воды с использованием технологии АСО. Использование данной технологии позволяет обеспечить контроль состава и толщины получаемой нанопленки на нанометровом уровне, высокую фотокаталитическую активность полученного

покрытия за счет высоких эксплуатационных характеристик, конформности и высокой адгезии на поверхности картриджа фильтра, возможность получения однородных пленок, благодаря поэтапному химическому выращиванию пленки за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, осуществляющихся в технологии АСО, не изменяя механических свойств самого картриджа.

Предварительно на поверхность картриджа фильтра наносится затравочный слой АСО Al_2O_3. Процесс АСО затравочного алюминийоксидного (Al_2O_3) слоя на поверхность картриджей фильтров для питьевой воды состоит из повторяющихся полуреакций между триметилалюминием и H_2O, что составляет один АСО цикл и может быть представлено следующим образом:

$$]{-}(OH)_x^* + Al(CH_3)_3\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}Al(CH_3)_{3-x}^* + x\,CH_4\,(г),$$

$$]{-}(O)_x{-}Al(CH_3)_{3-x}^* + (3{-}x)\,H_2O\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}Al(OH)_{3-x} + (3{-}x)\,CH_4\,(г),$$

где] – поверхность, * – поверхностные реакционные группы, x – количество CH_3-лигандов, высвобождаемых после напуска триметилалюминия или доля ОН-групп, реагирующих с одной молекулой триметилалюминия.

По представленной схеме после первой полуреакции происходит образование алюминийметилированной поверхности, а последующий напуск паров H_2O (вторая полуреакция) приводит к регенерации поверхности. Постоянная роста для АСО Al_2O_3 при температуре процесса до 180ºС составляет примерно 1.0 Å/цикл. АСО циклы повторяются до получения необходимой толщины пленки. Алюминийоксидный затравочный слой служит для улучшения адгезии титан-ванадиевой оксидной АСО пленки к подложке (картриджу фильтра для питьевой воды), что значительно увеличивает стабильность нанопокрытия вследствие создания дополнительных реакционных групп на поверхности подложек и лучшего роста пленки TiV_xO_y на них.

Процесс АСО титан-ванадиевой оксидной (TiV_xO_y) нанопленки на поверхности картриджей фильтров для питьевой воды с использованием тетрахлорида титана ($TiCl_4$), оксотрихлорида ванадия ($VOCl_3$) и воды (H_2O) осуществляется посредством суперциклов, состоящих из субциклов $TiCl_4$–H_2O и $VOCl_3$–H_2O. Полуреакции, протекающие в процессе этих субциклов, схематично можно представить следующим образом:

$$]{-}(OH)_x^* + TiCl_4\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}TiCl_{4-x}^* + x\,HCl\,(г),$$

$$]{-}(O)_x{-}TiCl_{4-x}^* + (4{-}x)\,H_2O\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}Ti(OH)_{4-x}^* + (4{-}x)\,HCl\,(г),$$

$$]{-}(O)_x{-}Ti(OH)_{4-x}^* + VOCl_3\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}Ti(O)_{4-x}{-}VOCl_{3-x}^* + x\,HCl\,(г),$$

$$]{-}(O)_x{-}Ti(O)_{4-x}{-}VOCl_{3-x}^* + (3{-}x)\,H_2O\,(г) \rightarrow]{-}(O)_x{-}Ti(O)_{4-x}{-}VO(OH)_{3-x}^* + (3{-}x)\,HCl\,(г).$$

где] – поверхность, * – поверхностные реакционные группы, x – количество Cl-лигандов, высвобождаемых после напуска $TiCl_4$ ($VOCl_3$) или доля ОН-групп, реагирующих с одной молекулой тетрахлорида титана или оксотрихлорида ванадия. По представленной схеме после первой полуреакции происходит образование оксотитанхлоридного слоя, а последующий напуск паров H_2O (вторая полуреакция) приводит к регенерации поверхности. После напуска $VOCl_3$ (третья полуреакция) на поверхности образуется ванадийоксохлоридный слой, а напуск паров H_2O приводит к регенерации поверхностных гидроксильных групп за счет реакций замещения. Постоянная роста за суперцикл при температуре процесса до 150°С составляет примерно 1.2 Å/суперцикл [3]. Данные АСО суперциклы повторяются до получения необходимой толщины пленок.

Для нанесения покрытий Al_2O_3 и TiV_xO_y методом АСО в качестве прекурсоров используются триметилалюминий (TMA) (CAS 75241, Sigma-Aldrich, 97 %), тетрахлорид титана ($TiCl_4$) (CAS 7550450, Sigma-Aldrich, 99 %), оксотрихлорид ванадия ($VOCl_3$) (CAS 200891, Sigma-Aldrich, 99 %) и бидистилированная вода (H_2O). АСО проводится в вакуумной установке для атомно-слоевого осаждения при температуре реакционной зоны 150°С. Время дозирования паров реагентов составляет 1.5 секунды. После напуска паров каждого реагента следует стадия продувки (30 секунд) с целью удаления побочных продуктов реакции и непрореагировавших молекул реагентов. В качестве продувочного газа используется азот особой степени чистоты от ООО «Гермес-газ» (N_2, 99.999 %). Поток особо чистого азота в процессе продувки составил 100 см^3/мин. Парциальные давления прекурсоров в процессе АСО составили 0.03 Торр для паров TMA, 0.03 Торр для паров $TiCl_4$, 0.08 Торр для паров $VOCl_3$ и 0.08 Торр для паров H_2O. Толщина затравочного АСО Al_2O_3 составляет ~50 Å, а нанопленки TiV_xO_y – примерно180 Å.

Для тестирования эффективности полученных картриджей фильтра при очистке воды от биологического загрязнения были проведены микробиологические исследования по методике [4]. Для экспериментов готовили суспензию микроорганизмов штамма *E.Coli* в физиологическом растворе концентрацией 500 млн. КОЕ/мл. По 5 мл данной суспензии помещали в питьевую воду объемом 10 мл, данный раствор служит образцом сравнения. Затем в раствор с известной концентрацией

микроорганизмов помещали картридж фильтра с нанопокрытием TiV_xO_y и выдерживали в течение 1 часа при естественном освещении. По 1 мл каждого раствора засевали в две чашки Петри с заранее маркированной крышкой и заливали 10–15 мл расплавленного и остуженного до 40–45°С мясопептонного агара (МПА). Сразу после заливки агара содержимое чашки Петри тщательно перемешивали путем легкого покачивания для равномерного распределения посевного материала. После застывания агара чашки Петри переворачивали крышками вниз и ставили в таком виде в термостат с температурой (30 ± 1)°С на 24 ч. Количество выросших колоний подсчитывали на каждой чашке, поместив ее вверх дном на темном фоне, пользуясь лупой с увеличением в 4–10 раз. Картридж фильтра (стеклянные шарики) с антибактериальным титан-ванадиевым оксидным АСО нанопокрытием продемонстрировали 100 % антибактериальную эффективность по сравнению с картриджем фильтра без антибактериального АСО нанопокрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-23-20161).

Литература

1. *Daghrir R., Drogui P., Robert D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52, № 10. P. 3581.
2. *Etacheri V., Valentin C.D., Schneider J. et. al.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2015. Vol. 25. P. 1.
3. *Abdulagatov A.I., Maksumova A.M., Palchaev D.K. et. al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2021. Vol. 94, № 7. P. 890. https://doi.org/10.1134/S1070427221070053
4. *Abdulagatov I.M., Maksumova A.M. et al.* // J. Food Sci. Technol. 2024. Vol. 61. P. 596.

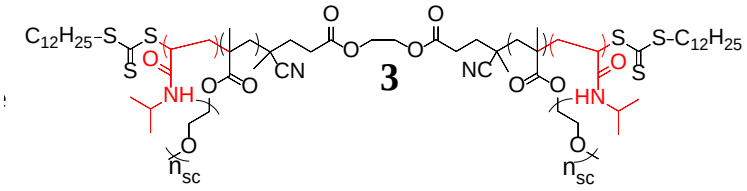
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ В ЩЕТОЧНЫХ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

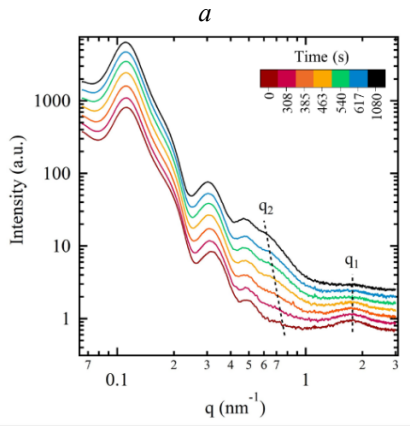
А. В. Марясевская, Д. А. Иванов
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
alina.maryasevskaya@yandex.ru

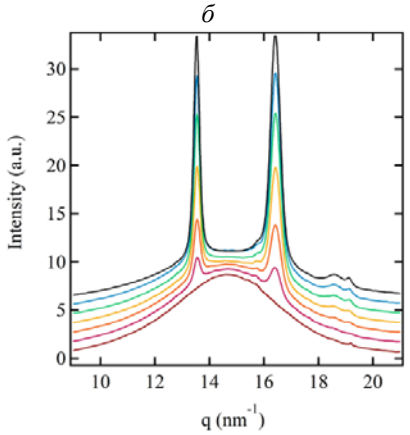
Сополимеры на основе щеточных макромолекул представляют собой перспективную платформу для создания материалов, имитирующих живые ткани. Эти системы обладают механическими свойствами, которые можно точно настраивать, регулируя длину боковых цепей и плотность прививки. Кроме того, щеточные блок-сополимеры с кристаллизующимися боковыми цепями позволяют получать термочувствительные материалы, которые могут переходить из жесткого состояния в мягкое, имитирующее живую ткань, при температуре человеческого тела. Варьируя длину боковой цепи, можно разработать материалы, имеющие температуру плавления около 37°С. Такая специфическая термочувствительность играет важную роль для медицинских устройств на основе щеточных блок-сополимеров, например, микроигл – будучи жесткими при комнатной температуре, они размягчаются при воздействии тепла тела.

В данной работе изучено поведение в процессе кристаллизации триблок-сополимера, состоящего из линейных-щеточных-линейных блоков с боковыми цепями щеточного блока из полиэтиленоксида (PEO) и линейными терминальными блоками PNIPAM (рис.), методом *in situ* рентгеновского рассеяния с использованием синхротронного источника.

Показано, что в процессе кристаллизации щеточный пик, связанный с корреляцией между щеточными молекулами, исчезает, что свидетельствует о постепенном включении боковых цепей в растущие ламеллярные кристаллы. Основные цепи щеточного блока, тем временем, исключаются из фронта роста кристалла и сегрегируют в межламеллярных аморфных областях. При этом степень кристалличности, рассчитанная из кривых большеуглового рассеяния, продолжает увеличиваться даже после исчезновения щеточного пика, что, вероятно, связано с поздней стадией кристаллизации в пространственно ограниченных областях между стопками ламелей. Помимо этого, в процессе кристаллизации появляется брэгговский пик, соответствующий интерференции между кристаллами, и сопровождается увеличением большего периода с 8 до 10 нм, что связано с утолщением стопки ламеллей. Анализ площади поверхности, приходящийся на один щеточный блок и полученной из диаметра сферы PNIPAM, демонстрирует сильное пространственное ограничение щеток вблизи поверхности сфер, что препятствует кристаллизации в этих зонах и приводит к видимому увеличению диаметра сферы PNIPAM в процессе кристаллизации.







Структура триблок-сополимера на основе PEO и PNIPAM. Зависимость малоугловых (*а*) и большеугловых (*б*) кривых рентгеновского рассеяния от времени в процессе изотермической кристаллизации при 10°C для щеточного сополимера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-30005).

РАЗРАБОТКА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

М. С. Масленникова, Е. В. Саломатина, Д. М. Зарубин, Л. А. Смирнова
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
masrita1414@gmail.com

В 2023 году мировое производство пластмасс из нефтяного сырья достигло 400.3 млн. тонн [1]. Большая часть пластиковых изделий – около 40 % – используется в качестве упаковочных материалов для пищевых и непищевых продуктов. Главными проблемами применения полимерной упаковки являются ее короткий срок службы и образование огромного количества неперерабатываемых отходов – более 70 % от общей массы полимерной упаковки. Непереработанный пластик скапливается в водных пространствах мирового океана и на суше. Под воздействием факторов окружающей среды (влажности, светового излучения, механических истираний), а также антропогенной деятельности неутилизированные полимеры разрушаются до микро- и нанопластика (МП и НП). Эти частицы попадают в воду, воздух, и по пищевой цепочке в организмы рыб, птиц, млекопитающих, человека, оказывая токсическое влияние на различные системы жизнеобеспечения и вызывая различные иммунные реакции [2].

В связи с этим возникает необходимость разработки упаковочных материалов на основе биосовместимых биоутилизируемых полимеров, среди которых наиболее перспективными являются полисахариды.

Целью исследования является разработка композиций на основе природных полисахаридов – крахмала (КР) и хитозана (ХТЗ), перспективных для создания упаковочных материалов. КР и ХТЗ были выбраны благодаря их способности к биодеградации и неограниченным возобновляемым сырьевым источникам. Была проведена модификация КР путем привитой полимеризации с акриламидом. Отработаны условия совмещения модифицированного КР с ХТЗ в растворе. В качестве модификатора полисахаридов использовали наночастицы (НЧ) диоксида титана (TiO_2) благодаря его армирующим свойствам и фотокаталитической активности. Методом полива растворов смешанных полимеров, содержащих НЧ TiO_2, получены пленочные образцы.

Введение НЧ TiO_2 в композицию в концентрации до 2 мас. % способствует увеличению прочностных характеристик пленок в 3 раза по сравнению с образцом, не содержащем НЧ.

При дальнейшем увеличении содержания НЧ происходит снижение прочности материалов. Наибольшее значение прочности на разрыв составляет 47.4 МПа при деформации 6.5 %. Установлено, что при удовлетворительных прочностных характеристиках при растяжении, пленки оказались хрупкими на изгиб. В связи с этим композицию пленок дополнительно модифицировали глицерином (ГЛЦ) в качестве пластификатора. Введение ГЛЦ способствовало увеличению эластичности материалов. Наилучшими свойствами обладают образцы, содержащие 25 % ГЛЦ и 2 % НЧ TiO_2; их прочность на разрыв составляет 40.9 МПа при деформации 10.9 %. Разработанные композиционные пленки удовлетворяют ряду важных требований, предъявляемых к упаковочным материалам:

– УФ-защитными свойствами благодаря наличию в пленках НЧ TiO_2;

– низкой газопроницаемостью, в частности, по кислороду – 0.001 barrer.

Кроме того, пленки, применяемые в качестве упаковки, должны удовлетворять требованиям по достаточно высокой гидрофобности, низкому содержанию влаги, способностью к биодеградации. В связи с этим выполнена поверхностная обработка пленок монослоями льняного масла, что позволило повысить гидрофобность пленок в среднем в 1.5 раза. Установлено, что пленки являются биоразлагаемыми, что доказано при воздействии на них микромицетов *Aspergillus niger*.

Таким образом, полученные композиционные пленки демонстрируют высокий потенциал для разработки на их основе биоразлагаемых упаковочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-74-10069).

Литература

1. Plastics – the Facts 2024 // Plastics Europe URL: The Circular Economy for Plastics – A European Analysis 2024 Plastics Europe. (дата запроса: 10.01.2025).
2. *Jayavel S., Govindaraju B., Michael J.R. et al.* // Bull. Nat. Res. Centre. 2024. Vol. 48, № 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ В ОТНОШЕНИИ МЕТИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

А. А. Мещерякова
Воронежский государственный университет
anna-meshcheryakova@internet.ru

Разработка эффективных катализаторов – один из основных путей решения энергетических и экологических проблем. Шпинельные ферриты привлекают большое внимание в исследованиях каталитической активности. Различное положение/распределение и валентная изменчивость катионов металлов наделяют шпинельные ферриты разнообразными физико-химическими свойствами, такими как обилие поверхностных активных центров, высокая каталитическая активность и легкость модификации. Уникальные магнитные свойства позволяют применять их в различных технологиях сепарации и фильтрации. Благодаря своим характеристикам ферриты могут восстанавливать полезные компоненты из отходов, а также улучшать эффективность переработки материалов. Это открывает новые возможности для практического применения в областях, где важна устойчивость и рациональное использование ресурсов. В данном исследовании изучена каталитическая активность наночастиц кобальт-цинкового феррита ($Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) в процессе окислительной деструкции органического красителя метилового оранжевого.

Кобальт-цинковый феррит синтезирован методом цитратного горения. Результаты рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu, λ = 1.54060 нм, рис. 1). Съемку проводили в интервале углов 2θ = 15–80° с шагом 0.0200°, полученный нанопорошок является однофазным.

Для оценки каталитической активности $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в отношении метилового оранжевого были проведены эксперименты в условиях фентоноподобной реакции окисления (рис. 2). Оптимизация параметров реакции, таких как время контакта, pH раствора и доза катализатора, позволила достичь удаления более 76.3 % загрязняющего вещества. В отсутствие катализатора степень удаления составила всего 50 %, что подчеркивает важность применения $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в данной реакции.

Константа скорости реакции окислительной деструкции при использовании катализатора составила 0.0086 мин$^{-1}$, что выше по сравнению с 0.0044 мин$^{-1}$ без катализатора. Это подтверждает высокую эффективность синтезированного феррита как катализатора.

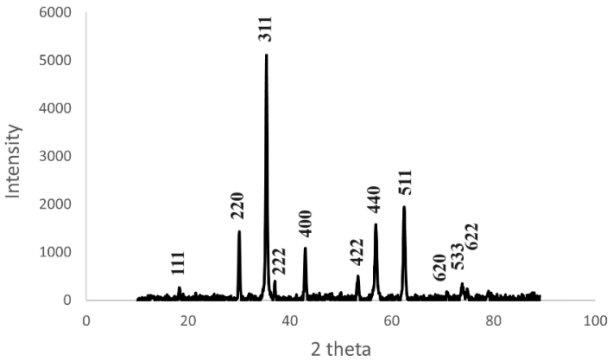


Рис. 1. Дифрактограмма нанопорошка $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

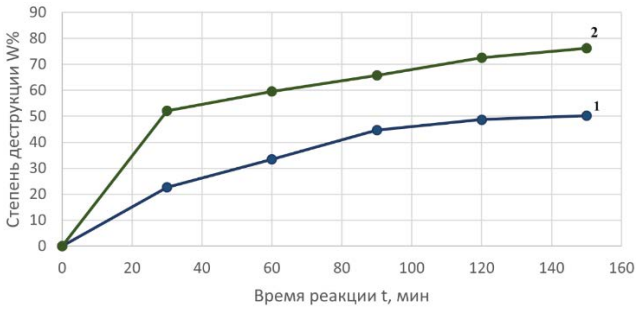


Рис. 2. Степень деструкции красителя МО без катализатора (1) и в присутствии $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (2) при видимом свете.

Исследование показало, что наночастицы $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ обладают высокой каталитической активностью в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого. Полученные результаты открывают новые перспективы использования наноматериалов в области очистки водных ресурсов и удалении органических загрязнителей. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию процессов и изучение других типов загрязнителей с использованием аналогичных катализаторов.

Литература

1. *Souza B.G. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 257. P. 123741.
2. *Tomina E.V. Kurkin N.A., Konkina D.A.* // Ecol. Ind. Russ. 2022. Vol. 26, № 5. P. 17.
3. *Мещерякова А.А., Томина Е.В., Титов С.А. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2024. Т. 26, № 3. С. 456.
4. *Hong Qin, Yangzhuo He, Piao Xu* // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. Vol. 294. P. 102486.

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ВЫСОКИМ ПОКРЫТИЕМ CO И O

А. А. Михайлова[1], А. П. Мальцев[1], П. К. Д. Мендес[2], Ф. Б. Самудио[2], А. Р. Оганов[1], С. М. Козлов[2]

[1] *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
[2] *Национальный университет Сингапура, Сингапур*
Anastasiia.Mikhailova@skoltech.ru

Каталитическое окисление оксида углерода имеет экологическое значение из-за преобразования токсичного CO в нетоксичный диоксид углерода. В настоящее время благородные металлы преимущественно используются в качестве эффективных катализаторов из-за их исключительной активности и надежности в течение нескольких каталитических циклов [1]. Несмотря на их эффективность, высокая стоимость этих материалов вызвала интерес к выявлению более экономически эффективных альтернатив, таких как медь [2]. Однако основным ограничением ее использования является активное окисление самой меди, которое можно уменьшить путем легирования благородными элементами [3]. Экспериментальные исследования каталитических свойств на уровне частиц остаются сложными. Поэтому существует необходимость в использовании теоретических методов. Теория функционала плотности (DFT), хотя и обеспечивает требуемую точность, влечет за собой высокие затраты при моделировании этих систем в реалистичных условиях. Это ограничение можно устранить путем комбинирования машинного обучения с DFT, тем самым сохраняя качество вычислений и оптимизируя потребление ресурсов.

В этом исследовании были получены структуры наночастиц Cu_nAu_m ($n+m=79$), с соотношением Cu : Au приблизительно 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3, с использованием эволюционного алгоритма USPEX [4]. Мы провели исследование изменений энергии адсорбции при высоком покрытии CO_x и O_x ($1 \le x \le 75$) с использованием межатомного потенциала машинного обучения (MLIP) в сочетании с методами DFT.

Релаксации структуры с использованием MLIP были выполнены с применением кода LAMMPS [5]. Локальные минимумы были доказаны отсутствием мнимых колебательных частот. Вибрационный анализ был выполнен с использованием пакета Phonopy [6].

Результаты исследования показывают, что Cu и Cu-содержащие сайты связываются с O и CO сильнее по сравнению с Au сайтами на всех кластерах. CO обычно адсорбируется на сайтах с низкой координацией по сравнению с O, который предпочитает сайты с высокой координацией. Для различных составов Cu-Au наблюдаются колебания энергий адсорбции как CO, так и O в зависимости от геометрии и химической природы сайтов адсорбции, и демонстрируются сходства. Чтобы исследовать свойства кластеров при высоких покрытиях CO и O, мы предсказали структуры с увеличением числа CO и O на поверхности от 1 до 75. Изобилие CO в реакционной среде увеличивает подвижность атомов металлов, вызывая деформации кластеров. Что касается атома кислорода, то при увеличении его концентрации наблюдается внедрение атомов O между атомами металла, разрывая связи металл-металл, что приводит к значительной реконструкции частицы.

Как обсуждалось выше, кластеры, богатые медью, обладают высокой реакционной способностью как для адсорбции CO, так и для адсорбции O. Это делает их более восприимчивыми к отравлению CO и окислению во время каталитических реакций. Результаты анализа показывают, что составы с соотношениями 1 : 1 и 1 : 3 с четырьмя атомами меди на поверхности демонстрируют сопоставимые адсорбционные характеристики, которые близки к характеристикам конфигураций, богатых медью, хотя связи адсорбатов с поверхностью немного слабее. Это наблюдение приводит к гипотезе о том, что конфигурации с умеренным присутствием меди на поверхности могут эффективно опосредовать конкурентную адсорбцию CO и O, а применение таких композиций в качестве катализаторов может быть эффективным с точки зрения, как окисления, так и минимизации отравления CO.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №19-72-30043.

Литература

1. *Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov Sh.K., Freund H.-J.* // Gold Bulletin. 2004. Vol. 37, № 1. P. 72. https://doi.org/10.1007/BF03215519
2. *Kim J.J., Summers D.P., Frese K.W.* // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1988. Vol. 245, № 1. P. 223. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80071-8
3. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, № 1. P. 845. https://doi.org/10.1021/cr040090g
4. *Oganov A.R., Glass C.W.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 1. P. 244704. https://doi.org/10.1063/1.2210932
5. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. Vol. 117, № 1. P. 1. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039
6. *Togo A, Tanaka I.* // Scripta Mater. 2008. Vol. 108, № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021

ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФОКУСИРОВКА КОЛЛАГЕНА I ТИПА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИСКУССТВЕННОЙ РОГОВИЦЫ ГЛАЗА

А. В. Нащекин[1], А. И. Лихачев [1], Д. П. Марков[1], Ю. А. Нащекина[1, 2], С. И. Павлов[1], Н. Д. Прасолов[1], М. Ю. Сироткина[2], О. В. Темников[1]

[1] Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

[2] Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург

nashchekin@mail.ioffe.ru

Возрастные изменения в структуре роговицы глаза связаны с ее истончением или снижением защитных свойств и провоцируют эрозию, отслоение или разрыв роговицы. По данным ВОЗ более 12 миллионов человек в мире страдают от потери зрения, вызванной нарушениями целостности роговицы, в том числе и в результате механических непредумышленных повреждений. При обширных дефектах единственным доступным методом восстановления зрения является трансплантация донорской роговицы. Это влечет проблему возможного отторжения роговицы, а в мире существует серьезная проблема недостатка искусственной роговицы. Несмотря на предпринимаемые попытки использования синтетических материалов в качестве протезов роговицы, было показано,

что материалы из естественных макромолекул внеклеточного матрикса (ВКМ) обладают заведомо лучшей биосовместимостью.

В состав роговицы входит коллаген – основной белок ВКМ, отвечающий за механическую и структурную целостность большинства тканей организма. Фибриллярная (нативная) форма коллагена, при которой отдельные молекулы связаны в нитевидные структуры (фибриллы), формирующие в свою очередь ткань в виде параллельно расположенных пластин (ламелей), и составляют роговицу. Клетки роговицы синтезируют необходимый им коллаген I и V типов, формируя наноструктурированный композитный материал.

Цель работы: формирование тканеподобной структуры на основе коллагена I типа, имеющей нативную структуру и физические параметры (прозрачность, упругость, механическую прочность, форму), сопоставимые со свойствами природной роговицы. Биосовместимость оценивалась на примере линии клеток SIRC (клетки роговицы глаза кролика).

Коллаген I типа в молекулярной форме был экстрагирован из сухожилий крыс. Структура и чистота коллагена подтверждались методами ИК-спектроскопии и электрофореза. Молекулярная масса белка определена методом вискозиметрии и составила 300 кДа.

Ранее нами была показана возможность формирования нативных волокон коллагена методом электрохимического структурирования диализированного раствора коллагена в электрическом поле между двумя проволочными электродами. В результате образования протонов водорода и отрицательно заряженных гидроксил-ионов между электродами формируется градиент pH. Являясь амфолитами, молекулы коллагена вблизи электродов принимают одноименный с электродами заряд. Под действием электростатических сил молекулы, отталкиваясь от соответствующего электрода, движутся в поле градиента pH и концентрируются в изоэлектрической точке, формируя волокна коллагена, имеющие нативную структуру.

В текущей работе конфигурация электродов изменена на трехмерную. Методом 3*D* печати была изготовлена жидкостная ячейка, обеспечивающая размещение проволочного электрода над плоским электродом на расстоянии 3 мм. В очищенном стерильном растворе коллагена I типа с концентрацией 5.9 мг/мл удаляли концевые телопептиды путем пепсинизации с целью исключения спонтанного фибриллогенеза, а затем раствор диализовали против воды.

Раствор коллагена объемом 200 мкл и pH 7.4 добавляли в ячейку между электродами, после чего прикладывали напряжение 3В в течение 1, 4 и 8 минут. Процесс формирования фибрилл наблюдали с помощью поляризационного микроскопа. Далее с помощью буфера Hepes производили фиксацию межмолекулярных связей сформированных фибрилл, тщательно промывали водой и сушили.

Полученные тканеподобные образцы анализировали методами ИК-Фурье спектроскопии в режиме НПВО, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, а также оптической микроскопии на просвет.

Показано, что разработанная методика позволяет формировать тонкие пленки структурированного коллагена I типа, обладающего структурными свойствами, близкими нативному коллагену. ИК-Фурье спектроскопия демонстрирует появление пиков, характерных для фибриллярной формы коллагена, в частности, 1083 $см^{-1}$. Спектры пропускания в видимой части спектра демонстрируют высокий процент пропускания до 86 %, имеются следы незначительной желтоватой окраски. Растровая электронная микроскопия позволила выявить нативную структуру коллагена с характерным размером межсоединений около 67 нм, толщина полученных пленок составила 80, 120 и 150 мкм, при 1, 4 и 8 минутах синтеза, соответственно.

При оценке биосовместимости пленок по отношению к клеткам роговицы кролика линии SIRC показана наибольшая миграционная активность клеток на коллагеновых пленках с более низкими численными значениями рельефа поверхности, полученных при повышенной концентрации солей хлористого натрия. При изучении адгезии и пролиферации статистически достоверных отличий в поведении клеток на пленках, полученных при разных значениях ионной силы, обнаружено не было.

Развитие работы предполагает формирование трехмерных макроскопических тканеподобных структур на основе коллагена I типа, а также его композитов с коллагенами IV и V типов для исследования роста эндотелиальных клеток, характерных для роговицы глаза.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20120-П, https://rscf.ru/project/21-74-20120/).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА I ТИПА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТОПОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК РОГОВИЦЫ

Ю. А. Нащекина[1, 2], М. Ю. Сироткина[1], О. В. Темников[2], Н. Д. Прасолов[2], А. В. Нащекин[2]
[1] Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург
[2] Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
nashchekina.yu@mail.ru

Восстановление повреждений роговицы, полученных в результате различного рода травм, является актуальной проблемой современной регенеративной медицины. Роговица состоит из комплекса белков внеклеточного матрикса и клеток. Одним из основных структурных компонентов роговицы является такой биополимер как коллаген I типа. Молекула коллагена состоит из трех полипептидных цепей, в каждой из которых более 1000 аминокислотных остатков, среди которых доминируют глицин, пролин и оксипролин. Присутствие в молекуле коллагена I типа небольшого по размеру глицина, который обеспечивает спиралевидный характер полипептидных цепей, а также циклических пролина и оксипролина, ограничивающих сворачивание молекулы коллагена в глобулу, способствуют формированию надмолекулярных фибриллярных структур. Формирование фибрилл происходит в процессе сборки или полимеризации молекул при определенных условиях. Основными условиями, обеспечивающими сборку фибрилл *in vitro*, т.е. вне организма, являются: температура, pH и ионная сила. Варьирование этих параметров позволяет получать фибриллы определенного диаметра, размера, а также плотности упаковки.

Процесс фибриллообразования *in vitro* изучается достаточно давно. Однако, несмотря на представленные в литературе зависимости физико-механических и структурных свойств пленок на основе фибриллярного коллагена от условий фибриллообразования, пленки, имитирующие нативные свойства роговицы, до сих пор не получены. Одной из причин этого является многофакторность такой системы, а также недостаток знаний о молекулярных механизмах фибриллообразования в разных условиях и влиянии этих условий на свойства полученных пленок. Целью настоящей работы является исследование влияния ионной силы, а также pH на самоорганизацию молекул коллагена I типа в фибриллы для получения пленок, способствующих адгезии, пролиферации, а также миграции клеток роговицы.

Коллаген I типа был экстрагирован из сухожилий крысиных хвостов путем кислотной экстракции. Такой метод экстракции позволяет получать одиночные молекулы с концевыми телопептидами. Методами электрофореза, а также ИК-Фурье спектроскопии подтверждены структура и целостность макромолекулы. Кинетику процесса сборки молекул коллагена в фибриллы в присутствии солей хлористого натрия от 0 до 200 мМ изучали с помощью УФ-спектроскопии на длине волны 310 нм. В результате исследования трехступенчатого процесса фибриллообразования коллагена показано, что количество сформировавшихся за определенный период фибрилл коллагена пропорционально увеличению концентрации солей хлористого натрия. Также показано, что наличие соли в растворе увеличивает не только количество сформировавшихся фибрилл коллагена, но и скорость фибриллообразования. При изучении влияния pH на процесс фибриллообразования обнаружено, что максимальная скорость самосборки молекул в фибриллы, а также количество фибрилл происходит при физиологическом значении pH 7.4. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано значительное увеличение количества водородных связей между молекулами коллагена в процессе фибриллообразования при добавлении солей хлористого натрия. При изучении влияния pH на свойства полученных пленок обнаружено, что количество водородных связей увеличивается пропорционально количеству гидроксид-ионов в растворе, а именно значению pH. Максимальное количество водородных связей определено в коллагеновых пленках, полученных при pH 9. С помощью атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности пленок на основе фибриллярного коллагена. Показано, что во всех образцах формируются фибриллы с нативной структурой, характерной особенностью которой является поперечная исчерченность. Статистически достоверное увеличение диаметра фибрилл в зависимости от ионной силы раствора обнаружено только для образцов с содержанием соли 150 мМ. Также выявлена зависимость рельефа поверхности от концентрации солей. С добавлением соли численные показатели рельефа поверхности пленок снижались, что свидетельствует об уплотнении коллагеновых фибрилл в пленках, полученных в присутствии солей хлористого натрия. Именно этот показатель пленок, а именно рельеф поверхности оказал важное влияние на поведение клеток.

При оценке биосовместимости пленок по отношению к клеткам роговицы кролика линии SIRC показана наибольшая миграционная активность клеток на коллагеновых пленках с более низкими численными значениями рельефа поверхности, полученных при повышенной концентрации солей хлористого натрия. При изучении адгезии и пролиферации статистически достоверных отличий в поведении клеток на пленках, полученных при разных значениях ионной силы, обнаружено не было.

Таким образом, согласно результатам проведенных исследований, оптимальными параметрами для разработки искусственной роговицы обладают пленки на основе коллагена, полученные при pH 7.4 и в присутствии хлористого натрия в растворе с концентрацией 200 мМ. Данные условия фибриллообразования коллагена позволяют получать пленки с максимальным количеством водородных связей, а также с наиболее гладким рельефом поверхности, способствующим максимальной скорости миграции клеток роговицы на таких пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 21-74-20120-П, https://rscf.ru/project/21-74-20120/).

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ (НА ПРИМЕРЕ ПЕУЦЕНИДИНА)

И. А. Павлов[1, 2], Д. В. Цыбенова[2]

[1] Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ

[2] Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ

pavlov.igeb@yandex.ru

Создание инновационного лекарственного средства – это сложный процесс, требующий комплексного подхода, включающего не только поиск новых препаратов, но и усовершенствование существующих с учетом всех объективных и субъективных факторов, которые влияют на эффективность и безопасность лекарственной терапии. Поэтому основной целью фармацевтической технологии является максимальное использование «фармацевтических факторов» для обеспечения высокого качества готовых лекарственных препаратов, обладающих направленной доставкой лекарственных средств, что совпадает со стратегической задачей биофармации, заключающейся в максимальном повышении эффективности лекарств и снижении до минимума возможного нежелательного их действия на организм. Такие системы смогут позволить контролировать распределение по тканям, адсорбцию, метаболизм и выведение лекарственного препарата из организма пациента, а также улучшить биодоступность и биосовместимость препарата, гарантируя безопасность и эффективность.

Существуют различные виды систем направленного транспорта лекарственных препаратов, но особый интерес представляют липосомы на основе природных фосфолипидов: с их помощью можно транспортировать очень широкий спектр препаратов – от традиционных лекарственных субстанций до генных конструкций. Многие лекарственные препараты, инкапсулируемые в липосомы, уже нашли свое применение в медицине. Сегодня липосомы используются, в том числе, и для лечения пациентов с онкологическими заболеваниями, так как липосомальные препараты имеют меньше побочных эффектов и работают лучше [1]. Благодаря своей биосовместимости и биоразлагаемости липосомы могут проникать через клеточные мембраны и поглощаться клеткой вместе с содержащимся в ней препаратом, что значительно увеличивает терапевтический эффект.

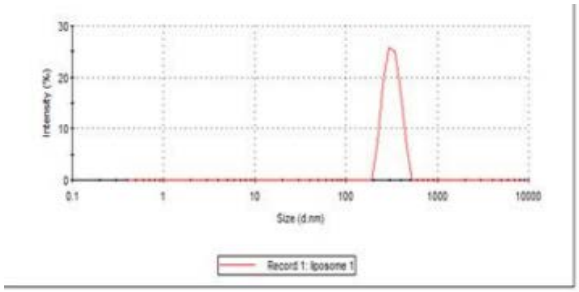
Настоящее исследование направлено на разработку технологии получения и стандартизации липосом, инкапсулированных пеуценидином (спазмолитическое средство) для повышения его фармакотерапевтического влияния и снижения токсичности. Липосомы, содержащие пеуценедин, получены по разработанной нами технологической схеме [3] методом ультразвуковой обработки на УЗДН-А и гомогенизатора высокого давления NanoDeBEE. Размеры липосом оценивали с помощью анализатора ZetaSizer Nano ZS. Количественное содержание инкапсулированного пеуценидина определяли на УФ-спектрометре марки Aple PD 303 UV.

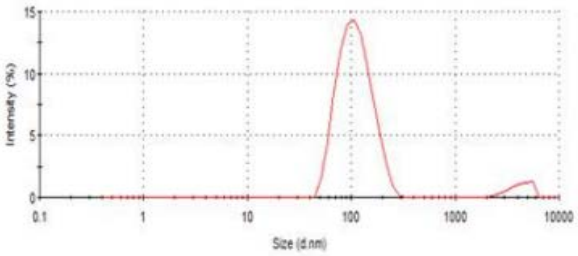
Установлено, что оптимальное время ультразвуковой обработки с применением УЗДН-А составляет 7 минут, при этом степень включения достигает 88.8 %. С применением гомогенизатора

NanoDeBEE при 4-х цикличной обработке степень включения составила 54.6 % от общего количества растворенного пеуценидина. На основании проведенных исследований подобран компонентный состав липосомальной оболочки для инкапсуляции пеуценидина, определены оптимальные условия получения липосом с диаметром частиц от 300 до 500 нм (табл., рис.).

Влияние длительности ультрозвуковой обработки и количества циклов гомогенизации на размеры загруженных липосом

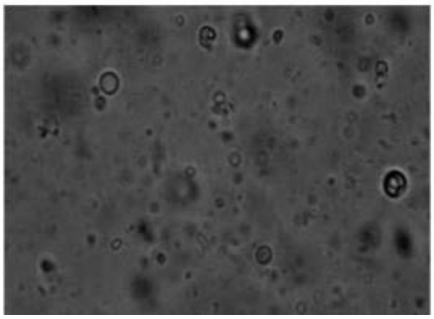
УЗДН-А			
Время удерживания, мин	5	7	9
Диаметр везикул, нм	523	100	96
NanoDeBEE			
Количество циклов обработки	2	4	6
Диаметр везикул, нм	615	421	300

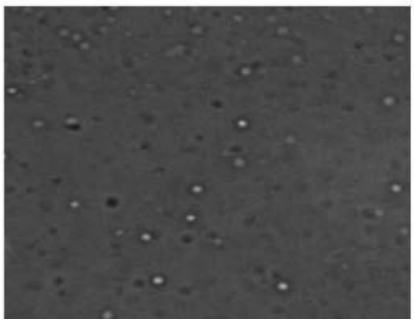




Размеры везикул после 4 циклов гомогенизации (421 нм)

Размеры везикул после обработки на УЗДН-А (100 нм)





Фотографии липосом и размеры везикул в зависимости от метода получения.

Уровень организации технологического процесса характеризует материальный баланс [2]. Он представляет собой соотношение между количеством исходного материала и количеством полученного готового продукта, отбросов производства и материальных потерь, которые всегда имеют место в процессе производства вследствие распыления, испарения, налипания материалов к стенкам аппаратов и т.д. Чем более совершенен технологический процесс и более он механизирован и автоматизирован, тем выше технологический выход и ниже технологическая трата, расходный коэффициент и расходные нормы исходного сырья. Материальный баланс составляется на каждую операцию, на стадию и в целом на процесс. Нами был рассчитан материальный баланс по количеству получаемого продукта и использованного исходного сырья, который показал, что при непрерывности процесса производства с применением гомогенизатора NanoDeBEE для получения липосомальных форм обеспечивается значительное снижение затрат. Экономическая эффективность метода сохраняется даже при минимальной загрузке пеуценидина.

Литература

1. *Демина Н.Б.* // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. № 1 (2). С. 8.
2. Фармацевтическая разработка. Концепция и практические рекомендации: научно-практическое руководство для фармацевтической отрасли / Василенко И.А., Демина Н.Б., Шохина И.Е. и др.; под ред. Быковского С.Н. М.: Перо, 2015. 472 с.
3. *Раднаева Л.Д., Елохина В.Н., Павлов И.А.* // Матер. V школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 5–10 июня 2009 года). Улан-Удэ, 2009. С. 230.

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

И. А. Павлов, В. Л. Убугунов
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ
pavlov.igeb@yandex.ru

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ), такими как свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, хром, никель, медь и цинк, представляет собой одну из наиболее острых глобальных экологических проблем современности [1]. Антропогенные источники, включая промышленные выбросы, сброс неочищенных сточных вод, интенсивное применение пестицидов и минеральных удобрений (особенно фосфорных, содержащих Cd), а также неконтролируемое захоронение отходов (электронный лом, гальваношламы), приводят к их устойчивому накоплению в почвах [2]. Главная опасность ТМ заключается в их персистентности – они не подвергаются биодеградации или химическому разложению до безвредных форм, а лишь трансформируются между различными химическими формами, накапливаясь в экосистеме [3].

Главную угрозу представляет способность ТМ к биоаккумуляции и биомагнификации по пищевым цепям [4]. Они активно поглощаются растениями из почв с умеренным загрязнением, накапливаются в их тканях и далее концентрируются в организмах животных, вплоть до человека [1]. Это приводит к масштабным негативным последствиям: деградации почвенного плодородия, снижению урожайности и качества сельхозпродукции, а главное – к тяжелым хроническим заболеваниям у людей (нейротоксичность Pb, Hg; нефротоксичность Cd; канцерогенность As, Cd, Cr) [4]. Чувствительность детей к экотоксикантам очень высока, даже небольшие их концентрации могут нанести непоправимый вред.

Масштабы загрязнения носят глобальный характер, затрагивая миллионы гектаров сельскохозяйственных земель, что ставит под угрозу продовольственную безопасность и требует огромных экономических затрат на мониторинг и здравоохранение [1]. Традиционные методы очистки часто неприменимы на больших площадях из-за высокой стоимости и деградации для почвенной экосистемы [5]. В этих условиях разработка эффективных, экономичных и экологически безопасных технологий детоксикации становится важной задачей. Среди них сорбционная иммобилизация ТМ выделяется как перспективный подход, направленный на перевод токсичных элементов в малоподвижные формы непосредственно в почве, тем самым снижая их биодоступность и миграцию [5].

Выбор лигнина и слюды в качестве основы для сорбентов, прежде всего, продиктован экономической целесообразностью и принципами устойчивого развития. Лигнин является крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажной промышленности, а слюда и ее отходы горно-обогатительных производств представляют собой доступное минеральное сырье. Их использование существенно снижает себестоимость сорбентов по сравнению с синтетическими аналогами и одновременно решает экологические проблемы утилизации этих техногенных продуктов, что соответствует концепции экономики замкнутого цикла и «зеленой» химии.

Главным обоснованием выбора служит высокий потенциал обоих материалов к направленной модификации для достижения требуемой эффективности и селективности. Наличие реакционноспособных групп в лигнине (–OH, –COOH) позволяет проводить его глубокую химическую функционализацию (меркаптизация, аминофункционализация, сульфонирование), кардинально повышая сорбционную емкость и придавая способность связывать как катионы (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}), так и анионы (As(V), Cr(VI)). Слоистая структура слюды позволяет осуществлять структурную модификацию (пилларизацию) путем внедрения оксидных «колонн» (Al_2O_3, FeOOH) или нанесения наночастиц оксидов Fe/Mn, что резко увеличивает удельную поверхность и создает высокоэффективные центры сорбции, особенно для анионных форм ТМ. Эта способность к трансформации обеспечивает гибкость в создании материалов под специфические загрязнения.

Важным фактором выбора является физико-химическая стабильность слюды (химическая инертность, механическая прочность), гарантирующая долговечность сорбента в почве. Для лигнина достижение сопоставимой долговременной стабильности обеспечивается разработкой нерастворимых форм через кросс-линкинг (гели, гранулы, композиты). Кроме того, комбинация лигнина и слюды открывает перспективу создания синергетических композитов, объединяющих высокую емкость

модифицированного лигнина со структурной прочностью минеральной матрицы. Таким образом, лигнин и слюда представляют собой оптимальное сочетание доступности, технологичности модификации, высокой эффективности против широкого спектра ТМ и потенциала для обеспечения долговременной иммобилизации загрязнителей в почве.

В современной практике наблюдается тенденция к увеличению применения синтетических сорбентов. Данная предпочтительность обусловлена возможностью химических методов синтеза обеспечивать получение материалов с детерминированными параметрами пористой структуры и повышенной адсорбционной емкостью. Однако реализация этих преимуществ сопряжена со значительным увеличением себестоимости конечного продукта.

На основании проведенного анализа литературных источников нами предлагается технология получения сорбента из производственных отходов целлюлозно-бумажных комбинатов и горно-обогатительного производства, обеспечивающая значительное снижение себестоимости при сохранении эксплуатационных характеристик конечного продукта.

Предлагаемая технология производства сорбента основана на синергетическом использовании двух промышленных отходов: лигнина и слюды. Процесс начинается с глубокой модификации компонентов: лигнин подвергается аминофункционализации через реакцию с эпихлоргидрином и этилендиамином для введения NH_2-групп, обеспечивающих селективность к анионам (As / Cr), а слюда преобразуется методом пилларизации – интеркаляцией полиядерных гидроксоалюминиевых катионов с последующей термической стабилизацией в оксидные наноколонны Fe_2O_3, что резко увеличивает поверхность и емкость для катионов (Pb / Cd). Модифицированные компоненты смешиваются в соотношении 1 : 1 с добавлением поливинилового спирта и глицерина, после чего формуются в гранулы диаметром 3 мм методом экструзии. Сформованные гранулы проходят стабилизацию глиоксалем для создания сшитой полимерной сети, предотвращающей биоразложение в почве, и термоактивацию в азотной атмосфере при 250°C для увеличения пористости. В итоге данная технология обеспечивает круговорот ресурсов, превращая техногенные отходы в эффективный инструмент ремедиации загрязненных почв.

Следовательно, основные преимущества предлагаемой технологии решают следующие задачи:

1) экономическую эффективность за счет использования отходов (стоимость сырья на 60 % ниже синтетических аналогов),

2) высокую сорбционную емкость (120 мг Pb^{2+}/г, 95 мг Cd^{2+}/г),

3) селективность к широкому спектру тяжелых металлов (катионы Pb / Cu / Cd через слюду, анионы As / Cr через лигнин),

4) экологическую безопасность (рециклинг растворителей, безотходное производство),

5) долговечность (сохранение сорбционных свойств в почве более 5 лет).

Литература

1. *Tóth G., Hermann T., Szatmári G., Pásztor L.* // Environ. Int. 2016. Vol. 88. P. 299.
2. *Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M.* // Environ. Chem. Lett. 2010. Vol. 8, № 3. P. 199.
3. *Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R. et al.* // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 266. P. 141.
4. *Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N. et al.* // Interdiscip. Toxicol. 2014. Vol. 7. № 2. P. 60.
5. *Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I.* // Environmental risk assessment of soil contamination. Ed. by M.C. Hernandez-Soriano. Rijeka: InTech, 2012. P. 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЭНД ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ И УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

Е. С Петухова, А. Г. Аргунова, А. Л. Федоров
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»
evgspar@rambler.ru

Известно [1–3], что при эксплуатации изделия из полиолефинов подвергаются процессам старения под воздействием естественных климатических факторов, таких как солнечная радиация, тепловая энергия, влага, озон и кислород. Наиболее агрессивным фактором при деградации полиолефинов является УФ-излучение, которое инициирует протекание радикальных цепных реакций и процессов

окисления кислородом воздуха. Для нейтрализации негативного климатического воздействия в состав промышленных марок полиолефинов вводят специальные добавки – стабилизаторы, действие которых заключается в прерывании радикальных цепных реакций, что замедляет процессы старения материала.

Для оценки эффективности того или иного материала на полимер необходимо оценить его климатическую стойкость при длительном экспонировании или ускоренных климатических испытаниях (УКИ). Однако на практике очень сложно добиться идентичности процессов старения при длительных испытаниях и УКИ в силу невозможности воспроизвести все факторы, действующие на материал в реальных условиях эксплуатации. В работе УКИ были применены для предварительной оценки стойкости материалов к климатическому старению и предварительной оценке эффективности стабилизатора.

В качестве полимерной матрицы был выбран полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки Снолен ЕР 0.26/51N (Газпром Нефтехим Салават) без стандартных промышленных добавок. В качестве стабилизаторов в ПЭНД вводили пространственно-затрудненные фенолы марок СО-3, СО-4, ɣ-меркаптан, Каликсарен и Стафен (НИОХ СО РАН) в количестве 1.0 мас. %.

Длительное экспонирование образцов проводилось в течение 15 месяцев на открытых стендах и под навесом полигона «Якутск» (г. Якутск, ул. Автодорожная, д. 20) по ГОСТ 9.708-83, контрольные образцы хранились в отапливаем помещении без доступа света.

Для УКИ образцы размещали на равноудаленном расстоянии от источника УФ-излучения и изолировали от внешних воздействий в коробе, сконструированном из листового металла и деревянного каркаса. Источником УФ-излучения являлась лампа ДРТ-1000, имеющая поток изучения в диапазоне 240–320 нм (мощность лампы 128 Вт). Продолжительность облучения составляла 1, 2, 3, 6, 12, 24 и 36 ч.

Длительные климатические испытания продемонстрировали, что по показателям удлинения при разрыве и величине предела текучести наилучшие свойства демонстрируют материалы на основе ПЭНД с гибридными стабилизаторами марок СО-3 и СО-4. Результаты исследования изменения физико-механических характеристик композитов со временем экспозиции не позволяют в полной мере дать оценку эффективности работы стабилизаторов в случае УКИ. Это обусловлено различием механизмов протекания процессов деградации материала.

Для количественной оценки степени протекания окислительной радикальной деструкции полиэтилена исследованы ИК-спектры экспонируемых материалов. В результате радикальной окислительной деструкции полиэтилена на поверхности образцов происходит накопление карбонильных и концевых винильных групп. Расчет карбонильных и винильных индексов, проведенный согласно методикам, описанным в [4–6], показал, что общее количество карбонильных групп на поверхности нестабилизированного ПЭНД значительно ниже, чем в материалах, содержащих стабилизирующие добавки. Вероятно, в отсутствии стабилизатора в ПЭНД преобладают реакции диспропорционирования, сопровождающиеся изменением макромолекулярных характеристик ПЭНД, что также подтверждается результатами определения ПТР. Характер накопления винильных групп на лицевой стороне образцов сходен с характером накопления карбонильных групп. При добавлении в полимер без промышленных компонентов стабилизаторы выполняют три роли: они служат климатическими стабилизаторами, термостабилизаторами, а также, возможно, пластифицирующими добавками.

В таблице представлены результаты расчета карбонильного и винильного индексов в зависимости от продолжительности УКИ.

Установлено (табл.), что при интенсивном облучении исследуемых материалов концентрация карбонильных групп равномерно увеличивается с ростом продолжительности воздействия. Концентрация винильных групп, в свою очередь, демонстрирует максимум в диапазоне 3–6 часов облучения. Дальнейшее снижение винилового индекса, вероятно, обусловлено тем, что часть винильных групп реагирует с озоном, который образуется из кислорода воздуха в процессе ионизации под воздействием УФ-излучения. Возникновение альдегидов в процессе озонолиза приводит к частичному увеличению количества карбонильных групп за счет уменьшения числа винильных групп.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, хотя при УКИ и длительном натурном экспонировании в целом формируются одни и те же продукты старения, методы УКИ не дают возможности оценить эффективность различных стабилизирующих добавок для улучшения климатической стойкости ПЭНД.

Карбонильный и винильный индексы стабилизированных материалов на основе ПЭНД в зависимости от продолжительности экспонирования при ускоренных климатических испытаниях

	EP 0.26/51N	CO-4	γ-меркаптан	Каликсарен	CO-3	Стафен
Карбонильный индекс (CI)						
0 ч	0.0000	0.0081	0.0088	0.0106	0.0078	0.0167
1 ч	0.0667	0.1210	0.0647	0.0948	0.1208	0.1098
2 ч	0.1679	0.2517	0.1149	0.1761	0.3699	0.1678
3 ч	0.2273	0.2933	0.1370	0.2581	0.3235	0.2160
6 ч	0.3294	0.4875	0.4085	0.3820	0.4667	0.3250
12 ч	0.5000	0.6667	0.7000	0.4444	0.6702	0.5000
24 ч	0.5882	0.8629	1.0323	0.8404	1.1569	0.6471
36 ч	0.5795	1.0193	0.8654	0.8646	1.0789	0.6866
Винильный индекс (VI)						
0 ч	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0004	0.0049
1 ч	0.0130	0.0172	0.0079	0.0164	0.0161	0.0221
2 ч	0.0252	0.0306	0.0162	0.0190	0.0370	0.0221
3 ч	0.0455	0.0373	0.0301	0.0427	0.0382	0.0336
6 ч	0.0459	0.0350	0.0380	0.0427	0.0300	0.0338
12 ч	0.0386	0.0215	0.0291	0.0404	0.0255	0.0354
24 ч	0.0221	0.0137	0.0011	0.0181	0.0137	0.0245
36 ч	0.0273	0.0021	0.0173	0.0323	0.0066	0.0201

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность Новосибирскому институту органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН за любезно предоставленные материалы.

Литература

1. *Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Барботько С.Л. и др.* // Пластические массы. 2013. № 1. С. 37.
2. *Черезова Е.Н., Мукменева Н.А., Архиреев В.П.* Старение и стабилизация полимеров. Казань: КНИТУ, 2012. 140 с.
3. *Wypych G.* Handbook UV degradation and stabilization. Toronto: ChemTec Publishing, 2020. 465 p.
4. *Benítez A., Sánchez J.J., Arnal M.L. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. Vol. 98. P. 490.
5. *Antunes M.C., Agnelli J.A.M., Babetto A.S. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. Vol. 143. P. 95.
6. *Ali S.S., Qazi I.A., Arshad M. et al.* // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2016. Vol. 5. P. 44.

БИВЕНЬ МАМОНТА: СВОЙСТВА, СТРУКТУРА, СОРТНОСТЬ, СТАБИЛИЗАЦИЯ

Е. С. Петухова, Т. А. Исакова, Г. В. Ботвин, Т. М. Соловьев, А. А. Чириков, В. В. Петров
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»
evgspar@rambler.ru

Бивень мамонта (БМ) – уникальное косторезное минеральное сырье биогенного происхождения, характеризующееся чрезвычайно сложной многокомпонентной иерархической структурой. Работы, посвященные исследованию БМ с использованием специализированных аналитических методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), зачастую описывают один-два объекта [1–3]. Исследования, проводимые в рамках деятельности лаборатории технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны Якутского научного цента СО РАН, показали, что от объекта к объекту структурные характеристики БМ могут существенно изменяться. В частности, исследования методом РФА, выполненные в разные годы, показали, что цементное вещество БМ может содержать минералы ньюберит, вивианит, кварц и др. Стехиометрический состав гидроксиапатита (ГАП) может существенно отличаться, что может определяться как наличием ионного замещения в структуре ГАП,

так и протеканием процессов фоссилизации. Исследования методом ДТА (дифференциальный термический анализ) также показали, что количественный компонентный состав от образца к образцу отличается, массовая доля минеральной и органической составляющих БМ колеблется в достаточно широком диапазоне, что определяется как особенностями залегания и хранения БМ, так и их сортностью.

Кроме того, БМ как сырье биогенного происхождения, в течение десятков тысяч лет захороняемое в толщах мерзлотных отложений, характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью к воздействию факторов окружающей среды [4]. К основным факторам, оказывающим наиболее сильное воздействие на сохранность БМ, прежде всего относят перепады температур, влажности, воздействие солнечного излучения, ветров, а также микробиологическое заражение [5–7]. Под воздействием указанных факторов происходит постепенная деградация БМ, которая сопровождается разложением органической части БМ – коллагена, изменением элементного состава минеральной части за счет протекания процессов минерализации, растрескиванием и разрушением тела БМ, вплоть до состояния щепы [4, 8]. В зависимости от состояния различают 4 сорта БМ, которые схематически представлены на рис. 1. Наибольшую ценность представляют БМ 1 и 2 сортов, в связи с чем, в настоящее время, актуальной является проблема по сохранению целостности БМ после его добычи. С целью разработки оптимальных решений и подходов по сохранению целостности БМ после добычи были проведены модельные климатические испытания. По итогам проведенных испытаний установлено, что практически любое воздействие, вызывающее резкое изменение содержания влаги в образцах, приводит к их растрескиванию [4]. Поэтому для предотвращения растрескивания целесообразно провести медленную сушку БМ в щадящих условиях, и только после этого рекомендуется помещать БМ на длительное хранение [9]. При этом во время хранения необходимо поддерживать в помещении постоянную температуру и влажность воздуха.

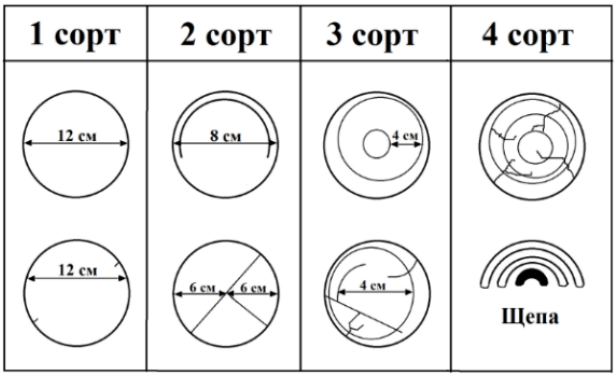


Рис. 1. Сорта бивня мамонта.

В качестве дополнительных мер по сохранению целостности и качества БМ рекомендуется использовать такие методы, как окрашивание, обработка антибактериальным составом, оборачивание в пленку, а также пропитывание с использованием полиэфирных смол [4, 8–10]. Как показывают результаты экспериментов, пропитка полиэфирными или эпоксидными смолами позволяет полностью заполнить поры и трещины как на поверхности, так и в объеме БМ. Кроме того, было показано, что с помощью данного способа можно не только защитить БМ от растрескивания, но стабилизировать БМ низких сортов (III и IV сорта), имеющих уже выраженные трещины различного характера. Эксперименты показывают, что стабилизированные таким способом БМ пригодны для художественной обработки [7]. В качестве примера на рис. 2 приведены фотографии БМ IV сорта до и после пропитывания полиэфирной смолой.



Рис. 2. Образец БМ IV сорта до (слева) и после (справа) пропитывания полиэфирной смолой.

Таким образом, на основании проведенных исследований предлагается следующая методика по защите и сохранению качественных характеристик и целостности БМ во время длительного хранения, включающая стадии очистки, медленного просушивания, обработки антибактериальным составом, кондиционирование, стабилизацию и хранение в отапливаемом помещении при постоянной влажности и температуре окружающего воздуха.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ НИОКТР № 122042000008-5.

Выражаем благодарность ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании Центра.

Литература

1. *Sakae T., Oinuma H., Higa M. et al.* // J. Oral Biosci. 2005. Vol. 47, № 1. P. 83.
2. *Золотарев В.М., Хлопачев Г.А.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114, № 6. С. 1036.
3. *Sun X., He M., Wu J.* // Crystals. 2021. Vol. 11, №. 5. P. 572. https://doi.org/10.3390/cryst11050572
4. *Соловьев Т.М., Петухова Е.С., Ботвин Г.В. и др.* // Все материалы. Энциклопедический словарь. 2021. № 11. С. 14. https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-11-14-19
5. *Kendall C., Eriksen A.M.H., Kontopoulos I. et al.* // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2018. Vol. 491. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.11.041
6. *Hedges R.E.M.* // Archaeometry. 2002. Vol. 44, № 3. P. 319. https://doi.org/10.1111/1475-4754.00064
7. *Fernandez-Jalvo Y., Sanchez-Chillon B., Andrews P. et al.* // Archaeometry. 2002. Vol. 44, № 3. P. 353.
8. *Соловьев Т.М., Исакова Т.А., Павлова В.В. и др.* // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2023. Т. 28, № 3. С. 495. https://doi.org/10.31242/2618-9712-2023-28-3-495-506
9. *Исакова Т.А., Петухова Е.С., Павлова В.В. и др.* // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021. Т. 26, № 3. С. 75. https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-3-75-85
10. *Ботвин Г.В., Чириков А.А., Петров В.В. и др.* // III Всерос. конф. «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата». Якутск, 10–13 сентября 2024 г.: Сб. трудов. С. 171. https://doi.org/10.24412/cl-37255-2024-1-171-172

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ НИТРОБЕНЗОЛА

Д. А. Помогайло[1, 2], Е. В. Шувалова[2], Е. И. Кнерельман[3], О. П. Ткаченко[2]
Л. М. Кустов[2], С. И. Помогайло[4]

[1] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
[2] Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва
[3] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл.
[4] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл.

Важным сырьем и ключевым промежуточным продуктом для многих химических продуктов, таких как красители, пигменты, полиуретаны, фотоматериалы, фармацевтические средства, пестициды, ускорители вулканизации и взрывчатые вещества является анилин.

Основной способ восстановления нитробензола с целью получения анилина в промышленности – каталитический, поскольку он отличается высокой скоростью, чистотой получаемых продуктов, простотой технологии, возможностью автоматизации технологического процесса. Целью данной работы является разработка синтеза изолированных медьсодержащих нанокатализаторов, допированных палладием и нанесенных на γ-Al_2O_3, для процессов гидрирования нитробензола. Катализаторы получены путем образования промежуточных металлокомплексных соединений на поверхности носителя γ-Al_2O_3 с их последующим гидрогенолизом, восстановлением, прокаливанием и дополнительной обработкой водородом. Приготовление катализаторов посредством поверхностных металлокомплексных соединений позволяет получить более диспергированные активные центры катализаторов [1]. Структура катализаторов исследована с помощью различных методов: низкотемпературной сорбции азота, СЭМ с ЭДС приставкой, ПЭМ и ИК-ДРИФТС. ДРИФТС-исследования указывают на присутствие активных фаз катализаторов в виде одно-

и двухвалентного палладия и меди. Катализатор на основе $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ обладает невысокой активностью, добавление палладия приводит к ее повышению. Так, в присутствии катализатора $PdCu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ достигнута конверсия нитробензола, равная 85 % при 100 %-ной селективности по анилину. Процессы дополнительной обработки водородом приводят к ухудшению каталитических свойств катализаторов, как и в случае [2].

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИСМАН и ФИЦ ПХФ и МХ РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Авторы (ЛМК и ОПТ) благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 075-15-2023-585) в части исследования структуры катализаторов.

Литература

1. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. и др.* // Нефтехимия. 2023. Т. 63, № 2. С. 262. https://doi.org/10.31857/S0028242123020107
2. *Шестеркина А.А., Стрекалова А.А., Кустов Л.М.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 6. С. 888. https://doi.org/10.31857/S0044453720060217

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ПРИРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ОПОКУ И ДИАТОМИТ) ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

С. И. Помогайло[1, 2], Е. Г. Чепайкин[1], Р. И. Джусупкалиева[3], Г. Н. Менчикова[1], Е. И. Кнерельман[4], О. П. Ткаченко[5], Л. М. Кустов[5, 6], Е. В. Пугачева[1]

[1] Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

[2] Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

[3] Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан

[4] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

[5] Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия;

[6] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва. Россия

pomogsvetlana@mail.ru

Получение ключевых продуктов нефтехимии, таких как спирты, альдегиды, кетоны, кислоты является актуальной проблемой [1–3]. Алканы природного и попутного нефтяного газов представляют собой подходящее сырье для процессов окисления. В связи с этим существует необходимость в разработке эффективных катализаторов для процессов парциального окисления пропана. Нами простым способом пропитки и последующего восстановления водородом приготовлены катализаторы на основе Pd, нанесенного на природные материалы: опоку и диатомит. В качестве носителей катализаторов использованы диатомит Актюбинского месторождения и опока Таскалинского месторождения Казахстана.

Перед использованием в качестве носителей катализаторов опока и диатомит были предварительно промыты дистиллированной водой для удаления примесей органических соединений и водорастворимых солей и высушены при 100°C (обозначены как опока, диатомит); промыты водой, обработаны соляной кислотой с кипячением в течение 2 часов, еще раз промыты до нейтральности промывных вод и высушены (Opoka_HCl, Diatomite_HCl); исходные материалы были промыты водой, обработаны кислотой, промыты водой и затем высушены с последующим прокаливанием (Opoka-HCl_5000, Diatomite_HCl_500). Полученные носители перед использованием размолоты и просеяны через сита. Для исследований использовали фракцию 0.2–0.315 мм.

Полученные катализаторы охарактеризованы с помощью физико-химических методов: ИК-Фурье спектроскопии, РФА, СЭМ, определение удельной поверхности по БЭТ. Показано, что введение палладия (в количестве 0.5 мас. %) не приводит к существенным изменениям структуры используемых носителей, которые были предварительно обработаны кислотой либо прокаливанием.

Каталитическая активность образцов изучена в реакции парциального окисления пропана. В каталитической системе в качестве совосстановителя использовали водород, также добавляли сокатализатор – $FeSO_4$, роль которых описана в публикации [4]. Распределение продуктов реакции

окисления пропана в присутствии катализаторов на основе палладия, нанесенного на природные материалы, представлена в таблице.

Окисление пропана в присутствии катализаторов

Катализатор	Продукты реакции, ммоль/л			
	i-PrOAc	*n*-PrOAc	MeOAc	∑ (acetone+propanal)
Pd/Opoka	6.11	3.54	2.18	21.22
Pd/Opoka_500	6.56	5.51	7.21	55.89
Pd/Opoka_HCl_500	5.21	3.64	3.80	36.84
Pd/Diatomite	3.69	1.93	1.34	12.23
Pd/Diatomite_500	8.92	5.72	7.17	64.89
Pd/Diatomite_HCl_500	7.07	5.62	6.41	50.05

Условия: C_3H_8 = 0.68 МПа, O_2 = 0.4 МПа, H_2 = 0.88 МПа; 0.01 г катализатора, [$FeSO_4$] = 0.048 М, [H_2SO_4] = 0.049 М, V(CH_3COOH) : V(H_2O) = 3.5 : 1, T = 60°C, 1 ч.

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали, объемом 34 $см^3$, футерованном фторопластом. Контактный раствор (объем составлял 2.5 мл) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах, затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений: C_3H_8 = 0.68 МПа, O_2 = 0.4 МПа, H_2 = 0.88 МПа. После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом газовой хроматографии (ГХ).

Исследования показали, что в результате реакции парциального окисления пропана молекулярным кислородом получаются *изо*-пропилацетат, *н*-пропилацетат, метилацетат, и ацетон с пропаналем. Причем селективность была выше по отношению к ацетону и пропаналю. Катализаторы, нанесенные на прокаленные носители (Pd/Diatomite_500 и Pd/Opoka_500), показали более высокую активность, чем остальные катализаторы (см. табл.).

Авторы (О.П.Т. и Л.М.К.) выражают благодарность РНФ за финансовую поддержку исследований (проект № 23-73-30007).

Работа выполнена по теме государственного задания ИСМАН №125021201987-2 и с использованием оборудования ЦКП «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Литература

1. *Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.E. et al.* // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 13. P. 8521.
2. *Chepaikin E.G.* // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80, № 4. P. 363.
3. *Chepaikin E.G.* Chapter in book Alkane Functionalization. Ed. Pombeiro A.J.L., Fatima C. Guedes da Silva: Wiley, 2019. P. 19.
4. *Chepaikin E.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. Vol. 68, № 8. P. 1465.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТРАБОТАННЫХ СЕТОЧНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (КСН), ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

О. Е Пухова[1, 2], И. В. Борягина[1], Н. В. Ровинская[1], Т. Ф. Васекина[1]

[1] НПК «Суперметалл», Москва

[2] Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва

analys@supermetal.ru

Каталитическое окисление аммиака для получения азотной кислоты является крупномасштабным производством, с использованием катализаторов в виде проволочных тканых или вязаных сеток из сплавов на основе платины с металлами платиновой группы (МПГ), в качестве легирующих элементов обычно используются Rh, Pd и Ru. Одним из путей повышения эффективности процесса

каталитического окисления аммиака путем снижения вложений МПГ и их потерь является замена, по крайней мере, части сеточных катализаторов из сплавов на основе платины на более дешевые катализаторы [1].

Перспективными основами (подложками) для носителей катализаторов окисления аммиака с дисперсными частицами МПГ являются сетчатые структуры из прецизионных жаростойких сплавов системы железо-хром-алюминий с модифицирующими добавками Ti, Y, Zr (фехраль, Fecralloy, Megapyr, Kanthal и т.п.). Установлено, что сетки из этих сплавов в условиях работы агрегатов конверсии аммиака не влияют на ход целевого превращения NH_3 в NO и при этом способны улавливать часть МПГ, теряемых сеточными катализаторами из платиновых сплавов [2].

Переработка таких сеток является актуальной задачей с точки зрения выделения платиновых металлов и их рециклинга. Первостепенной задачей при решении данной проблемы будет являться достоверное определение содержания платиновых металлов в отработанных катализаторах. Сложность решения данной проблемы заключается в длительности и многостадийности пробоподготовки, а также в отсутствии даже ориентировочных данных о содержании МПГ в каждом образце сетки. В Испытательной лаборатории разработана инструкция по проведению пробоподготовки и определению содержания платины и родия в отработанных катализаторах сеточных нанесенных (КСН).

Пробоподготовка проводится следующим образом. От каждой сетки после взвешивания отбирают по три пробы: одну пробу отбирают из центральной части сетки, вторую – между центром и краем сетки, третью – на краю сетки. При необходимости (для уточнения содержания платиноидов) отбирают еще несколько проб из других мест сетки. Масса навески должна составлять 14.0–18.0 г. Навески каждую отдельно помещают в химические стаканы и обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Сначала стаканы выдерживают при комнатной температуре, затем стаканы с реакционной массой нагревают при умеренном кипении 4–5 часов. После окончания обработки суспензию охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на воронке Бюхнера через обеззоленный фильтр «синяя лента». Осадки на фильтре промывают горячей водой, количественно переносят вместе с фильтрами в химические стаканы и приливают по 80 $см^3$ смеси кислот (60 $см^3$ соляной кислоты и 20 $см^3$ азотной кислоты). Стаканы нагревают 5–6 часов, периодически доливая соляную кислоту до первоначального объема.

Суспензии охлаждают, надосадочную жидкость декантируют в другие стаканы (от каждой суспензии отдельно), остатки снова заливают смесью кислот (60 $см^3$ соляной кислоты и 20 $см^3$ азотной кислоты) и процесс кипячения повторяют. После охлаждения суспензии и декантированные растворы фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтрат и промывные воды от каждой навески объединяют и переносят в стеклянные стаканы вместимостью 250 $см^3$, удаляют нитрат-ионы, упаривая раствор до влажного осадка с избыточным количеством соляной кислоты для полного удаления окислов азота. После полного удаления окислов азота растворы количественно переносят в мерные колбы и доводят до метки раствором соляной кислоты 1 : 5. Растворы соляной кислоты после обработки исходных образцов сеток КСН объединяют, нейтрализуют и утилизируют. Установлено, что содержание платины в этих растворах, не превышает 0.001 мас. %. Описанные выше операции необходимы для минимизации влияния матричных элементов основы сетки на определение платиновых металлов.

Определение содержания МПГ проводят следующим образом. Предварительно проводят определение родия и платины в растворах образцов сеток по градуировочным графикам. Точное определение проводят по методу ограничивающих растворов, комбинированного с методом добавок [3]. В две колбы при помощи пипеточного дозатора вводят добавки АС родия / платины, содержащие меньшее и большее количество определяемого элемента от ожидаемого количества в испытуемом образце (таблица).

Рекомендуемые условия приготовления растворов по методу ограничивающих растворов, комбинированному с методом добавок

Определяемый элемент	Содержание определяемого элемента в аликвоте, мкг	Содержание определяемого элемента в меньшей добавке, мкг	Содержание определяемого элемента в большей добавке, мкг
Rh	50	40	0
Pt	500	400	600

В третью колбу вносят еще одну аликвоту V_{a1}. Объем растворов доводят до метки раствором соляной кислоты 1 : 5 и хорошо перемешивают. Расчет аликвот производят по формуле:

$$V_{Me} = \frac{C \cdot V_к \cdot 100}{m \cdot 10^6 \cdot x_{Me}}, \quad \text{где} \quad (1)$$

C – содержание металла (Me) в аликвоте, мкг;
$V_к$ – объем колбы, в которую помещена проба, см^3;
m – масса навески, г;
x_{Me} – ориентировочная массовая доля платины/родия в образце, определенная в результате предварительного анализа по ГХ, мас. %.

Если полученные значения содержания родия или платины в аликвоте не соответствуют середине ГХ метода ограничивающих растворов, проводят подбор аликвот, чтобы содержание родия или платины соответствовало середине ГХ. Для этого по формуле (2) рассчитывают полученное значение содержания металла, а затем, по формуле (1), рассчитывают новую аликвоту с учетом этого содержания металла. Процедуру повторяют несколько раз до получения приемлемого результата – содержание МПГ в аликвоте соответствует середине градуировочной характеристики.

Вычисление массовой доли родия и/или платины в анализируемом образце по методу ограничивающих растворов, комбинированному с методом добавок, производили по формуле (2):

$$X = \frac{C \cdot V_{к\,ал} \cdot V_к}{V_{ал} \cdot m_н \cdot 10^4}, \quad \text{где} \quad (2)$$

X – содержание определяемого элемента в образце, мас. %;
C – содержание определяемого элемента в аликвоте, определенное методом ААС, мкг/см^3;
$V_{к\,ал}$ – объем колбы, в которую помещена аликвота, см^3;
$V_к$ – объем колбы, в которую помещена проба, см^3;
m – масса навески, г;
$V_{ал}$ – объем аликвоты, см^3.

Полученное единичное значение принимают за окончательный результат измерений.

Результаты определения содержания родия и платины в образцах отработанных катализаторных сеток могут быть использованы для дальнейшего исследования распределения МПГ на поверхности сеток, оценке содержания МПГ в отработанных сетках и рентабельности разрабатываемых методов извлечения платины и родия из них.

Литература

1. *Ястребов В.А., Морозова Л. Э., Драчев В. И. и др.* Патент RU 2745741, опубликован 31.03.2021.
2. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983, С. 232.
3. МВИ СМ-009-2015. Методика измерений массовых долей родия, палладия и платины в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом. М., 2015. 15 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ

А. И. Прудников, В. В. Козлов
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
makr9k2001@gmail.com

Развитие современных функциональных материалов требует глубокого понимания процессов, взаимосвязанных реакций и фазовых переходов, развивающихся при термическом и химическом воздействии и обеспечивающих целенаправленную модификацию внутренней структуры функциональных материалов. Полиакрилонитрил (ПАН) и его сополимеры, являющиеся основой для создания углеродных волокон и электропроводящих полимеров, представляют особый интерес для микро- и наноэлектроники. Формирование термостабильной структуры в ПАН происходит через последовательные стадии: стабилизация, развитие сопряженных связей и карбонизация. Однако процесс стабилизации, включающий реакции циклизации и окисления, чувствителен к внешним

условиям, включая влажность окружающей среды. Настоящее исследование направлено на изучение влияния влажности на кинетику и химическую природу изменений в структуре ПАН с целью оптимизации термообработки.

Стабилизацию ПАН исследовали при влажности окружающей среды 20 и 100 % и температурах до 200°C. Для анализа применялись методы термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Снижение влажности окружающей среды с 100 до 20 % значительно изменяет кинетические параметры стабилизации. Энергия активации процесса уменьшается с 180.7 до 68.7 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель – с $2.2 \cdot 10^{10}$ до $1.5 \cdot 10^{10}$ мин.$^{-1}$. Это свидетельствует о более легком прохождении химических реакций при низкой влажности, что обусловлено ускорением циклизации нитрильных групп и меньшим сопротивлением диффузии кислорода. Термообработка при влажности 20 % привела к меньшей потере массы (23.67 % против 24.82 % при влажности 100 %), что указывает на образование более термостабильных полимерных структур.

Метод ДСК показал, что для образцов с влажностью 20 % начало процесса стабилизации происходит при 234.5°C, что ниже, чем для образцов с влажностью 100 % (234.7°C). Тепловой эффект стабилизации также выше для образцов с низкой влажностью – 550.4 кДж против 538.8 кДж. Эти данные подтверждают, что влажность влияет на индукционную стадию процесса, сокращая ее при низких уровнях влаги.

ИК-спектроскопия выявила большее количество сопряженных связей C=N (1.632 против 1.536 при влажности 100 %), что указывает на более интенсивное развитие полисопряженной структуры при низкой влажности. В то же время высокая влажность способствует гидролизу нитрильных групп, что увеличивает количество групп C=O и C–H, препятствующих циклизации.

Результаты исследования показали, что влажность окружающей среды играет ключевую роль в процессах стабилизации ПАН. Снижение влажности до 20 % способствует ускорению реакций циклизации, повышению уровня сопряженных связей и термической стабильности образцов. Управление влажностью и температурным режимом термообработки позволяет оптимизировать процесс стабилизации, открывая перспективы для создания высокоэффективных материалов в электронике и углеродных композитах. Эти выводы могут быть использованы при разработке технологий для улучшения эксплуатационных характеристик полимеров.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОЛИТИТАНОКСИДА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Е. В. Саломатина, А. С. Носкова, Д. Г. Фукина, Л. А. Смирнова
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского
salomatina_ev@mail.ru

Фотокаталитическая очистка сточных вод различных предприятий является эффективной и экологически безопасной стратегией сохранения водных ресурсов планеты. Самым распространенным фотокатализатором на сегодняшний день является TiO_2 анатазной полиморфной модификации. Однако его повсеместное применение в фотокаталитических процессах сдерживают: ограниченный лишь УФ-областью спектра рабочий диапазон длин волн, сильное рассеивание света на крупных частицах порошкообразного материала и низкий квантовый выход, максимальное значение которого в современных материалах не превышает 20 %. Перспективным вектором с точки зрения усиления фотокаталитических свойств TiO_2 является его наноструктурирование в оптически прозрачных полимерных матрицах и легирование наночастицами (НЧ) металлов с плазмонным резонансом в видимой области спектра, в частности, НЧ Ag или Au.

В работе получены оптически прозрачные органо-неорганические сополимеры, содержащие наноструктурированный полититаноксид (ПТО), легированный НЧ золота и серебра. Образцы получены поликонденсационно-полимеризационным методом из изопропоксида титана и смеси гидроксиэтилметакрилата с мономерами (мет)акрилового ряда. НЧ золота и серебра формировали в полимерной матрице при УФ-восстановлении $HAuCl_4$ и $AgNO_3$, соответственно, с последующей

термической обработкой, процесс контролировали спектрофотометрически. В зависимости от соотношения компонентов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии было доказано образование НЧ ПТО анатазной полиморфной модификации размером ~ 10 нм и НЧ золота или серебра со средним размером от 20 и 12 нм, соответственно. Под действием УФ-облучения в ПТО происходит одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti–O, образованием электронно-дырочных пар и, как следствие, активных форм кислорода. Принципиально важным является то, что путем изменения природы полимерной матрицы – стабилизатора ПТО и модификацией последнего наночастицами металлов можно снизить ширину его запрещенной зоны с 3.35 до 2.1 эВ. Это ведет к расширению рабочего диапазона длин волн материалов и усилению их фотокаталитических свойств, которые в этом случае могут активироваться и при воздействии видимым светом.

Фотокаталитическая активность разработанных полимерных нанокомпозитов была изучена при воздействии УФ- и видимого света на водные растворы азо-красителей (метилового оранжевого (МО), метиленового синего (МС), конго красного (КК)), фенола и пара-нитрофенола (п-НФ). Исследовано влияние различных факторов: природы полимерной матрицы, концентрации ПТО в ней, природы и размеров НЧ металлов, размеров частиц измельченного фотокатализатора, соотношения фотокатализатор : загрязняющее вещество – на скорость и глубину разложения органических веществ, растворенных в воде. Установлено, что азо-красители при этом разлагаются на ~ 90 %.

Конверсия фенола и п-НФ на 80–90 % была доказана в течение ~ 60 мин при облучении их водных растворов видимым светом при концентрации нанокомпозита в растворе 0.5 г/л. Анализ общего содержания углерода в воде после проведения реакции выявил снижение этого показателя на 98 и 87 % за 6 часов воздействия УФ- и видимого света, соответственно. Фотоактивность материалов сохраняется в нескольких циклах использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-74-10069).

РАЗРАБОТКА ПЕРОРАЛЬНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ МИМЕТИКОВ НИТРОЗИЛЬНЫХ ФЕРРЕДОКСИНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭКЗОГЕННЫХ ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА (NO)

Н. А. Санина[1, 2], В. О. Новикова[1], О. В. Покидова[1]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл.

[2] НОЦ «Медицинская химия» в г. Черноголовка Государственного университета просвещения

sanina@icp.ac.ru

Терапия монооксидом азота (NO) – современная стратегия создания новых нетоксичных лекарств с расширенным спектром активности [1]. NO хранится *in vivo* в форме низкомолекулярных белковых динитрозильных комплексов железа (ДНКЖ), дающих в растворах характерный сигнал ЭПР с $g = 2.03$ [2, 3], а их синтетические аналоги – нитрозильные комплексы железа (НКЖ), в том числе, димеры ДНКЖ, содержащие в своем составе различные функциональные S-тиолилы, представляют новый практически значимый для медицины класс соединений, генерирующих физиологическое количество NO в растворах без дополнительной активации.

В докладе представлены результаты исследований по разработке оригинального подхода к созданию прототипа лекарственной формы (ЛФ) для перспективных НКЖ, полученных в ФИЦ ПХФ и МХ РАН как лекарственных агентов для NO-терапии сердечно-сосудистых заболеваний [4]. В частности, отработана методика получения таблетированной ЛФ НКЖ как эффективного средства для NO-терапии острого инфаркта миокарда [5]. Технология применима ко всем водорастворимым представителям данного класса соединений. На основании полученных данных о кинетике NO-донирования выбрано оптимальное пролонгирующее средство для получения стабилизированной таблетированной формы, варьирование концентрации которого дает возможность получать ЛФ с заданным кинетическим профилем растворения. Предложенная ЛФ НКЖ может быть рекомендована для всех видов дальнейших доклинических и клинических исследований.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 124020500019-2).

Литература

1. *Ignarro L.* // British J. Pharmacol. 2019. Vol. 176. P. 131.
2. *Vanin A.F.* Dinitrosyl Iron Complexes as a «Working Form» of Nitric Oxide in Living Organisms. 2019. Cambridge Scholars Publ. Cambridge. UK. 265 pp.
3. *Алдошин С.М., Санина Н.А.* Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии. М.: МАКС Пресс, 2015. С. 72.
4. *Акентьева Н.П., Санина Н.А. и др.* Динитрозильные комплексы железа (доноры оксида азота) – перспективные препараты для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. УНИД РАН, 2023. 414 с.
5. *Санина Н.А., Серебрякова Л.И. и др.* Патент РФ № 2437667. Бюл. №36. Опубл. 27.12.2011. С. 672.

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАНИОНЫ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А. В. Ситко[1], О. Н. Журавская[1], Е. Ф. Панарин[1], А. А. Штро[2]

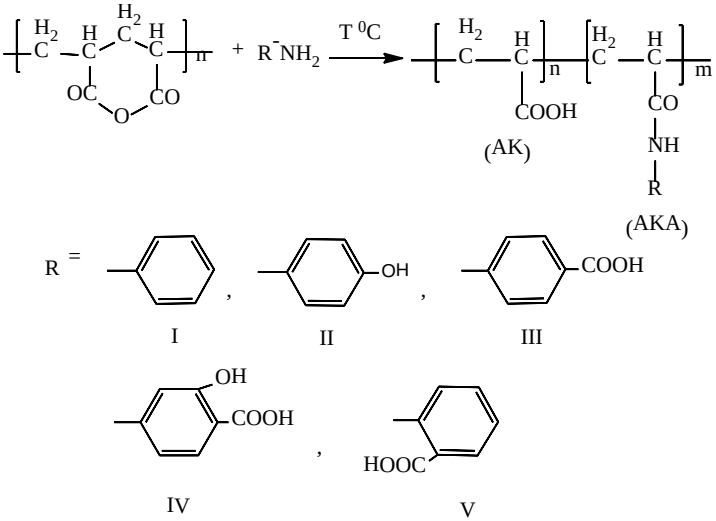
[1] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

[2] Научно-исследовательский институт гриппа имени А.А. Смородинцева, Санкт-Петербург

aleksandr.sitko113@yandex.ru

Актуальной проблемой здравоохранения остаются респираторные вирусные инфекции. Вакцинопрофилактика является важным способом управления этими инфекциями, однако, сложность хранения и транспортировки вакцин, появление новых вирусов и их штаммов являются стимулирующим фактором для поиска и разработки новых противовирусных препаратов. Одним из перспективных направлений поиска является разработка противовирусных средств на основе высокомолекулярных соединений. Противовирусные полимеры обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными веществами: более низкая токсичность, возможность пролонгированного действия. Собственная противовирусная активность обнаружена у некоторых полианионов [1]. Так, полиакриловая кислота (ПАК) связывается с клетками хозяина и блокирует адгезию вирусов и проявляет низкую противовирусную активность [2, 3].

С целью повышения противовирусной активности ПАК и расширения спектра ее действия проведена модификация ПАК ароматическими аминами и кислотами путем взаимодействия полиакрилового ангидрида (ПАА) с аминокомпонентами. ПАА получали свободно-радикальной циклополимеризацией акрилового ангидрида в бензоле. Ароматические амины и кислоты ацилировали полиакриловым ангидридом в ДМФА при температуре 70°C. Непрореагировавшие ангидридные звенья подвергали гидролизу водным раствором NaOH. Таким образом, впервые синтезированы водорастворимые сополимеры акриловой кислоты (АК) с N-замещенными акриламидами (АКА) с ММ = $20 \div 75 \times 10^3$. Реакции представлены на рисунке.



Реакции ацилирования ароматических аминов и кислот полиакриловым ангидридом.

Строение и состав полученных сополимеров АК определяли по данным элементного анализа на азот УФ-спектроскопией, подтверждали ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопией. Исследование противовирусной активности синтезированных сополимеров в отношении вируса простого герпеса 1 типа и цитотоксичности проводилось на культуре клеток Vero в лаборатории химиотерапии вирусных инфекций ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева» Минздрава России. Вирус простого герпеса был получен из рабочей коллекции лаборатории химиотерапии вирусных инфекций, накоплен на культуре клеток Vero. Результаты представлены в таблице. Наиболее высокую активность показали сополимеры акриловой кислоты с акрилоил: *п*-аминобензойной кислотой, *п*-аминосалициловой кислотой, *п*-аминофенолом, *о*-аминобензойной кислотой, и они являются перспективными для дальнейшего изучения. Введение ароматических фрагментов в структуру ПАК приводит к повышению противовирусной активности.

Условия ацилирования ароматических аминов и кислот ПАА.
Состав и характеристики синтезированных сополимеров (*п* – АК) и (*т* – АКА)

Условия ацилирования		Состав сополимеров		Противовирусная активность против герпеса 1 типа	
R	ПАА/R–NH_2, мол. %	УФ-спектроскопия		$ЦТД_{50}$, мкг/мл	$ЭД_{50}$, мкг/мл
		п, мол. %	*т*, мол. %		
Анилин (I)	1 : 3	57	43	> 50	47.38
п-аминофенол (II)	1 : 3	43	57	> 50	4.5
п-аминобензойная кислота (III)	1 : 3	61	39	> 50	1.4
п-аминосалициловая кислота (IV)	1 : 3	78	22	> 50	< 0.6
о-аминобензойная кислота (V)	1 : 3	86	14	> 50	< 0.6
ПАК	–	–	–	> 50	> 50

$ЦТД_{50}$ – 50 % цитотоксичная доза – доза вещества, вызывающая гибель половины клеток культуры Vero (почечный эпителий зеленой мартышки).

$ЭД_{50}$ – средняя эффективная доза – доза вещества, которая уменьшает количество вируса на 50 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания (регистрационный номер 124013000730-3, «Полимеры для биомедицины»), а также за счет средств государственного задания Министерства Здравоохранения РФ «Молекулярно-биологические подходы к разработке нового лекарственного средства для терапии заболеваний, вызванных штаммами вируса простого герпеса, резистентными к существующим этиотропным препаратам, TVKQ-2024-0004».

Литература

1. *Bianculli R.H., Schulz J.D.* // Macromolecules. 2020. Vol. 53, № 21. P. 9158.
2. *De Somer P., De Clercq E., Billiau A. et al.* // J. Virol. 1968. Vol. 2, № 9. P. 878.
3. *Schandok F., Riber C.F., Rocker A. et al.* // Adv. Healthc. Mater. 2017. Vol. 6, № 23. 1700748.

СИНТЕЗ НОВЫХ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЕКСТРАНА, ПРИГОДНЫХ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ АНТИБИОТИКОВ

М. Ю. Смирнова, А. Ю. Семина, Е. Б. Тарабукина, А. В. Добродумов
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
smirnova_mariann@list.ru

Рост и интенсификация жизнедеятельности человека в экологической системе планеты порождает встречную эволюцию вирусов, способных поражать клетки человека, приводя к различным заболеваниям, а значит, возникает необходимость искусственного вмешательства, которое неразрывно связано с развитием науки о полимерах медицинского назначения. Способность полимеров защищать животных от вирусной инфекции была обнаружена в 60-х гг. XX столетия и активно развивается в настоящее время [1]. Известно, что заболевания вирусной природы (ВИЧ, тяжелые формы гриппа) часто осложняются вторичной бактериальной инфекцией. В то же время почти отсутствуют препараты с комплексным противовирусным и антибактериальным действием. Поэтому разработка возможных

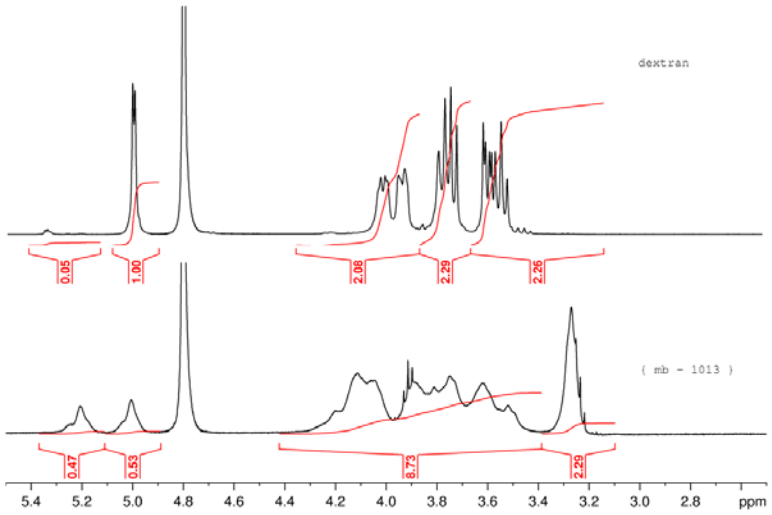
прообразов препаратов на основе гидрофильных полимеров, обладающих как антивирусным, так и антибактериальным действием является актуальной задачей.

В работе в качестве полимеров-носителей получены – декстрансульфокислота и сульфоэтиловый эфир декстрана, использованные в дальнейшем для модификации антибиотиков – амикацина и азитромицина.

На предварительном этапе работы в качестве сульфоэтилирующего агента был синтезирован *β*-хлорэтилсульфонат натрия, состав и строение которого было подтверждено элементным анализом и ^{1}H ЯМР-спектроскопией.

Для синтеза сульфоэтилированных производных декстрана проведена серия опытов с варьированием условий (соотношением реагентов Декстран: *β*-ХЭС: NaOH). Во избежание процессов гидролиза полисахаридной цепи реакцию проводили в среде вода-изопропиловый спирт в течение 5 ч при температуре 80°C. Таким образом были получены 5 образцов сульфоэтилированного декстрана с различной степенью замещения (от 20 до 50 мол. %), рассчитанные по данным элементного анализа на S, % и подтвержденные данными ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

В ^{1}H ЯМР-спектре полученного продукта наблюдается наличие пиков на 3.2 и 3.8 м.д., соответствующих метиленовым группам сульфоэтильного фрагмента (рис.).



^{1}H ЯМР-спектр исходного декстрана и сульфоэтилированного декстрана со степенью замещения 50 мол. % в D_2O.

Для всех образцов сульфоэтилированного декстрана определены молекулярные массы методами статического и динамического рассеяния света. Результаты опытов сведены в таблицу 1.

В растворах полимеров наблюдалось бимодальное распределение рассеивающих объектов в выбранных модельных условиях. Вклад интенсивности рассеяния света быстрой моды в общую интенсивность I_f/I позволяет утверждать о малом содержании надмолекулярных структур в растворах, не превышающем 5 %. Гидродинамические радиусы надмолекулярных структур $R_{h\text{-}agg}$ составили 90–600 нм, а гидродинамические радиусы быстрой моды $R_{h\text{-}f}$, соответствующие фракции индивидуальных макромолекул, составили 4.1–6.2 нм. Значения $R_{h\text{-}f}$ коррелируют с полученными значениями молекулярной массы полимеров M_{wf}.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики образцов сульфоэтилового эфира декстрана

Образец	Растворитель	[η], дл/г	M_w		R_h, нм		I_f/I
			M_w	M_{wf}	$R_{h\text{-}f}$	$R_{h\text{-}agg}$	
Исходный декстран	0.5M NaCl	0.14	41000		–		1
1	0.5M NaCl	–	17000		6.2		1
2	0.15M NaCl	0.17	227000	22000	5.0	90	0.11
3	0.15M NaCl	0.14	53000	23000	4.7	150	0.43
4	0.15M NaCl	0.16	–	19000	4.1	600	0.20
5	0.15M NaCl	0.18	53000	27000	5.0	250	0.50

Полученные полимеры-носители проверены на противовирусную активность в отношении вируса простого герпеса. Все синтезированные образцы сульфоэтилового эфира декстрана активностью не обладали. Противовирусную активность показал только образец сульфата декстрана (МПК = 100 мкг/мл).

Образцы сульфоэтилированного декстрана и декстрансульфат для последующей модификации антибиотиками переводили в Н-форму методом ионного обмена на колонке с катионитом Duolite C-20. Содержание сульфогрупп в образцах определяли методами прямого и обратного титрования.

Полимерные комплексы амикацина и азитромицина с декстрансульфокислотой и сульфоэтиловым эфиром декстрана получали в водных растворах при комнатной температуре. Загрузка антибиотика в полимерных комплексах составила 30 мас. %. Строение полимерных комплексов подтверждали методом ИК-спектроскопии.

Кинетика выделения амикацина из полимерных комплексов в модельных условиях (вода, 37°C) показала пролонгированный эффект, вплоть до 72 ч для сульфоэтилового эфира декстрана и 96 ч для декстрансульфокислоты.

Оценка антибактериальной активности полимерных комплексов в отношении тест-культур *S. aureus* VT 209 P и *E. coli* ATCC 25922 показала следующие результаты: меньшее снижение активности в случае использования сульфоэтилового эфира декстрана в качестве носителя антибиотиков по сравнению с декстрансульфокислотой.

Таблица 2

Значения МПК полимерных комплексов антибиотиков в отношении *S. aureus и E. coli*

Полимерный комплекс		МПК, мкг/мл	
Антибиотик	Носитель	*S. aureus*	*E. coli*
Азитромицин	Декстрансульфокислота	100	100
	Сульфоэтиловый эфир декстрана	50	25
Амикацин	Декстрансульфокислота	12.5	100
	Сульфоэтиловый эфир декстрана	12.5	50

Полимерные комплексы азитромицина на основе декстрансульфокислоты показывали в 2 и 4 раза меньшую активность в отношении *S. aureus* и *E. coli* соответственно по сравнению с комплексами на основе сульфоэтилового эфира декстрана. В случае комплексов амикацина снижение антибактериальной активности в отношении *E. coli* уменьшилось в 2 раза.

Таким образом, введение гибкоцепного этильного фрагмента между жесткой полисахаридной основной цепью и сульфонатной группой способствует улучшению взаимодействия полимерного комплекса с клеточной мембраной бактериальной клетки.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания (регистрационный номер 124013000730-3, «Полимеры для биомедицины»).

Литература

1. *Нестерова Н.А., Штро А.А., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2023. Т. 513. С. 77.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОСТНОЗАМЕЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(Ɛ-КАПРОЛАКТОНА) И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О. А. Соломаха[1], М. А. Степанова[1], И. В. Гофман[1], А. В. Добродумов[1], Ю. А. Нащекина[2], А. В. Нащекин[3], Е. Г. Коржикова-Влах[1]

[1] Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

[2] Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург

[3] Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

solomanya@bk.ru

Восстановление дефектов костной ткани, полученных вследствие травмы, инфекции, резекции опухоли, аномалии скелета, в том числе индивидуальные или возрастные нарушения регенеративного

процесса, остаются серьезной проблемой современной медицины [1]. Используемые подходы в клинической практике, направленные на решение данной проблемы, включают дистракционный остеогенез (постепенное ступенчатое вытягивание костных фрагментов), костный транспорт (постепенное отдаление костного сегмента), а также использование ряда различных методов костной пластики, таких как костные трансплантаты, металлические и керамические имплантаты [2–5]. Однако, каждая стратегия имеет свои недостатки. Методы дистракционного остеогенеза и костного транспорта технически сложны и имеют недостатки, связанные с необходимостью длительного лечения, высоким риском осложнений и психологической нагрузкой [2]. Недостатками костных трансплантатов являются ограничение объема костного материала, нехватка доноров, возрастные ограничения, высокая стоимость, риск передачи и развития различных заболеваний и иммунного отторжения [6–8]. К минусам металлических имплантатов можно отнести отсутствие деградации и риски вторичных переломов, а керамических – хрупкость, медленная биодеградация или полное ее отсутствие [3, 5]. Перечисленные недостатки привели к разработке специализированных биосовместимых и биодеградируемых полимерных материалов для остеопластики, проявляющих остеокондуктивные и/или остеоиндуктивные свойства со скоростью деградации, достаточной для восстановления костной ткани [1, 9].

Таким образом, данная работа посвящена получению новых композиционных костнозамещающих материалов на основе поли(ε-капролактона) (ПКЛ) и модифицированных нанокристаллов целлюлозы. ПКЛ является биосовместимым и биодеградируемым сложным полиэфиром, который широко используется в качестве материала для изготовления биоразлагаемых крепежных изделий и шовных нитей, что делает его перспективным в качестве матричного полимера [10]. Введение модифицированной нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в состав ПКЛ обеспечит дополнительные свойства, необходимые для быстрой и успешной регенерации костной ткани, а именно, стимулирование клеточной адгезии и пролиферации, а также будет способствовать формированию кальций содержащих отложений, что вызывает усиление остеогенеза. В этой работе мы предложили два разных подхода модификации НКЦ производными поли(глутаминовой кислоты) (ПГлу) с целью сравнения влияния наполнителя на свойства получаемого композиционного материала. Первый подход заключался в предварительной силанизации НКЦ (3-аминопропил)триэтоксисиланом (АПТЭС) с последующим присоединением ПГлу посредством реакции между аминогруппами АПТЭС и активированными карбоксильными группами ПГлу (НКЦ–АПТЭС–ПГлу). Вторая стратегия включала в себя предварительное окисление целлюлозы с целью генерации альдегидных групп с последующим их взаимодействием с аминогруппами ПГлу (НКЦ–ПГлу). В обоих случаях успешность модификации была подтверждена методами ИК- и твердотельной ^{13}С ЯМР спектроскопии. Количество конъюгированной аминокислоты на поверхности НКЦ составляет 175 и 224 мг/г, для НКЦ–АПТЭС–ПГлу и НКЦ–ПГлу, соответственно. На основе ПКЛ и полученных частиц изготовлены композиционные пленки с содержанием 10 % мас. модифицированных частиц НКЦ и испытаны в тестах на растяжение. Как видно (табл.), при добавлении в массу ПКЛ НКЦ–ПГлу наблюдается увеличение модуля упругости и предельной деформации до разрушения на 21 и 157 %, соответственно, по сравнению с пленками, содержащими аналогичное количество НКЦ–АПТЭС–ПГлу.

Механические свойства полученных композиционных пленок и характеристики костей, представленные в литературе

Название образца	E, МПа	σ_n, МПа	σ_p, МПа	ε_p, %
Полученные композиционные материалы				
ПКЛ + 10 % НКЦ–ПГлу	648 ± 27	14 ± 1	13 ± 1	18 ± 2
ПКЛ + 10 % НКЦ–АПТЭС–ПГлу	534 ± 28	13 ± 1	11 ± 1	7 ± 1
Литературные данные [11]				
Губчатая кость	90	–	1.2	–
Трабекулярная кость	50–500	–	10–20	–

* E – модуль упругости, σ_n – предел пластичности, σ_p – прочность, ε_p – предельная деформация до разрушения.

Однако, согласно литературным данным, представленным в таблице, модуль упругости и прочность на растяжение полученных композиционных материалов соответствуют механическим параметрам губчатой (ребра, предплюсны, коленная чашечка, грудина) и траберулярной кости человека. Кроме того, для всех полученных композиционных материалов исследованы биологические

свойства *in vitro* с использованием мезенхимальных стволовых клеток (МСК). Наименьшая адгезия, пролиферация и остеогенная дифференцировка МСК наблюдалась для образца ПКЛ + 10 % НКЦ – АПТЭС – ПГлу. Вероятно, такой результат связан с более гидрофобной природой использованного наполнителя, благодаря чему наполнитель лучше распределялся в массе ПКЛ, что минимизировало вероятность поверхностного расположения аминокислоты на поверхности материала, и, как следствие, контакт клеток с ПГлу.

Таким образом, ПКЛ + 10 % НКЦ – ПГлу является перспективным композиционным костнозамещающим материалом, обладающим механическими параметрами, соответствующими трабекулярной и губчатой кости человека, а также способным стимулировать адгезию и остеогенную дифференцировку МСК.

Литература

1. *Collins M.N., Ren G., Young K. et al.* //Adv. Funct. Mater. 2021. Vol. 31, № 21. 2010609.
2. *Dimitriou R., Jones E., McGonagle D. et al.* // BMC Med. 2011. Vol. 9, № 66. P. 10.
3. *Martin V., Bettencourt A.* // Mater. Sci. Eng., C. 2018. Vol. 82. P. 363.
4. *Parikh S.N.* // J. Postgraduate Med. 2002. Vol. 48, № 2. P.142.
5. *Porter J.R., Ruckh T.T., Popat K.C.* // Biotechnol. Progr. 2009. Vol. 25, № 6. P. 1539.
6. *Delloye C., Cornu O., Druez V., Barbier O.* // The Journal of Bone & Joint Surgery British Volume. 2007. Vol. 89, № 5. P. 574.
7. *Schmidt A.H.* // Injury. 2021. Vol. 52. P. S18.
8. *Coyac B.R., Sun Q., Leahy B. et al.* // J. Periodontol. 2020. Vol. 91, № 12. P. 1632.
9. *Balagangadharan K., Dhivya S., Selvamurugan N.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. Vol. 104. P. 1372.
10. *Демина В.А., Седуш Н.Г., Гончаров Е.Н.* // Рос. нанотехнол. Т. 16, № 1. С. 4.
11. *Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А.* Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей. Томск: Изд-во ТПУ, 2007.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОВОЛОКОН С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ БИОАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Л. Ю. Сорокина, К. Ю. Котякова, Ю. И. Иванькова, Л. Ю. Варламова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

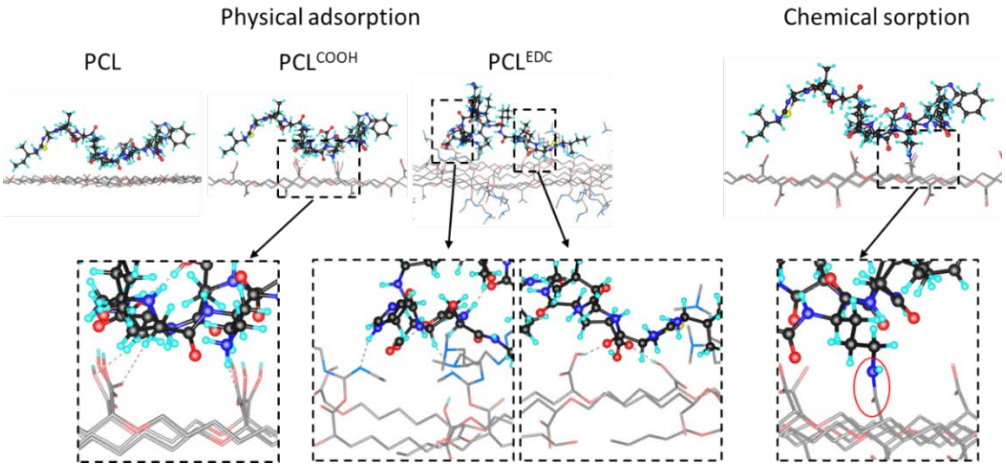
l.sorokina@misis.ru

Заживление ран является сложным, строго регулируемым процессом, который имеет решающее значение для поддержания барьерной функции кожи. Нарушения метаболизма пациента влияют на нормальный процесс заживления, что приводит к хроническим, незаживающим ранам и различным осложнениям. Поэтому важно разрабатывать новые инновационные повязки для борьбы с раневой инфекцией и стимулирующие естественные процессы регенерации кожи. В качестве основы для таких повязок могут выступать полимерные материалы, такие как поликапролактон. Его модификация может значительно расширить области применения.

В работе проведено теоретическое моделирование взаимодействий антибиотиков бацитрацина и неомицина с подложками на основе модифицированного поликапролактона (PCL), модифицированного плазмой COOH-группами (PCL–COOH) и активированного EDC ($PCL–COOH^{EDC}$). Исследования выполнены с использованием метода DFTB, что позволило анализировать энергию связи, оптимальную геометрию систем и перенос заряда между антибиотиками и подложкой.

Рассмотрены физическая и химическая сорбция антибиотиков. Моделирование показало, то образование сетей водородных связей на поверхности PCL–COOH и $PCL–COOH^{EDC}$ обеспечивает значительное усиление взаимодействия по сравнению с немодифицированной подложкой. При этом активирование поверхности EDC способствует образованию химического связывания антибиотиков с подложкой. Анализ изменения зарядов на атомах антибиотиков и подложек выявил перенос заряда при химической сорбции, что дополнительно подтверждает эффективность модификации подложек для закрепления биоактивных соединений.

Таким образом, модификация поликапролактона COOH-группами и последующая активация EDC значительно улучшает сорбционные свойства материала. Физическая сорбция преимущественно реализуется за счет электростатического взаимодействия и водородных связей, тогда как химическая сорбция требует активации поверхности.



Взаимодействие бацитрацина с чистой и модифицированой подложкой на основе поликапролактона. Атомы азота, углерода, кислорода, серы и водорода обозначены синим, серым, красным, желтым и голубым цветами соответственно. Атомы водорода на подложке скрыты для облегчения визуализации. Пунктирным контуром показана увеличенная область для лучшего отображения, где водородные связи отмечены фиолетовым цветом.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-79-10121).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ

Е. Ю. Стовпяга, Д. А. Еуров, Д. А. Курдюков
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
kattrof@gvg.ioffe.ru

Пористые сферические частицы аморфного диоксида кремния набирают все большую популярность благодаря их биосовместимости, химической инертности и устойчивости к высоким температурам. Возможность прецизионно контролировать такие параметры как диаметр частиц, размер пор, удельную поверхность, а также состав функциональных групп на поверхности определяют их области применения в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств, носителей катализаторов и адсорбентов [1]. Синтез субмикронных мезопористых сферических частиц кремнезема обычно осуществляется путем гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров, в частности, тетраэтоксисилана (ТЭОС) на поверхности цилиндрических мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) в смеси $C_2H_5OH–H_2O–NH_3$. Размер пор (наноканалов) в синтезируемых частицах определяется длиной молекул используемого ПАВ. Обычно в качестве порообразующего вещества применяется цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), что позволяет получать сферические частицы кремнезема с удельной поверхностью до 800 $м^2/г$, имеющие цилиндрические поры со средним внутренним диаметром 3 нм [2]. Однако, это значение сильно меньше, чем показатели для пористого углерода (~2600 $м^2/г$) [3], и далеко от теоретического максимума для кремнезема. Для увеличения удельной поверхности частиц в реакционную смесь часто добавляют вещества, которые образуют микропоры в кремнеземе, например, родамин 6Ж [4] или дополнительный кремнийсодержащий прекурсор – метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС). Молекула МПТМОС содержит негидролизующуюся метакрилоксипропил-группу (МП-), которая встраивается в стенки наноканалов кремнезема. После отжига на месте этой группы образуются микропоры, которые способствуют увеличению удельной поверхности и объема пор [5].

В настоящей работе предложен метод получения субмикронных высокопористых сферических частиц кремнезема с удельной поверхностью до 1800 $м^2/г$ за счет варьирования соотношения

органосиланов ТЭОС : МПТМОС, добавляемых в $C_2H_5OH–H_2O–NH_3$–ЦТАБ смесь. Установлено, что при увеличении доли МПТМОС от 0 до 40 мас. % внутренняя структура частиц изменяется последовательно мезопористая-микромезопористая-микропористая. Наибольшие значения удельной поверхности получены для микро-мезопористых сферических частиц кремнезема (1800 $м^2/г$), которые синтезированы при замене 20 мас. % ТЭОС на МПТМОС с последующим отжигом в кислороде при 420°C. Оптимально подобранное соотношение кремнийсодержащих прекурсоров и органического структурообразующего агента в процессе синтеза привело к образованию материала, состоящего из перемешанных на молекулярном уровне кремнекислородного каркаса и органических групп, в результате удаления которых сформировалась высокопористая ажурная структура, состоящая из SiO_2.

Частичная замена ТЭОС на фенилтриэтоксисилан (ФТЭОС) привела к значительному изменению физико-химических свойств получаемых материалов. Установлено, что увеличение содержания ФТЭОС в смеси органосиланов, вводимых в реакционную смесь, практически не влияет на конечный размер частиц (~ 500 нм), позволяет плавно регулировать количеств функциональных фенильных групп на поверхности стенок пор (от 0 до 0.7 групп/$нм^2$), что приводит к получению частиц с гидрофобной поверхностью. Установлено, что частицы имеют удельную поверхность до 1100 $м^2/г$. Варьирование содержания ФТЭОС (0–40 мас. %) в кремнийсодержащем прекурсоре привело к увеличению краевого угла смачивания частиц водой от 11 до 156°, что обуславливает постепенное изменение поверхностных свойств от гидрофильных до супергидрофобных. Сферические частицы кремнезема с гидрофобной поверхностью перспективны для практического применения в таких областях, как разработка водоотталкивающих покрытий и сорбции органических веществ с поверхности воды.

Таким образом, разработаны методы синтеза и модификации мезоструктуры частиц пористого кремнезема с целью формирования взаимосвязанной системы микро- и мезопор. Исследовано влияние замены части кремниевого прекурсора – ТЭОС на органосиланы МПТМОС и ФТЭОС, имеющих негидролизующиеся функциональные группы, на свойства поверхности сферических частиц кремнезема. Показано, что в обоих случаях в кремнекислородном каркасе формируются микропоры, которые дополнительно вносят вклад в удельную поверхность. Добавление ФТЭОС в кремниевый прекурсор приводит к изменению свойств поверхности синтезируемых частиц кремнезема. Отметим, что другие свойства, такие как сферичность, управляемый внешний размер частиц, индекс полидисперсности, химическая и термическая стойкость сохраняются.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00189).

Литература

1. *Zhao D., Thallapally P.C., Petit C. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. Vol. 7. P. 7997.
2. *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A. et al.* // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 155601. https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155601
3. *Peigney A., Laurent C., Flahaut E. et al.* // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 507. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X
4. *Трофимова Е.Ю., Грудинкин С.А., Кукушкина Ю.А. и др.* // ФТТ. 2012. Т. 54, № 6. С. 1220.
5. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2016. Vol. 223. P. 225. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018

ФОТОАКТИВНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ХИТОЗАНА И ДИОКСИДА ТИТАНА: СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Ю. А. Сундарева, И. С. Думина, Е. В. Саломатина, О. Н. Смирнова, Л. А. Смирнова

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

sundareva2002@mail.ru

По данным ООН ежегодно в мире производится более 460 млн. т пластика. Пластик, получаемый из нефтяного сырья, используется практически во всех сферах потребительской и промышленной деятельности, а наибольшее распространение получил среди упаковочных материалов. Полимерная

упаковка пищевых продуктов и напитков в 2024 году составила 38 % от общего мирового производства изделий из полимеров. Львиная доля таких материалов – около 85 % – оказывается на свалках в течение 10 минут после использования и далее не подвергается переработке. Ненадлежащая утилизация полимерной упаковки является основой причиной загрязнения окружающей среды, что ведет к утрате биоразнообразия и деградации экосистем, а также представляет угрозу для здоровья человека, влияя на безопасность продуктов питания и воды. В связи с этим разработка биоразлагаемого упаковочного материала является одной из чрезвычайно важных задач современности. Среди различных материалов для упаковки пищевых продуктов наибольший интерес представляет природный биосовместимый полисахарид – хитозан (ХТЗ). ХТЗ имеет ряд преимуществ: возобновляемые источники сырья, нетоксичность, способность к биодеградации, превосходные пленкообразующие и хелатообразующие свойства. Однако он обладает неудовлетворительными физико-механическими характеристиками, которые играют важную роль при эксплуатации изделий, и низкую антимикробную активность. Улучшить функциональные свойства ХТЗ можно путем введения активных наноструктурированных добавок. Наночастицы (НЧ) TiO_2 являются перспективными для применения в упаковке для пищевых продуктов благодаря его биосовместимости, фотокаталитической активности, низкой стоимости и химической стабильности. Кроме того, он обладает барьерными свойствами к УФ-излучению, активно поглощает этилен, и может выступать в качестве противомикробного агента, подавляя рост микроорганизмов и увеличивая срок годности упакованного пищевого продукта.

Цель работы – получение пленок ХТЗ, модифицированного НЧ TiO_2, исследование влияния природы кислоты со-растворителя ХТЗ, молекулярной массы полисахарида, концентрации и размера НЧ TiO_2 на комплекс свойств композиционного материала: физико-механические, теплофизические, оптические, паропроницаемость и смачиваемость. НЧ TiO_2 различного размера были получены золь-гель методом из изопропоксида титана. Доказана их анатазная полиморфная модификация. Введение НЧ TiO_2 в матрицу ХТЗ в концентрации от 0.5 до 10 мас. % приводит к одновременному увеличению прочности композиционных пленок при разрыве с 34 до 120 МПа и снижению содержания в них влаги в $\sim$2 раза по сравнению с исходным ХТЗ. Структурообразующее действие НЧ TiO_2 по отношению к ХТЗ, которое выражается во взаимодействии NH_2– и(или) OH– групп макромолекул полисахарида с поверхностью НЧ TiO_2, было доказано методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа по изменению кристалличности ХТЗ, динамического рассеивания света по изменению размеров клубков макромолекул ХТЗ, динамического механического анализа по повышению модуля упругости композиционных пленок, дифференциально-сканирующей калориметрии по повышению температуры стеклования образцов.

УФ-облучение композитных пленок приводит к протеканию в TiO_2 обратимого одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$, который визуально сопровождается затемнением материала (рис. 1).

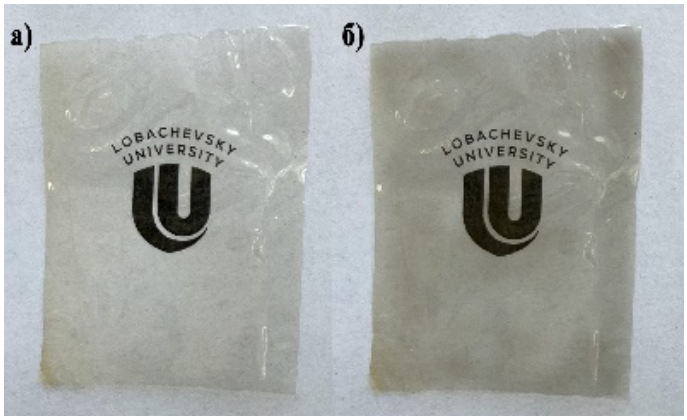


Рис. 1. Фотографии пленки ХТЗ, содержащей 0.5 мас. % TiO_2 до (*а*) и после (б) УФ-облучения.

Наличие TiO_2 в матрице ХТЗ, с одной стороны, обеспечивает полное поглощение ими УФ-света, а, с другой – приводит к генерированию в них активных форм кислорода при УФ-воздействии, способных подавлять развитие патогенных бактерий, что было доказано на примере *S. Aureus* и *E. Coli* (табл. 1, рис. 2). При этом следует отметить, что краевой угол смачивания пленок ХТЗ-TiO_2, независимо от концентрации диоксида титана в них, сохраняется на уровне 80° по мере увеличения времени УФ-воздействия, а прочность пленок увеличивается в $\sim$1.5 раза.

Упаковочные материалы, кроме хороших прочностных характеристик должны обладать и барьерными функциями по отношению к кислороду и влаге воздуха для обеспечения защиты продуктов питания в течение требуемого срока хранения. Паропроницаемость разработанных композиционных пленок не превышает 9.1 г/м^2 $\times$ сут (табл. 2).

Таблица 1

Бактерицидные свойства пленок на основе ХТЗ, содержащего 0.5 мас. % TiO_2

Тип воздействия на *Staphylococcus aureus*	Диаметр зоны ингибирования роста тест-культур бактерий, мм
УФ-облучение в течение 240 минут	13
Пленка (контроль)	3
Пленка и одновременное УФ-облучение в течение 240 минут	21
Пленка, предварительно облученная УФ-излучением в течение 240 минут	16

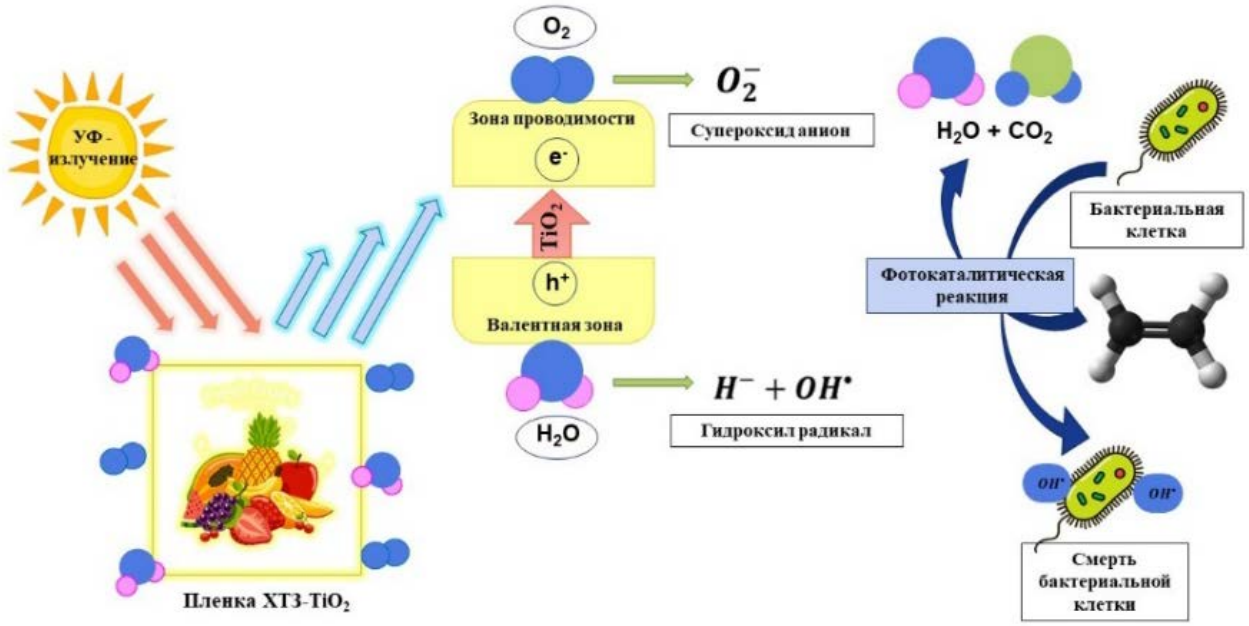


Рис. 2. Предполагаемый механизм действия нанокомпозита ХТЗ–TiO_2 на бактериальную клетку при воздействии УФ-облучения.

Таблица 2

Скорость пропускания водяного пара для образцов хитозана, содержащих от 0.5 до 10% TiO_2, полученных из вводно-кислотных растворов

Состав вводно-кислотного раствора хитозана	Содержание НЧ TiO_2 в пленке, мас. %	W, г/м²·сут
3 мас. % ХТЗ в 1.2 % уксусной кислоте	0.0	7.90
	0.5	7.94
	5.0	7.98
	10.0	8.00
3 мас. % ХТЗ в 6 мас. % уксусной кислоте	0.0	8.20
	0.5	8.90
	5.0	9.00
	10.0	9.10

Установлено увеличение срока хранения продуктов питания (свинины, винограда и сыра) в 1.5–2 раза при покрытии их разработанными пленками по сравнению с полиэтиленовой упаковкой.

Материалы являются биодеградируемыми, что выявлено при воздействии на них микромицетов *A. Niger* как при световом воздействии, так и при проведении экспериментов в темноте.

Таким образом, композиционные пленки ХТЗ–TiO_2 демонстрируют высокий потенциал для разработки на их основе биоразлагаемых упаковочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-74-100-69).

ГИБРИДНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. А. Уварова, С. Э. Черевко, М. С. Мочалова, Н.В. Меньшутина
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
anastasia.uvarova2@yandex.ru

Гибридные материалы совмещают в себе преимущества компонентов, входящих в их состав. Научный интерес представляют свойства целлюлозы и хитозана. Такие материалы, как аэрогели на основе хитозана, являются эффективными гемостатическими средствами [1]. Хитозановые аэрогели в форме губок удобны и просты в применении, но не обладают достаточной прочностью. Повышение механических свойств хитозановых аэрогелей может быть достигнуто путем добавления в состав целлюлозы. Исследования показывают, что материалы на основе хитозана и целлюлозы обладают улучшенными механическими свойствами, биосовместимостью, способностью к биодеградации, большой сорбционной емкостью, гемостатическими и кровоостанавливающими свойствами [2–4].

В ходе работы была предложена методика получения гибридных пористых материалов на основе хитозана и целлюлозы – аэрогелей, высушенных с использованием сверхкритической сушки, и криогелей, высушенных с использование сублимационной сушки. Процесс получения состоял из нескольких стадий. Были подготовлены исходные растворы полисахаридов: 1 мас. % раствор хитозана в 0.1 М уксусной кислоте, 2 мас. % раствор целлюлозы в охлажденной смеси NaOH (7 мас. %) и мочевины (12 мас. %). Далее полученные растворы смешивали и гомогенизировали. Объемные соотношения растворов хитозана и целлюлозы варьировали от 10 : 1 до 1 : 10. При гомогенизации происходило распределение раствора хитозана в объеме раствора целлюлозы и физическая сшивка за счет pH-зависимого гелеобразования. Полученные растворы заливали в формы и замораживали. После чего образцы помещали в изопропиловый (ИПС) или этиловый спирт (ЭС) для достижения гелеобразования целлюлозы. Далее образцы отмывали водой до нейтрального значения pH и избавления от побочных и остаточных веществ. Для подготовки образцов к сверхкритической сушке ступенчато заменяли воду в порах геля на ИПС, концентрация спирта увеличивалась по схеме: 30–50–70–90–100–100 %. Данная стадия необходима, чтобы не произошло разрушение геля во время сверхкритической сушки, так как ИПС образует гомогенную смесь с сверхкритическим диоксидом углерода. Сверхкритическую сушку проводили при температуре 40°C и давлении 120 атм в течение 8 часов. Для сравнения был получен ряд образцов с использованием сублимационной сушки. Для этого после стадии замораживания гели были помещены в воду и отмыты до нейтрального значения pH и от непрореагировавших веществ. После чего образцы повторно замораживали и сушили сублимационно. Вакуумную сублимационную сушку проводили в течение 48 часов. Всего получен 21 образец.

Изучены свойства гибридных пористых материалов. Для исследования сорбционной емкости образцы помещали в 10 мл воды и выдерживали в течение 10 минут. Характеристику рассчитывали по приросту массы. Сорбционная емкость варьировалась от 5.37 до 48.75 $г_{воды}/г_{образца}$. При увеличении объемной доли раствора хитозана повышается значение сорбционной емкости. Можно сделать вывод, что данные образцы могут применяться в качестве кровоостанавливающих и сорбционных материалов.

Структуру образцов исследовали с использованием азотной порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Рассчитанные значения удельной площади поверхности для аэрогелей были в разы выше, чем для криогелей, и варьировались от 145.3 до 204.6 $см^2/г$. По результатам исследований можно сделать вывод, что в структуре криогелей преобладает количество макропор. Такая структура сформировалась преимущественно во время стадии замораживания гелей. В структуре полученных аэрогелей содержится большое количество микро- и мезопор, что позволит в будущем внедрить в данные материалы активные фармацевтические субстанции, например, обезболивающие компоненты или антибиотики, для придания дополнительных свойств, что делает их перспективными материалами для применения в медицинских целях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

Литература

1. *Deineka V. et al.* // Mater. Sci. Eng., C. 2021. Vol. 120. P. 111740. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111740

2. *Liu K. et al.* // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 494. P. 153014. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153014
3. *Kumar V. et al.* // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2023. Vol. 6. P. 100366. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100366
4. *Liu Z. et al.* // Carbohydr. Polym. 2023. Vol. 311. P. 120780. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120780

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФАРМПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДЫ

М.В. Ухинова, С.Ц. Ханхасаева, С.В. Бадмаева
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
ukhinova98@mail.ru

Глобальное увеличение производства фармпрепаратов, повышение уровня их употребления и бесконтрольное попадание в окружающую среду обусловили широкое распространение загрязняющих веществ фармацевтического происхождения. Активные компоненты лекарств и продукты их метаболизма обнаруживаются практически во всех водных объектах — от рек и озер до питьевой воды, грунтовых водоносных горизонтов и стоков, а также в донных отложениях и почве. Основной причиной такого загрязнения является поступление бытовых и промышленных фармацевтических отходов в поверхностные воды, так как существующие системы водоочистки применяют стандартные технологии, неэффективные против большинства фармацевтических соединений. Отличаясь высокой растворимостью, способностью к накоплению, низкой скоростью разложения микроорганизмами, возможностью трансформироваться в еще более опасные формы и выраженной биологически активной природой, данные препараты угрожают здоровью населения и природной среды, способствуя развитию резистентности патогенных микроорганизмов к медицинским средствам.

Диклофенак (ДКФ) входит в число препаратов, чаще всего встречающихся в естественных экосистемах, благодаря своему массовому использованию в медицинской практике и ветеринарии. DCF-2-[2-(2,6-дихлоранилино)фенил]уксусная кислота – нестероидный противовоспалительный препарат, широко использующийся в качестве анальгетика, антиревматического и противовоспалительного препарата при заболеваниях суставов. Годовая мировая потребность в диклофенаке достигает примерно одной тысячи тонн, причем порядка 70 % этого объема выводится в первоначальном виде либо преобразуется в активный метаболит, попадающий на станции водоочистки. Наибольшее зафиксированное содержание диклофенака в сточных водах составило 252–836 мкг/л, в донных отложениях – 695–4968 мкг/л, в почве – 101–257 мкг/кг. Концентрация диклофенака в поверхностных водах колеблется между значениями 0.36–1856 нг/л, тогда как в питьевой воде – 0.003–550 нг/л [1].

Для повышения эффективности устранения диклофенака и прочих фармацевтических загрязнителей преимущественно применяются следующие методы: адсорбция, мембранные процессы разделения и усовершенствованные методики окисления. Метод адсорбции считается оптимальным среди альтернативных вариантов ввиду ряда существенных достоинств: простота оборудования и легкость его эксплуатации, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая продуктивность очистки даже при минимальных концентрациях примесей, а также полное исключение образования вредных вторичных компонентов [2]. При обработке промышленных сточных вод традиционно применяют активированный уголь и искусственно синтезированные полимерные абсорбенты [3]. Замена указанных материалов более доступными аналогами природного происхождения существенно повышает рентабельность процессов очистки воды. Таким образом, возрастает значимость исследований, направленных на выявление природных сорбирующих материалов, способных заменить коммерческие активные угли и полимерные сорбенты. Это обусловлено преимуществами природных материалов: широкой доступностью, низкой стоимостью, химической стабильностью и наличием необходимых физико-химических свойств для эффективной адсорбции. Среди перспективных материалов рассматриваются природные минералы, биоуголь растительного происхождения, а также различные виды промышленных и сельскохозяйственных отходов [4]. Особого внимания заслуживают сорбирующие материалы на основе природных минеральных глин, отличающиеся значительной удельной площадью

поверхности, мелкодисперсностью, разнообразием функциональных групп, обеспечивающих поглощение широкого спектра органических загрязнений, а также способностью подвергаться модификации различными способами для достижения оптимальных характеристик. Известно, что такие глины, как бентониты и содержащийся в них минерал монтмориллонит, проявляют ограниченную способность к адсорбции кислотных загрязнителей вследствие электростатического отталкивания отрицательных зарядов силикатных слоев и отрицательно заряженных ионов-загрязнителей [5]. Для улучшения способности глин к удалению анионных загрязнителей применяются разнообразные способы обработки, включая внедрение в их структуру оксидов металлов, обладающих анионообменными качествами. Процесс интеркалирования полимерных оксокомплексов металлов с последующей термообработкой обеспечивает получение столбчатых структур с упорядоченностью, сходной с цеолитами, где микроканалы формируются прочными металлоксидными агрегатами.

В данной работе были разработаны интеркалированные материалы, обогащенные оксидом железа (Fe-ИМ) путем внедрения полиоксокомплексов железа внутрь кристаллической решетки природного монтмориллонита с последующей термальной обработкой. Помимо синтеза проведена детальная характеристика структуры и физико-химических свойств разработанных железоинтеркалированных композиций.

Впервые проведен анализ кинетики и термодинамических аспектов процесса адсорбции широко распространенного фармацевтического поллютанта (диклофенака) на поверхности Fe-интеркалированных материалов. Установлено, что процедура интеркаляции полиоксокомплексов железа с последующей термообработкой при температуре 350°C вызывает значительное возрастание удельной площади поверхности исходной глины почти в 2.4 раза и увеличивает ее адсорбционную емкость относительно диклофенака вплоть до восьмидесятикратного значения. Ключевыми факторами, определяющими процесс адсорбции диклофенака на Fe-интеркалированных материалах, выступают pH среды, количество используемого сорбента, начальная концентрация диклофенака и температурный режим. Показано, что удельная величина адсорбции увеличивается при снижении значений pH, содержании сорбента и температуры, а также при повышении исходной концентрации диклофенака. Выполнен подробный анализ кинетических зависимостей и изотерм адсорбции диклофенака, основанный на применении кинетических моделей первого и второго псевдо-порядков, теории внутричастичной диффузии, а также адсорбционных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что кинетические закономерности адсорбции ДКФ удовлетворительно согласуются с моделью кинетики псевдовторого порядка, которая соответствует хемосорбции. Изотерма адсорбции коррелирует с моделью Ленгмюра, предполагающей формирование монослоя, что характерно для механизма хемосорбции. Материалы, полученные путем интеркаляции оксида железа (Fe_2O_3), показывают значительно большую эффективность адсорбции диклофенака по сравнению с аналогичными материалами, основанными на оксидах других металлов. При оптимальных условиях эксперимента (pH 3–6, температура 25–30°C, дозировка Fe-ИМ/ДКФ в диапазоне 0.05–0.1 г/мг) очистка воды от диклофенака достигает уровня 71–95 %. Железоинтеркалированные материалы представляются перспективными для очистки воды от фармацевтических загрязнителей, так как отличаются высокой эффективностью, экологичностью и легко регенерируются с использованием простых методик и общедоступных реагентов без значительных затрат на оборудование.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект FWSU-2021-0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Литература

1. *Güzel F., Koyuncu F.* // Biomass Convers. Biorefin. 2023. Vol. 13. P. 2401. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01969-x
2. *Wang H., Xiao H., Xie Y. et al.* // J. Environ. Sci. 2026. Vol. 159. P. 480. https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.05.008
3. *Mirzaee S. A., Bayati B., Valizadeh M. R. et al.* // Chem. Eng. Res. Des. 2021. Vol. 167. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.025
4. *Baccar R., Sarrà M., Bouzid J. et al.* // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 211. P. 310. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099
5. *Franca D.B., Trigueiro P., Silva Filho E.C. et al.* // Chemosphere. 2020. Vol. 242. 125109.

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

А. А. Федоров[1, 2], Б. Ч. Холхоев[3], В. Ф. Бурдуковский[3], А. Ю. Ларичкин[4], В. Е. Колодезев[4], В. Л. Кузнецов[5], С. И. Мосеенков[5], В. А. Кузнецов[1, 2]

[1] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный технический университет
[3] Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
[4] Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск
[5] ФИЦ «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск
andrew_fedorov_1999@mail.ru

Многочисленные исследования последних лет в области гибкой электроники свидетельствуют о неизменной актуальности создания новых функциональных и конструкционных материалов для электронных устройств биомедицины, носимой электроники, систем мониторинга движений и др. Одними из таких электронных устройств являются тензорезисторы, работа которых основана на изменении электросопротивления при деформации.

Многократное измерение развитых деформаций в области повышенных температур с помощью тензорезисторов является актуальной задачей в таких областях науки и техники, как, например, приборостроение и машиностроение, где требуются не только подходящие электрические и механические характеристики датчика, но и устойчивость этих характеристик к повышенным температурам. Наиболее перспективными материалами для создания чувствительных элементов тензорезисторов являются полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые за счет своей многокомпонентной системы позволяют совместить в себе характеристики как полимерных матриц, так и наполнителей, которые подбираются в зависимости от конкретных задач применения ПКМ.

В рамках данной работы для создания теплостойких ПКМ использованы поли-*м*-фенилен-изофталамид (МПА) и поли-2,2’-*п*-оксидифенилен-5,5’-дибензимидазол (ОПБИ), являющиеся представителями семейств ароматических полиамидов и полибензимидазолов, соответственно. Они обладают одними из самых высоких температур стеклования среди своего класса полимеров – 275 и 378°С, соответственно. Зарекомендовавшими себя наполнителями для создания электропроводящих ПКМ являются углеродные наноструктурированные материалы, поскольку они могут быть распределены в полимерной матрице однородно и обеспечивают электропроводность. В качестве электропроводящей фазы были выбраны одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ) и малослойный графен (МСГ). Были получены пленки полимерных композитов с содержанием электропроводящей фазы в матрицах МПА и ОПБИ от 0.1 до 10 % (мас.), синтез полимеров и методика получения пленок композитов приведены в работе [1].

Задачей настоящей работы является установление взаимосвязи между проявляемыми тензорезистивными свойствами ПКМ и типами использованных электропроводящих фаз и полимерных матриц. Для определения морфологических особенностей полученных композитов в рамках данного исследования использованы методы электронной микроскопии, динамико-механического и термогравиметрического анализов, а также изучены температурные зависимости электросопротивления в диапазоне от 4.2 до 573 K и тензорезистивные свойства в диапазоне температур от комнатной до 573 K.

На примере композитов с нанотрубками в качестве электропроводящей фазы показано, что МПА и ОПБИ взаимодействуют с нанотрубками в различной степени, и, как результат, разделяют их с разной эффективностью; лучшее разделение наблюдается в случае ОПБИ. Это связано с более сильным взаимодействием макромолекул ОПБИ с поверхностью углеродных нанотрубок. Исследование тензорезистивного эффекта показало, что в композитах с ОУНТ наблюдается достаточно сильный гистерезис электросопротивления после снятия нагрузки, причем предрастяжение пленки не приводит к улучшению результатов. Однако при использовании МУНТ и МСГ не только удалось минимизировать гистерезис, но и достичь низкую зависимость коэффициента тензочувствительности от температуры вплоть до 300°С.

Исследование выполнено за счет РНФ (проект № 24-79-10223, https://rscf.ru/project/24-79-10223/).

Литература

1. *Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch. et. al.* // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64, № 7. P. 1212.

РАЗРАБОТКА МАШИНЫ ТРЕНИЯ ДЛЯ *IN-SITU* НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ОБРАЗОВАНИЕМ ПЛЕНКИ ПЕРЕНОСА С ПОМОЩЬЮ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

А. Л. Федоров
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск
gelvirb@mail.ru

Исследование процессов изнашивания полимерных материалов является важной составляющей при определении надежности узлов трения, в которых эти материалы используются. Помимо механического взаимодействия между трущимися телами, имеют место быть различные химические реакции, инициированные этими механическими взаимодействиями. Многие реакции протекают по радикальному механизму. Из-за короткого времени жизни радикальных частиц некоторые процессы остаются не до конца выясненными. Для описания реакций, протекающих во время трения, у трибологов слишком мало входных данных, всего два состояния: они сравнивают объекты до испытания и после. При этом, с момента окончания испытания до исследования образцов с применением методов для оценки произошедших химических превращений (спектроскопических, дифракционныех и др.) часто проходит определенное количество времени, за которое могли произойти значительные изменения с образцами, например, под воздействием компонентов воздуха (кислород и влажность), или образовавшиеся неустойчивые соединения могли сами по себе разложиться, образуя другие вещества. Для более детального исследования трибохимических реакций необходимо получать данные о химических превращениях во время трения. С этой целью автором разработана машина трения для испытания полимерных материалов с возможностью непосредственного исследования поверхности контртела методом Рамановской спектроскопии в режиме *in-situ*.

Машина трения сконструирована для испытаний по схеме трения «палец-диск». Кроме возможности установления выносного щупа для получения Рамановских спектров, благодаря своим компактным габаритам машина трения может быть помещена в термическую камеру и, таким образом, можно проводить испытания материалов при различных температурах. Опять же, благодаря малым габаритам машину можно установить в вакуумную / барометрическую камеру, чтобы проводить испытания в различных газовых средах, либо в вакууме или при разных давлениях.

Технические характеристики машины трения представлены в таблице, ее фотография – на рисунке 1.

Технические характеристики машины трения

Параметр	Значение
Габариты (Д/Ш/В), мм	300 × 140 × 250
Вес (без учета грузов для создания усилия прижима), кг	10.5
Прижимающее усилие, Н	0–200
Скорость оборотов диска, об/мин.	5–500
Скорость скольжения, м/с	0.01–1
Потребляемая мощность, Вт, не более	500
Электропитание	~ 230 В/50 Гц

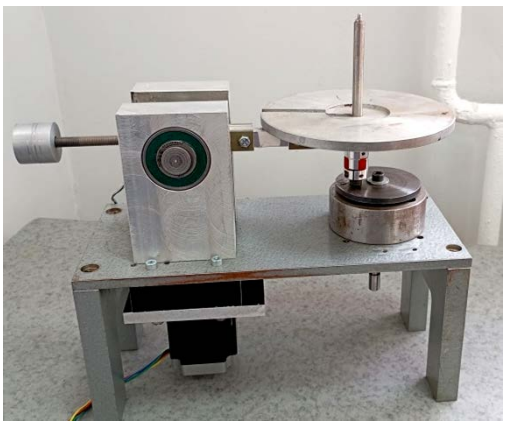


Рис. 1. Внешний вид машины трения.

Кинематика. Принципиальная кинематическая схема машины трения приведена на рис. 2. Вращение передается штоку (1), на котором установлено контртело (диск) (2) от двигателя (3) через ременную передачу. В качестве ремня использован зубчатый ремень (4), в качестве шкивов использованы зубчатые шкивы (5). Выбор такого рода передачи обусловлен устранением эффекта проскальзывания при повышенных нагрузках на вращающийся диск.

Механизм нагружения образца и измерение момента трения. Механизм нагружения образца при трении можно также рассмотреть на рис. 2. Механизм нагружения выполнен в виде коромысла (6). С противоположной стороны от конца, где устанавливается образец (9), имеется груз с резьбой (7), предназначенный для уравнивания рычага (коромысла). Нагружение непосредственно осуществляется установкой грузов (8) над той частью коромысла, где закреплен образец. Выбор того или иного

значения нагрузки производится подбором грузов. Тензометрический датчик (10), установленный в сам рычаг, используется для измерения сил, отклоняющих образец при вращении диска, из которых рассчитывается коэффициент трения.

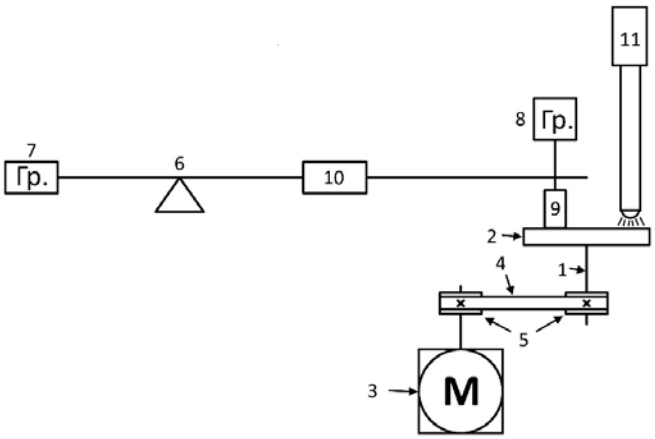


Рис. 2. Кинематическая схема машины трения.

Электроника. Электронное управление осуществляется на основе Arduino UNO. В задачи электроники входит управление электромотором, считывание сигнала с датчика момента трения и расчет коэффициента трения, запись данных на карту памяти, отсчитывание количества времени, которое соответствует определенному пути трения, а также регистрация данных о температуре и влажности в помещении. Рассчитанные значения коэффициента трения также передаются через последовательный порт, на случай если необходимо отображать данные на компьютере в режиме реального времени.

Тарировка датчика момента трения. В качестве датчика момента трения используется тензометрический датчик (измерение силы до 200 Н) совместно с платой АЦП HX711. Данный датчик можно калибровать при помощи весовых гирь, установив машину трения в горизонтальное положение, чтобы вектор направления силы датчика совпадал с вектором ускорения свободного падения тел, т.е. вертикально вниз. Другой способ калибровки подразумевает использование поверенного динамометра.

Рамановский выносной щуп. Выносной щуп Раман-спектрометра (11) располагается на противоположной от образца (9) стороне контртела (2) на фокусном расстоянии от поверхности контртела.

Таким образом, разработана машина трения для исследования полимерных материалов. Уникальностью данной машины является мобильность и компактность, которые смогут способствовать обеспечению определенных условий при проведении триботехнических испытаний, а также возможность получения спектров поверхности трения во время испытания (*in-situ*) при использовании выносного щупа Рамановского спектрометра.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ И ДЕФЕКТА МОДУЛЯ СДВИГА МАТЕРИАЛОВ

О. А. Хлебникова, Ю. В. Чугунов, Н. Ю. Ломовская, В. А. Ломовской
Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва
lomovskoy@phyche.ac.ru

Данное устройство представляет собой конструкцию горизонтального маятника (рис. 1, 2) [1], позволяющее исследовать реакцию всех структурно-кинетических элементов образца материала в динамическом режиме свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе (материале).

Изучение многих физико-механических характеристик в различных по химической природе строению и структуре материалах основано на исследовании параметров переходных процессов

от одного равновесного или неравновесного состояния к другому равновесному состоянию [2]. Динамические параметры этих переходных процессов оцениваются по характеристикам переходных функций, представляющих собой реакцию системы как на изменения внутри самой системы, так и на изменение внешних воздействий на эту систему. По интенсивности изменения параметров переходных функций можно получить определенную информацию о структуре исследуемых систем.

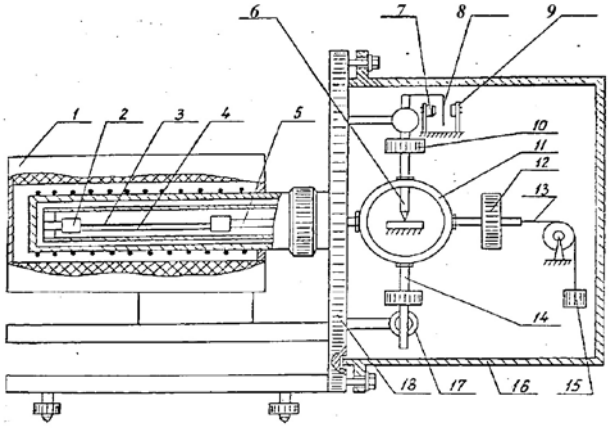


Рис. 1. Горизонтальный крутильный маятник (блок схема).

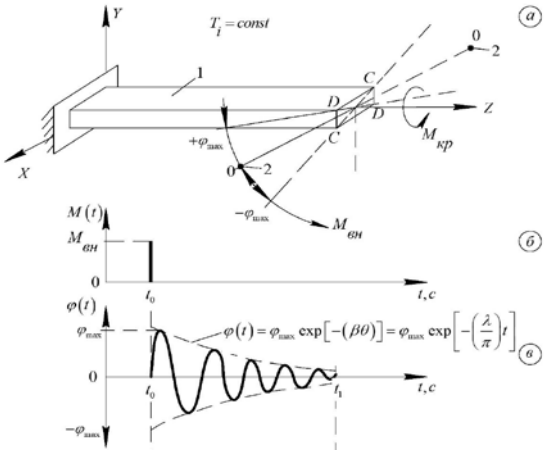


Рис. 2. Схематичное изображение возбуждения колебаний (*а*) и эпюра затухания (*б*).

Наличие переходных процессов от неравновесного к равновесному состоянию неконсервативной системы приводит к термодинамической необратимости данного процесса и, как следствие этого, диссипации (внутреннему трению) в исследуемой системе части энергии внешнего силового воздействия. В качестве меры внутреннего трения в этом случае может быть использован логарифмический декремент затухающего колебательного процесса (рис. 3), что позволяет экспериментально получить температурные зависимости диссипативных потерь (спектры внутреннего трения) и температурные зависимости изменения частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбужденного в образце исследуемого материала [3].

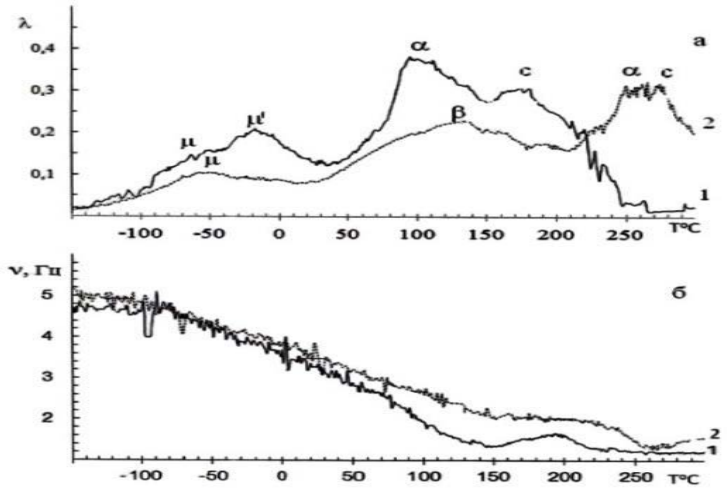


Рис. 3. Спектры внутреннего трения (кривые *а*) и температурные зависимости частоты для образцов «поливиниловый спирт – хитозан» в солевой (1) и основной форме (2).

Исходя из модельных представлений обобщенной модели Максвелла и на базе экспериментальных данных (спектров внутреннего трения и температурных зависимостях частоты свободного затухающего колебательного процесса) можно рассчитать различные физико-механические и физико-химические характеристики исследуемой системы, такие как:

− экстенсивные (энтропийные) и интенсивные (энтальпия, энергия Гиббса) параметры диссипативных процессов;
− температурно-частотные зависимости термодинамических параметров и функций;
− непрерывные и дискретные спектры времен релаксации и их температурно-частотные зависимости для каждого локального диссипативного процесса;

− различные коэффициенты, характеризующие температурно-частотную ширину спектров времен релаксации при использовании положений теории неупругости Больцмана-Вольтерра;
− температурно-частотные зависимости дискретного спектра времен релаксации;
− температурно-частотные зависимости локальных диссипативных и локальных упругих характеристик;
− механизмы внутреннего трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Бартенева А.Л. и др. //* Измерительный преобразователь. Патент RU2568963C1. 2015.
2. *Ломовской В.А.* Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 1. С. 33.
3. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. //* Высокомолекулярные соединения. серия А. 2019. Т. 61, № 1. С. 1.

ИСКУССТВЕННАЯ КОЖА. РАНОЗАЖИВЛЯЮЩАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА

Я. И. Христидис, А. А. Антошин, А. Н. Гилязова, С. Ю. Волошин, Е. В. Истранова, А. Л. Файзуллин, П. С. Тимашев
Первый Московский государственный медицинский институт имени И. М. Сеченова
khristidis_ya_i@staff.sechenov.ru

Исторически внимание при лечении тяжелых травм, таких как обширные ожоги и значительная утрата мягких тканей, было сосредоточено преимущественно на выживании пострадавшего, в то время как восстановлению поврежденных органов придавалось меньшее значение. Однако, в современном подходе важным становится не только восстановление полной функциональности травмированных участков, но и минимизация рубцов вплоть до их полного исчезновения [1]. При повреждении кожных покровов может происходить ярко выраженное рубцевание, которое можно предотвратить только при своевременной терапии с помощью искусственной кожи [4].

В разработке искусственной кожи можно выделить три ключевых подхода: использование клеток, биоматериалов и методов доставки. Первый подход включает создание кожных эквивалентов, основанных не только на фибробластах и кератиноцитах, но и на меланоцитах и эндотелиальных клетках, что позволяет достичь более близкого сходства с нативной тканью [5]. Второй подход заключается в функционализации биоматериалов с использованием различных методов. Третий подход направлен на разработку новых систем применения искусственной кожи или улучшение существующих. В связи с этим технологии, такие как клеточный биопринтинг, представляют особый интерес и могут эффективно решать данную проблему [2, 3].

Из замороженных ахилловых сухожилий крупного рогатого скота был извлечен коллаген. Сухожилия разрезали на куски толщиной 1 см, обрабатывали 0.5 моль/л NaCl, гомогенизировали в 0.5 моль/л уксусной кислоты, после чего добавляли 0.1 % раствор пепсина для частичного гидролиза в течение ночи. Затем пепсин инактивировали путем изменения pH, а коллаген осаждали с использованием 12 % раствора NaCl. Полученный осадок повторно растворяли в 0.5 моль/л уксусной кислоты и подвергали диализу в аналогичном растворе в течение 3 дней. Окончательную концентрацию коллагена в суспензии определяли методом гравиметрического анализа, после чего, разбавляли его до требуемой концентрации 5 мг/мл раствором уксусной кислоты.

Затем мембраны получали с помощью SBA-EPD, используя ранее изготовленные коллагеновые суспензии. SBA-EPD проводили в электрохимической ячейке, разделяемой полупроницаемым барьером из восстановленной целлюлозы (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США). Коллагеновая суспензия поступала в анодную часть ячейки, а дистиллированная вода вливалась в катодную часть. Катод и анод представляли собой пластинчатые электроды, подключенные к источнику постоянного тока мощностью 60 В, где осуществлялся процесс электроосаждения. Изготовленные мембраны были

тщательно отделены от поверхности полупроницаемого барьера и обработаны изопропиловым спиртом в течение 20 мин, после чего высушены в шкафу с ламинарным потоком воздуха.

В дальнейшем обработка коллагеновых мембран заключалась в химическом сшивании с применением 0.03 % раствора глутаральдегида в течение 10 мин, механической перфорации одной стороны с использованием косметического мезороллера и лиофилизации другой при температуре −40°C в течение 48 ч. В результате этих процессов получена пористая мембрана интерфейсного типа.

Для оценки безопасности мембран и установления сроков их деградации было решено поставить модель полнослойной плоскостной раны на самцах черных мышей C57 / Bl6.

Кожу в межлопаточной области забрили и рассекли продольным разрезом длиной 1–1.5 см при помощи скальпеля. С помощью тупого рассечения жировой клетчатки сформировали подкожный карман в проекции лопаток, куда имплантировали исследуемую матрицу, после чего рану ушили.

Мышей вывели из эксперимента на 7, 14, 30, 45, 90 день от начала эксперимента. Перед эвтаназией у животных в условиях анальгоседации (по описанному протоколу) забрали кровь из орбитального синуса для биохимического анализа. Эвтаназию провели в соответствии с женевской декларацией путем гуманного и безопасного метода выведения лабораторных животных из эксперимента при помощи газовой системы CO2 (ЭВТАНАЙЗЕР-2М, Россия). Для гистологического анализа забрали участки имплантаций с окружающими тканями, а также почки, печень и головной мозг. Снимки были сделаны при помощи сканирующего конфокального микроскопа Hamamatsu Nanozoomer S20.

Таким образом, в ходе исследования была проведена оценка эффективности имплантированных покрытий на различных этапах заживления раны, что позволило получить данные о морфологических изменениях и активности кожных маркеров в процессе регенерации тканей. В результате гистологического анализа установлено, что применение коллагеновых мембран способствует ускоренной регенерации кожных покровов. Эти данные подтверждают их эффективность в лечении кожных повреждений и в профилактике образования рубцов.

Исследование было поддержано Российским научным фондом (проект № 23-15-00481).

Литература

1. *Int. J.* Exp. Clin. Pathophysiol. Drug Res. (Онлайн ISSN 1791-7549)
2. *Antoshin A., Gostev M., Khristidis Ya. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24, № 24. P. 17330. https://doi.org/10.3390/ijms242417330
3. *Demina T., Piskarev M., Birdibekova A. et al.* // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, № 22. P. 4886. https://doi.org/10.3390/polym14224886
4. *Sorg H., Tilkorn D.J., Hager S. et al.* // Eur. Surg. Res. 2017. Vol. 58, № 1–2. P. 81. https://doi.org/10.1159/000454919.
5. *Biedermann T., Fischer J., Yazdi A.* // Allergo J. Int. 2015. Vol. 24, № 3. P. 81. https://doi.org/10.1007/s40629-015-0050-8

ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

М. А. Цветнов, О. Д. Арефьева, Н. П. Моргун, Н. Б. Кондриков
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
tsvetnov.ma@dvfu.ru

Рисовую шелуху используют для упаковки, изготовления абразивов, термо- и звукоизоляторов, сорбентов для очистки стоков воды, воздуха от пыли, для улучшения структуры почв, в качестве топлива, наполнителя для пластмасс, смол, склеенной фанеры, строительных материалов, как добавки в корм животным и птице. Особую ценность этим отходам, как химическому сырью, придает их естественный возобновляемый характер. При создании технически и технологически приемлемых способов переработки отходов производства можно надеяться на их вовлечение в комплексную переработку с получением ряда ценных неорганических и органических продуктов, имеющих широкий спектр практического применения.

Целью данной работы было изучение сорбционных свойств сорбентов РШ, полученных на основе обработанной рисовой шелухи, а, именно, определение сорбционных свойств сорбентов РШ, удельной поверхности, сорбционной емкости по метиленовому голубому.

Таблица 1

Свойства метиленового голубого

Характеристика	Величина
молярная масса, г/моль	409.5
площадь молекулы, $м^2$	$(175–200)\cdot10^{-20}$
молярный объем, $см^3$/моль	$(4.3–4.2)\cdot10^2$
молярный объем в микропорах, $см^3$/моль	$3.7\cdot10^2$
растворимость C_s, ммоль/л	33.2 ± 0.6

В таблице 1 приведены свойства метиленового голубого.

Поглотительная способность полученных образцов исследовалась в сравнении с хорошо известным и широко применяющимся березовым активированным углем (БАУ), его характеристики приведены в таблице 2.

Были изучены образцы РШ–1, РШ–24–ТШР и РШ–24–ВДУ, отличающиеся условиями получения. Изотермы адсорбции метиленового голубого на БАУ, РШ–1, РШ–24–ТШР и РШ–24–ВДУ представлены на рис. 1–4, соответственно.

Таблица 2

Свойства угля БАУ

Показатель	$V_{ми}$, микропор, $см^3/г$	$V_{ме}$, мезопор, $см^3/г$	$V_{ма}$, макропор, $см^3/г$	V_{Σ}, суммарный, $см^3/г$
Параметры пористой структуры угля	0.22–0.25	0.08–0.1	1.35–1.45	1.6
Удельная площадь, $м^2/г$	600			

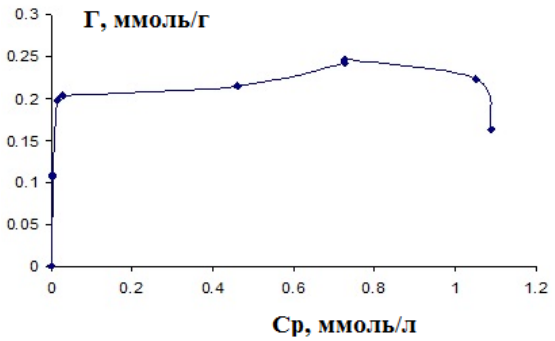


Рис. 1. Изотерма адсорбции метиленового голубого на БАУ.

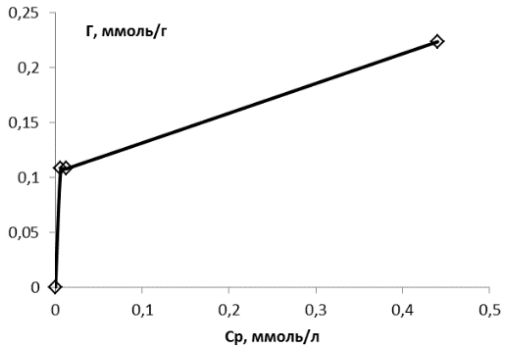


Рис. 2. Изотерма адсорбции метиленового голубого на образце РШ-1.

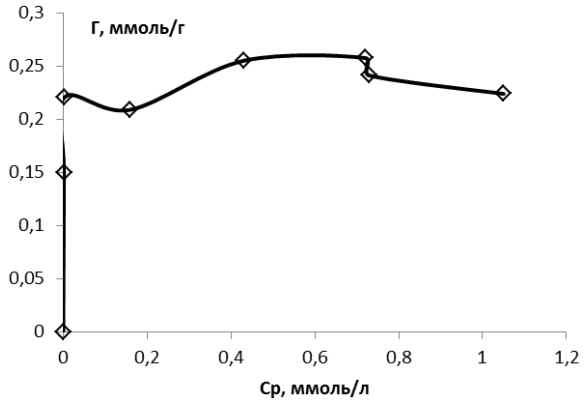


Рис. 3. Изотерма адсорбции метиленового голубого на образце РШ-24-ТШР.

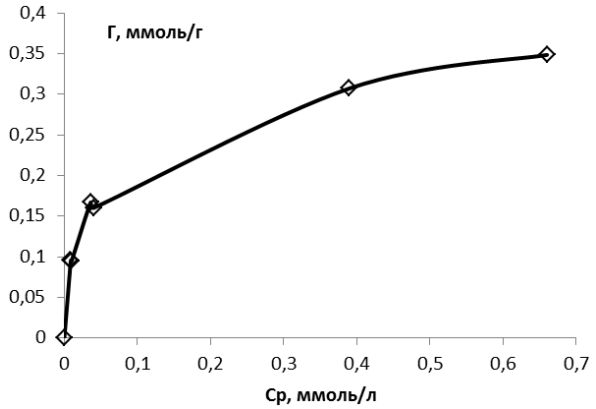


Рис. 4. Изотерма адсорбции метиленового голубого на образце РШ-24-ВДУ.

Как видно, величина максимально достигаемой адсорбции красителя на образцах РШ-1 и РШ-24-ТШР не уступает углю, а для РШ-24-ВДУ несколько превосходит ее. Такое поведение, вероятно, связано с высоким содержанием углерода в последнем образце.

Корреляционный анализ показал, что адсорбция метиленового голубого на БАУ и РШ-24-ТШР подчиняется уравнению Ленгмюра, а на РШ-1 и РШ-24-ВДУ–уравнению Фрейндлиха.

ТВЕРДЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

А. В. Черкасова, А. С. Копылов, И. В. Шершнев, А. А. Акованцева, А. Б. Соловьева
ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва
anastasiya-cherk@mail.ru

Полимерные гели благодаря своим уникальным механическим и физико-химическим свойствам находят широкое применение в медицине, фармацевтике, биотехнологии и других отраслях. В частности, такие полимерные системы привлекательны для использования в тканевой и клеточной инженерии, в технологии имплантатов, а также в качестве матриц-носителей для лекарственных веществ [1–3].

Полимерные гели представляют собой системы, образующиеся в результате физического или химического сшивания полимерных цепей, и характеризуются достаточно высокой степенью набухания. Используемые для получения гелей полимеры разнообразны. Это могут быть как синтетические, так и природные полимеры, а также комбинации того и другого типа полимеров. Широкий выбор полимеров и универсальная архитектура сшитых гелей позволяют им включать как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы, начиная от неорганических веществ до биомолекул, не теряя при этом своих свойств [4, 5].

Целью данной работы было создание фотосенсибилизирующих систем для фотодинамической терапии (ФДТ) долго незаживающих гнойных ран и трофических язв при использовании в качестве фотосенсибилизатора (ФС) ионогенного красителя – метиленового синего (МС), иммобилизованного на твердых альгинатных гелях.

Твердые гели на основе альгината кальция (ГАСа) или альгиновой кислоты (ГАК) получали при взаимодействии альгината натрия с хлористым кальцием или с соляной кислотой. Краситель вводили в твердые гели либо непосредственно на стадии получения геля (метод «смешения»), либо при выдерживании готового твердого геля в водном растворе МС (метод «выдерживания»).

Основная задача исследования состояла в установлении влияния надмолекулярной структуры альгинатных гелей и механизма связывания МС с полимером-носителем на кинетику высвобождения красителя из матрицы твердого геля в водную среду с pH = 7.2, имитирующую биологическую среду.

Показано, что прочность закрепления МС в матрице ГАК выше, чем в матрице ГАСа, что способствует более высокой скорости выхода красителя из гелей альгината кальция в водные среды. Кроме того, установлено, что в зависимости от способа введения МС может локализоваться в матрице как фиксируемый противоион при карбоксильных группах твердого альгинатного геля (метод «выдерживания») или как подвижный противоион в среде с преимущественной реализацией донорно-акцепторных взаимодействий (метод «смешения»). В последнем случае облегчен выход МС из твердого геля во внешнюю среду. При локализации красителя в матрице как фиксируемого противоиона, МС может выделяться только в солевые растворы.

Таким образом, использование разных химических реагентов при получении твердых альгинатных гелей (обработка хлористым кальцием или соляной кислотой), определяющих надмолекулярную структуру носителя, и варьирование способа введения красителя в матрицу позволяет целевым образом регулировать скорость и количество МС, выделившегося в пораженные ткани, что позволит контролируемым образом проводить сеансы ФДТ терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-00084).

Литература

1. *Rathod H., Mehta D.* // Int. J. Pharm. Sci. 2015. Vol. 1. P. 33.
2. *Thang N.H., Chien T.B., Cuong D.X.* // Gels. 2023. Vol. 9, № 7. P. 523.
3. *Chelu M., Musuk A.M.* // Gels. 2023. Vol. 9, № 2. P. 161.
4. *Mashabela L.T., Maboa M.M., Miya N.F. et al.* // Gels. 2022. Vol. 8, № 9. P. 563.
5. *Ndemazie N.B., Inkoom A., Morfaw E.F. et al.* // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2022. Vol. 23. P. 11.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

Е. С. Чиканова[1], К. А. Кучеряев[1], У. У. Нурзуллоев[1], С. Г. Игнатов[2], Д. В. Штанский[1]
[1] Университет науки и технологии «МИСИС», Москва
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Развитие кариеса зубов является серьезной медико-биологической проблемой, влияющей на здоровье и качество жизни населения. По данным ВОЗ, от заболеваний полости рта страдает почти половина населения земного шара. Несмотря на определенные успехи в профилактике и лечении кариеса зубов данная патология все еще представляет серьезную проблему, которая осложняется ростом стоимости восстановительного лечения и взаимосвязью осложнений кариеса с рядом соматических заболеваний. Решение данной проблемы заключается не только в расширении профилактических мероприятий, гигиены или частоты осмотров врачом, но и в создании препаратов, направленных на лечение начального кариеса эмали (в стадии пятна), так называемая реминерализующая терапия. Она экономически более эффективна, чем оперативное восстановительное лечение и позволяет улучшить качество стоматологической помощи.

Данная работа посвящена разработке новых композиционных стоматологических материалов пролонгированного действия в форме пластин на основе биоразлагаемых полимеров (желатина и хитозана и их комбинации), гидроксиапатита (ГА) и ферментов (глюкоамилаза и глюкозооксидаза) для лечения раннего кариеса зубов.

Пластины подготавливались путем смешивания желатина и/или хитозана (средней молекулярной массы), ГА и выбранных ферментов в водном растворе в заданном соотношении до состояния стабильного гидрогеля. Полученный однородный гидрогель заливался в форму, замораживался и подвергался лиофильной сушке при –80°С в течение 9 часов. Высушенный материал нарезался на пластины нужной формы.

В итоге получены материалы с развитой пористой структурой, с равномерным распределением гидроксиапатита во всем объеме. Установлено, что пластины из желатина обладают слегка гидрофобной поверхностью, с увеличением содержания хитозана в составе поверхность становится гидрофильной. При изучении кинетики деградации образцов в фосфатном-буферном растворе и модельном растворе слюны при 37°С установлено, что время полного растворения варьируется от 10 мин до 2 ч в зависимости от исходного полимера. Так, пластины из желатина растворяются значительно медленнее. Скорость растворения можно варьировать, подбирая соотношения желатина и хитозана.

При изучении минерализующей способности пластин проведен модельный эксперимент на человеческом зубе, полученном из клиники. Данный образец зуба был покрыт множеством мелких микротрещин, возникших в результате кариеса. На места поражений была плотно прикреплена пластина, после чего зуб с пластиной погружался в дистиллированную воду при 37°С до полного растворения пластины. После этого зуб высушивался и анализировался методом сканирующей электронной микроскопии в комплексе с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Эксперимент повторяли в течение семи дней. Сразу после первой обработки трещины начинают сшиваться полимером с частичками гидроксиапатита. На ЭДС картах отчетливо наблюдается повышение концентрации кальция и фосфора на границах трещин. После 7-дневной обработки заметно сильное сужение и заполнение трещин. На некоторых участках и вовсе наблюдается полное зарастание. Концентрации кальция и фосфора возрастают на целый порядок, а распределение этих элементов по поверхности становится более равномерным. Все это свидетельствует о закреплении частиц ГА на поверхности эмали и в трещинах, что позволяет говорить о хорошем реминерализующем эффекте биоматериала.

Так же были изучены антибактериальные свойства пластин в отношении грамположительных и отрицательных видов бактерий – *S. Aureus, E. Coli, K. Pneumoniae* и грибного штамма *C. Auris*. Антибактерильную активность оценивали по ширине зоны ингибирования и по количественной оценке колонеобразующих единиц. Установлено, что полученные композиты обладают всеми необходимыми свойствами, проявляют отличные антибактериальные и реминерализующие свойства и имеют потенциал для стоматологического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического лидерства «Приоритет 2030» в НИТУ «МИСИС».

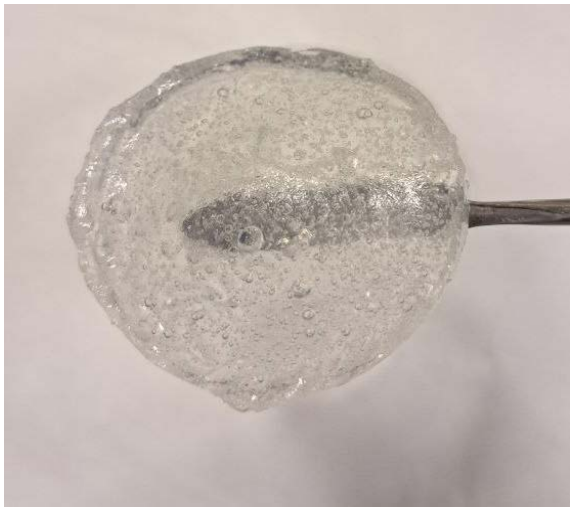
ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ РАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

Е. С. Чиканова, А. В. Короткова, К. А. Кучеряев, Д. В. Штанский
Университет науки и технологии «МИСИС», Москва

Кожа – крупнейший орган в организме человека. Она играет ключевую роль в защите внутренних органов от внешних воздействий, терморегуляции и является физическим барьером для патогенов и микроорганизмов. Несмотря на свои защитные функции кожа восприимчива к травмам, в результате чего возникают различные раны. Процесс заживления ран обычно состоит из четырех последовательных этапов: гемостаз, воспаление, пролиферация клеток и ремоделирование тканей. Однако, уязвимость ран к инфицированию различными бактериями и вирусами может препятствовать заживлению, приводя к длительному воспалению и формированию хронических ран. Распространенность инфицированных хронических ран представляет собой серьезную проблему для систем здравоохранения во всем мире, характеризующуюся повышенным уровнем заболеваемости и требующую значительных финансовых и временных затрат. Следовательно, разработка новых материалов для заживления ран является на сегодняшний день актуальной.

Широкое применение в этой области медицинского материаловедения находят гидрогели. Интерес к гидрогелям при заживлении ран объясняется присущими им особыми свойствами – высокое содержание влаги, биосовместимость и трехмерная структура пор, которая точно имитирует внеклеточный матрикс. Использование гидрогелей в качестве раневых повязок оказывается выгодным, поскольку они способствуют поддержанию влажности в ране, снижению температуры раны, облегчают газообмен, абсорбируют избыточный экссудат из места раны и обеспечивают его легкое удаление без ущерба для целостности раневого ложа.

В настоящей работе получены новые гидрогели из карбоксиметилцеллюлозы и гиалуроновой кислоты с добавлением нановолокон поликапролактона, а также экстракта Алое вера (рис.). Экстракт Алое вера – биогенный стимулятор. Он оказывает адаптогенное, антиоксидантное, противовоспалительное и антисептическое действие, улучшает клеточный метаболизм, трофику и регенерацию тканей, обладает некоторой противомикробной активностью в отношении стрептококков и стафилококков. Полученные гидрогели охарактеризованы комплексом физико-химических методов – ИК-Фурье спектроскопией, электронной и оптической микроскопией, вискозиметрией. Изучены их гидрофильные свойства, степень поглощения и деградация в модельных физиологических условиях при температуре 37°C. Показано влияние наполнения нановолокон поликапролактона на механические свойства гидрогеля, подобрано оптимальное соотношение нановолокон и полисахаридов. Установлена хорошая биосовместимость в отношении фибробластов человека. Проведено исследование антибактериальных свойств гидрогелей в отношении патогенной микрофлоры.



Внешний вид гидрогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического лидерства «Приоритет 2030» в НИТУ «МИСИС».

Секция 6

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ MgAlON С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКА Mg

Д. И. Абзалов, Т. Г. Акопджанян
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова, Черноголовка, Московская обл.
abzalovdanil99@yandex.ru

В настоящее время прозрачная керамика привлекла к себе большое внимание благодаря совокупности таких свойств, как высокая прозрачность, прочность и твердость. Набор этих свойств открывает широкую область применения материала: авиационная, космическая, автомобильная промышленность. Хорошо известными примерами являются алюмо-магниевая шпинель $MgAl_2O_4$ и оксинитрид алюминия (AlON), которые, благодаря своей высокой трещиностойкости, могут быть использованы в качестве прозрачной брони.

Среди прозрачных керамик особенно выделяется MgAlON, который привлекает все большее внимание. MgAlON представляет собой твердый раствор, находящийся в пределах тройной фазовой диаграммы $Al_2O_3 – AlN – MgO$, и является относительно новым материалом, отвечающим требованиям, предъявляемым к подобным композитам, благодаря таким свойствам, как высокая прочность, устойчивость к окислению, термостойкость, устойчивость к термическому удару. MgAlON более устойчив к окислению по сравнению с оксинитридом алюминия (AlON) благодаря содержанию магния, а присутствие азота должно способствовать повышению трещиностойкости по сравнению с магниево-алюминиевой шпинелью ($MgAl_2O_4$).

Для синтеза порошка MgAlON в основном применяются такие методы, как твердофазный синтез и карботермическое восстановление [1, 2]. Однако эти методы имеют определенные недостатки: большие времена выдержки при высоких температурах, высокие энергозатраты, сложное в эксплуатации оборудование. В работе [3] в качестве альтернативы нами был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который имеет ряд существенных преимуществ перед другими технологиями. В данной методике синтез конечного продукта возможен за короткий промежуток времени от нескольких секунд до нескольких минут, кроме того, энергия затрачивается лишь на инициацию реакции горения, после чего реакция распространяется самопроизвольно. Также для реализации СВС применяется простое и малогабаритное оборудование.

В данной работе мы исследовали возможность синтеза MgAlON методом СВС путем добавления Mg, а также перхлората магния $Mg(ClO_4)_2$ в качестве окислителя к исходной смеси. В связи с более высокой реакционной способностью порошков Mg, мы пренебрегли возможным окислением Al порошком $Mg(ClO_4)_2$. Количество порошка Mg, введенного в смесь, было рассчитано для полного окисления перхлоратом магния, поэтому порошок Al должен участвовать только в реакции азотирования.

Исходная смесь состояла из порошков Al, Al_2O_3, $Mg(ClO_4)_2$, MgO и Mg. Для изучения влияния магния готовились смеси с различным соотношением компонентов.

В результате работы изучено влияние реакции окисления магния перхлоратом магния при синтезе MgAlON на параметры его горения, фазовый состав и микроструктуру. Установлено, что реакция окисления магния оказывает существенное влияние как на температуру, так и на скорость горения, в то время как реакция азотирования алюминия влияет на температуру горения. При сжигании порошков, содержащих магний, однофазный MgAlON получается при 50 и более вес. % алюмо-магниевой шпинели $MgAl_2O_4$. Показано, что микроструктура MgAlON представлена зернами размером 1 мкм, форма которых зависит от состава смеси (изменяется от округлой до ограненной).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-79-00289.

Литература

1. *Liu X., Wang H., Tu B. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 1, № 97. P. 63. https://doi.org/10.1111/ jace.12711
2. *Ma B., Wang Yu., Zhang W., Chen Q.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 745. P. 617. https://doi.org/10.1016/ j.jallcom.2018.02.254
3. *Akopdzhanyan T., Abzalov D., Moskovskikh D. et al.* // Mater. 2023. Vol. 16. P. 3648. https://doi.org/10.3390/ma16103648

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ НА АДГЕЗИОННО-КОГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е. Б. Акимова, Е. Г. Комарова, Е. А. Казанцева, П. В. Уваркин
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
akimovaeb@yandex.ru

Одним из ключевых параметров, влияющих на успешность имплантации при замене и восстановлении дефектов костной ткани, является адгезионная прочность биопокрытий к металлической поверхности имплантата. Высокие сжимающие, растягивающие или сдвиговые напряжения, возникающие в процессе установки или при функционировании имплантата, могут приводить к отслаиванию покрытия и, как следствие, осложнять процесс восстановления пациента. В связи с этим является важным изучение механической целостности поверхности подложки с покрытием. Целью данной работы было изучение адгезионно-когезионной прочности кальций-фосфатных (КФ) покрытий к титановому каркасу методом скретч-тестирования (склерометрии).

На экспериментальные образцы из чистого титана размером 10 × 10 мм и толщиной 1 мм были нанесены покрытия методом микродугового оксидирования (МДО) с приложенным в электролит ультразвуком (УЗ) с различной мощностью (0, 100 и 200 Вт) при условиях, детально описанных в [1].

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что все покрытия характеризовалось сложной поровой структурой с системой взаимосвязанных пор, поровых каналов и трещин. На поверхности покрытий формировались сфероидальные структурные элементы (сферы, полусферы) с внутренними порами и порами в пространствах между сферами. Добавление УЗ в электролит в процессе МДО, независимо от мощности УЗ, привело к увеличению толщины покрытий от 51 до 60 мкм, формированию локальных макропор размером 15−30 мкм вблизи интерфейса с подложкой наряду с обычными порами со средним размером 6 ± 3 мкм, а также к частичному разрушению сфер на поверхности покрытий с образованием осколочных элементов и пластинчатых кристаллов внутри разрушенных полусфер. Тем не менее увеличение неоднородности рельефа поверхности, связанное с появлением локальных областей деструкции, не повлияло на шероховатость покрытий, параметр R_a для всех покрытий составил 3.2–3.7 мкм.

Механические испытания МДО и УЗ/МДО покрытий методом скретч-теста и последующий анализ морфологии царапин с помощью оптической микроскопии (ОМ) и РЭМ позволили выявить три стадии разрушения покрытий. На первой стадии все покрытия начинали разрушаться по когезионному типу при минимальной нагрузке L_{C1} = 0.5 Н, начальная глубина проникновения индентора в покрытие составила 5 мкм и увеличилась до 40 мкм с линейным увеличением нагрузки, на ОМ и РЭМ изображениях царапин наблюдалось хрупкое разрушение сфероидальных структурных элементов на поверхности покрытий и последующее хрупкое разрушение поровой структуры покрытий. Вторая стадия соответствовала адгезионно-когезионному разрушению покрытий, на ОМ и РЭМ изображениях царапины наблюдались как локальные участки сохранившегося покрытия, так и оголившаяся подложка, начальная глубина проникновения индентора на данном участке составила 42 мкм и постепенно увеличилась до 50 мкм. Для контрольных МДО покрытий и УЗ/МДО покрытий, нанесенных с максимальной мощностью УЗ 200 Вт, начальная нагрузка L_{C2} составила 5.4 Н, тогда как добавление УЗ в процессе МДО с мощностью 100 Вт привело к увеличению нагрузки L_{C2} до 6.8 Н. Третья стадия разрушения характеризовалась адгезионным отслоением покрытия от подложки, на ОМ и РЭМ изображениях царапины отсутствовали участки покрытия, края царапины были ровные, указывающие на упругое разрушение титановой подложки, глубина проникновения индентора возросла выше 54 мкм. Максимальная нагрузка индентора, при которой произошло адгезионное отслоение покрытий от подложки L_{C3}, составила 17.8 Н для контрольных МДО покрытий, тогда как добавление УЗ к процессу МДО привело к увеличению критической нагрузки адгезионного отслоения покрытий до 23.3 Н при мощности УЗ 200 Вт и до 33.2 Н при мощности УЗ 100 Вт.

Во всем интервале линейно возрастающей нагрузки до 40 Н у всех покрытий был высокий коэффициент трения 0.7, характерный для хрупкого разрушения, что требует дальнейшего изучения с помощью трибологических испытаний на воздухе и в жидкой среде, имитирующей среды организма.

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

Литература

1. *Kazantseva E.A., Komarova E.G.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 2064. P. 012057.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ FLiNaK

Р. Р. Алимгулов, И. Э. Куклин, А. В. Абрамов, Н. Р. Барашев, И. Б. Половов, Д. А. Золотарев, Е. А. Бельтюков, Н. А. Хлебников

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
aimgulovruslan@gmail.com

Поиск коррозионностойких конструкционных материалов для работы при контакте с высокоагрессивными фторидными/хлоридными расплавленными солями является важнейшей составляющей наукоемких отраслей промышленности [1, 2]. В частности, в атомной промышленности ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку конструкционных материалов, устойчивых в среде именно фторидов и хлоридов щелочноземельных металлов. Это обусловлено тем, что по целому ряду свойств, как нейтронно-физических, так и химических, расплавленные соли галоидов щелочноземельных металлов являются наиболее подходящими рабочими средами для проведения необходимых высокотемпературных процессов [3].

Так, в Российской Федерации в широкой кооперации предприятий ГК «Росатом» под научным руководством НИЦ «Курчатовский институт» и привлечением ряда научных организаций разработана концепция жидкосолевого реактора ЖСР-С – сжигателя трансурановых элементов, которая подразумевает переработку топливной соли с выделением целевых компонентов [4]. Согласно действующему паспорту проекта, основной топливной солью реактора выбрана композиция BeF_2-LiF, в качестве запасной соли рассматривается $LiF-NaF-KF$. Хлоридные расплавы имеют практическое применение для разработки смежной перспективной технологии – пирохимической переработки ОЯТ. Возможность практической реализации отдельных операций данной технологии была продемонстрирована в 1990-х на лабораторных установках на площадках НИИАР (Научно-исследовательский институт атомных реакторов, Россия) и АНЛ (Аргоннская национальная лаборатория, США). На текущем этапе в рамках этого проекта осуществляется монтаж некоторых узлов опытно-демонстрационного комплекса данной технологии на СХК [5]. Основная часть высокотемпературных процессов пирохимической технологии проводится в хлоридных расплавах, состав соли корректируется в зависимости от конкретной процедуры. Одной из проблем на пути реализации данных технологий является отсутствие коррозионностойких конструкционных материалов, способных долго эксплуатироваться в условиях воздействия расплавленных сред [6].

Один из основных способов повышения эксплуатационных свойств материалов – использование защитных покрытий. Такой подход позволяет резко сократить потери металлов, расход ресурсов на их возмещение и дает возможность повысить качество, надежность и долговечность машин, оборудования и конструкций. Большое распространение в настоящее время получило нанесение материалов атмосферным газотермическим напылением, при котором покрытие образуется из потока мелкодисперсных частиц распыляемого материала. К данной технологии относят высокоскоростное кислородно-топливное напыление (HVOF) и газопорошковую наплавку (TOP WELD) [7].

В данной работе исследована возможность повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов во фторидной расплавленной соли при помощи нанесения покрытий атмосферными газотермическими методами: HVOF и TOP WELD. В качестве материала подложки выбран наиболее доступный и активно применяемый в промышленности конструкционный материал – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. В некоторых сериях испытаний показана возможность нанесения покрытий на более дорогостоящий и коррозионностойкий никелевый сплав ХН62М–ВИ.

Коррозионную стойкость покрытий испытывали посредством статической выдержки экспериментальных образцов в расплаве FLiNaK в течение 100 часов при температуре 650°C. В первой серии опытов в качестве перспективных материалов выбрали следующие покрытия: $WC-10\,Co-4\,Cr$, металлический никель и флюсовый порошок на основе никеля ПГ-12Н-01 Среди испытанных покрытий наибольшую эффективность показали никелевые покрытия. Благодаря тому, что изобарно-изотермический потенциал образования фторидов никеля положительнее, чем у компонентов расплава, никель менее всего подвергается коррозии. Если скорости коррозии чистых образцов 12Х18Н10Т и ХН62М-ВИ равны 290 и 90 мкм/год, то после нанесения ПГ-12Н-01 значения удалось снизить до 120 и 80 мкм/год соответственно. Результаты образцов с покрытиями из металлического никеля оказались хуже, поскольку при нанесении часть никеля осаждается в виде оксида никеля, который хорошо растворяется в расплаве FLiNaK. Покрытия из композитного покрытия $WC-10\,Co-4\,Cr$ из-за высокой пористости полностью разрушились после выдержки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00715).

Литература

1. *Fernández A.I., Cabeza L.F. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2022. Vol. 247.
2. *Raiman S., Keiser J.* // 1st IAEA workshop on Challenges for Coolants in the Fast Spectrum: Chemistry and Materials, 2017.
3. *Wu W., Zhou W. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2018. Vol. 97. P. 448.
4. https://strana-rosatom.ru/2022/06/14/reaktor-na-rasplave-ftoridnyh-solej/
5. https://atommedia.online/2024/02/21/aleksej-lihachev-ocenil-hod-realizaci/
6. *Gutorova S.V., Logunov M.V., Voroshilov Y.A. et al*. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94. Suppl. 2. P. S243.
7. *Boulos M.I., Fauchais P.L., Heberlein J.V.R.* Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, 2nd ed. Springer, Cham. 2021.

МАГНИЙ-УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ В ОБОЛОЧКЕ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Вас. Вл. Астанин, Е. В. Бобрук, Вл. Вас. Астанин, А. И. Гомзин
Уфимский университет науки и технологий
v.astanin@gmail.com

Композитные материалы (КМ), обладающие высокой удельной прочностью и удельным модулем, представляют большой интерес для применения в различных сферах техники, в том числе, в бурно развивающейся индустрии беспилотных летательных аппаратов. Интересным сочетанием свойств может обладать металломатричный КМ на основе углеродного волокна с матрицей из магниевых сплавов. Низкая плотность и высокая прочность углеродных волокон в сочетании с высокой демпфирующей способностью магниевых сплавов способствуют получению КМ со снижением уровня вибраций и шума, возникающих при эксплуатации изделий.

Основных способов получения металломатричных композитов (ММК) существует два – жидкофазный и твердофазный. Магниевые сплавы обладают хорошей жидкотекучестью и низкой температурой плавления, что упрощает получение композитов методом пропитки. Углеродные волокна не разупрочняются после контакта с расплавами магниевых сплавов в течение 5 мин. при температурах 660…780 °С [1]. С другой стороны, магниевые сплавы имеют на поверхности рыхлую оксидную пленку, затрудняющую твердофазное соединение, и, кроме того, обладают ограниченной пластичностью при изготовлении фольг. Сочетание перечисленных факторов оставляет преимущество за пропиткой, которая, помимо прочего, позволяет использовать различные виды препрегов углеродного волокна – плетеные из пучков, однонаправленные и двунаправленные ткани, а также производить произвольную укладку слоев.

Как правило, для изготовления ММК на основе магния выбирают сплавы, содержащие 6–9 % алюминия, что позволяет создать связь на границе раздела и матрица – волокно. Температура *solidus* подобных сплавов ниже, чем у чистого магния, и составляет, например, для AZ91 470°С, а технологический диапазон литейных температур составляет 650…815°С. На воздухе углеродное волокно не смачивается расплавом, и для обеспечения полноценной инфильтрации КМ необходимо создание вакуума и достаточного давления расплава.

Для защиты КМ от внешнего воздействия, как на этапе получения, так и на этапе эксплуатации могут применяться различные оболочки. Титановые сплавы имеют выдающуюся удельную прочность и высокую коррозионную стойкость, что гармонично сочетается с магний-углеродным ММК. Получение в титановых сплавах наноразмерной структуры позволяет значительно понизить температуру сверхпластичности, с 900°С до 550…700°С для сплава ВТ6, обеспечивая при этом высокую прочность, до 1350 МПа. Вопрос получения листов титановых сплавов с наноразмерной структурой успешно решается изотермической прокаткой полуфабрикатов с подготовленной субмикрокристаллической структурой также в условиях низкотемпературной сверхпластичности [2].

Сварка плавлением, в том числе аргонодуговая, при сборке оболочек ММК является нежелательной, так как окручивает титановые сплавы и уничтожает в них наноструктуру. Наиболее предпочтительным вариантом является сварка давлением, которая так же может выполняться в режиме низкотемпературной сверхпластичности. Установлено, что для сплава ВТ6 в наноструктурном состоянии возможно проводить сварку локальным давлением при температуре 700°С. Локальная деформация со степенью $e > 3$ обеспечивает соединение листов на уровне прочности основного материала. Структура в зоне сварного соединения остается идентичной структуре основного листа.

Прочность ММК на основе однонаправленного полиакрилнитрильного углеволокна в оболочке из наноструктурного титанового сплава ВТ6 составила 700 МПа при плотности образца 2.0 г/см^3.

Таким образом, благодаря наноструктурному состоянию титанового сплава оболочки возможно совместить операции инфильтрации КМ и формообразования оболочки, что в перспективе позволит получать готовое изделие из ММК с заданной формой в несъемной оболочке из титанового сплава.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-19-00819, https://rscf.ru/project/24-19-00819/) в центре коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Литература

1. *Нуруллина Д.Ф., Астанин В.В.* // Современные технологии композиционных материалов. 2018. Р. 197.
2. *Astanin V.V. et al.* // Trans. Indian Inst. Met. 2025. Vol. 78, № 2. P. 37.

ВЫБОР ПРЕКУРСОРА ПОРОШКА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ

Р. М. Бастриков, В. В. Карташов
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
romanbastrikov@gmail.com

Постоянное расширение применения диоксида циркония в химической промышленности, ядерной энергетике, производстве сталей, топливных элементов и медицине способствует росту интереса к данному материалу не только со стороны технологического сектора, но и научного сообщества [1]. Стимулирование интереса к диоксиду циркония подкрепляется и уникальным сочетанием свойств данного материала: биосовместимости, высокой ионной проводимости при повышенных температурах, прочности, низкой теплопроводности и низким коэффициентом термического расширения [2, 3].

Целью данной работы является изучение процесса усадки керамических заготовок из порошков стабилизированного диоксида циркония, полученных методом соосаждения гидроксидов из различных солевых прекурсоров. В качестве прекурсоров диоксида циркония в работе выступают: оксокарбонат циркония (Homing International Co., Китай), тетрахлорид циркония и оксинитрат циркония (АО «ЧМЗ», Россия). Важным аспектом является тот момент, что оксокарбонат циркония содержит в своем составе наряду с диоксидом циркония примесь природного диоксида гафния в количестве $1.2 \div 1.8$ мас. %, тогда как тетрахлорид циркония и оксинитрат очищены на заводе-поставщике от примеси гафния до его содержания в составе на уровне ≤ 100 ppm.

Перед стадией синтеза прекурсоры тетрахлорид и оксинитрат циркония растворяли в воде, а оксокарбонат циркония в азотной кислоте. Далее с помощью гравиметрического анализа определяли содержание Zr^{4+} в составах. Для стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония применяли добавку в виде нитрата иттрия (Y_2O_3) в количестве 3 мол. % в пересчете на ZrO_2. В реактор закрытого типа с начальным объемом 3 л дистиллированной воды по каплям подавали аммиачный раствор и раствор осаждаемых компонентов при постоянном уровне pH = 8. При этом скорость работы верхнеприводной мешалки контролировали на уровне $350 \div 400$ об/мин. Затем получившийся осадок фильтровали и промывали методом репульпации до достижения концентрации нитрат- и хлор-ионов ≤ 0.01 моль/дм^3. Промытый осадок подвергали сушке в сушильных шкафах при $t = 80$°C, а затем обжигу при $t = 600$, 800, 900, 1000°C. Полученные порошки стабилизированного диоксида циркония исследовали методами ДТА, БЭТ, рентгенофазового анализа, лазерной дифракции света и дилатометрии.

Кривая ДТА получившегося порошка стабилизированного диоксида циркония, синтезированного из оксокарбоната циркония, демонстрирует экзотермический эффект в диапазоне температур $t = 585 \div 610$°C, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации тетрагональной фазы диоксида циркония. При этом максимальную долю тетрагональной фазы диоксида циркония (≥ 80 мас. %) удалось достичь только при температурах обжига порошка $t \sim 1000$°C, тогда как у порошка, полученного из тетрахлорида и оксинитрата циркония, наблюдается начало процесса кристаллизации тетрагональной фазы гораздо раньше, уже при $t = 380 \div 420$°C. Максимальной доли

тетрагональной фазы в этом случае удается достичь при $t \sim 800$°C обжига порошка стабилизированного диоксида циркония. Подобные результаты могут быть связаны с участием в процессе кристаллизации диоксида циркония природного гафния в исходном прекурсоре.

Исследование гранулометрического состава получившихся порошков показало, что образец диоксида циркония, синтезированный из оксокарбоната, после осаждения имеет средний диаметр частиц 18 мкм, тогда как порошки, полученные из тетрахлорида и оксинитрата, обладают средним диаметром частиц в диапазоне от 12 до 15 мкм. Гранулометрический состав синтезированных образцов влияет и на показатели удельной площади поверхности. Так, например, удельная площадь поверхности порошка, полученного из оксокарбоната циркония, имеет значение 120 м^2/г, тогда как у других образцов $140 \div 155$ м^2/г. Анализ распределения пор сухих порошков диоксида циркония, полученных из различных прекурсоров, свидетельствует о том, что у порошка, синтезированного из оксокарбоната циркония, преобладают в структуре поры малого размера (до 15 нм в диаметре), тогда как у двух других образцов преобладают поры размером $30 \div 60$ нм. Результаты исследований гранулометрического состава, удельной площади поверхности и пористости готовых порошков диоксида циркония, полученных из разных прекурсоров, могут свидетельствовать о влиянии гафния в исходном прекурсоре на рост зерен в процессе осаждения и образовании пор.

При анализе результатов дилатометрических исследований необходимо учитывать все процессы, происходящие в структуре материала. Предварительно можно выдвинуть гипотезу, что усадка материала будет достигать больших значений у тех образцов, у которых температура начала процесса кристаллизации ниже, а значит, это образцы порошков диоксида циркония, полученных из прекурсоров без природного гафния в составе.

Таким образом, проведя необходимые исследования и проанализировав полученные результаты можно сделать вывод, что оценка порошков диоксида циркония, исходя из используемого прекурсора, является интересной научной и технологической задачей. Благодаря ее решению можно эффективно подходить к вопросу применения готового порошка диоксида циркония в конкретной области.

Литература

1. *Belousova E.B.* // Mineral Resources of Russia. Econ. and Manage. 2020. Vol. 174, № 6. P. 77.
2. *Maletskii A.V., Volkova G.K., Belichko D.R. et al.* // Ceram. Int. 2024. Vol. 50, № 22. P. 46506. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.002
3. *Соколов В.А., Гаспарян М.Д., Киров С.С.* // Новые огнеупоры. 2022. № 11. С. 9. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-11-9-12

INFLUENCE OF CLADDING MODE ON PROPERTIES OF COATING MATERIAL FOR AIR BLAST FURNACE TUYERES

I. S. Bakhteev[1], T. V. Osinkina[2], K. I. Oleinik[1, 2], A. A. Terekhova[1], E. L. Furman[1], R. M. Valiev[1]

[1] Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

[2] Institute of metallurgy, Ural branch of the Russian academy of sciences, Ekaterinburg

cool-ezhk@yandex.ru

Copper and its alloys are widely used in engineering, including the manufacture of water-cooled elements of metallurgical machines, such as water-cooled tuyeres of blast furnaces, electric furnaces and other metallurgical units. Considering their high thermal conductivity and reflectivity of infrared radiation, these alloys are included in the construction of elements through which oxygen or air blowing is carried out. Since the tuyere is located near the axis of the slag notch, it is subjected to wear during charge loading into the furnace, to pitting and melting due to slag sticking to the tuyere toe, as well as to active high-temperature gas corrosion from the oxygen flow. The low hardness of copper does not allow it to resist wear properly.

To solve the problem of low tuyere resistance, two approaches are used. The first approach is associated with increasing the mass of the tuyere toe, which leads to increased cost of the product, as well as to the excessive ingress of copper into the melt. The second approach involves the use of coatings applied by the following methods: alitising, gas-thermal spraying, laser cladding or melting of a pre-sprayed coating layer, arc cladding, etc. [1]

The solution of the blast furnace tuyere hardening problem can be realised by application of combined multilayer coatings, the outer layer of which can be zirconium dioxide. The paper [2] presents a technology

for depositing zirconium dioxide stabilised with yttrium oxide over pre-applied nickel-based intermediate layers (Ni–Cr–Al–Y and Ni–B–Si system), which can bond with copper to form NiCu (cupronickel or monel-metal) compounds. Such compounds help to smooth the transition of thermophysical properties, including the very different coefficients of thermal expansion of copper base (t = 750 K: 19.7 μm/m°C [3]) and zirconium dioxide (11.5×10^{-6} 1/K [4]), and prevent cracking and peeling of the yttrium oxide-stabilised zirconium dioxide coating. To radically reduce high-temperature gas corrosion of copper, the next layer is coated with a heat-resistant Ni–Cr–Al–Y alloy, which, in addition, improves the matching of the properties of the ceramic outer layer and the tuyere material. The heat-resistant layer is not melted.

In the publication [2] the significant contribution of laser melting of the first layer of the alloy of the Ni–B–Si system is proved due to the radical increase of its adhesion to the copper base. Due to active stirring by laser radiation, copper and nickel interact to form a relatively heat-resistant and heat-resistant compound, monel-metal like structure, providing a smooth transition of physical and chemical properties from copper to nickel alloy. This fact allows to apply the next layer of material of Ni–Cr–Al–Y system with greater adhesion than when it is directly applied to copper.

The sample was processed on the following modes: linearly line by line, laser power 2.1 kW, focal distance – 210 mm, processing speed 0.033 m/s, distance between tracks – 1 mm. The choice of strategy is conditioned by the necessity to provide the following conditions: melting of the whole layer without breaks; minimum value of interaction between tracks; mixing and thus maximum interaction of nickel and copper with the formation of monel-metal type compounds inside the tracks; maintenance of the optimal diameter of the spot of laser study, due to which the efficiency and productivity of processing are increased.

To determine the distribution of elements in the fused area and to confirm the obtained results, *X*-ray spectral analysis of the laser-fused layer was carried out.

On the basis of X-ray spectral analysis data, it was revealed that in the process of melting there is an active mixing of the coating components (Ni–B–Si) with the substrate components (Cu) throughout the depth of the layer ~800 μm. At the same time in the centre of the track there is less mixing with predominance of Ni, and between the tracks the layer structure is more homogeneous due to repeated melting by laser radiation of the previous track with melting depth of ~400 μm. Boron is not detected in the elemental composition of the analysis due to the long-wavelength nature of the X-ray emission, low peak-to-background ratio for light boron atoms, broad peaks and overlapping lines of «heavy» elements [5]. Chromium is present as an insignificant impurity with peaks of natural noise, and silicon is present both in free form and as Si_3B compound.

References

1. *Oleinik K.I., Bakhteev I.S., Russkih A.S. et al.* // Russ. J. Rasplavy. 2024. № 1. P. 106. https://doi.org/10.31857/S0235010624010073
2. *Bakhteev I.S., Oleinik K.I., Shak A.V. et al.* // Russ. Rasplavy. 2024. № 4. P. 451. https://doi.org/ 10.31857/S0235010624040092
3. *Phrolov K.V., Friedlander J.N., Dolbenko E.T. et al.* // Mashinostroeniye: V. 40. Razdel II: Materialy v mashinostroenyi encyclopedia, V. II-3: Tsvetniye metally i splavy. Kompozicionnye metalliceskiye materialy.
4. *Komolikov Y.I., Kascheev I.D., Khrustov V.R.* // Russ. J. Novye Ogneupory. 2016. P. 59. https://doi.org/ 10.17073/1683-4518-2016-9-59-62
5. *Hiller V.V.* // Problemy teoreticheskoy i eksperimentalnoy chimii: Tezisy dokladov XXIV Rossiyskoy molodejnoy nauchnoy konferencii, posvyaschennoy 170-letiyu otkrytiya chimicheskogo elementa ruteniy (Ekaterinburg, 23–25 aprelya 2014 g.). Ekaterinburg: Izdatelstvo Uralskogo universiteta, 2014. P. 80.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЯ SiC НА АЛМАЗНЫХ ПОРОШКАХ ПУТЕМ СИЛИЦИРОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ГАЗА SiO

И. М. Беляев[1], Е. И. Истомина[1], П. В. Истомин[1], А. В. Надуткин[1], В. Э. Грасс[1], Ю. П. Истомина[2]

[1] Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

[2] Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения

987ilya@gmail.com

Синтетические алмазы являются перспективными материалами, которые могут применяться в различных областях науки и техники, поскольку обладают рядом уникальных физико-химических

свойств: высокие твердость, прочность и модули упругости, повышенная износостойкость. Кроме того, алмазы могут являться компонентами композиционных материалов. Значительный научный интерес вызывают композиционные материалы состава алмаз – карбид кремния [1–4]. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых технологических решений и идей для получения таких материалов. Одним из таких перспективных технологических подходов является силицирование алмазных порошков газом SiO с получением карбида кремния SiC:

$$2\,C + SiO = SiC + CO$$

В данной работе предложенный технологический процесс был успешно реализован. На первой стадии проводили модифицирование поверхности частиц алмазных порошков путем их термической обработки в вакууме при температурах 1500–1600°C. Такая термообработка приводит к графитизации поверхности частиц алмаза, что способствует росту реакционной способности алмаза с силицирующими реагентами. Степень графитизации алмазных частиц зависит от температуры и времени термообработки алмазных порошков. Затем, на второй стадии, графитизированные алмазные порошки подвергали силицированию газом SiO при 1400°C в условиях вакуума в специализированном лабораторном реакторе.

Методами РФА, СЭМ, РСМА установлено, что силицирование графитизированных алмазов газом SiO приводит к образованию фазы SiC на поверхности алмазных частиц, при этом SiC формируется именно на графитизированных участках алмазных частиц. Количественное содержание SiC в материале легко контролируется путем варьирования концентрации газа SiO в зоне проведения реакции силицирования.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 25-19-00788, https://rscf.ru/project/25-19-00788/) с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Гордеев С.*К. // Вопросы материаловедения. 2001. № 3. С. 31.
2. *Шевченко В.Я., Перевислов С.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 8. С. 994.
3. *Шевченко В.Я., Перевислов С.Н.* // Новые огнеупоры. 2021. № 9. С. 48.
4. *Шевченко В.Я., Сильников М.В., Долгин А.С. и др.* // Изв. Рос. Академии ракетных и артиллерийских наук. 2021. № 119. С. 87.

РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА И ЭФФЕКТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ Al–Zn, Al–Zn–Mg И Al–Mg СПЛАВОВ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Е. В. Бобрук, М. Ю. Мурашкин, Н. А. Еникеев
Уфимский университет науки и технологий
e-bobruk@yandex.ru

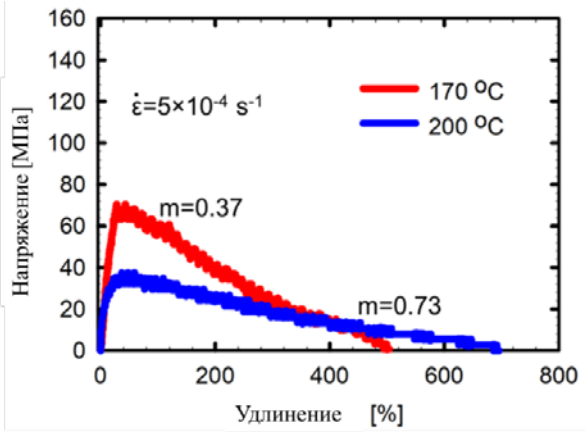
В работе представлены результаты исследований распада пересыщенного твердого раствора, границ зерен, содержащих зернограничные сегрегации, и эффект низкотемпературной сверхпластичности сплавов систем Al–Zn, Al–Zn–Mg и Al–Mg с ультрамелкозернистой структурой, обработанных методами интенсивной пластической деформации.

Рассмотрено влияние таких структурных факторов, как состояние границ зерен, зернограничных сегрегаций/прослоек и их состава, а также вторичных фаз на параметры сверхпластичности. Наряду со структурой границ зерен на развитие зернограничных процессов определяющее влияние оказывают тип и концентрация атомов легирующих элементов в сегрегациях и/или прослойках, что является важным для проявления сверхпластичности при пониженных температурах.

Показано, что сегрегация Zn на границах зерен модельных ультрамелкозернистых Al–Zn сплавов способствует зернограничному проскальзыванию, что приводит к более высоким значениям удлинения при комнатной температуре.

Формирование наноструктурного состояния в Al–Zn–Mg сплаве позволило реализовать эффект сверхпластичности при температуре 170 и 200°C и скоростях деформации 5×10^{-4}, 10^{-4} $с^{-1}$, параметр скоростной чувствительности составил m = 0.73 (рис.). Проанализирован деформационный рельеф

рабочей части образца Al – Zn – Mg сплава на стадии установившегося сверхпластического течения: низкотемпературная деформация осуществляется за счет зернограничного проскальзывания.



Кривые растяжения при температурах 170 и 200°C, скорости деформации 5×10^{-4} $с^{-1}$.

При формовке металлические материалы не деформируются одноосно, а подвергаются деформации в условиях сложного нагружения. Сплав Al – Zn – Mg – Cu в наноструктурированном состоянии демонстрирует высокую формуемость при двухосном растяжении при 170°C и скорости деформации $\dot{\varepsilon} = 5\times10^{-4}$ $с^{-1}$, а также в условиях одноосной деформации. Оценочные значения истинной эквивалентной деформации составляют $\varepsilon = 1.42$.

В ультрамелкозернистом Al – Mg сплаве во время низкотемпературной сверхпластической деформации формирование сегрегации Mg вдоль границ ультрамелких зерен и выделении наноразмерной фазы Al_3Mg_2 способствуют повышению устойчивости к укрупнению зерен.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-19-00819, https://rscf.ru/project/24-19-00819/).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ $B_4C - VB_2$

Н. Ю. Бурхинова, Д. В. Дик, А. А. Филиппов
Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
nomina.burkhinova@mail.ru

Преимущества керамики на основе карбида бора – это высокая температура плавления (2350°C), высокая твердость, низкая плотность (2.52 г/$см^3$) и хорошая износостойкость. Сочетание данных свойств делает B_4C широко используемым в аэрокосмической сфере, в качестве изделий, устойчивых к однократным высокоскоростным нагрузкам, нейтронных поглотителях в ядерной области и износостойких деталях. Однако наличие ковалентных связей и низкий коэффициент самодиффузии затрудняют спекание керамических материалов с высокой плотностью, что в определенной степени ограничивает его широкое применение, кроме того, B_4C обладает низкой трещиностойкостью [1]. Диборид переходных металлов привлекли значительный интерес в последние годы из-за их уникальных механических и электрических свойств. Они обладают высокими модулем упругости, твердостью, сверхвысокими температурами плавления, термической стабильностью, стойкостью к окислению и превосходными свойствами электропереноса и, таким образом, являются перспективными кандидатами для устранения недостатков керамики на основе карбида бора [2]. Диборид ванадия за счет своих уникальных свойств – высокие температура плавления, твердость, модуль упругости, а также отличающимся коэффициентом температурного расширения, что способствует увеличению трещиностойкости керамики на основе карбида бора, является перспективным материалом в качестве упрочняющей фазы композита на основе B_4C. Так, целью работы является установление закономерности изменения структуры и свойств керамики на основе карбида бора при введении в ее состав диборида ванадия. В качестве исходных компонентов использовались лабораторно синтезированный из простых C и B карбид бора и V_2O_5 (чистота 99.99 %, производство Уральского завода химреактивов). Порошковую смесь механически обрабатывали в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 3 минут. Спекание осуществляли горячим прессованием при температуре 2000°C и при максимально прикладываемом давлении 17.5 МПа. Диборид ванадия синтезировали *in situ* в процессе горячего прессования карбидоборным восстановлением по уравнению:

$$V_2O_5 + (n+1)\,B_4C + 4\,C = n\,B_4C + 2\,VB_2 + 5\,CO.$$

В результате получено шесть серий экспериментальных материалов с различным содержанием диборида ванадия с шагом 5 мол. %. Структурные исследования осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа, плотность и пористость измеряли гидростатическим взвешиванием [3], а механические свойства – твердость и модуль Юнга – методом инструментального индентирования [4], микроструктура спеченных композита представлена на рис. 1.

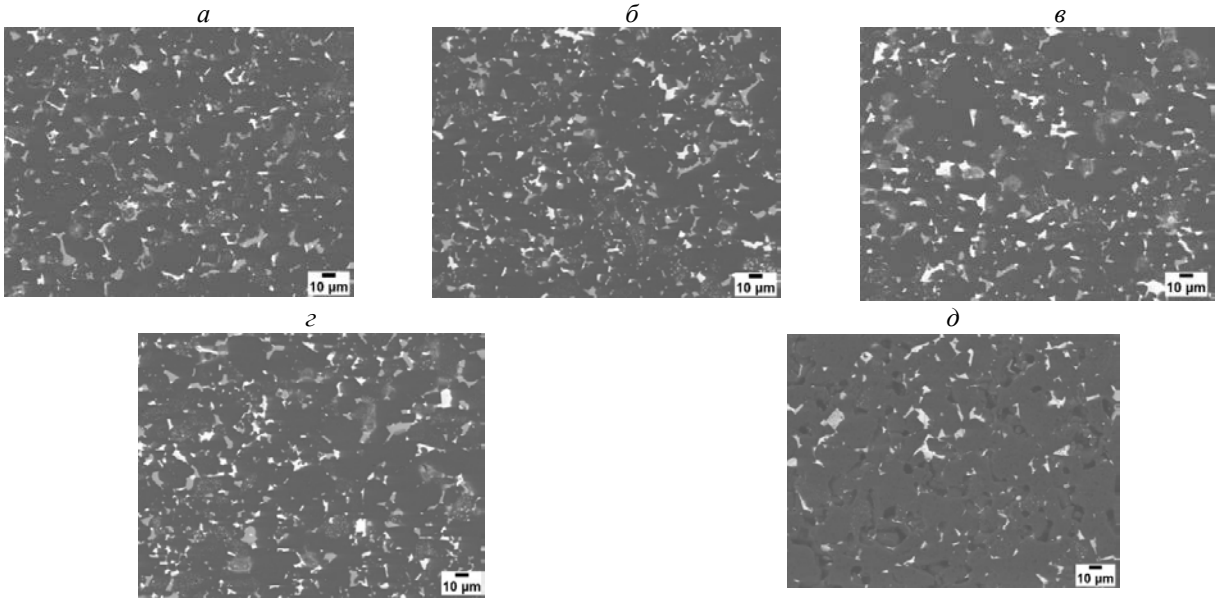


Рис. 1. Микроструктура спеченных композитов при 2000°С с различным содержанием диборида ванадия: *а* – 5 мол. %, *б* – 10 мол. %, *в* – 15 мол. %, *г* – 20 мол. %, *д* – 25 мол. %.

Композиты состоят из двух отдельных областей, а именно, белой области и черной области, которые представляют VB_2 и B_4C соответственно. Кроме того, на поверхности можно наблюдать некоторые мелкие поры для образца, содержащего 20 мол. %, что предположительно связано с выдергиванием зерен во время процесса шлифования. Для всех образцов зерна VB_2 равномерно распределены в матрице B_4C. Результаты измерений относительной плотности от теоретической представлены на рис. 2.

Как показано на рис. 2, относительная плотность всех образцов была выше 97 %. При содержании VB_2 5 мол. %, относительная плотность композита достигает максимума, 98.71 %, добавление VB_2 способствует уплотнению керамики B_4C во время реакции между B_4C и V_2O_5 [5]. При содержании VB_2 15 мол. % относительная плотность композита резко падает.

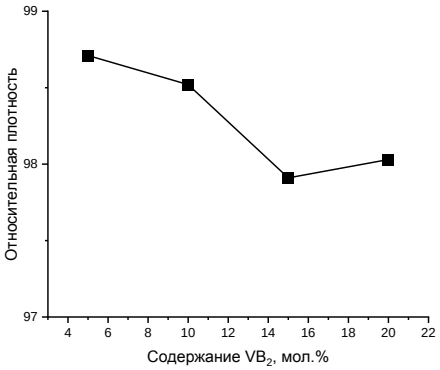


Рис. 2. Относительная плотность композитов B_4C–VB_2.

Результаты измерений механических свойств представлены на рис. 3.

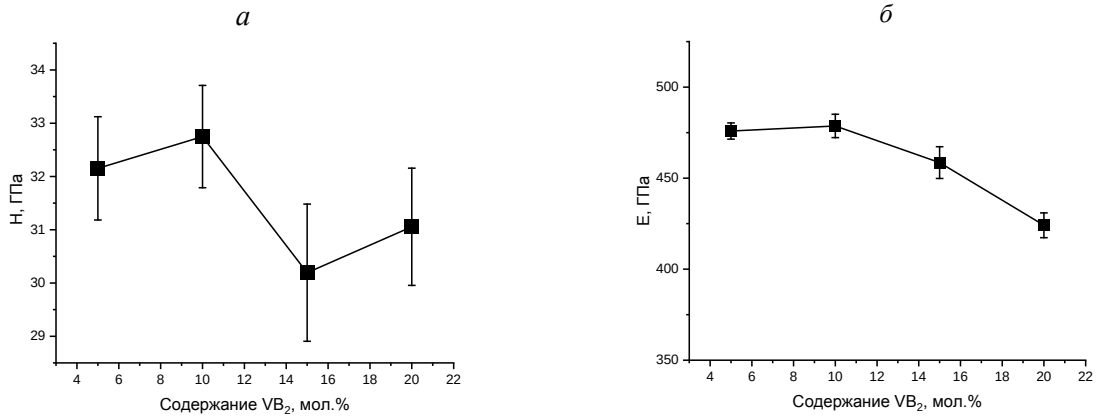


Рис. 3. Твердость (*а*) и модуль упругости (*б*) композита B_4C–VB_2.

Значения твердости композитов высокие, что характерно для плотных материалов (относительная плотность больше 97 %) на основе карбида бора, в образцах, содержащих 5–10 мол. % второй фазы, твердость достигает максимальных значений (32–33 ГПа). При содержании VB_2 15 мол. % твердость снижается из-за снижения относительной плотности. Максимальные значения модуля упругости составили 476–478 ГПа при содержании VB_2 5–10 мол. %. Такие высокие значения достигаются за счет добавления второй более пластичной фазы и достижения мелкозернистой структуры.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 24-21-00353) с использованием оборудования ЦКП «Механика» (ИТПМ СО РАН).

Литература

1. *Domnich V.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, № 11. P. 3605.
2. *Wang P.* // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 3. P. 1096.
3. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 2015-09-01. М.: Стандартинформ, 2015. 12 с.
4. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. 1977-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1993. 33 с.
5. *Xu C.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 30, №. 1. P. 139.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАПЛАВОЧНЫХ ПРУТКОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Б83 С ДИСКРЕТНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ ЧАСТИЦАМИ TiNi

П. А. Быков[1], И. Е. Калашников[1], И. В. Катин[1], Л. И. Кобелева[1], Р. С. Михеев[2]
[1] Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва
[2] Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
mikheev.roman@mail.ru

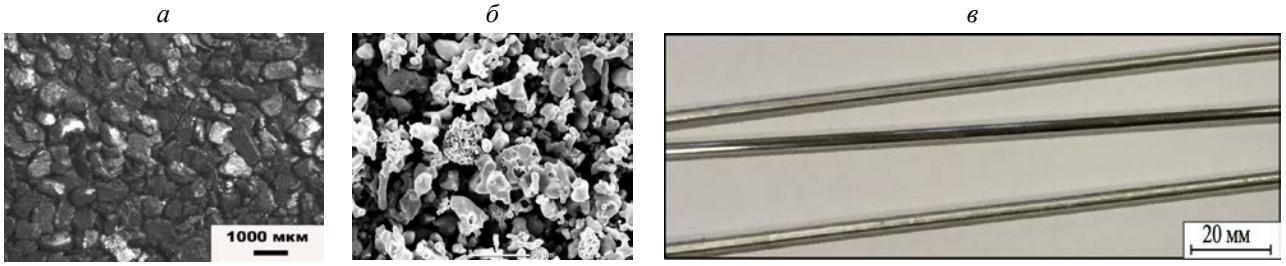
Одной из важнейших задач современного материаловедения является повышение конструкционной прочности, надежности и долговечности узлов трения (опоры валов и направляющих, передачи, подшипники и др.) машин и механизмов [1]. Причем, последние из них приобретают чрезвычайно важное значение для узлов трения, работающих под действием переменных нагрузок, а также в условиях ограниченной смазки или сухого трения (без смазочных материалов). Согласно общемировым тенденциям для решения вышеуказанной задачи применяют металломатричные композиционные материалы, обладающие уникальным сочетанием характеристик [2–4]. Подобные материалы представляют собой пластичную матрицу с равномерно распределенной в ней упрочняющей фазой в виде дисперсных твердых включений разной природы. При этом изготовление из них объемных изделий в большинстве случаев является экономически не целесообразным по причине высоких затрат [5, 6]. Поэтому наибольший интерес представляют узлы трения, состоящие преимущественно из стального основания с функциональными покрытиями из композиционных материалов.

Для формирования функциональных покрытий из композиционных материалов в настоящее время применяют широкую номенклатуру технологических процессов и методов. Среди них наибольшее распространение получили способы дуговой наплавки, характеризующиеся возможностью обеспечения минимальной глубины проплавления основного металла, минимальных значений остаточных напряжений и деформаций в зоне наплавки, а также получения тонких функциональных слоев с гладкой поверхностью и высокими показателями качества, что позволяет снизить значения припусков на последующую механическую обработку [7, 8]. Сущность подобных процессов заключается в использовании теплоты электрической сварочной дуги для расплавления наплавочного материала и соединения его с основным металлом. В качестве наплавочного материала применяют прутки, проволоки, ленты, порошки, электроды и т.д. Поэтому крайне важное значение приобретает разработка составов и технологий изготовления новых наплавочных композиционных материалов, чему и посвящена настоящая работа.

В качестве технологического метода получения композиционных наплавочных прутков в настоящей работе был ыбран и применен процесс экструзии порошковой смеси в присутствии жидкой фазы, позволяющий обеспечить однородность структуры и изотропность свойств. Исходными

компонентами служили порошки матричного сплава Б83 (Sn – основа, 10–12 % Sb; 5.5–6.5 % Cu по массе, ГОСТ 1320) размером 400–500 мкм, и интерметаллических частиц никелида титана (TiNi) средним размером не более 100 мкм в количестве 3 мас. % (рис., *а, б*). Порошок матричного сплава получали обработкой стружки литой заготовки из сплава Б83 в шаровой мельнице Retsch PM100 при скорости вращения 200 об/мин в течение 120 мин [9]. Важно отметить, что дискретные частицы TiNi изготовлены в ООО «Метсинтез» гидридно-кальциевым методом, обеспечивающим высокую степень их гомогенности по химическому и фазовому составу [10]. Сплав марки Б83 выбран в качестве матричного благодаря уровню внедрения и востребованности в промышленности. Частицы TiNi обладают высокой демпфирующей способностью, сверхупругостью, антикоррозионными свойствами в сочетании с высоким уровнем механических характеристик, а также как интерметаллидные соединения характеризуются высоким уровнем металлической составляющей химической связи, что и определило их выбор в качестве весьма перспективного наполнителя для композиционных наплавочных прутков.

Порошковую смесь для изготовления композиционных наплавочных прутков получали методом механического легирования, подбирая технологические параметры режима обработки (время взаимодействия компонентов и скорость вращения шаровой мельницы) экспериментальным методом. Критерием выбора требуемых значений технологических параметров являлись результаты просеивания полученной смеси на ситовом анализаторе AS200. Отсутствие при просеивании смеси фракции менее 100 мкм свидетельствовало об усвоении частиц TiNi и их соединении с матричным порошком.



Характерный вид порошков исходных компонентов: матричного сплава Б83 (*а*), интерметаллидных частиц TiNi (*б*) и изготовленных композиционных наплавочных прутков (*в*).

Для изготовления наплавочных прутков навески из полученной композиционной порошковой смеси массой 80–100 г засыпали в пресс-форму и компактировали при усилии 300 ± 5 МПа. Пресс-форму, содержащую полученную заготовку, размещали в муфельной печи СНОЛ 10/11-В, осуществляя ее нагрев до температуры 583 ± 10 К и выдержку в течение 30 мин. Процесс экструзии осуществляли на механическом прессе ОМА 650 В ($P_{max} = 150$ кН) при усилии 320 ± 5 МПа. Использовали фильеры диаметром 3 и 6 мм, что позволяло изготовить композиционные наплавочные материалы для проведения дальнейших исследований их структуры, эксплуатационных и сварочно-технологических свойств. Главными критерием при выборе значений технологических параметров режимов являлись возможность экструдирования всего объема подготовленной композиционной порошковой смеси, а также соответствие полученных наплавочных прутков требованиям ГОСТ 21449. В случае превышения указанных параметров при приложении осевого усилия происходило вытекание расплава из фильеры, либо формирование сегментированного прутка с неудовлетворительным качеством поверхности. Проведение процесса экструзии с технологическими параметрами ниже указанных значений сопровождалось получением прутков или стержней ограниченно малой длины (не более 50 мм).

Таким образом, проведенная работа позволила показать принципиальную возможность и рассмотреть технологические аспекты изготовления композиционных наплавочных прутков на основе сплава Б83 с дискретным упрочнением частицами TiNi. Определены параметры режима получения порошковых смесей и их экструзии в присутствии жидкой фазы, позволяющие получать наплавочные прутки с гладкой бездефектной поверхностью и геометрическими размерами, удовлетворяющими требованиям нормативных документов. Применение полученного наплавочного материала в сочетании со стандартным сварочным оборудованием для дуговой наплавки предоставит возможность формирования функциональных покрытий, обеспечивающих повышение конструкционной прочности, надежности и долговечности узлов трения машин и механизмов.

Литература

1. *Панфилов Е.А., Капустин В.В., Шевелева Е.В. и др.* // Вестник машиностроения. 2022. № 4. С. 38.
2. *Xu T.Z., Zhang S., Wang Z.Y. et al.* // Eng. Fail. Anal. 2022. Vol. 141. P. 106698 https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106698
3. *Шерина Ю.В., Луц А.Р., Качура А.Д.* // Перспективные материалы. 2024. № 3. С. 23.
4. *Mikheev R.S., Kalashnikov I.E.* // E3S Web Conf. 2023. Vol. 376. P. 01011. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202337601011
5. *Zhang X., Wu S., Liu W. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2023. Vol. 47. P. 130048. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130048
6. *Luo W., Lin D., Xi X. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2024. Vol. 494. P. 131416. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131416
7. *Savitskii G.P., Mikheev R.S., Kalashnikov I.E. et al.* // Russ. Metall. 2022. Vol. 9. C. 1027. https://doi.org/10.1134/s0036029522090129
8. *Das A.K., Verma O.* // Mater. Today Proc. 2024. Vol. 51. P. 248. https://doi.org/10.1016/j.matpr. 2021.05.265
9. *Kalashnikov I.E., Kolmakov A.G., Bolotova L.K. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. Vol. 10. № 3. P. 635. https://doi.org/10.1134/S2075113319030122
10. *Kasimtsev A.V., Volodko S.S., Yudin S.N. et al.* // Russ. Metall. 2020. Vol. 11. P. 1267. https://doi.org/10.1134/S0036029520110087

ЗАЩИТНЫЕ ВЭС ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Р. Р. Валиев, Я. Н. Савина, К. Н. Рамазанов, А. Ю. Назаров, А. Р. Хаиткулов
Уфимский университет науки и технологий
rovaliev@gmail.com

В авиадвигателестроении для изготовления ответственных деталей газотурбинного двигателя (ГТД), таких как диски, лопатки компрессора низкого давления, детали крепления вентилятора и других, применяются конструкционные двухфазные титановые сплавы, имеющие небольшой вес и обладающие высокими механическими и коррозионными свойствами [1].

Для деталей ГТД из титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях, состояние поверхности играет важную роль и поэтому возникает необходимость защиты поверхности специальными защитными покрытиями [2, 3]. Различные типы керамических, порошковых и композиционных покрытий продемонстрировали возможность их применения в качестве износостойких, коррозионностойких, антифрикционных покрытий.

В настоящее время одним из перспективных направлений улучшения свойств покрытий является применение высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), также известных как сплавы с несколькими основными химическими элементами, состоящих из не менее 5 основных элементов, где содержание каждого элемента варьируется от 5 до 35 ат. % [4]. Смешивание элементов в этих соотношениях, в виду особенностей химического состава и структуры ВЭС – высокой энтропии смешения, сильного искажения кристаллической решетки и замедленной диффузии, приводит к образованию простых фаз твердого раствора, повышению механических характеристик, термостабильности, износостойкости и коррозионной стойкости [5, 6].

Особый интерес представляют высокоэнтропийные нитридные покрытия, качество которых зависит от метода осаждения, обеспечивающего однородность состава и однофазность структуры. Среди многих вариантов осаждения одним из эффективных и широко распространенных является вакуумно-дуговое осаждение, при котором управление процессами осаждения происходит за счет регулирования основных технологических параметров в широком диапазоне. Вакуумно-дуговые нитридные высокоэнтропийные покрытия, состоящие из переходных металлов IV–VI групп (Ti, Zr, V, Cr) обладают высокой твердостью и износостойкостью [7, 8].

В настоящей работе представлены результаты подбора оптимальных режимов осаждения и аттестация однослойных и многослойных высокоэнтропийных покрытий системы TiZrVCrAl на подложке титанового сплава ВТ6 с исходной крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-10118, https://rscf.ru/project/23-79-10118/).

Литература

1. *Donachie M.J.* Titanium: A Technical Guide, USA: ASM International, 2000.
2. *Rajendran R.* // Eng. Fail Anal. 2012. Vol. 26. P. 355. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.007
3. *Cavaleiro A., De Hosson J.M.* Nanostructured coatings. Springer-Verlag, 2006.
4. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. //* Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
5. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. et.al.* // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 61. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
6. *George E.P., Raabe D., Ritchie R.O.* // Nat. Rev. Mater. 2019. Vol. 4. P. 515. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4
7. *Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2014. Vol. 147. P. 1079. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.062
8. *Beresnev V.M., Sobol O.V., Andreev A.A. et al.* // J. Superhard Mater. 2018. Vol. 40. P. 102. https://doi.org/10.3103/S1063457618020041

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА ЭВОЛЮЦИЮ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО СПЛАВА $Fe_{66}Ga_{34}$

Т. Н. Вершинина[1], Б. Ержанов[1], Р. Н. Васин[1], А. М. Балагуров[1], И. С. Головин[2], Дж. Хао[3], Х. Лю[3], Л. Хе[3]

[1] Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

[3] Spallation Neutron Source Science Center, Дунгуань, Китай

vershinina@nf.jinr.ru

Уже хорошо известно, что сплавы Fe–Ga обладают повышенными значениями константы магнитострикции. Эта характеристика изучена в широком диапазоне концентрации галлия (вплоть до 35 ат. %) [1, 2] и установлено наличие двух пиковых значений магнитострикции при 19 и 27 ат. % галлия. В настоящее время ведется работа по анализу влияния тех или иных структурных фаз на магнитострикционные свойства Fe–Ga сплавов, включая влияние метастабильных псевдокубических фаз [3], которые могут формироваться уже при концентрации галлия 27 ат. % [4] и, как предполагается, негативно сказываться на магнитострикционных характеристиках. Поэтому выявление общих закономерностей выделения метастабильных фаз и их перехода в равновесные фазы является важным этапом в разработке научных основ формирования оптимального структурно-фазового состояния Fe–Ga сплавов с точки зрения их функциональных характеристик.

In situ исследования эволюции фазового состава сплава $Fe_{66}Ga_{34}$ в состоянии *as cast* методом дифракции нейтронов в условиях изотермических выдержек при температурах 360–600°C выполнены с использованием порошкового дифрактометра общего назначения GPPD на импульсном источнике нейтронов CSNS (Китай). На рис. 1 представлены примеры полученных в ходе эксперимента 2D карт эволюции спектров нейтронной дифракции.

На основе количественных оценок фазового состава, проведенных с использованием метода Ритвельда (программный пакет MAUD), построены зависимости объемных долей отдельных фаз от температуры отжига (рис. 2).

Исходное состояние сплава, которое было сформировано после отливки, характеризуется присутствием сразу трех фаз: $D0_3$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, a = 5.820 Å), $Fe_{13}Ga_9$ (пр. гр. $C2/m$, a = 14.2243, b = 8.0924, c = 8.6682 Å, β = 35.446°) и α-Fe_6Ga_5 (пр. гр. $C2/m$; a = 10.081, b = 7.975, c = 7.699 Å, β = 108.34°) в количестве 40, 40 и 20 % соответственно. Первые две фазы являются метастабильными, последняя – равновесной.

Фаза $Fe_{13}Ga_9$ относится к псевдокубическим фазам $B8_1$-$B8_2$ типа. При нагреве вплоть до 480°C не наблюдается заметного уменьшения ее объемной доли, в том числе после выдержек в течение 60 и 120 минут. Увеличение температуры приводит к быстрому снижению содержания этой фазы в сплаве. При температурах ≤ 510°C уменьшение объемной доли $Fe_{13}Ga_9$ происходит за счет выделения и роста объемной доли $L1_2$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$; a = 3.701 Å). Отметим, что при наблюдаемом количестве $L1_2$ сверхструктурные рефлексы не удается зафиксировать и есть вероятность того, что фаза является неупорядоченной A1. При ≥ 540°C имеет место превращение $Fe_{13}Ga_9$ в равновесные фазы α-Fe_6Ga_5 и $L1_2$.

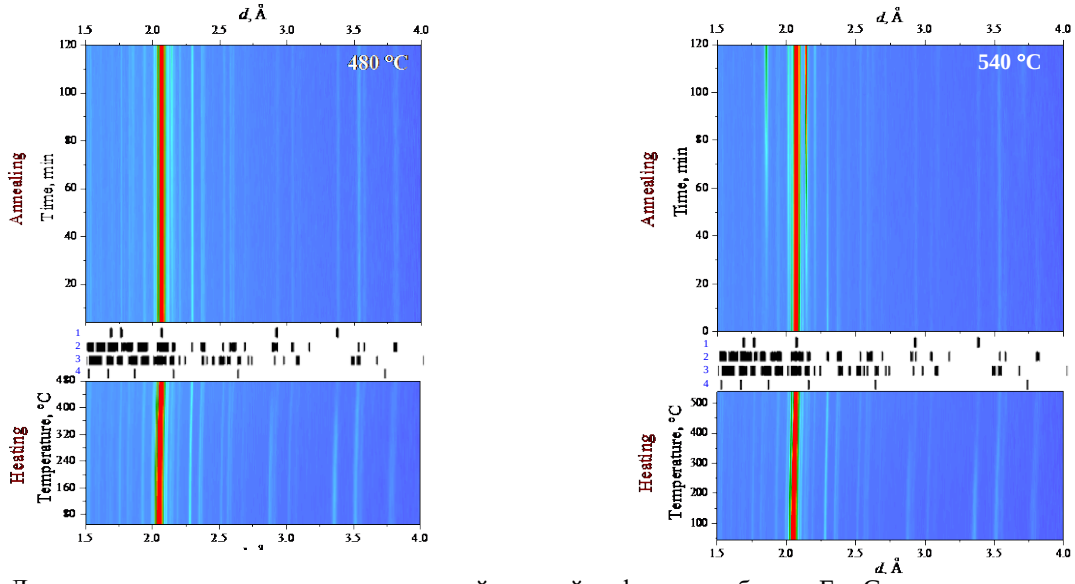


Рис. 1. Двумерные карты эволюции спектров нейтронной дифракции образца $Fe_{66}Ga_{34}$ в литом состоянии при нагреве и отжиге при различных температурах. Штрихами обозначены положения пиков следующих фаз: 1 – $D0_3$, 2 – $Fe_{13}Ga_9$, 3 – α-Fe_6Ga_5, 4 – $L1_2$.

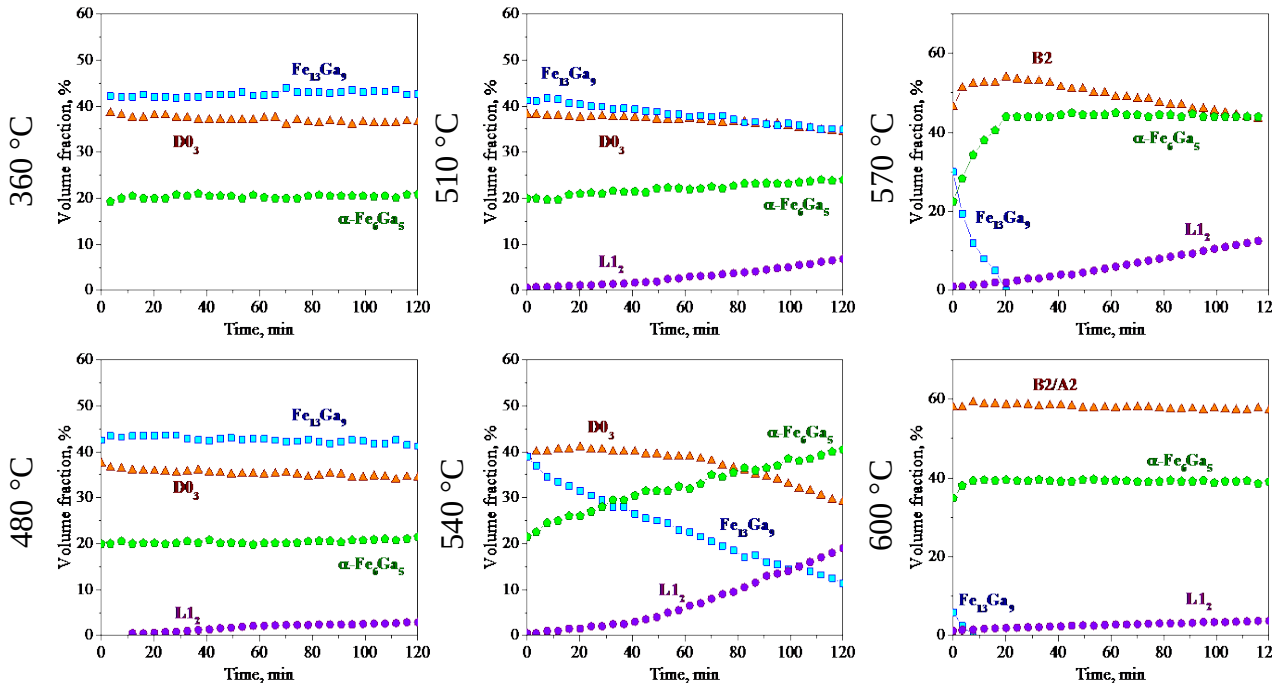


Рис. 2. Изменение фазового состава сплава $Fe_{66}Ga_{34}$ в процессе отжига при различных температурах.

Второй тип фаз, которые являются метастабильными в исследованном температурном диапазоне 360–600°C – фазы на основе ОЦК решетки. При температурах до 550°C имеет место упорядочение по типу $D0_3$, а выше 550°C – по типу B2. При температурах вплоть до 510°C включительно объемная доля ОЦК фаз меняется слабо. При температуре ≥540°C с течением времени наблюдается уменьшение доли ОЦК фазы за счет выделения интерметаллида $L1_2$.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-72-20080.

Литература

1. *Cullen J., Clark A., Wun-Fogle M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. Vol. 226. P. 948. https://doi.org/10.1016/s0304-8853(00)00612-0
2. *Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111, № 2. P. 023905. https://doi.org/10.1063/1.3674318
3. *Köster W., Gödecke T.* // Z. Metallkd. 1977. Vol. 68. P. 661.
4. *Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Chernyshov D.Yu. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2024. Vol. 8. P. 073604. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.073604

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

И. В. Виндокуров, М. А. Ташкинов
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
ivv@pstu.ru

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений применения аддитивных технологий является производство протезов, имплантатов и других биомедицинских устройств из биосовместимых полимеров. Поликатид (PLA) занимает важное место в этой области, особенно в тканевой инженерии, где он используется для восстановления или замещения поврежденных тканей с помощью искусственных скаффолдов. Для успешного использования PLA в биомедицине необходимо достичь оптимальных структурно-механических характеристик, что возможно благодаря тщательному подбору параметров аддитивного производства. Важным аспектом является точность воспроизведения мелких деталей, которая требует исследования влияния характерного размера образца на его механический отклик. Кроме того, изменение плотности материала также влияет на его эффективные свойства. Пустоты и дефекты, возникающие в процессе изготовления, могут разрушаться под действием сжимающих нагрузок, что в свою очередь повышает плотность образца. Это подчеркивает необходимость контроля за процессом печати и тщательного анализа получаемых изделий.

В рамках данного исследования выявлены оптимальные параметры печати для образцов на сжатие, растяжение и изгиб из PLA, созданных по технологии послойного наплавления филамента (FFF). В частности, изучены различные скорости нагружения при сжатии кубических образцов с концентрическим заполнением, различного размера [1]. Кроме того, особое внимание было уделено влиянию контактного трения на результаты экспериментов по сжатию образцов из PLA. При большем трении боковые смещения верхней грани образцов ограничиваются, что приводит к их бочкообразной деформации. В то же время, при меньшем трении верхняя поверхность может расширяться в поперечном направлении, обеспечивая более равномерное сжатие остальной части образца. Схема испытаний приведена на рисунке. Помимо кубических образцов с концентрическим заполнением, были изготовлены кубические образцы размером 5 мм с заполнением $45°/-45°$ с использованием сопла 0.4 мм и 0.8 мм при разной высоте слоя, которая составляла 0.1, 0.2 и 0.4 мм. Чтобы исключить влияние размера на результаты, были изготовлены кубические образцы 5 и 7.5 мм, с заполнением под углом $45°/-45°$ с использованием сопла 0.4 мм и высоты слоя 0.1 мм, которые испытывались при одинаковой скорости деформирования.

Для сравнения поведения сплошных образцов с образцами скаффолдов были изготовлены образцы размером $15\times5\times5$ мм с заполнением под углом $45°/-45°$ и скаффолды такого же размера и с таким же заполнением. Эти образцы испытаны при одинаковых скоростях нагружения. Прямоугольные образцы и скаффолды были изготовлены в двух ориентациях: для определения свойств при перпендикулярном и параллельном приложении нагрузки при сжатии.

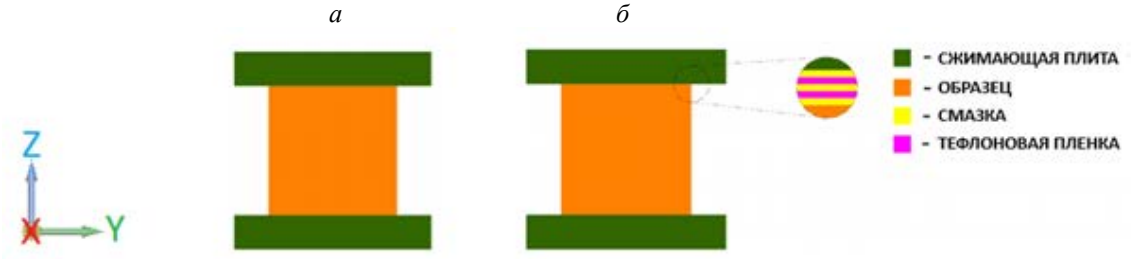


Рис. 1. Конфигурации образцов при сжатии с большим (*а*) и меньшим (*б*) коэффициентом трения.

Изучены свойства образцов из PLA на растяжение при двух различными углах укладки филамента $\alpha = 0°$, $\alpha = 90°$ с использованием сопла 0.4 мм. Испытания проводились при скоростях 0.01, 0.5, 1, 10, 50 и 100 мм/мин. Также получены гистерезисные потери при одноосном нагружении с переменным шагом нагрузки при трех скоростях нагружения 0.5, 1 и 10 мм/мин для образцов с углом укладки филамента $\alpha = 0°$. Полученные результаты хорошо согласуются с полученными нами ранее результатами для PEEK [2], наилучшие свойства фиксируются при угле заполнения $\alpha = 0$. Для скоростей 50 и 100 мм/мин данные получить не удалось, так как после первой петли испытательная

машина уходила в окончание эксперимента, а для скорости 0.01 мм/мин данных было слишком много, и эксперимент завершался из-за переполнения буфера записи.

Результаты испытаний на трехточечный изгиб получены для образцов с углом укладки филамента $\alpha = 0°$, $\alpha = 90°$. Также получены гистерезисные потери при трехточечном изгибе с переменным шагом нагрузки, при неизменной скорости нагружения. Также, как и при растяжении, образцы с углом укладки филамента $\alpha = 0°$ показывают свойства лучше, чем при $\alpha = 90°$. Так для угла укладки филамента $\alpha = 0°$, все образцы выдержали 5 % деформации, в отличие от $\alpha = 90°$, для которых деформация разрушения в среднем составила 1.95 %.

Установлено, что условия контакта между образцом и нагрузочной плитой при сжатии существенно влияют на морфологию поверхности и механические свойства исследуемых образцов. Совместное воздействие сжимающей нагрузки и неоднородностей, созданных в процессе 3D-печати, позволило значительно снизить уровень повреждений. Выявлено, что при одинаковых скоростях деформирования размер образца не имеет значения. Механические характеристики образцов остаются неизменными в пределах погрешности. Обнаружено, что при одинаковых условиях печати в случае испытаний с перпендикулярным и параллельным приложением нагрузки к слою в упругой зоне можно говорить об изотропности. Для растяжения и сжатия образцы с углом укладки филамента $\alpha = 0°$ показали значения механических свойств выше, чем для $\alpha = 90°$. Также были получены гистерезисные потери при растяжении и трехточечном изгибе с переменным шагом нагрузки. Деградация модуля упругости для всех образцов не наблюдается. В целом изменение модуля разгрузки ведет себя одинаково в упругой зоне, он отличается в районе погрешности. Стоит отметить относительно низкую разницу между нециклическим и циклическим нагружением.

Литература

1. *Vindokurov I., Pirogova Y., Tashkinov M. et al.* // Polym. Test. 2024. Vol. 130. P. 108320. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108320
2. *Vindokurov I., Pirogova Y., Tashkinov M. et al.* // Polym. (Basel). 2022. Vol. 4, № 24. P. 5521. https://doi.org/10.3390/polym14245521

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

А. Б. Володарский, Е. С. Мороков

Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

sashavolodarski@gmail.com

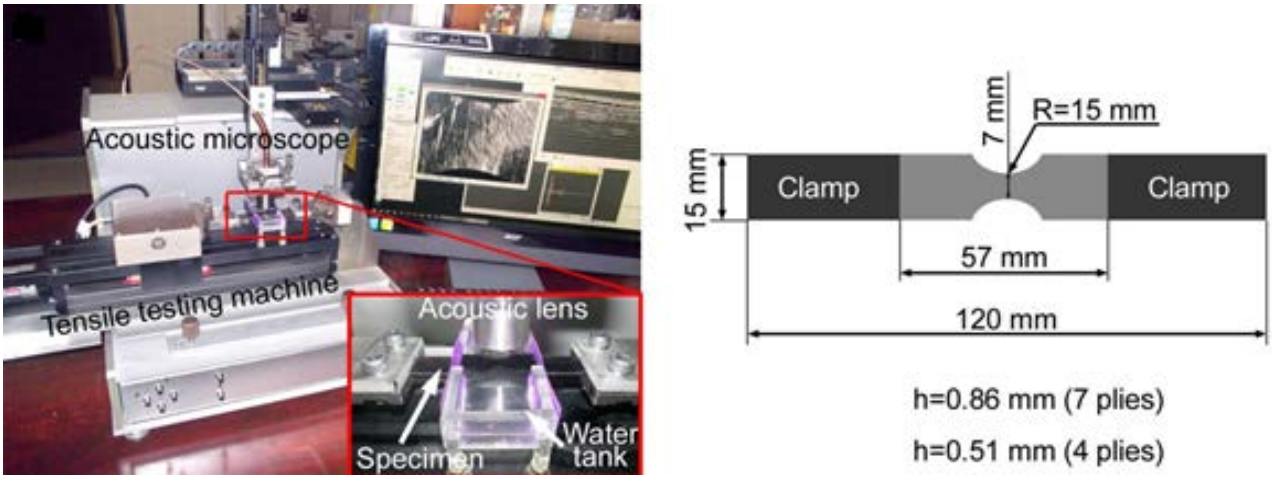
Для расчета допустимого воздействия на материал, предсказания прочностных пределов изготовленных из него деталей необходимо знать механизмы необратимых изменений в структуре материала на микроуровне. Отталкиваясь от этих данных, можно создавать критерии оценки ресурса и прогнозировать надежность материала или конструкции. Для каждой группы материалов в зависимости от их свойств, структурных особенностей и внутренней организации следует разрабатывать собственные представления о надежности и механической прочности. На данный момент достаточно актуальна проблема надежности и стабильности армированных композитов, в том числе и на основе углепластиков, которые все шире используются, в первую очередь, в авиационных и аэрокосмических технологиях.

Структурные исследования могут осуществляться как прямыми, так и косвенными методами. Примерами косвенных методов служат регистрация акустической эмиссии, измерение электрической проводимости или упругие измерения. Но они не дают сведений о типе изменений или их топологии в объеме образца, а свидетельствую только об их наличии. Детальное знание об изменениях обеспечивается прямым наблюдением микроструктуры методами оптической, электронной или зондовой микроскопии. Но эти методы являются разрушающими, так как измененную микроструктуру материалов можно наблюдать на срезах и шлифах испытуемых образцов. Разрушающий подход не применим к реальным образцам и конструкциям, при его использовании возможно внесение дополнительных повреждений структуры образца при подготовке. Кроме того, в его рамках не представляется возможным исследовать динамику структурных изменений и наблюдать процессы разрушения в реальном времени, в т.ч. разделять первоначальные технологические дефекты и дефекты, возникающие в процессе нагружения.

По перечисленным причинам неразрушающий прямой метод – акустическая микроскопия – является перспективным. Высокочастотная ультразвуковая визуализация обеспечивает разрешение в диапазоне от нескольких микрон до долей миллиметра в объеме композита на глубину от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в зависимости от используемого диапазона.

В работе приводятся результаты изучения микроструктуры углепластикового композита, возникающей под действием растягивающего напряжения. Одновременно с контролируемой, пошаговой нагрузкой образца производится ультразвуковая визуализация высокого разрешения, для чего применяется импульсный высокочастотный (50–100 МГц) акустический микроскоп (рис.), это позволяет визуализировать процессы зарождения и развития микроструктурных нарушений в объеме образцов в динамике.

а *б*



Акустический микроскоп, совмещенный с горизонтальной машиной механического нагружения (*а*); форма образца углепластика, подвергавшегося нагружению (*б*).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-72-10067).

КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДАМИ JMAK И CELLULAR AUTOMATA

А. В. Волокитин, Е. А. Панин
Карагандинский индустриальный университет, Казахстан
dyusha.vav@mail.ru

В системе Deform существует 2 метода моделирования микроструктуры в ходе процессов деформирования и термообработки. Первым методом является классический метод Джонсона-Мейла-Аврами-Колмогорова (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov или JMAK). В методе JMAK окончательный средний размер зерна определяется на основе начального среднего размера зерна, констант материала и полей переменных данных, таких как температура, деформация, скорость деформации и время. Однако метод JMAK не учитывает различную форму зерна. Начальная микроструктура с одинаковым средним размером, но с разной формой зерна обладает разной кинетикой развития микроструктуры. Классический метод JMAK нечувствителен к форме зерна и тем самым является ограниченным для применения на производстве.

Вторым методом моделирования микроструктуры в Deform является метод дискретных решеток, реализованный с помощью алгоритма клеточных автоматов (Cellular Automata), который был реализован для устранения недостатков метода JMAK. Эта модель, которая явно представляет зерна и границы зерен в визуальном виде, более чувствительна к локальным изменениям геометрии. Таким образом, в методе дискретных решеток данные по рекристаллизации и развитию зерна более точные и соответствуют действительности, чем при использовании классического метода JMAK. При расчете размера зерен используются уравнения метода JMAK. Однако для расчета формы зерен применяются дополнительные расчетные модули. Ключевой особенностью является выбор взаимодействия между соседними рассчитываемыми ячейками решетки (зернами).

Для использования метода JMAK необходимо изначально рассчитывать модель с заданными параметрами начального размера зерен. По умолчанию модель подразумевает равномерное распределение начального размера зерен по всему объему заготовки. В качестве начального размера зерна стали AISI 1045 было принято значение 60 мкм.

После этого необходимо ввести параметры эволюции зерна для метода JMAK. Они включают в себя данные по статической, динамической и мета-динамической рекристаллизации, а также о кинетике роста новых зерен. Суть ввода этих данных заключается во вводе определенных констант модели, зависящих от свойств материала и типа процесса обработки. Все они подробно рассмотрены в работах [1, 2], где представлено большое количество значений данных коэффициентов для различных марок сталей и сплавов в зависимости от видов деформационных и термических обработок.

На рис. 1 представлены результаты моделирования микроструктуры методом JMAK изучаемого процесса с расстоянием между матрицей и волокой 300 мм и скоростью вращения матрицы 30 об/мин. Анализ полученных результатов показал, что распределение размера зерна вдоль оси заготовки носит неоднозначный характер. Это является результатом того, что данный алгоритм расчета в большей степени оптимизирован для более массивных заготовок, чем для проволоки. При этом ключевым недостатком является полное отсутствие данных об изменении формы зерен.

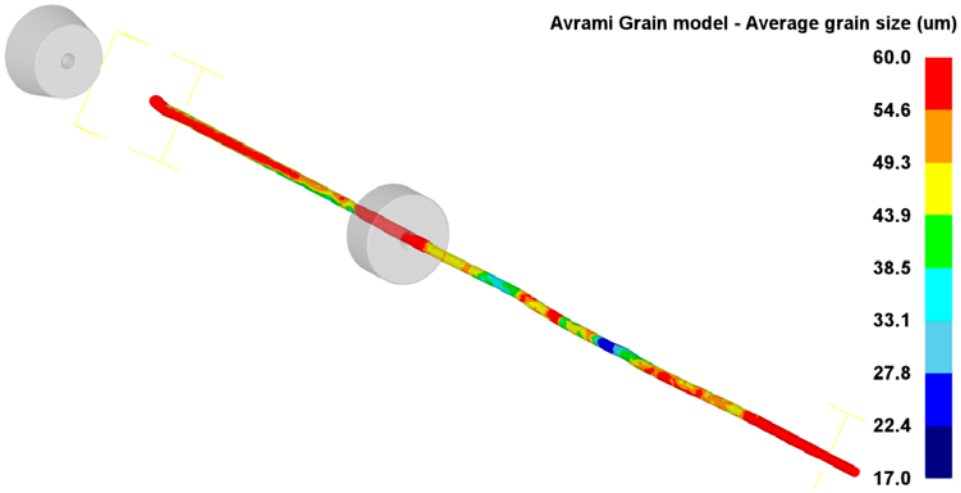


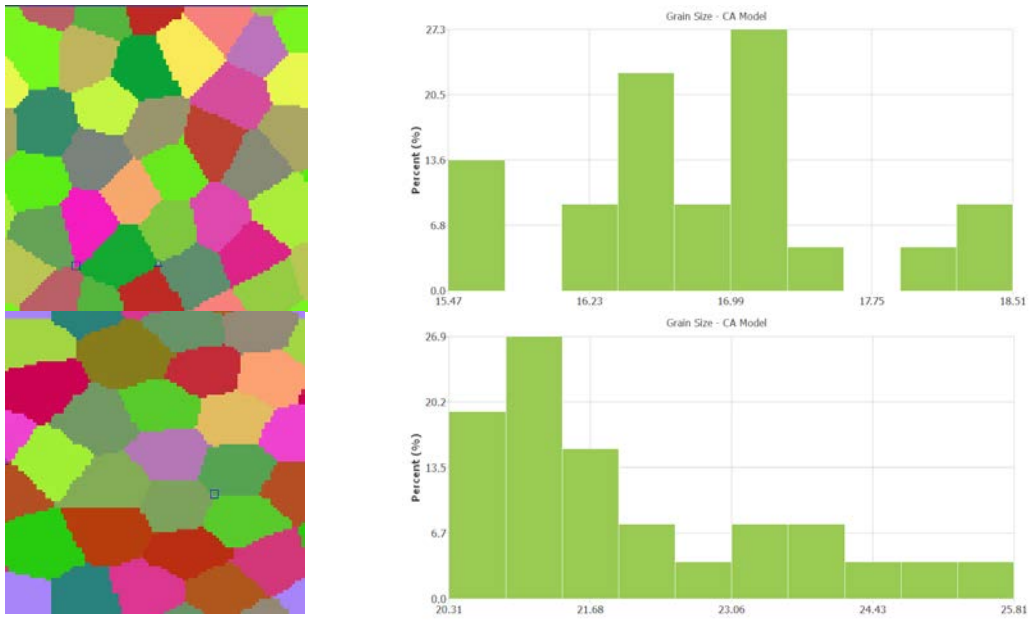
Рис. 1. Эволюция микроструктуры по методу JMAK в модели «300 мм/30 об/мин».

Ввиду того, что получаемые результаты в заготовке малого сечения являются неинформативными, было решено дальнейшее моделирование вести по методу Cellular Automata.

На рис. 2 представлены результаты расчета эволюции микроструктуры по методу Cellular Automata в модели с расстоянием между матрицей и волокой 300 мм и скоростью вращения матрицы 30 об/мин.

а

б



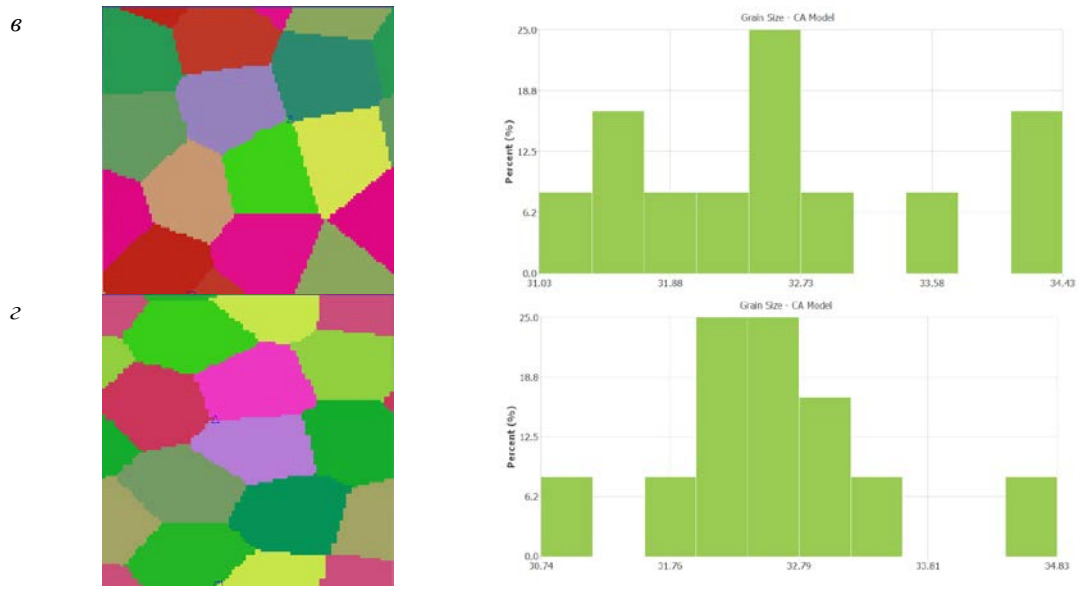


Рис. 2. Эволюция микроструктуры в модели с расстоянием между матрицей и волокой 300 мм и скоростью вращения матрицы 30 об/мин: *а* – поверхность, поперечное направление; *б* – поверхность, продольное направление; *в* – центр, поперечное направление; *г* – центр, продольное направление.

Сравнивая результаты полученных моделей с различными значениями скорости скручивания и расстояния между матрицей и волокой, можно отметить следующее: с увеличением скорости скручивания и расстояния между инструментами уровень измельчения зерна повышается как на поверхности проволоки, так и в центральной зоне; в соответствии с данным выводом наиболее интенсивное измельчение зерна было достигнуто в модели со скоростью вращения матрицы 30 об/мин и расстоянием между инструментами 300 мм, что вполне логично – высокая скорость вращения матрицы обеспечивает повышенный уровень скручивания заготовки вокруг продольной оси, а повышенное расстояние между инструментами обеспечивает большее количество витков.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (проект № AP19676903).

Литература

1. *Lenard J.G., Pietrzyk M., Cser L.* Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot Rolled Products. Amsterdam: Elsevier, 2005. 376 p.
2. *Lenard J.G.* Primer on Flat Rolling. 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier, 2013. 450 p.

КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ НОВОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДАМИ JMAK И CELLULAR AUTOMATA

И. Е. Волокитина, Е. А. Панин
Карагандинский индустриальный университет, Казахстан
irinka.vav@mail.ru

При изучении микроструктуры ключевыми параметрами для исследователя являются размер и форма зерен металла после проведения механической или термической обработки. При разработке нового технологического процесса важной задачей является прогнозирование микроструктуры.

В системе Deform существует 2 метода моделирования микроструктуры в ходе процессов деформирования и термообработки. Первым методом является метод Джонсона-Мейла-Аврами-Колмогорова (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov или JMAK). В методе JMAK окончательный средний размер зерна определяется на основе начального размера зерна, равномерно распределенного по всей площади или объему заготовки, констант материала и полей переменных данных, определяемых при расчете модели, таких как температура, деформация, скорость деформации и время. Однако главным недостатком метода JMAK является тот факт, что он не учитывает различную форму зерна.

При этом его преимуществом является то, что в ходе расчета возможно получение данных о размере зерен в любой точке заготовки.

Вторым методом моделирования микроструктуры в Deform является метод дискретных решеток, реализованный с помощью алгоритма клеточных автоматов (Cellular Automata), который был реализован для устранения недостатков метода JMAK. Эта модель, которая явно представляет зерна и границы зерен в визуальном виде, более чувствительна к локальным изменениям геометрии.

Разрабатываемая технология термомеханической обработки проволоки представляет собой совмещенный процесс, включающий в себя последовательные стадии волочения проволоки и охлаждения в специальной камере жидким азотом. Резервуарная камера оснащена системой рециркуляции азота. Обжатие при традиционном волочении стали обычно не должно превышать 10–12 %. Однако, учитывая особенности комбинированного процесса, было решено уменьшить уровень обжатия до 5–7 %, т.е. с 6 мм за один проход продеформировать до 5.6 мм, затем на втором проходе с 5.6 до 5.3 мм и на третьем с 5.3 до 5 мм. Также было решено рассмотреть волочение более толстой проволоки диаметром 9 мм. Здесь заготовка протягивалась до 8.2 мм, затем на втором проходе с 8.2 до 7.5 мм и на третьем с 7.5 до 7 мм.

Для использования метода JMAK необходимо изначально рассчитывать модель с параметрами расчета микроструктуры. По умолчанию модель подразумевает однородное распределение начального размера зерен по всей площади или объему заготовки. В качестве начального размера зерна стали AISI-316 было принято значение 25 мкм. Такой размер зерен в данной стали может быть получен после закалки при 1050°C, выдержки при этой температуре в течение 30 мин и охлаждения в воде.

Для корректного моделирования нужно ввести параметры эволюции зерна для метода JMAK. Они включают в себя данные по статической, динамической и метадинамической рекристаллизации, а также о кинетике роста новых зерен. Суть ввода этих данных заключается во вводе определенных констант модели, зависящих от свойств материала и типа процесса обработки. Все они подробно рассмотрены в работах [1, 2], где представлено большое количество значений данных коэффициентов для различных марок сталей и сплавов в зависимости от видов деформационных и термических обработок.

Полученные результаты изменения микроструктуры после всех стадий термомеханической обработки были сведены в табл. 1.

Таблица 1

Сводные результаты моделирования микроструктуры методом JMAK, мкм

	Заготовка	500 мм/с без подогрева	500 мм/с с подогревом	1000 мм/с без подогрева	1000 мм/с с подогревом
Центр	9 мм	1.2	2.2	1.3	2.5
Поверхность	9 мм	0.6	1.3	0.8	1.5
Центр	6 мм	1.0	2.1	1.1	2.3
Поверхность	6 мм	0.5	1.1	0.7	1.2

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что оба типоразмера проволоки интенсивно прорабатываются по предложенной маршрутной технологии термомеханической обработки. При этом наблюдается отчетливая разница в результатах с наличием или отсутствием промежуточного подогрева. Здесь конечный размер зерен отличается примерно в 2 раза: при наличии промежуточного подогрева конечный размер зерен достигает 1.0–1.2 мкм, тогда как отсутствие подогрева позволяет измельчить исходное зерно до 0.5–0.7 мкм. Повышение температуры лишь незначительно снижает интенсивность измельчения зерна, поэтому данный фактор не может быть определяющим для выбора кинематических условий процесса.

Для моделирования эволюции микроструктуры методом Cellular Automata используется готовая рассчитанная модель с полями течения металла, температуры, скоростей, напряжений и деформаций. В качестве исходных данных для расчета в этом алгоритме используется начальный размер зерна. Помимо этого, должны быть введены несколько коэффициентов модели, значения которых зависят от природы обрабатываемого материала. Ниже приведены данные коэффициенты для стали:

$\rho_i = 0.01$ – плотность дислокаций;

$\varepsilon_0 = 1$ – константа калибровки скорости деформации;

$r_0 = 7087$ – константа восстановления;

$Q = 266616$ – энергия активации;

K = 6030 – коэффициент, зависящий от материала;

h_0 = 0.75 –константа упрочнения;

m = 0.2 – чувствительность к упрочнению.

Учитывая выявленные различия размеров зерна после всех стадий термомеханической обработки при расчете методом JMAK, исследование эволюции микроструктуры методом Cellular Automata было решено провести в двух точках (на поверхности и в центре). В качестве исходного размера зерна принято значение 25 мкм. Для отображения структуры при расчете были выставлены параметры окна 100×100 мкм.

После расчета остальных моделей все конечные результаты эволюции микроструктуры были сведены в табл. 2.

Таблица 2

Сводные результаты моделирования микроструктуры методом Cellular Automata, мкм

	Заготовка	500 мм/с без подогрева	500 мм/с с подогревом	1000 мм/с без подогрева	1000 мм/с с подогревом
Центр	9 мм	0.9	2.0	1.1	2.2
Поверхность	9 мм	0.6	1.2	0.7	1.4
Центр	6 мм	0.9	1.9	1.0	2.2
Поверхность	6 мм	0.5	1.0	0.7	1.1

Сравнивая результаты изменения микроструктуры, полученные обоими методами, необходимо отметить их высокую сходимость во всех рассмотренных моделях.

При этом отчетливо заметны следующие закономерности:

1) Во всех рассмотренных случаях значения размера зерна в моделях Cellular Automata ниже, чем в моделях JMAK. Это связано с тем, что помимо размера зерна данный метод рассчитывает еще и их форму. В процессе волочения происходит некоторое вытягивание зерен в продольном направлении, что отражается на результатах замера среднего размера.

2) Разница в размере зерен между поверхностью и осевой зоной наиболее сильно наблюдается в моделях с промежуточным подогревом заготовки. Это является следствием того, что после подогрева все сечение заготовки имеет одинаковую температуру и последующее кратковременное охлаждение в жидком азоте не способствует равномерному охлаждению сечения проволоки. В моделях без подогрева данная разница значительно ниже.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (проект № AP19576369).

Литература

1. *Lenard J.G., Pietrzyk M., Cser L.* Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot Rolled Products. Amsterdam: Elsevier, 2005. 376 p.
2. *Lenard J.G.* Primer on Flat Rolling. 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier, 2013. 450 p.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg – 1 Zn – x Ca С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ МИКРОСТРУКТУР

Е. В. Воробьёв, Д. Т. Мифтахов, А. И. Гареев, Г. С. Дьяконов
Уфимский университет науки и технологий
dgr84@mail.ru

Относительно новые биорезорбируемые сплавы системы Mg – Zn – Ca представляют собой перспективные материалы для травматологии. В зависимости от содержания цинка и кальция сплавы системы Mg – Zn – Ca демонстрируют различную комбинацию механических и коррозионных свойств [1]. Было показано, что механические и функциональные свойства магниевых сплавов Mg – Zn – Ca определяются микроструктурным состоянием. В частности, формирование мелкозернистой структуры во многих случаях значительно повышает уровень прочности магниевых сплавов. Формирование такой структуры сопровождается процессами рекристаллизации, выделением дисперсных частиц и трансформацией текстуры. Все эти факторы вносят определенный вклад в комплекс механических и коррозионных свойств магниевых сплавов. Таким образом, существует большой интерес к методам, которые могут повысить комплекс свойств магниевых сплавов до желаемого уровня без ущерба

для их биосовместимости. Формирование мелкозернистой структуры сопровождается изменением коррозионной стабильности магниевых сплавов. Настоящее исследование посвящено изучению влияния структурно-фазового состояния на коррозионные свойства магниевых сплавов системы $Mg-1\,Zn-x\,Ca$.

Было проведено изучение коррозионных свойств образцов сплавов системы $Mg-Zn-x\,Ca$. Для коррозионных исследований были подготовлены образцы с литой и мелкозернистой структурой. Коррозионные свойства изучали гравиметрическим методом в соответствии с ASTM G1-03-E [2]. Для каждого микроструктурного состояния подготовлено по 3 образца в соответствии с ГОСТ [3]. Образцы погружали в раствор Рингера и выдерживали при температуре 37°C. Каждые 24 часа проводили замеры массы образцов и обновлялся раствор Рингера.

В результате проведенных исследований установлено, что в литом состоянии в сплавах $Mg-1\,Zn-x\,Ca$ в роли крупных очагов коррозии выступают частицы Mg_2Ca и $Mg_6Zn_3Ca_2$, которые расположены на границах зерен. С повышением содержания кальция в сплавах системы $Mg-Zn-Ca$ возрастают размеры и протяженность частиц на границах зерен литой структуры. Показано, что для сплавов с литой структурой характерно возрастание скорости коррозии с увеличением длительности выдержки в коррозионной среде (растворе Рингера). Наиболее интенсивная коррозия наблюдалась у сплава $Mg-1\,Zn-0.3\,Ca$ с литой структурой. Скорость коррозии сплава $Mg-1\,Zn-0.3\,Ca$ возрастала с 0.2 мм/год до 5.1 мм/год на 11 день эксперимента.

Наименьшую скорость коррозии среди литых сплавов продемонстрировал сплав $Mg-1\,Zn-0.05\,Ca$. Скорость коррозии сплава $Mg-1\,Zn-0.05\,Ca$ возрастала с 1 мм/год до 3 мм/год на 11 день эксперимента. Таким образом, показано, что для литых структур сплавов $Mg-1\,Zn-x\,Ca$ характерно повышение скорости коррозии при нахождении в растворе Рингера. Скорость коррозии литых структур в основном контролируется размерами и объемной долей частиц Mg_2Ca и $Mg_6Zn_3Ca_2$, которые расположены на границах зерен. Экспериментально установлено, что формирование мелкозернистой структуры в сплаве $Mg-1\,Zn-0.3\,Ca$ обеспечивает минимальную скорость коррозии по сравнению с другими исследуемыми сплавами. На 1 сутки эксперимента скорость коррозии сплава $Mg-1\,Zn-0.3\,Ca$ составила 0.6 мм/год, а на 16 сутки скорость коррозии снизалась до 0.5 мм/год.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00074, https://rscf.ru/project/23-79-00074/).

Литература

1. *Hofstetter J., Rüedi S., Baumgartner I. et al.* // Acta Mater. 2015. Vol. 98. P. 423.
2. ASTM G1-03-E Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
3. ГОСТ ISO 9226–2022 Коррозия металлов и сплавов.

ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

М. С. Воробьёв, Н. Н. Коваль, В. Н. Девятков, П. В. Москвин, М. А. Мокеев, Р. А. Картавцов
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
vorobyovms@yandex.ru

Последние годы активно решается одна из ключевых проблем создания термоядерной энергетики, связанная с разрушением материалов в реакторе интенсивными потоками плазмы [1], вызванного быстрыми тепловыми нагрузками в диверторе ИТЭР, которые могут привести к значительному повреждению поверхности моноблоков вольфрама вплоть до его плавления. Как следует из расчетов и экспериментов на специальных стендах, наиболее разрушительными для вольфрама являются именно импульсные и импульсно-периодические тепловые нагрузки [1, 2], возникающие при проявлении неконтролируемых неустойчивостей типа ELM (Edge-localized mode) на краю плазмы в токамаках или при возникновении общего нарушения магнитного удержания, приводящего к выбросу горячей плазмы на стенку рабочей камеры (например, большие срывы, униполярные дуги и убегающие электроны в токамаках).

При импульсной тепловой нагрузке ~ 10 МДж·м$^{-2}$с$^{-1/2}$ вольфрам начинает растрескиваться, при ~ 50 МДж·м$^{-2}$с$^{-1/2}$ плавиться, а при ~ 200 МДж·м$^{-2}$с$^{-1/2}$ интенсивно кипеть, эродировать

и разбрызгиваться. Тепловые нагрузки, связанные с ELM неустойчивостями, периодически повторяются с частотами около 10 Гц и выше, поэтому для моделирования их воздействия на вольфрам в течение даже одного 10-минутного разряда потребуется порядка 10^4 импульсов. Также необходимо отметить еще одну важную особенность ELM неустойчивостей. Форма импульса тепловой нагрузки на стенку далека от прямоугольной [3] и имеет вид неравностороннего треугольника с относительно коротким временем нарастания ~ 0.2 мс и длинным ~ 0.7 мс спадом. Для указанной реальной формы импульса нагрева на основании интерполяции данных современных токамаков были оценены тепловые нагрузки на стенку дивертора в токамаке ИТЭР, которые меняются в диапазоне 0.1–1.5 МДж/м^2 (10–150 Дж/см^2) в зависимости от режима работы ИТЭР [1]. Переменная мощность воздействия на материал в течение импульса субмиллисекундной длительности сложно реализуема каким-либо способом, однако недавно была продемонстрирована [4–8], используя источник электронов с сеточным плазменным катодом, что подтверждает адекватность выбора такого источника, как перспективного инструмента моделирования таких импульсно-периодических воздействий на материалы.

Источники электронов с плазменными катодами уже много лет разрабатываются в ИСЭ СО РАН в лаборатории плазменной эмиссионной электроники [9–17] и занимают отдельное место среди других источников. Перспективность таких источников уже была неоднократно продемонстрирована, например, для модификации поверхности различных неорганических материалов, свойства которых в ряде случаев улучшаются на порядок и выше [18–20].

Использование в источниках электронов плазменных катодов для модификации поверхности материалов представляется наиболее целесообразным и перспективным, т.к. в настоящее время они являются практически единственными эмиссионными структурами, способными обеспечить широкий интенсивный электронный пучок субмиллисекундной длительности и, к тому же, обладают рядом неоспоримых преимуществ перед традиционными термо- и взрывоэмиссионными катодами как по параметрам, так и по эксплуатационным свойствам, что позволяет осуществлять обработку материалов в режимах, не достижимых при использовании других источников. Сеточная / слоевая стабилизация границы катодной / эмиссионной плазмы в таких источниках позволяет осуществлять независимую регулировку основных параметров электронного пучка (таких как энергия электронов, амплитуда тока пучка, длительность и частота следования импульсов), что облегчает научный поиск оптимальных режимов облучения в сравнительно широком диапазоне параметров пучка, а при использовании в качестве модельной тепловой нагрузки позволяет гибко и в широких диапазонах изменять характер воздействия, что безусловно является сильной стороной такого типа источника электронов как инструмента для научных исследований материалов.

По совокупности основных параметров пучка (энергия электронов до 25 кэВ, ток пучка 201000 А, длительность импульсов тока пучка 501000 мкс, диаметр пучка до 40 мм) такой источник не имеет прямых мировых аналогов и наиболее полно удовлетворяет как требованиям по модификации поверхности материалов и изделий, так и требованиям к параметрам энергетического воздействия на стенку дивертора. Поэтому можно сделать заключение, что такие пучки, генерируемые в электродной системе источников с плазменным катодом и плазменным анодом, могут представлять собой новый, не имеющий аналогов физический инструментарий для развития фундаментальных исследований в области модификации поверхности материалов под действием интенсивных потоков энергии и частиц, в том числе для изучения эрозии поверхности вольфрама или любых других покрытий на его основе при импульсных тепловых нагрузках.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-69-00074).

Литература

1. *Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al.* // Nucl. Mater. Energy. 2019. Vol. l, № 20. P. 100696.
2. *Jakubowski M.W., Evans T.E., Fenstermacher M.E. et al.* // Nucl. Fusion. 2009. Vol. 49, № 9. P. 095013.
3. *Eich T., Thomsen H., Fundamenski W. et al.* // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 415. P. 856.
4. *Воробьёв М.С., Москвин П.В., Шин В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Вып. 10. С. 38. https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.10.50972.18719
5. *Vorobyov M.S., Koval N.N., Moskvin P.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 2064. P. 1393.
6. *Vorobyov M.S. et al.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2021. Vol. 49. P. 2550. https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3089001
7. *Vorobyov M.S., Ashurova K.T., Ivanov Yu.F. et al.* // High Temp. Mater. Processes. 2022. Vol. 26, № 4. P. 1.
8. *Shin V.I., Vorobyov M.S., Moskvin P.V., Devyatkov V.N. et al.* // Russ. Phys. J. 2023. Vol. 65. P. 1979.

9. *Коваль Н.Н., Окс Е.М., Протасов Ю.С., Семашко Н.Н.* Эмиссионная электроника. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 596 с.
10. *Крейндель Ю.Е.* Источники электронов с плазменным эмиттером. М.: Наука, 1983. 115 р.
11. *Воробьёв М.С., Гамермайстер С.А., Девятков В.Н. и др.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 12. С. 24.
12. *Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А* // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112.
13. *Бугаев С.П., Крейндель Ю.Е., Щанин П.М.* // ПТЭ. 1980. № 1. С. 7.
14. *Казьмин Г.С., Коваль Н.Н., Крейндель Ю.Е. и др.* // ПТЭ. 1977. № 4. С. 19.
15. *Гаврилов Н.В., Ковальчук Б.М., Крейндель Ю.Е. и др.* // ПТЭ. 1981. № 3. С. 152.
16. *Гушенец В.И., Коваль Н.Н., Кузнецов Д.Л. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, № 23. С. 26.
17. *Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М.* // Изв. ВУЗов. Физика. 2001. № 9. С. 36.
18. *Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н.* Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения – Гл.13 в книге «Структура и свойства перспективных металлических материалов». С. 345–382 / Под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. 580 с.
19. *Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Аксенова К.В*. Усталость силумина, модифицированного электронно-пучковой обработкой. Новокузнецк: Полиграфист, 2016. 184 с.
20. *Коваля Н.Н., Иванова Ю.Ф.* Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки. Томск: НТЛ, 2016. 298 с.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА СИСТЕМЫ Ni–Mn–Ga–Cu

Р. Ю. Гайфуллин[1], М. И. Нагимов[1], А. М. Алиев[2], А. А. Мухучев[2], А. Т. Кадырбардиев[2], И. И. Мусабиров[1]

[1] Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

[2] Институт физики имени Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

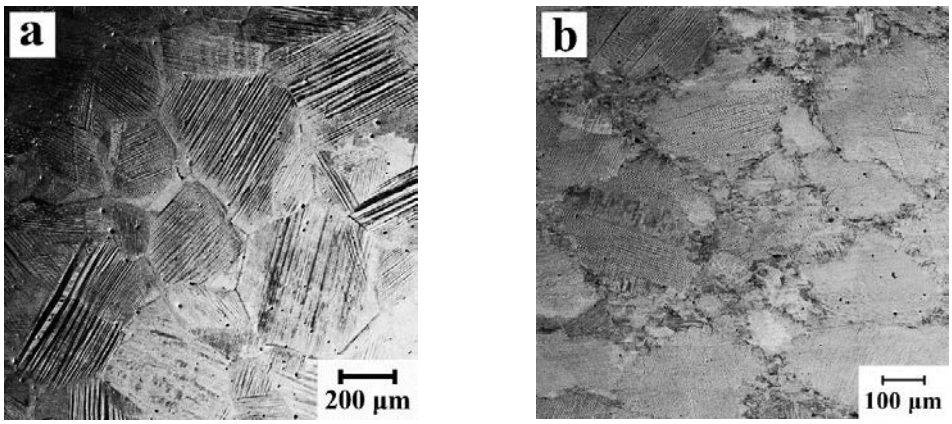
gaifullin_1998@bk.ru

Сплавы Гейслера на основе системы Ni–Mn привлекают широкое внимание исследователей благодаря наличию ферромагнитного эффекта памяти формы (ФЭПФ), магнитокалорического эффекта (МКЭ), эластокалорического эффекта (ЭКЭ) и др. Наиболее актуальным является магнитокалорический эффект как перспективный с точки зрения практического применения сплавов в качестве твердотельного хладагента в магнитных холодильных установках. Но основным препятствием для практической реализации таких установок является низкая усталостная прочность сплавов Гейслера. Известно, что повышение механических свойств материала может быть достигнуто за счет деформационно-термической обработки (ДТО). Однако в случае со сплавами Гейслера необходимо учитывать, что обработка может значительно уменьшить величину функциональных эффектов. Поэтому структура сплава после ДТО должна иметь не только повышенную прочность, но и обеспечить достаточную величину функционального эффекта. Ранее авторами уже было показано значительное увеличение усталостной прочности сплава системы Ni–Mn–Ga–Si методом всесторонней изотермической ковки [1].

В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры и магнитокалорического эффекта сплава $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$ в исходном состоянии и после ДТО методом всесторонней изотермической ковки (ВИК) при 700°C и степени деформации $e = 2.59$.

В результате ДТО исходная микроструктура сплава, характеризующаяся крупными равноосными зернами, размеры которых составляют 300–400 μm (рис., *a*), трансформируется в двухкомпонентную микроструктуру типа «ожерелье», в которой крупные зерна размером 200–300 μm окружены прослойкой мелкозернистой структуры с размерами зерен около 20–30 μm (рис., *b*).

Анализ данных магнитокалорического эффекта показывает, что для сплава в исходном состоянии в процессе прямого мартенситного превращения, в магнитном поле 1.8 Тл, пиковое значение адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} = 1.2 К, а для образца сплава после ВИК ΔT_{ad} = 1.4 К. Результаты исследования долговременного воздействия циклического магнитного поля 1.8 Тл при частоте 2 Гц на величину ΔT_{ad} показывают стабильность эффекта (без признаков деградации) вплоть до 800 циклов включения/выключения во всех структурных состояниях.



Микроструктура сплава $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$ в исходном (*a*) и кованом состоянии (*b*).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.

Литература

1. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeyev R.M. et al.* // Trans. Indian. Inst. Met. 2021. Vol. 74. P. 2481.

ТВЕРДОФАЗНАЯ СВАРКА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni И Ni_3Al

Э. В. Галиева, Р. Р. Габбасов, А. А. Тагирова, В. А. Валитов
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
galieva_elvina_v@mail.ru

Одним из наиболее перспективных методов получения соединений в твердофазном состоянии из жаропрочных сплавов на основе никеля является сварка давлением с использованием сверхпластической деформации [1, 2]. Данная методика разработана в ИПСМ РАН и защищена патентами РФ № 2608118 и № 2706925.

В настоящей работе проведены исследования микроструктуры и механических свойств сварных образцов жаропрочных никелевых сплавов: порошкового ЭП741НП с деформируемым ЭК61, а также с интерметаллидным сплавом ВКНА-25 на основе Ni_3Al. Сварку давлением (СД) выполняли в различных температурных условиях. Для комбинации ЭК61//ЭП741НП было рассмотрено 3 варианта: 1) 850°С; 2) с поэтапным подъемом температуры с 850°С до 1000°С; 3) с поэтапным подъемом температуры с 850 до 1100°С. Для комбинации сплавов ЭП741НП//ВКНА-25 СД проводили при температуре 1125°С.

Микроструктуру и распределение элементов изучали на растровых электронных микроскопах Mira 3LMH и VEGA 3SBH, соответственно. Механические свойства оценивали по результатам механических испытаний на растяжение при комнатной температуре на установке Instron 5982 на плоских образцах с рабочим сечением 3 мм × 2 мм и рабочей длиной 6 мм.

По результатам анализа микроструктуры зон твердофазных соединений (ТФС) сварных образцов установлено, что во всех случаях видна граница раздела между двумя соединяемыми сплавами, представляющая собой прямую линию на плоскости шлифа. При энергодисперсионном анализе сварных образцов обнаружено формирование переходной от одного соединяемого сплава к другому зоны диффузионного взаимодействия. При этом в зоне ТФС хрупких частиц обнаружено не было.

В сварных образцах ЭК61//ЭП741НП, полученных при 850°С, ширина диффузионной зоны составила 10 мкм, а пористость – 20 %; при 850–1000°С диффузионная зона – 18 мкм, пористость – 10 %; при 850–1100°С диффузионная зона увеличилась до 28 мкм, а пористость составила 15 % [2]. В сварных образцах ЭП741НП//ВКНА-25 ширина диффузионной зоны составила 14 мкм, а пористость не превысила 5 % [1].

Механические свойства сварных образцов ЭК61//ЭП741НП и ЭП741НП//ВКНА-25 при комнатной температуре представлены в таблице. По результатам механических испытаний на растяжение установлено, что все сварные образцы ЭК61//ЭП741НП разрушились по зоне ТФС независимо от условий сварки. При этом максимальная прочность достигается в сварных образцах, полученных при СД с подъемом температуры с 850 до 1000°С. Вероятно, в процессе СД с повышением температуры наиболее полно произошел физический контакт и активация поверхности соединения,

но дальнейшее повышение температуры не привело к улучшению качества сварных образцов. Сварные образцы в другой комбинации сплавов ЭП741НП//ВКНА-25 разрушились по сплаву ВКНА-25.

Механические свойства сварных образцов ЭК61//ЭП741НП и ЭП741НП//ВКНА-25

Комбинация	Температура СД, °С	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ, %	Примечание
ЭК61//ЭП741НП	850	604 ± 70	570 ± 55	8	Разрушение по ТФС
ЭК61//ЭП741НП	850–1000	664 ± 85	570 ± 90	8	
ЭК61//ЭП741НП	850–1100	620 ± 80	530 ± 80	13	
ЭП741НП//ВКНА-25	1125	1080 ± 110	970 ± 100	12	Разрушение по ВКНА-25

Работа в части исследований, посвященных сварке давлением сплавов ЭК61 и ЭП741НП, выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИПСМ РАН № 124022900007-9.

Литература

1. *Galieva E.V., Gabbasov R.R., Valitov V.A. et al.* // Lett. Mater. 2024. Vol. 14, № 4. P. 453. https://doi.org/10.48612/letters/2024-4-453-459
2. *Gabbasov R.R., Tagirova A.A., Galieva E.V. et al.* // Lett. Mater. 2024. Vol. 14, № 4. P. 475. https://doi.org/10.48612/letters/2024-4-475-481

СКОРОСТЬ ЗВУКА В НАНОПОРОШКЕ, СОЗДАННОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Б. З. Гармаев[1], С. М. Бронникова[1], И. А. Южаков[1], К. В. Зобов[1, 2], С. П. Бардаханов[1, 2], А. В. Номоев[1]

[1] *Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

[2] *Институт теоретической и прикладной механики имени С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

bair.garmaev@gmail.com

Нанопорошки резко отличаются от гранулированных сред по физическим свойствам. Соотношение между массой частиц и потенциалами взаимодействия частиц препятствует рассыпанию частиц и формирует упругие агломераты. Кроме этого, соотношение между размерами частиц и длиной свободного пробега молекул воздуха ставит под сомнение приближения сплошной среды и классические представления о распространении механических возмущений в такой среде. Большой объем нанопорошка диоксида кремния, полученного методом испарения исходного вещества электронным пучком высокой энергии [1], позволяет предложить методику измерения скорости звука. В настоящей работе приведены теоретические предположения о закономерностях распространения звука в толстом слое нанопорошка. Применялась авторская акустическая измерительная система. Установлено, что скорость звука в нанопорошке меньше, чем в газе и твердом веществе и составляет порядка 35 м/с для использованного нанопорошка.

Предлагается гипотеза о том, что нанопорошок ведет себя как новый тип сплошной среды – «тяжелый газ» при прохождении через него звуковой волны. Гипотеза позволяет применить для данного случая формулы для определения скорости звука в газе. Подставляя в формулу измеренную скорость звука, атмосферное давление и насыпную плотность нанопорошка, найдем постоянную адиабаты для нанопрошка «Таркосил-50», равную $\gamma \approx 1.25$.

Также предложено использовать формулу продольной скорости в приближении эффективной среды, где среда чаще всего рассматривается как случайная упаковка одинаковых эластичных сфер, что приемлемо в случае насыпанных в емкость наночастиц «Таркосил», так как наночастицы имеют сферическую форму. В последнее время действие эвристических подходов к получению эффективных параметров, таких как закон контакта Герца-Миндлина, распространили на наномасштаб [2]. Подставляя в формулу измеренные параметры, получаем, что радиус контакта сферических наночастиц равен $2 \cdot 10^{-12}$ м. Такое малое значение подтверждается небольшой насыпной плотностью нанопорошка. Она составляет всего лишь 5 % от плотности твердого вещества. Таким образом, около 95 % объема порошка занимает воздух. Это подтверждает предположение о неплотной упаковке наночастиц и малом радиусе контакта между ними.

Исследование проведено в рамках государственного задания Института физического материаловедения СО РАН (тема FWSF-2024-0013).

Литература

1. *Bardakhanov S.P. et al.* // Mater. Sci. Eng., B. 2006. Vol. 132, № 1–2. P. 204.
2. *Girard A. et al.* // Nanoscale. 2018. Vol. 10, №. 4. P. 2154.

МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ И САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ГИБРИДНЫХ SMART-ПОКРЫТИЙ С ФУНКЦИЕЙ АКТИВНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

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

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

asgnedenkov@mail.ru

Коррозия до сих пор остается одним из самых опасных процессов разрушения изделий, устройств и механизмов, используемых в промышленности. Самовосстанавливающиеся покрытия для защиты от деградации металлической подложки являются перспективным и безопасным для окружающей среды способом формирования надежных антикоррозионных слоев. Такие покрытия обеспечивают пролонгированную защиту от коррозии материала даже в случае микроповреждений и нарушения целостности защитного слоя. Это расширяет сферу практического применения материала в различных областях науки, техники и медицины [1].

Основная цель проведенных исследований заключается в разработке способов формирования многофункциональных самовосстанавливающихся гибридных антикоррозионных smart-покрытий («умных» покрытий с заданными свойствами, обеспечивающих контроль над процессом коррозионной деградации материала) нового поколения, способных увеличить срок службы, коррозионную стойкость магниевых и алюминиевых сплавов. Представленный в работе стратегический метод реализации направленной модификации поверхности заключается в формировании плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО) гетерооксидных слоев заданной морфологической структуры и состава, с последующим внедрением в покрытие ингибиторов коррозии (непосредственно в пористую часть ПЭО-покрытия или путем инкапсулирования в специальные разработанные наноконтейнеры), а также полимеров. Такие гибридные слои обеспечивают реализацию активной защиты от коррозии и препятствуют интенсивной деградации материала в агрессивной среде [2, 3].

В работе предложен подход к формированию антикоррозионных слоев, основанный на выборе эффективных ингибиторов методом *in situ* – с использованием комплекса локальных сканирующих методов анализа (метода сканирующего вибрирующего зонда, SVET, и метода сканирующего ионоселективного электрода, SIET) для анализа и контроля уровня усиления противокоррозионной защиты гибридных smart-покрытий на сплавах [4]. Понимание механизма коррозионных процессов на поверхности материалов на основе магния или алюминия позволяет разработать защитные слои, обладающие эффектом самозалечивания, расширяющие область применения функциональных и конструкционных материалов. Установлено, что сочетание ПЭО-покрытия с ингибиторами представляет собой перспективное и многообещающее решение для улучшения коррозионной стойкости и повышения эффективности использования материала в различных агрессивных средах. Показано, что для обеспечения синергетического эффекта при формировании гибридного покрытия (включающего несколько составляющих, имеющих различную химическую природу) и длительной эффективности ПЭО-покрытий после модификации ингибиторами требуется установление взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностных структур с использованием комплекса физико-химических методов исследования. Именно такой подход способствует устойчивому развитию направления по созданию новых безопасных материалов и гарантирует внедрение в различные сферы промышленности и медицины функциональных материалов на основе магния или алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10008). Исследование химического состава защитных слоев проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWFN-2024-0001).

Литература

1. *Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С. и др.* Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. М.: Техносфера, 2022. 424 с.
2. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D. et al.* // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 10. P. 3688. https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.07.016

3. *Gnedenkov A.S., Kononenko Y.I., Sinebryukhov S.L. et al.* // Mater. 2023. Vol. 16, № 6. P. 2215. https://doi.org/10.3390/ma16062215
4. *Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D. et al.* // J. Magnes. Alloy. 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909. https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.07.004

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ Sr–Al–Nb–O МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ЖИДКИХ ПРЕКУРСОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

И. П. Гуляев[1], В. И. Кузьмин[1], А. С. Тамбовцев[1], П. А. Тырышкин[1], П. А. Абрамов[2], В. В. Лукашов[3], С. Ф. Солодовников[2]

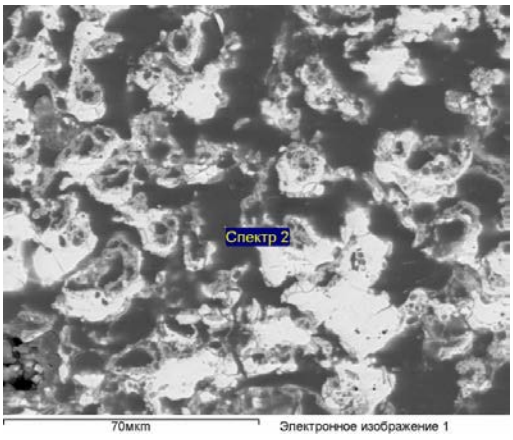
[1] Институт теоретической и прикладной механики имени С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
[2] Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
[3] Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
luka@itp.nsc.ru

Высокотемпературные оксидные покрытия являются важным элементом тепловой защиты газовых турбин и аэрокосмических аппаратов. Традиционным материалом для создания таких покрытий является оксид циркония с добавкой оксида иттрия (YSZ), однако его фазовая стабильность ограничена температурой 1200–1250°C [1]. Многочисленные исследования, направленные на поиск новых составов на основе сложных оксидов циркония, гафния, РЗЭ, алюминия, титана и других металлов для замены YSZ, ведутся с 1980-х годов, однако не позволили принципиально решить задачу повышения температурной стабильности керамического слоя. В качестве одних из перспективных кандидатов нами рассматриваются тугоплавкие сложные оксиды семейства двойного перовскита, кубические структуры которых обладают минимальной анизотропией свойств.

В настоящей работе представлены предварительные результаты экспериментальных исследований по формированию оксидного покрытия Sr_2AlNbO_6 типа двойного перовскита методом атмосферного плазменного напыления жидких прекурсоров (SPPS).

Для этого разработана оригинальная методика синтеза комплекса $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, который дает устойчивые растворы в присутствии Sr^{2+} и Al^{3+}. Эти растворы со стехиометрическим отношением металлов-компонентов использовали в качестве жидких прекурсоров для нанесения оксидного покрытия методом SPPS на подложку из никелевого жаропрочного сплава.

Раствор прекурсоров подавали в плазменную струю электродугового напылительного плазмотрона. В потоке воздушной плазмы с температурой $(5\div6)\cdot10^3$ K происходит полный пиролиз органических соединений и осаждение достаточно плотного малопористого оксидного покрытия толщиной 400–450 мкм без видимых зон отслоения или растрескивания (рис.). Проведены исследования структурных и механических свойств полученного покрытия методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализов, измерений нанотвердости и модуля упругости.



Электронная микрофотография полученного покрытия Sr–Al–Nb–O.

Найдено, что поверхность образца имеет структуру обычного перовскита с параметром a = 3.922(1) Å, что немного превышает значение для высокотемпературной формы Sr_2AlNbO_6 [2]. Однако анализ поперечного шлифа покрытия Sr–Al–Nb–O показал, что его структура сформирована отчетливо различимыми «светлой» и «темной» фазами, отличающимися содержанием Sr, Al, Nb и механическими характеристиками. Характерный размер однофазных областей составляет 10–20 мкм. Для светлой и темной фаз твердость составила 7 и 0.5 ГПа, а модуль упругости 90 и 20 ГПа соответственно. Свойства светлой фазы превышают аналогичные характеристики референсного YSZ

(твердость 5.6 ГПа, модуль упругости 120 ГПа), что стимулирует интерес к дальнейшим исследованиям выявленных фаз и оптимизации условий нанесения покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН при поддержке РНФ (проект № 23-13-00117, https://rscf.ru/project/23-13-00117/).

Литература

1. *Lakiza S.M., Grechanyuk M.I., Ruban O.K. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol. 57. P. 82.
2. *Guo R., Bhalla A.S., Sheen J. et al.* // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. P. 18.

ОБ ИДЕНТИЧНОСТИ РАЗВИТИЯ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ МЕТАЛЛА

С. П. Дегтярева[1], С. А. Пескишев[2], Е. А. Тихомирова[2]
[1] Центральный котлотурбинный институт имени И.И. Ползунова, Санкт-Петербург
[2] Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
Bulgakova.sf@gmail.com

Множество изделий в условиях эксплуатации подвергается периодическому воздействию теплосмен, вызывающих пластическую деформацию материала, которая сопровождается структурными изменениями, с зарождением и развитием трещин и разрушением в итоге, именуемым термической усталостью. В настоящее время эта проблема особенно актуальна в связи с тем, что термические условия работы изделий в эксплуатации становятся все более жесткими. Поэтому наблюдаемое уменьшение количества исследований, посвященных проблеме термической усталости, о чем свидетельствует сокращение объема публикаций, будет иметь нежелательные последствия, учитывая важность решаемой задачи – оценка ресурса изделий.

В то же время следует обратить внимание на негативные стороны применяемой в прошлые годы и в настоящее время методики исследования термической усталости. Она включает проведение серии термоциклических испытаний, выполняемых на образцах преимущественно цилиндрической формы с удлиненной расчетной частью (ГОСТ 25.505-85), подвергаемых чередующейся последовательности нагревания и охлаждения по термическому режиму ($T_{min}\leftrightarrow T_{max}$), верхняя температура ($T_{max}$) которого обычно соответствует температуре работы изделия в эксплуатации, до разрушения после $N_р$ циклов, именуемых долговечностью. При этом испытания проводят при различной величине пластической деформации в цикле ($\varepsilon_{пл}$), которую варьируют либо изменением параметров термического режима ($T_{min}\leftrightarrow T_{max}$), либо жесткости стеснения, получая таким образом данные, необходимые для построения зависимости $N_р$ от $\varepsilon_{пл}$. Эти испытания позволяют получить важную информацию, но она характеризует главным образом свойства испытываемого материала, его поведение в условиях развития термической усталости. Однако «закономерности повреждения материала элементов конструкций, в частности термонапряженных деталей двигателей, существенно отличаются от закономерностей повреждения материала исследуемых образцов» [1]. Как указывал С.С. Мэнсон [2], установить корреляцию поведения образца и готового изделия при циклических теплосменах не представляется возможным в связи с не идентичностью развития пластической деформации в них. Второй недостаток метода касается варьирования $\varepsilon_{пл}$ и состоит в том, что наибольшая величина $\varepsilon_{пл}$ задается термическим режимом испытаний $\varepsilon_{пл} \approx \alpha_{ср}(T_{max}–T_{min})$, а варьирование лишь ее уменьшает, тогда как в изделиях ее величина зависит от формы и распределения T в зоне его разрушения [2].

Для устранения указанных недостатков предложено [3] выполнять термоциклические испытания на образцах корсетной формы или подобных им, варьируя $\varepsilon_{пл}$ посредством изменения формы и размеров их заплечиков – участка между головками образца и его расчетной частью [3–5]. Этот метод варьирования $\varepsilon_{пл}$ и оценочного расчета ее величины, учитывая параметры формы и распределение температуры по длине образца при заданных $T_{min}\leftrightarrow T_{max}$, использованы в данной работе при исследовании термической усталости стали 12Х18Н10Т и развития деформации в термических полуциклах охлаждения и нагрева в целях изучения механизма трещинообразования, как следствия зарождения, движения, размножения и взаимодействия дислокаций между собой и с прочими дефектами в ходе изменения температуры и постоянного чередования сжатия и растяжения.

Проанализированы опубликованные результаты исследований динамики развития деформации в полуциклах термического нагружения металла в сравнении с данными испытаний на изотермическое растяжение, в которых показано, что в обоих случаях диаграммы деформации достаточно близки

по своему характеру [6–10]. Однако, оставлено без внимания такое, присущее диаграмме деформации, свойство материала, как деформация при разрыве δ, сопоставление которого в испытаниях с механическим и термическим нагружении дает дополнительную информацию об идентичности процессов**.** В связи с этим предложено и проведено исследование воспроизведения данного свойства в условиях термического нагружения. Испытания проведены путем многократного повторения полуцикла охлаждения с заданной величиной пластической деформации $\varepsilon_{пл}$ в каждом до разрушения после $N_р$ циклов, которые показали, что суммарное удлинение образца $\Delta\varepsilon_{пл}(охл) = \varepsilon_{пл}N_р$ близко к δ. Однако при этом отмечено, что во всех проведенных испытаниях разрушение происходило в центре расчетной части образца, и зарождению трещины предшествовало образование и углубление шейки, подобно тому, как это происходило при механическом растяжении. Представляется, что подобное развитие процесса обусловлено неравномерностью пластической деформации на длине расчетной части образца, и она несколько больше в центре. В результате этого в каждом следующем полуцикле именно здесь напряжения стесненного образца прежде всего достигают величины предела текучести и инициируют пластическую деформацию.

Образование шейки и подобная динамика развития трещин в области протекания пластической деформации никогда не наблюдались при термоциклических испытаниях исследуемого сплава. В них зарождение трещины и ее распространение всегда происходило вблизи одного из переходов к заплечикам. Причем в ряде случаев рост трещины, зародившейся около одного из них, прекращался, но у другого появлялась новая трещина, которая продвигалась до разрушения образца.

В целях отслеживания структурных изменений в материале и развития упрочнения по мере циклирования производили измерение микро-твердости в рабочей части и по ее длине и рентгеносъемку, наблюдая изменение полуширины дифракционных линий. Измерения микротвердости и уширения дифракционных линий в центре образцов, где протекает пластическая деформация в полуциклах, показали, что она сопровождается упрочнением материала, которое присуще стали 12Х18Н10Т.

Явление термической усталости необходимо учитывать при оценке эксплуатационных характеристик материалов изделий, т.к. было показано, на основании сопоставления диаграмм деформации и данных, полученных в настоящей работе, что при термическом нагружении и механическом разрушение развивается идентично, но со своими особенностями.

Литература

1. *Барило В.Г.* // Проблемы прочности. 1989. № 2. С. 60.
2. *Мэнсон С.С.* Температурные напряжения и малоцикловая усталость. М.: Машиностроение, 1974.
3. *Дегтярева С.П., Прохорова Т.В., Сидохин Е.Ф.* // Технология металлов. 2021. № 10. С. 21.
4. *Дегтярева С.П.* // Вопросы материаловедения. 2020. № 3 (103). С. 61.
5. *Дегтярева С.П. и др.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2024. № 3 (825). С. 3.
6. *Серенсен С.В., Котов П.И.* // Заводская лаборатория.1959. № 10. С. 1216.
7. *Баландин Ю.Ф.* Термическая усталость металлов в судовом энергомашиностроении. Л.: Судостроение, 1967.
8. *Котов П.И., Гусенков А.П., Вашунин А.И.* // Заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 862.
9. *Костин В.М., Егоров В.И., Соболев Н.Д.* // Заводская лаборатория. 1975. № 4. С. 479.
10. *Дульнев Р.А., Котов П.И.* Термическая усталость металлов. М.: Машиностроение, 1980.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНОЙ ФИБРЫ, УПРОЧНЯЮЩЕЙ БЕТОН

С. Д. Дондуков[1], К. А. Демин[2], С. С. Агнаев[1], А. Н. Хаглеев[1, 2]

[1] Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

[2] Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

dondukov.s@yandex.ru

Волокна технической конопли являются натуральным, биоразлагаемым материалом с относительно высокой прочностью, что позволяет применять их для создания экологически чистых и устойчивых материалов [1, 2]. Конопля относится к лубяным культурам [3], имеющим в своей структуре различные примеси, такие как пектиновые соединения, гемицеллюлозу и лигнин [4]. Примеси соединяют отдельные волокна, формируя длинные сложные пучки, ухудшающие адсорбционную способность и капиллярную впитываемость волокна.

Применение низкотемпературной плазмы позволяет удалить примеси из структуры волокна и в отличие от химических методов [5] является менее трудоемким способом делигнификации, не приводящим к изменению структурной целостности волокна, что дает возможность сохранить механическую прочность с увеличенной абсорбцией волокна.

Делигнификацию проводили на плазменной установке (рис. 1).

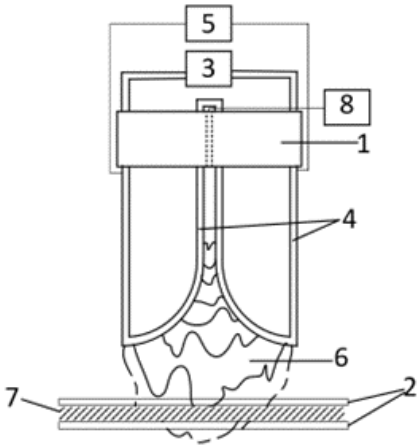


Рис. 1. Принципиальная схема установки для делигнификации волокна конопли:
1 – корпус эжектора,
2 – сетка,
3 – система жидкостного охлаждения электродов,
4 – медные трубчатые электроды,
5 – высоковольтный источник питания,
6 – плазменный поток,
7 – волокно конопли,
8 – система напуска реакционного газа.

Изучение микроструктуры поверхности образцов волокна проводили на электрон сканирующем микроскопе NEOSCOPE II JCM-6000 (JEOL Ltd.), увеличение × 340, ускоряющее напряжение 10 кВ. Данные представлены на рис. 2.

Смачиваемость образцов волокон технической конопли оценивали по показателю капиллярной впитываемости (ГОСТ 29104.11-91).

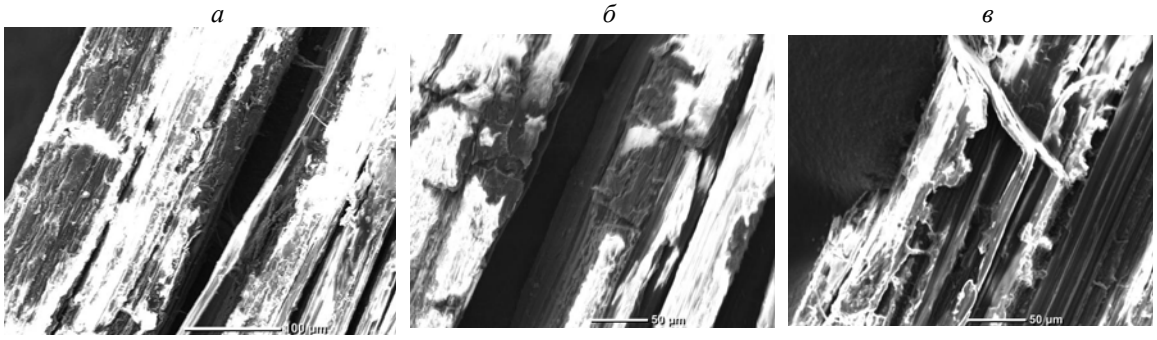


Рис. 2. Микроструктура конопляного волокна: *а* – исходное волокно; *б* – волокно делигнифицированное (4 с); *в* – волокно делигнифицированное (12 с).

На рис. 2, *а* представлен исходный образец волокна, он имеет гладкую поверхность и лигнин в своей структуре, что негативно сказывается на способности волокна впитывать жидкость и снижает поверхностную площадь сцепления. После обработки низкотемпературной плазмой (рис. 2, *б*) большая часть лигнина удалена из структуры волокна, поверхность приобрела микронеровности, что увеличивает поверхностную площадь сцепления. При дальнейшем увеличении времени обработки (рис. 2, *в*) поверхность волокна имеет множество микронеровностей, что свидетельствует об удалении лигнина из структуры волокна, однако плазменная делигнификация приводит к термическому воздействию на волокно со стороны заряженных частиц и ультрафиолетового излучения, что повышает риск разрушения волокна и негативно сказывается на свойствах износостойкости и долговечности.

По итогам проделанной работы определили, что делигнификация низкотемпературной плазмой волокна возможна, оптимальное время обработки 4 с, воздействие низкотемпературной плазмой на волокна конопли способствует удалению лигнина и изменению поверхностной структуры материала. Полученные эффекты расширяют возможности применения конопляного волокна в композитных материалах на основе эпоксидных смол, фибробетона для их армирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема FWSF-2024-0010.

Литература

1. *Wretfors C., Cho S.-W., Hedenqvist M.S. et al.* // J. Polym. Environ. 2009. Vol. 17. P. 259.

2. *Shuo Sun, Yongzhe Yan, Chuyi Zhou et al.* // Polym. Compos. 2024. Vol. 45, № 16. P. 15113.
3. *Медведев П.Ф.* Новые культуры СССР (волокнистые). М.-Л., 1940; Лубяные культуры. Конопля, кенаф, канатник, рами, джут, бамия. М., 1950.
4. *Crônier D., Monties B., Chabbert B.* // J Agric Food Chem. 2005. Vol. 19, № 53(21). P. 8279.
5. *Корчагина А.А., Гладышева Е.К., Будаева В.В., Скиба Е.А.* // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13, № 4 (47). С. 621. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ПРИ СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОЙ КОРРОЗИИ С УЧЕТОМ НАПРЯЖЕНИЙ

Д. С. Дудин, И. Э. Келлер
Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь
dudin.d@icmm.ru

Диски и лопатки турбин высокого давления авиационных и морских газотурбинных двигателей эксплуатируются при высоких температурах в агрессивной внешней среде продуктов сгорания топлива и солей и изготавливаются из жаропрочных никелевых сплавов [1]. Процессы высокотемпературной оксидной, сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии приводят к обеднению поверхностных слоев сплава легирующими элементами, снижению прочности и пластичности, возникновению и релаксации напряжений, образованию повреждений и росту трещин [2]. Большинство работ посвящено экспериментальному исследованию коррозионной стойкости сплавов, то есть зависимости скорости роста коррозионного слоя от различных факторов. Меньшая часть работ направлена на понимание механизмов протекания различных видов коррозии, что требует математического описания связанных нелинейных процессов взаимной диффузии, химических реакций, эволюции микроструктуры и изменения напряжений и деформаций в материале.

На основе анализа существующих работ и химических расчетов выписаны основные реакции сульфидно-оксидной коррозии жаропрочной стали Fe70Cr30 при температуре 800°C, в которой рассматривается четыре химических реакции: окисление железа, хрома и сульфида хрома, сульфидирование хрома. На первом этапе молекулярный кислород проникает в металл и реагирует с ионами железа и хрома, движущимися навстречу кислороду. После достижения критической толщины коррозионного слоя молекулярная сера проникает в поврежденный поверхностный слой и доходит до границы металл-оксид, где начинает реагировать с хромом и проникать вглубь металла, стимулируя взаимную диффузию и развитие сульфидного слоя. Продолжающееся наращивание оксидных слоев вместе с окислением сульфида хрома освобождает серу для дальнейшего проникновения вглубь металла, из-за чего присутствие серы в оксидных слоях не наблюдается. Рассматриваются четыре химических реакции, в которых фигурируют диффундирующие и неподвижные компоненты.

Описанный механизм учтен в формулировке связанной модели процессов взаимной диффузии и химических реакций в упруго деформируемой среде. Она позволяет описывать формирование слоистой структуры корродирующего поверхностного слоя, наблюдаемой экспериментально. Для описания транспорта компонентов металлического сплава к коррозионной зоне разработан комбинированный подход к разложению диффузионного и деформационного движения [3], сочетающий использование маркерной диффузионной системы отсчета [4] и материальной конвективной скорости [5] для описания связанных процессов взаимной диффузии и упругопластического деформирования, обладающий определенными преимуществами. На основе необратимой термодинамики многокомпонентной сплошной среды получена система балансовых уравнений механики и вещества, определяющих уравнений и граничных условий. Численно исследуется одномерная задача для полупространства, демонстрирующая рост коррозионного слоя и обеднение хромом приповерхностного слоя материала с течением времени в атмосфере серы и кислорода. Качественный анализ модели позволил определить значения коэффициентов химической кинетики и эффективных коэффициентов диффузии в разумном диапазоне, при которых описывается образование оксидных и сульфидных слоев, наблюдаемых в экспериментах, а также сопутствующие процессы обеднения легирующим элементом поверхностного слоя и образования и релаксации напряжений в теле.

Исследование выполнено за счет научного проекта Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-535 от 23.04.2024).

Литература

1. *Пивоварова М.В., Гладкий И.Л.* // Вестник Самарского университета. 2019. Т. 18, № 3. С. 109.
2. *Ning Z., Zhou Q., Liu Z. et al.* // Corros. Sci. 2021. Vol. 189. P. 109595.
3. *Дудин Д.С., Келлер И.Э.* // Химическая физика и мезоскопия. 2022. Т. 24, № 3. С. 296.
4. *Brassart L., Liu Q., Suo Z.* // J. Mech. Phys. Solids. 2016. Vol. 96. P. 48.
5. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.

ВЛИЯНИЕ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЛАКТИДА НА МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК БИОМЕДИЦИНСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

Н. В. Еленская[1], И. В. Виндокуров[1], И. Э. Келлер[2], А. А. Адамов[2], М. А. Ташкинов[1]
[1] Пермский национальный исследовательский политехнический университет
[2] Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь
n.elenskaya@pstu.ru

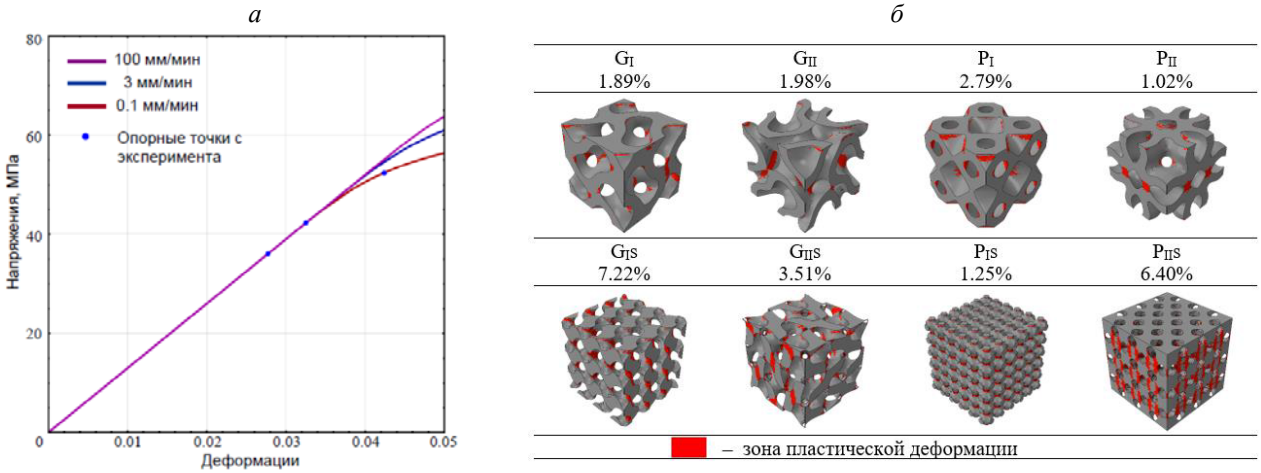
Спрос на операции по восстановлению целостности костной ткани ежегодно растет. Костная ткань способна регенерировать, однако при серьезных повреждениях ее естественной способности к заживлению становится недостаточно [1]. Подходы тканевой инженерии для этих целей предполагают применение механических метаматериалов – скаффолдов. Такой объект должен имитировать структуру и свойства замещаемой ткани, брать на себя функции структурной поддержки, а также обеспечивать среду для пролиферации и дифференцировки клеток.

При выборе материала скаффолда для инженерии костей важнейшим критерием является биосовместимость, обеспечивающая гармоничное взаимодействие с живыми тканями, не вызывая токсических, воспалительных или иммунных реакций. Другой важный фактор – скорость биодеградации материала, которая должна обеспечивать постепенное замещение скаффолдов клетками организма с течением времени. Помимо этого, механические свойства скаффолда должны быть сопоставимы со свойствами замещаемого участка кости, чтобы избежать эффекта экранирования напряжений и обеспечивать механическую стимуляцию восстанавливаемой костной ткани. В качестве наиболее перспективных материалов можно выделить полимерные материалы, которые не только удовлетворяют требованиям к механическим характеристикам, обладают необходимыми свойствами биодеградации и биосовместимости, но и способствуют лучшей адгезии клеток за счет шероховатости поверхности.

Скаффолд как часть биомеханической системы работает в условиях малых деформаций. Однако, поскольку структура решетчатая, в отдельных ее частях могут возникать напряжения, кратно превышающие действующую на него нагрузку [2]. Потенциально это может привести к потере эксплуатационных свойств скаффолда, пластическому деформированию и последующему разрушению. В связи с этим необходимо учитывать не только упругие свойства используемого материала, но и его нелинейное поведение. В рамках данной работы исследовались механические свойства полилактида (PLA) – биосовместимого биодеградирующего полимера [3], который часто используется в качестве материала скаффолдов, а также механических метаматериалов, изготовленных по технологии 3D-печати. Для определения параметров материала были изготовлены сплошные цилиндрические образцы (высота 20 мм, диаметр 20 мм) по технологии послойного наплавления (FDM-печать). Испытания проводились на сжатие при различных скоростях нагружения при температуре окружающей среды 22°C, трение между поверхностями захватов и гранями образцов минимизировалось за счет применения пленки Ф-4 толщиной 50 мкм и смазки ЦИАТИМ 221F. Последовательное нагружение образцов до 60 МПа с последующей разгрузкой и релаксацией выявило пластические деформации исследуемых образцов. Результаты испытаний для трех скоростей нагружения показали упруговязкопластическое поведение материала. Исходя из того, что деформация образца может быть разделена на упругую и пластическую части, данные о пластической деформации выделены из экспериментальной кривой нагружения и аппроксимированы моделью Джонсона-Кука (рис., *а*). Определенные таким образом параметры материала позволили учесть влияние скорости нагружения на механический отклик проектируемого метаматериала.

Оценка влияния скорости нагружения и параметров модели материала производилась на механических метаматериалах на основе трижды периодических минимальных поверхностей. Такой тип конструкций относится к наиболее перспективным с точки зрения биологических требований, предъявляемых к ним со стороны костной ткани. Для разработанных структур построены

математические модели для описания их упруговязкопластического поведения при заданных условиях нагружения. Проведенный конечно-элементный анализ (рис., *б*) выявил чувствительность отдельных типов структур к приложенной нагрузке, связанную с внутренней архитектурой будущего скаффолда.



Зависимость пластических свойств сплошных образцов из полилактида от скорости нагружения (*а*); локализация пластических деформаций в механических метаматериалах для замещения костной ткани (*б*).

Получены и проанализированы новые данные о начале пластического деформирования образцов и объемной доли структуры, напряжения в которой превысили предел текучести. Также определены пределы текучести структуры на макроуровне. Проведен анализ полученного механического отклика с точки зрения распределения напряжений по структуре исследуемых образцов.

Полученные результаты расширяют представления о механических свойствах полилактида, а также о том, как они проявляются в структурах со сложной внутренней решетчатой архитектурой. Данные представляют теоретический и практический интерес для исследователей, занимающихся биомедицинским инжинирингом в области инженерии костной ткани.

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект FSNM-2025-0001).

Литература

1. *Anisimova N.Y., Martynenko N.S., Rybalchenko O.V. et al.* // Interdisciplinary Cancer Res. 2024. P. 1. https://doi.org/10.1007/16833_2024_374
2. *Elenskaya N., Tashkinov M., Vindokurov I. et al.* // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2023. Vol. 147. P. 106146. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106146
3. *Elenskaya N., Vindokurov I., Sadyrin E. et al.* // Polymers (Basel). 2024. Vol. 16, № 24. P. 3474. https://doi.org/10.3390/polym16243474

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗВОДНОГО ПРОЦЕССА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $AlCl_3$ И MoO_2Cl_2 МЕТОДОМ КВАРЦЕВОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

С. С. Етмишева, А. М. Максумова, И. М. Абдулагатов, А. И. Абдулагатов
Дагестанский государственный университет, Махачкала
sophi05@yandex.ru

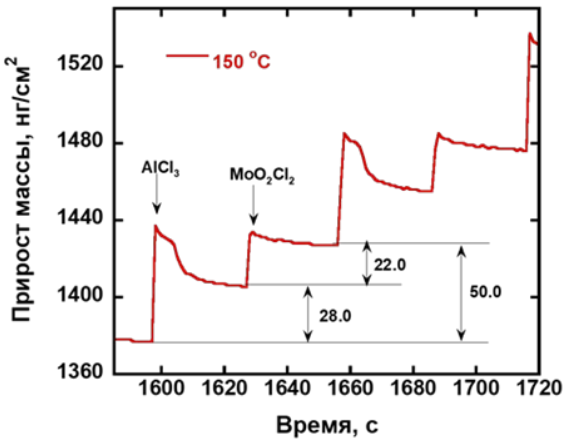
Смешанные алюминий-молибденовые оксидные пленки ($Al_xMo_yO_z$) могут быть использованы в качестве твердофазных электролитов, пассивирующих слоев в фотоэлектрических элементах, катализаторов, сухих смазок и т.д. [1–3].

При синтезе оксидных нанопленок методом атомно-слоевого осаждения (АСО) в качестве источника кислорода, как правило, используются H_2O, H_2O_2, O_2, или O_3, но данные кислородсодержащие прекурсоры могут быть слишком реакционноспособны и, обладая окислительными свойствами, могут окислить исходную подложку.

Для решения данной проблемы в настоящей работе проведено исследование возможности получения тонких АСО пленок $Al_xMo_yO_z$ с использованием хлорида алюминия ($AlCl_3$) и диоксодихлорида молибдена (MoO_2Cl_2), где рост пленки предполагался за счет донорно-акцепторных связей кислорода MoO_2Cl_2 и алюминия $AlCl_3$. АСО осуществляется за счет циклически повторяющихся поверхностных реакций между двумя и более прекурсорами, разделенных шагом продувки. Изучение процесса роста пленки проводили в режиме реального времени (*in situ*) с помощью кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ). Чувствительность КПМ весов составляет 0.3 нг/см^2, что позволяет изучать химию процесса роста пленки на атомарном уровне.

На рисунке показан приближенный участок прироста массы, наблюдаемый с помощью КПМ в процессе осаждения пленки при 150°C с параметрами цикла 1 / 30 / 1.5 / 30, где 1 – время напуска в секундах прекурсора $AlCl_3$, 1.5 – время напуска прекурсора MoO_2Cl_2, 30 – время продувки.

Как видно, сразу после напуска $AlCl_3$ наблюдается значительная прибавка массы, которая существенно снижается во время продувки и устанавливается на значении 28 нг/см^2; после напуска MoO_2Cl_2 тоже наблюдается прибавка массы и небольшое ее снижение во время продувки до 22 нг/см^2. Общий прирост за цикл $AlCl_3$ / MoO_2Cl_2 составил 50 нг/см^2.



Наблюдаемый при КПМ прирост масс реагентов в процессе АСО $Al_xMo_yO_z$.

Наблюдаемая на КПМ значительная потеря массы при напуске $AlCl_3$ предположительно связана с потерей лигандов – Cl. Однако термохимические расчеты показывают, что потеря массы может быть связана также с переходом – Cl лигандов $AlCl_3$ на поверхностные MoO_xCl_y группы с их удалением в газовую фазу по реакции: $1.5\ MoO_3 + 2\ AlCl_3(g) \rightarrow 1.5\ MoOCl_4(g) + Al_2O_3$, где ΔG (150°C) = – 212.6 кДж/моль.

На основе полученных КПМ данных сделано предположение, что данная комбинация прекурсоров может быть использована для получения пленок $Al_xMo_yO_z$ с относительно низкой концентрацией молибдена в получаемых пленках.

Литература

1. *Erdemir A.* // Tribol. Lett. 2000. Vol. 8, № 2–3. P. 97.
2. *Харлампова Р.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 6. С. 1538.
3. *Chowdhury S. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2022. Vol. 11, № 1. P. 015004. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac4d83

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВА ВТ8М-1 В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И НАПРЯЖЕНИЯХ

А. В. Заводов[1], Г. С. Дьяконов[2], А. Г. Стоцкий[2]

[1] Сколковский институт науки и технологий, Москва

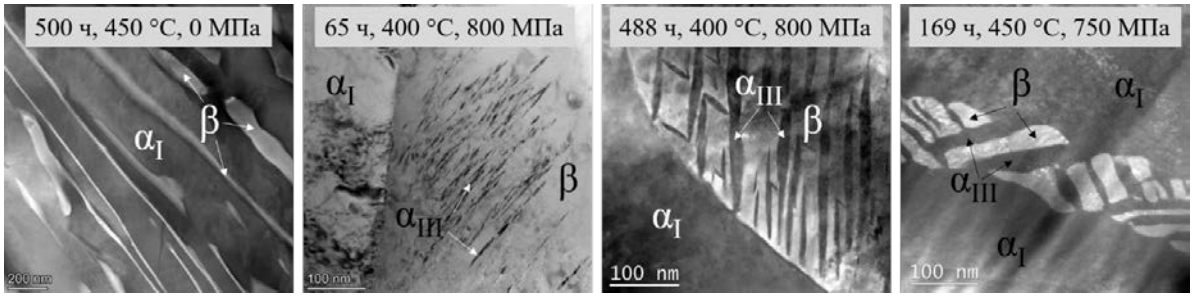
[2] Уфимский университет науки и технологий

a.zavodov@skoltech.ru

В работе исследованы структурные изменения в жаропрочном титановом сплаве ВТ8М-1, подвергнутом деформации методом ротационной ковки, в условиях повышенных напряжений и температур. Термическая стабильность сплавов, используемых в авиационном двигателестроении, является одной из важнейших характеристик, определяющих ресурс всего изделия. Известно, что в процессе длительной эксплуатации прочностные характеристики материалов снижаются, что обусловлено рядом причин, в т.ч. достариванием сплавов с распадом пересыщенных твердых растворов.

На примере сплава ВТ8М-1, широко используемого для дисков и лопаток компрессоров авиационных двигателей, мы показали, что основным процессом, приводящим к деградации структуры

при эксплуатационных температурах 400–450°С и напряжениях 700–750 МПа является дораспад твердого β раствора с выделением мелкодисперсной третичной α фазы. На рисунке показано изменение морфологии и размеров третичной α фазы при увеличении времени выдержки под нагрузкой. Видно, что с увеличением времени выдержки под напряжением все большая доля β фазы претерпевает фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$, что приводит к росту пластин третичной α фазы и в конечном счете к фрагментации исходной β фазы. Установлено, что в отсутствие внешней нагрузки, в ходе длительных статических отжигов (T = 450°С, 500 часов) интенсивного формирования третичной α фазы не происходит. Это указывает на то, что основным механизмом, который контролирует формирование третичной альфа фазы в сплаве ВТ8М-1, является диффузия под напряжением.



Образование третичной α фазы и изменение ее морфологии и размеров в процессе выдержки при повышенной температуре и напряжении.

Методом высокоразрешающей электронной просвечивающей микроскопии в сочетании с локальным энергодисперсионным анализом показано, что образование третичной α фазы обусловлено взаимным перераспределением Mo и Al в объеме β фазы. Так, при начальной стадии распада β фазы концентрация Mo в ней составляет 25 мас. %, в то время как на завершающих стадиях – достигает 40 мас. %. Аналогичный характер изменений наблюдается и для Al в третичной α фазе – с 3 мас. % в начале до 4 мас. % в конце старения под напряжением. Показано, что рост третичной α фазы происходит в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса $<110>_\alpha // <111>_\beta$; $\{001\}_\alpha // \{110\}_\beta$, что подтверждает отсутствие влияния пластической деформации на процесс роста третичной α фазы.

Также показано, что наличие сложных силицидов титана с цирконием $(Ti, Si)_6Si_3$ типа S2 приводит к торможению скользящих дислокаций на межфазных границах, вследствие чего частицы силицидов после выдержки под напряжением окружены плотной сетью дислокаций. Методом построения композиционных обратных Фурье изображений визуализированы приграничные области повышенной дислокационной плотности вокруг силицидов, а также взаимное расположение одиночных краевых дислокаций.

Испытания сплава на длительную прочность показали, что процесс образования третичной α фазы коррелирует с изменением скорости ползучести. При достижении 50 часов выдержки при повышенной температуре под нагрузкой (T = 450°С, σ = 700 МПа) наблюдается снижение скорости ползучести, что может быть связано с образованием мелкодисперсной третичной α фазы и упрочнением β фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-79-00074, https://rscf.ru/project/23-79-00074/).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА АЛ30, ПОЛУЧЕННОГО ЛИТЬЕМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАТОР

Л. И. Зайнуллина[1], А. Р. Зайнуллина[1], Т. И. Зарифуллин[1], М. М. Мотков[2], М. Ю. Мурашкин[1]
[1] Уфимский университет науки и технологий
[2] Сибирский федеральный университет, Красноярск
ZaynullinaLI@yandex.ru

В двигателях внутреннего сгорания, используемых как в автомобильной промышленности, так и малой и беспилотной авиации, широкое применение нашли цельнометаллические поршни, изготавливаемые из литейных жаропрочных алюминиевых сплавов системы Al–Si – силуминов, которые демонстрируют привлекательное сочетание малого веса, механических свойств и эксплуатационных характеристик, таких как износостойкость, коррозионная стойкость

и жаропрочность [1, 2]. Уровень свойств этих сплавов в основном определяется их микроструктурой. Известно, что скорость охлаждения расплава является одним из ключевых параметров литья, позволяющих эффективно воздействовать на микроструктуру литых сплавов и соответственно управлять уровнем механических и эксплуатационных свойств [3, 4]. При производстве поршневых сплавов, как правило, используют метод литья в кокиль, скорость охлаждения расплава при этом не превышает 10 K/c. В последнее время при получении алюминиевых сплавов стали использовать метод непрерывного литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК), который позволяет реализовать высокоскоростное охлаждение расплава (со скоростью более 10^3 K/c) [4–7]. Этот метод позволяет формировать в слитках высокодисперсные микроструктуры и достигать аномального пересыщения алюминиевого твердого раствора легирующими элементами. Благодаря этому появилась возможность значительно повысить уровень свойств литых сплавов после термической или термомеханической обработки, а также обеспечить их стабильность при повышенных температурах эксплуатации [6–8].

В данной работе изучена возможность улучшения механических свойств и жаропрочности поршневых эвтектических силуминов, на примере сплава АЛ30, за счет формирования в них высокодисперсной микроструктуры, используя метод непрерывного литья в ЭМК и последующую стандартную упрочняющую термическую обработку (ТО).

Образцы сплава АЛ30 стандартного химического состава получены методом непрерывного литья в ЭМК в виде слитков цилиндрической формы диаметром 80 и 12 мм [9]. Варьируя диаметр слитка, изменяли скорость кристаллизации материала исследования. Ее величину определяли по среднему размеру ячеек, образовавшихся в процессе затвердевания расплава, согласно работе [10]. Литые образцы подвергали упрочняющей ТО в соответствие с ГОСТ 1583-93 «Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия» по режимам Т1 и Т6. Обработка Т1 включала в себя искусственное старение при температуре 190°C в течение 12 часов. Обработка Т6 заключалась в закалке с выдержкой при температуре 520°C в течение 2 часов и охлаждением в воде, дальнейшему искусственному старению при температуре 180°C в течение 6 часов. Микроструктуру образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390. Размеры элементов микроструктуры образцов до и после ТО определяли с помощью компьютерной программы ImageJ. Уровень прочности образцов определяли по результатам испытаний методом одноосного растяжения при комнатной температуре на разрывной машине Instron 8801, измерением твердости методом Виккерса. Оценку жаропрочности проводили при температуре отжига 300°C в течение 100 часов, согласно методике, предложенной в работе [11].

В исследуемых слитках, полученных литьем в ЭМК, была сформирована однородная микроструктура, образованная смесью алюминиевого твердого раствора и эвтектической фазы, в состав которой входят тонкие ламели кремния. Размер ячеек в слитке диаметром 80 и 12 мм составил 16.6 ± 0.6 и 4.1 ± 0.4 мкм, что, согласно [10], свидетельствует о скорости кристаллизации около 50 K/c и более 10^4 K/c соответственно. По результатам рентгенофазового анализа (РФА), в микроструктуре сплава также были идентифицированы такие фазы как ε-Al_3Ni, π-$Al_8FeMg_3Si_6$, Q-$Al_4Cu_2MgSi_7$ и S-Al_2CuMg. Установлено, что дисперсность микроструктуры и уровень твердости слитков сплава АЛ30 заметно зависит от скорости кристаллизации. В результате ТО по режиму Т1 значимых изменений размера и морфологии вторых фаз в микроструктуре сплавов не произошло. После ТО по режиму Т6 дендритная структура в слитке диаметром 80 мм стала заметно менее выраженной из-за сфероидизации и коагуляции эвтектической фазы, в состав которой входит кремний и идентифицированные РФА фазы. В слитке диаметром 12 мм дендритная структура не наблюдается вовсе.

Механические свойства образцов сплава АЛ30 приведены в таблице.

Механические свойства сплава АЛ30 после ТО

Диаметр слитка	Обработка	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %	HV	
					после ТО	после отжига 300°C, 100 ч
80 мм	Т1	295 ± 7	309 ± 5	0.5 ± 0.1	139 ± 5	–
	Т6	329 ± 9	393 ± 7	2.4 ± 0.3	147 ± 8	68 ± 7
12 мм	Т1	398 ± 12	487 ± 4	1.1 ± 0.2	177 ± 3	100±4
	Т6	347 ± 11	418 ± 7	6.4 ± 0.9	156 ± 3	66 ± 3

Видно, что уровень свойств после ТО хорошо согласуется с особенностями его микроструктуры. Образцы, полученные из слитка диаметром 12 мм, по уровню как прочности, так и пластичности заметно превосходят слиток диаметром 80 мм.

Оценка жаропрочности показала, что при отжиге 300°С изменение твердости слитков разного диаметра имеет идентичный характер. После выдержки 100 ч твердость упрочненных в результате ТО по режиму Т6 образцов сплава АЛ30 снижается до HV 67. После отжига аналогичной длительности литые образцы сплава диаметром 12 мм, упрочненные по режиму Т1, сохраняют высокий уровень HV 100.

Показано, что максимальное улучшение комплекса механических свойств и жаропрочности сплава АЛ30, полученного литьем в ЭМК, достигается после обработки Т1. Достигнутые механические свойства сопоставимы по уровню с силуминами близкого состава, получаемыми методом селективного лазерного плавления порошка [12, 13], и заметно превышают свойства известных аналогов российского и зарубежного производства, полученных традиционными методами литья [1, 2, 11].

Эксперименты в данной работе проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FEUE-2023-0007 («Уфимский университет науки и технологий»).

Литература

1. *Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В. и др.* Поршневые силумины / Под общ. ред. Н.А. Белова. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2011. 248 с.
2. *Germany MAHLE GmbH Editor* Pistons and engine testing, 2nd Edition Stuttgart / Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2016. P. 295. https://doi.org/10.1007/978-3-658-09941-1
3. *Усынина Г.П., Чувашов Е.Г., Мельников С.В.* // Второй международный конгресс «Цветные металлы – 2010». Раздел VII Литье цветных металлов. Обработка металлов. 2010. С. 590.
4. *Гусакова О.В., Гусаков С.В., Шепелевич В.Г.* // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123, № 5. С. 533.
5. *Короткова Н.О., Белов Н.А., Тимофеев В.Н. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 2. С. 200.
6. *Belov N., Akopyan T., Korotkova N. et al.* // Metals. 2021. Vol. 11. P. 236. https://doi.org/10.3390/ met11020236
7. *Medvedev A.E., Zhukova O.O., Fedotova D.D., Murashkin M.Yu.* // Frontier Mater. & Technol. 2022. Vol. 3. P. 96.
8. *Belov N., Murashkin M., Korotkova N. et al.* // Metals. 2020. Vol. 10, № 6. P. 769.
9. НПЦ Магнитной гидродинамики. Доступно с: https://www.npcmgd.com
10. *Телешов В.В.* // Технология легких сплавов. 2015. № 2. С. 13.
11. *Васенин В.И.* // Металлургия машиностроения. 2004. Т. 3. С. 38.
12. *Marola S., Manfredi D., Fiore G. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 742. P. 271.
13. *Takata N., Liu M., Kodaira H. et al.* // Additive Manufacturing. 2020. Vol. 33. P. 101152.

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА $Fe_{67}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$

А. С. Захарова[1], Т. Н. Вершинина[1], С. В. Сумников[1], А. М. Балагуров[1], И. С. Головин[2], Дж. Хао[3], Х. Лю[3], Л. Хе[3]

[1] Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

[3] Spallation Neutron Source Science Center, Дунгуань, Китай

zakharova.anna.nano@gmail.com

Введение в железо таких элементов, как алюминий, германий, кремний и другие, может влиять на константу магнитострикции [1]. Существенным преимуществом таких сплавов является то, что повышенная магнитострикция в этих сплавах сохраняется в широком диапазоне температур от криогенных до температур выше комнатной. На настоящий момент двойные сплавы изучены довольно хорошо. В частности, для сплавов Fe–Ga и Fe–Ge в литературе имеется довольно большой

объем информации о тех фазовых и структурных состояниях, которые могут в них формироваться в результате различных термообработок [2–4]. Что касается тройных сплавов Fe–Ga–Ge, то для них эти исследования проведены лишь частично, и предстоит заполнить большое количество пробелов.

In situ исследования эволюции фазового состава сплава $Fe_{77}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$ в состоянии *as-cast* методом дифракции нейтронов в условиях непрерывного нагрева до 1000°C со скоростью 2°C/мин выполнены с использованием порошкового дифрактометра общего назначения GPPD на импульсном источнике нейтронов CSNS (Китай). Благодаря реализованной на установке детекторной системе, позволяющей регистрировать нейтронограммы на разных углах рассеяния ($2\theta = 150, 90, 30°$), исследования на дифрактометре GPPD позволяют охватить большой интервал межплоскостных расстояний (рис. 1).

В исходном состоянии сплав $Fe_{77}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$ содержит две фазы: Fe_3Ga ($D0_3$), Fe_3Ga ($D0_{19}$). С ростом температуры наблюдается уменьшение интегральной интенсивности рефлексов обеих фаз (рис. 2, *а*, *в*), что, возможно, связано с переходом материала из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температурах порядка 500°C для фазы $D0_3$ и 550°C для фазы $D0_{19}$. При нагреве до 860°C наблюдается исчезновение сверхструктурного пика, относящегося к фазе $D0_3$, что свидетельствует о начале перехода $D0_3 \rightarrow B2$, сопровождающегося ростом параметра элементарной ячейки (рис. 2, *в*). При достижении 950°C образец переходит в однофазное B2 состояние.

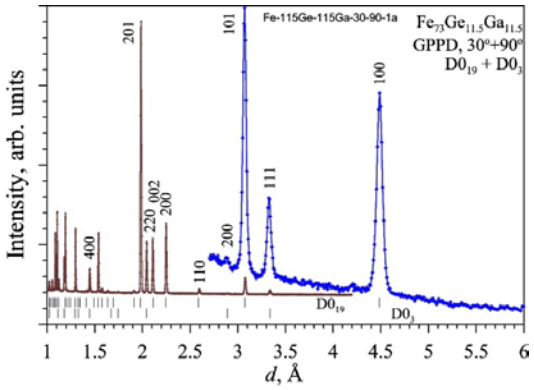


Рис. 1. Картина нейтронной дифракции *as-cast* образца $Fe_{77}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$, накопленная детекторами при углах рассеяния 30° (при больших d_{hkl}) и 90° (при меньших d_{hkl}).

После нагрева до 1000°C с последующим охлаждением до 150°C (рис. 3) мы наблюдаем двухфазное состояние $D0_3$ и $D0_{19}$. Можно сделать вывод о том, что термическое воздействие до 1000°C качественно не изменяет фазовый состав сплава $Fe_{77}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$, но, судя по соотношениям интегральных интенсивностей пиков, объемная доля фазы $D0_3$ увеличилась.

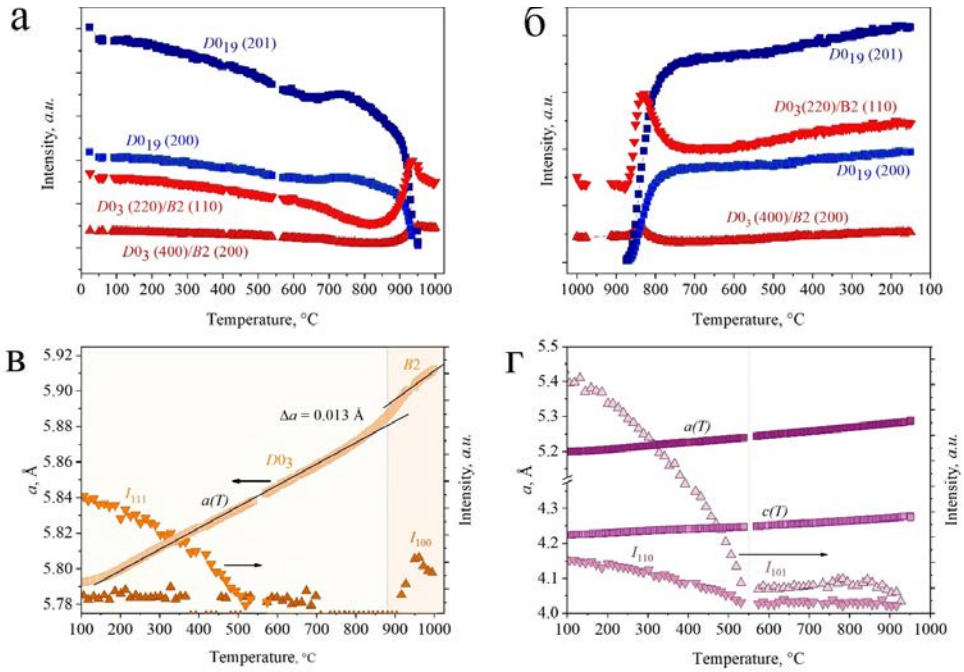


Рис. 2. Зависимость интенсивностей основных рефлексов фаз $D0_3$ и $D0_{19}$ от температуры нагрева (*а*) и охлаждения (*б*). Зависимости параметра решетки и интенсивностей сверхструктурных пиков фазы $D0_3$/B2 (*в*) и $D0_{19}$ (*г*) от температуры нагрева.

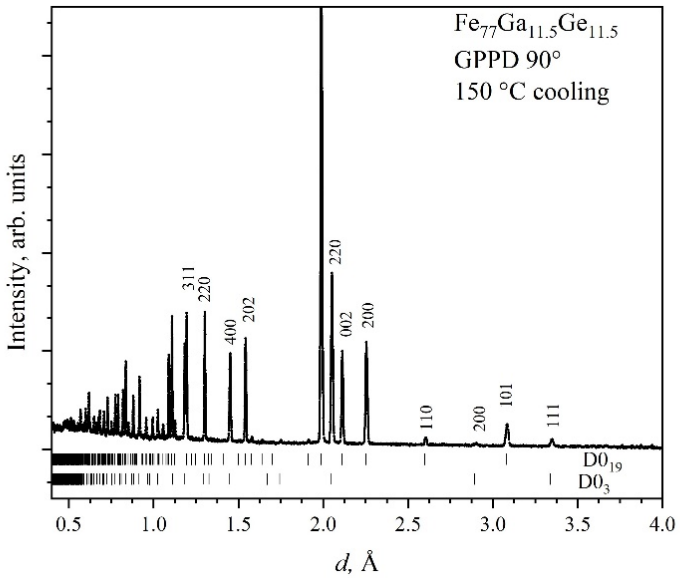


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции образца $Fe_{77}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$, накопленная при угле рассеяния 90°при 150°C.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-72-20080.

Литература

1. *Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111, № 2. P. 023905. https://doi.org/10.1063/1.3674318
2. *Balagurov A.M., Golovin, I.S., Bobrikov I.A. et al.* // J. Appl. Cryst. 2017. Vol. 50. P. 198. https://doi.org/10.1107/S1600576716020045
3. *Vershinina T.N., Samoylova N.Yu., Sumnikov S.V. et al.* //J. Alloys Compd. 2023. Vol. 934. P. 167967. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167967
4. *Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Chernyshov D. Yu. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2024. Vol. 8. P. 073604. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.073604

ПАЙКА КЕРАМИКИ ZTA С ТИТАНОВЫМ СПЛАВОМ ВТ1-0 С ПОМОЩЬЮ БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ-ПРИПОЕВ СИСТЕМЫ Ti–Zr ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЭНДОПРОТЕЗОВ

А. А. Иванников, И. В. Федотов, И. И. Клюшин, С. М. Терехова, О. Н. Севрюков
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
ivannikov7@rambler.ru

Быстрозакаленные сплавы-припои на основе систем Ti–Zr–Be и Ti–Zr–Cu–Ni–Be широко используются для получения металлокерамических соединений, в том числе соединений керамики на основе оксида алюминия с титаном, однако, в них входят потенциально опасные элементы, например бериллий (канцероген), что недопустимо для изготовления таких медицинских изделий, как эндопротезы. Для получения паяной головки эндопротеза тазобедренного сустава с интегрированным металлическим титановым вкладышем было предложено использовать два сплава систем Ti–Zr–Cu–Ni и Ti–Zr–Co. Титан, цирконий и кобальт являются нетоксичными элементами и уже применяются в качестве основы конструкционных материалов металлических головок эндопротезов тазобедренного сустава. Сплавы систем Ti–Cu и Ti–Ni являются перспективными для использования в медицине. Однако припои систем Ti–Zr–Cu–Ni и Ti–Zr–Co еще не использовались для получения биосовместимых паяных соединений. В данной работе поставлена цель найти наиболее оптимальный по свойствам состав быстрозакаленного припоя и методом высокотемпературной пайки научно-обоснованно осуществить соединение керамики на основе оксида алюминия с титаном.

На сегодняшний день система сплавов Ti–Cu–Ni хорошо изучена, и существует множество припоев на ее основе [1–6]. Технология быстрой закалки расплава таких материалов позволяет хрупкие

кристаллические заготовки переводить в гибкие аморфные ленты, удобные при использовании в качестве закладных элементов при пайке. Важно отметить, что содержание Cu и Ni в сплавах-припоях на основе титана стараются ограничивать 30–40 мас. %. Это связано с тем, что в процессе пайки при кристаллизации формируется фаза $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni)$, которая охрупчивает соединение и ухудшает механические характеристики. Тем не менее, для получения аморфного состояния при быстрой закалке в сплавах количество легирующих элементов должно быть максимальным, так как, согласно принципу смешения, чем богаче разнообразие элементов, тем выше энтропия смешения и тем сильнее способность сплавов к аморфизации [7, 8].

Припои тройной системы $Ti-Zr-Co$ практически не используются и изучены очень слабо. Известно, что кобальт имеет близкое строение с никелем. Они неограниченно растворяются друг в друге. Действие кобальта в титановых припоях схоже с действием Cu и Ni. В литературе описано влияние небольших добавок кобальта на свойства титановых припоев различных составов. Можно сделать вывод, что кобальт улучшает свойства припоев и паяных соединений, измельчает структуру и повышает прочность паяного шва без значительного ухудшения пластичности [9–14].

В рамках данного исследования разработаны сплавы-припои составов $Ti-12Zr-24Cu-12Ni$ и $Zr-30Ti-20Co$ мас. %. Получены слитки сплавов с помощью дуговой плавки. Структура сплава $Ti-12Zr-24Cu-12Ni$ мас. % состоит из твердого раствора на основе титана и интерметаллидов $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni)$. Структурными составляющими сплава $Zr-30Ti-20Co$ мас. % являются твердый раствор на основе циркония и интерметаллиды $(Ti, Zr)_3Co$. Отработана технология получения быстрозакаленных лент толщиной 40–70 мкм и шириной 20–30 мм методом закалки плоской струи расплава. Ленты обладают высоким качеством, отверстия диаметром более 1 мм отсутствуют.

Дифференциальный термический анализ позволил определить, что сплав-припой $Ti-12Zr-24Cu-12Ni$ мас. % имеет интервал плавления 830–900 С, а сплав $Zr-30Ti-20Co$ мас. % 860-900 С. Углы контакта расплавов припоев $Ti-12Zr-24Cu-12Ni$ и $Zr-30Ti-20Co$ мас. % с подложкой, изготовленной из ZTA керамики, составили 63 и 78° при температуре 1000 С соответственно. По результатам экспериментов по определению смачивания титана определено, что при растекании на титане углы смачивания достигают 30 и 33° для припоев $Ti-12Zr-24Cu-12Ni$ и $Zr-30Ti-20Co$ мас. % при температуре 1000 С соответственно.

Проведен процесс высокотемпературной вакуумной пайки по различным режимам керамики ZTA с титановым сплавом ВТ1-0 с использованием разработанных припоев. Определен механизм образования паяных соединений. Формирование паяного шва происходит посредством эвтектической кристаллизации.

Проведены коррозионные испытания паяных соединений в растворе Рингера-Локка. Коррозионные повреждения у паяных соединений $ZTA/Ti-12Zr-24Cu-12Ni/Ti$ мас. % соответствуют областям со структурой эвтектоида. Микроструктурные исследования соединений $ZTA/Zr-30Ti-20Co/Ti$ мас. % показали наличие питтинговой коррозии структурных составляющих с повышенным содержанием кобальта. В испытательном растворе отмечено повышенное содержание ионов титана, циркония, меди, никеля и кобальта относительно исходного раствора. Установлено, что выход ионов этих металлов из паяного соединения значительно ниже значений предельно допустимых концентраций [15].

Исследование проводилось за счет гранта № 24-29-00720, полученного от Российского научного фонда, https://rscf.ru/project/24-29-00720/.

Литература

1. *Chang C.T. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 420. P. 155.
2. *Shiue R.K., Wu S.K., Chen Y.T.* // Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 107.
3. *Shiue R.K. et al.* // Intermetallics. 2008. Vol. 16. P. 1083.
4. *Wallis I.C. et al.* // Intermetallics. 2004. Vol. 12. P. 303.
5. *Lee M.K. et al.* // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 409. P. 183.
6. *Onzawa T.* // Weld. Int. 2008. Vol. 22. P. 351.
7. *Li R. et al.* // Scr. Mater. 2006. Vol. 54. P. 1123.
8. *Zhang T., Li R., Pang S.* // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 483. P. 60.
9. *Li X. et al.* // J. Mater. Process. Technol. 2017. Vol. 240. P. 414.
10. *Liu D. et al.* // Mater. Des. 2015. Vol. 87. P. 42.
11. *Li L. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. Vol. 29. P. 754.
12. *Li L. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2020. Vol. 30. P. 2143.
13. *Cao X. et al.* // Vacuum. 2021. Vol. 187. P. 8.

14. *Bai X. et al.* // Mater. Charact. 2023. Vol. 196. P. 10.
15. *Морозова Л.В.* Химические элементы в организме человека: справочные материалы. Поморский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2001.

ПРИРОДНЫЙ АЛЮМОСИЛИКАТ ГЕЛЕНИТ КАК ВОЗМОЖНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

И. К. Игуменов[1], М. Зераати[2], Д. А. Самошкин[1, 3], С. Ф. Солодовников[1], Ю. Д. Гриценко[4], П. Ю. Плечов[4], Т. Фан[2], В. Ю. Ульяницкий[5], И. С. Батраев[5], Р. А. Шутилов[1], В. В. Лукашов[3], С. В. Станкус[3], А. Р. Оганов[2]

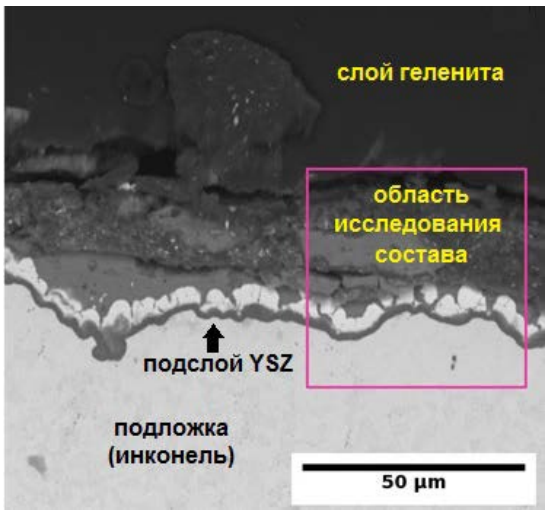
[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2] *Сколковский институт науки и технологий, Москва*
[3] *Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*
[4] *Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана, Москва*
[5] *Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск*
luka@itp.nsc.ru

Термобарьерные покрытия (ТБП) широко применяются для тепловой защиты критически важных элементов конструкций (например, лопаток газовых турбин) авиадвигателей, космических аппаратов и энергетических установок. Традиционным материалом таких покрытий является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), однако возрастающие требования к высокоэффективным функциональным элементам, подверженным экстремальным теплофизическим нагрузкам, обуславливают поиск и разработку более совершенных материалов для ТБП с высокой термической, фазовой, химической и механической стабильностью, высокими коэффициентами теплового расширения (КТР), низкими теплопроводностью и диффузией кислорода при рабочих температурах.

В рамках данной работы проведены исследования, связанные с возможным применением в качестве материала для ТБП распространенного природного алюмосиликата геленита $Ca_2Al_2SiO_7$, характеризующегося достаточно высокой термической и химической стабильностью. Образцы природного геленита взяты из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана.

Расчеты теплопроводности и объемного КТР для геленита выполнены методом молекулярной динамики (МД) с использованием потенциалов, полученных на основе машинного обучения (MLIP) и подхода однородной неравновесной молекулярной динамики (HNEMD). Установлено, что вычисленные коэффициенты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ДСК. Показано, что измеренная теплопроводность геленита изменяется в диапазоне от 3.5 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ (при 300 К) до 1.5 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ (при 1500 К).

Керамические покрытия на основе геленита получены методом детонационного напыления на поверхности модельных подложек из жаропрочного сплава инконеля с нанесенным подслоем YSZ толщиной 5–10 мкм и без него. Слои геленита толщиной 20–25 мкм достаточно плотные и не содержат крупных макропор и протяженных трещин. Полученные образцы ТБП подвергали термоциклическим испытаниям и исследовали с помощью РЭМ. Анализ электронных микрофотографий полученных ТБП (рис.) показал, что покрытие на основе геленита без подслоя YSZ реагирует с металлической подложкой при относительно низких температурах. Защитный подслой YSZ позволил значительно повысить температуру разрушения покрытия вплоть до 1600 К. Комплексом физико-химических методов показано отсутствие взаимодействия геленита с подслоем YSZ. Следует отметить, что одним из преимуществ предлагаемых ТБП покрытий является то, что геленит входит в состав CMAS,



Микрофотография поперечного сечения покрытия с верхним слоем геленита.

которые вызывают разрушение ТБП, поэтому геленит не должен быть восприимчив к CMAS-коррозии, а, напротив, способен выполнять защитную функцию.

Можно заключить, что физико-химические свойства геленита позволяют использовать его в двойных керамических ТБП в качестве верхнего защитного покрытия на слое YSZ. Однако дальнейшие исследования по поиску эффективных материалов для ТБП, безусловно, должны быть продолжены.

Расчеты теплофизических свойств геленита выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00117, https://rscf.ru/project/23-13-00117/).

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ SiC КАК ПОБОЧНЫЙ ПРОДУКТ В ГАЗОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН C / SiC СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Е. И. Истомина[1], П. В. Истомин[1], А. В. Надуткин[1], В. Э. Грасс[1], И. М. Беляев[1], О. Г. Баёва[1], Ю. П. Истомина[2]

[1] *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2] *Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения*

Istomina-ei@yandex.ru

Карбид кремния благодаря уникальному сочетанию физико-химических характеристик, таких как низкая плотность, высокая твердость и прочность, термостойкость, а также химическая стойкость в окислительных средах, находит широкое применение в различных областях техники, в частности, в ядерной энергетике, силовой электронике, аэрокосмической технике, элементах газотурбинных двигателей, броневой защите, системах фрикционного торможения, в абразивах, режущих инструментах и других. Особо востребован нанокристаллический карбид кремния. Для получения нанокристаллического SiC используют различные подходы, в частности, карботермическое восстановление SiO_2, золь-гель процесс в сочетании с карботермическим восстановлением, различные варианты механосинтеза, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение из газовой фазы. Диапазон размеров частиц SiC, получаемых этими методами, как правило, варьируется в интервале от 10 до 100 нм.

Особый интерес представляет способ получения нанокристаллического SiC с использованием газа SiO. В данной работе изучена возможность синтеза порошков нанокристаллического SiC как побочного целевого продукта при получении композитных волокон C / SiC со структурой «сердцевина–оболочка» путем высокотемпературного силицирования углеродных волокон газом SiO. Синтез проводили в лабораторном реакторе полузакрытого типа с использованием гранулированной смеси $Si + x\,SiO_2$ в качестве твердофазного реакционного источника газа SiO [1, 2]. Показано, что нанокристаллический SiC образуется на месте газогенерирующей реакционной смеси $Si + x\,SiO_2$ в результате протекания реакций (1–3):

$$Si + SiO_2 = 2\,SiO_{газ} \quad (1),$$
$$2\,C + SiO_{газ} = SiC + CO_{газ} \quad (2),$$
$$2\,Si + CO_{газ} = SiC + SiO_{газ} \quad (3).$$

Исследование методами электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа показало, что полученный продукт представлял собой порошок, состоящий из слабо агломерированных частиц карбида кремния кубической модификации (β-SiC) с размером частиц 40–50 нм (оценка по ОКР), содержание которого составляло 100 %.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 25-19-00788, https://rscf.ru/project/25-19-00788/).

Литература

1. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. et al.* // Ceram. Int. 2021. Vol. 47. P. 22587. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.270
2. *Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 977. https://doi.org/10.1134/S0036023621080088

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУБ ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Р. Д. Карелин[1, 2], В. С. Комаров[1, 2], В. В. Черкасов[2], М. М. Скрипаленко[1, 2], Н. В. Лайшева[1], Б. А. Романцев[2], В. С. Юсупов[1], В. А. Андреев[1]

[1] Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва

[2] Университет науки и технологий «МИСИС», Москва

rdkarelin@gmail.com

Полуфабрикаты в виде бесшовных трубных заготовок из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана (Ti–Ni) активно используются в различных областях науки и техники, а также в медицине для производства соединительных втулок, муфт, сердечно-сосудистых стентов, а также специальных элементов различных конструкций. Получение бесшовных труб из никелида титана является сложной задачей как с научной, так и с технологической точек зрения. Следует отметить, что в настоящее время трубы и трубные заготовки из никелида титана в России не производятся, что говорит о важности разработки технологической схемы их получения в рамках импортозамещения. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на разработку научно-технологических основ получения труб из никелида титана.

На первом этапе для производства трубы требуется получение полой трубной заготовки (гильзы) из исходного прутка. В рамках данной работы предложена схема получения гильзы из СПФ Ti–Ni, заключающаяся в проведение электроэрозионной резки на специальном высокоточном оборудовании за два этапа. На первом этапе по разработанному эскизу проводили выжигание сквозного отверстия диаметром 3 мм. После этого полученную заготовку устанавливали на высокоточный электроэрозионный станок, где происходила вырезка гильзы по двум контурам для уменьшения брака и соблюдения соосности получаемой гильзы.

Успешно опробована раскатка гильз из СПФ Ti–Ni эквиатомного и заэквиатомного по никелю составов на стане винтовой прокатки СВП 70 и мини-стане винтовой прокатки «14–40», и установлены критические режимы обработок, приводящие к появлению различных дефектов. В результате проведения прокатки из исходных гильз с внешним диаметром 40 мм и толщиной стенки 10 мм получены бездефектные трубные заготовки с минимальным внешним диаметром 24.6 и 27.5 мм и толщиной стенки 2.3 и 4 мм для станов «14–40» и СВП 70, соответственно.

Сформированное структурно-фазовое состояние и свойства всех образцов после винтовой раскатки были всесторонне исследованы и проанализированы. Анализ структуры и фазового состава образцов, а также характеристических температур прямого и обратного мартенситных превращений СПФ Ti-–Ni эквиатомного и заэквиатомного по никелю составов после раскатки показали, что винтовая раскатка при высоких температурах не сопровождается значительным изменением структурного состояния и характеристических температур мартенситных превращений. Винтовая раскатка не сопровождается деградацией, а в некоторых случаях повышает свойства сплава. Все это говорит о правильном выборе технологического маршрута прокатки с точки зрения сохранения свойств сплава и возможности последующей дополнительной обработки.

Последеформационный отжиг (ПДО) при температуре 400°C в течение 1 часа не приводит к заметному изменению фазового состояния и резкому ухудшению механических характеристик эквиатомного СПФ Ti-Ni после раскатки. Это позволяет рекомендовать использование данного режима ПДО для задания формы будущих элементов из СПФ Ti–Ni. ПДО образцов заэквиатомного по никелю СПФ Ti–Ni после раскатки приводит к росту внутренних напряжений за счет выделения частиц фазы Ti_3Ni_4, что видно исходя из увеличения ширины рентгеновских линий у всех исследуемых образцов. ПДО способствует повышению свойств и позволяет регулировать характеристические температуры мартенситных превращений в достаточно широких пределах, что является положительным фактором для возможности дальнейшего практического применения полученных трубных заготовок СПФ Ti–Ni.

К наиболее перспективным режимам раскатки трубной заготовки СПФ Ti–Ni, как эквиатомного так и заэквиатомного по никелю составов, следует отнести проведение умеренной деформации с относительным обжатием за проход 10–30 % при температурах деформации 850–1000°C. Повышение температуры деформации до 1000°C значительно снижает нагрузку на оборудование, а также риск разрушения заготовки в процессе раскатки из-за ее захолаживания.

Работы выполнены в рамках проекта РНФ № 23-19-00729, https://rscf.ru/project/23-19-00729/.

СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПОВЫШЕННОГО КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ В СПЛАВАХ Ti–Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

В. С. Комаров[1, 2], Р. Д. Карелин[1, 2], В. В. Черкасов[1, 2], И. Ю. Хмелевская[2], В. А. Андреев[1], В. С. Юсупов[1], С. Д. Прокошкин[2]

[1] *Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва*

[2] *Университет науки и технологий МИСИС, Москва*

vickomarov@gmail.com

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti–Ni являются одними из наиболее применяемых функциональных материалов в различных отраслях техники и медицины. С каждым годом при разработке и эксплуатации изделий из СПФ Ti–Ni возрастают требования, предъявляемые к их механическим и функциональным свойствам. Функциональные характеристики этих сплавов являются структурно-чувствительными. Термомеханическая обработка (ТМО) позволяет эффективно воздействовать на структуру и управлять комплексом свойств СПФ Ti–Ni. Улучшение комплекса свойств СПФ Ti–Ni связано с формированием в сплаве ультрамелкозернистой структуры, однако получение данной структуры в массивных заготовках является сложной научно-технологической задачей. Ранее было установлено, что деформация в температурном интервале от 300 до 600ºС приводит к формированию динамически полигонизованной структуры, для которой характерен повышенный комплекс функциональных свойств. Однако в данном температурном интервале в заэквиатомном по никелю СПФ Ti–Ni реализуются процессы старения, которые оказывают значительное влияние на процессы структурообразования и формирования комплекса свойств сплава. Вопросы влияния размера и морфологии частиц избыточной фазы (выделившихся динамически или статически до/после деформации) на протекание процессов деформации по различным схемам и структурообразования остаются неисследованными и являются важной научной и практически значимой задачей.

Структура и свойства СПФ Ti–Ni после термомеханической обработки по различным режимам были исследованы методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерения твердости по Виккерсу, функциональных испытаний на растяжение и изгиб.

Исследование влияния одноосной деформации сжатием в широком температурном диапазоне позволило установить температурный интервал 430−550°С как наиболее благоприятный для формирования ультрамелкозернистой структуры сплава с повышенным комплексом механических и функциональных свойств за счет протекания динамических процессов полигонизации, а также процессов динамического и статического старения, сопровождающихся выделением частиц фазы Ti_3Ni_4. С целью накопления больших степеней деформации для соответствующего измельчения структуры впервые была предпринята попытка проведения интенсивной пластической деформации по схеме кручения массивных прутков. В результате установлена критическая температура проведения деформации СПФ Ti–Ni – 400°С. Увеличение температуры деформации на 50°С и выше позволяет совершать более 14 полных оборотов и способствует формированию градиентной (вследствие неоднородности распространения деформации) ультрамелкозернистой структуры и повышению уровня функциональных свойств сплава. Применение ротационной ковки при пониженных температурах деформации приводит к значительному повышению уровня дефектности кристаллической структуры сплава, при этом основной фазой остается B2-аустенит. Данная схема деформации позволила сформировать в прутке диаметром 5 мм структуру со средним размером элементов около 100 нм. Проведение ротационной ковки по всем исследуемым режимам приводит к заметному росту механических характеристик. В результате ковки при пониженных температурах деформации значения твердости увеличились с 210 до 305 ед. HV, предел прочности с 800 до 1250 МПа. Температура начала прямого мартенситного превращения (МП) в результате обработки смещалось в сторону положительных температур и составляла более 50°С, при этом стадийность МП сохранялась: как прямое, так и обратное МП протекали через промежуточную R-фазу. Сформированная структура позволила значительно повысить значения полностью обратимой деформации с 4 до 10 %, что подтверждает перспективность данного метода обработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00729, https://rscf.ru/project/23-19-00729/).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МАЛОКОБАЛЬТОВОГО МАГНИТНОТВЕРДОГО СПЛАВА 30Х8К, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А. В. Корнева[1, 2], К. Швертня[2], Г. Ф. Корзникова[1], В. В. Бегнарский[3], А. В. Корзников[1]
[1] Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия
[2] Институт металлургии и материаловедения, Краков, Польша
[3] Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

Проблемой большинства магнитотвердых материалов является их хрупкость и отсутствие пластичности в высококоэрцитивном состоянии, что ограничивает область их возможного применения. Известно, что физические и механические свойства металлов и сплавов претерпевают существенные изменения при уменьшении зерен до субмикронных и нано размеров, а также за счет фазовых превращений и изменения морфологии фаз, имеющих место при обработке с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД). Такие материалы обладают улучшенным комплексом свойств, в том числе повышенными характеристиками сопротивления пластической деформации и пластичности при различных условиях нагружения. По этой причине формирование субмикрокристаллической и нанокристаллической структуры может рассматриваться как эффективный способ повышения комплекса свойств магнитных материалов. В данной работе в качестве исследуемого материала взят однофазный магнитотвердый сплав 30Х8К с пониженным содержанием кобальта, подвергнутый ИПД методом сложного нагружения. Сплав 30Х8К относится к магнитотвердым сплавам системы Fe–Cr–Co, которые используются для производства постоянных магнитов. Преимуществом сплавов данной системы перед другими магнитотвердыми материалами является их высокая технологичность. Эти сплавы обрабатываются резанием, прокаткой, ковкой, штамповкой в промежуточных состояниях, что позволяет получать магниты в виде проволоки, прутков, листов, а за счет горячей обработки давлением в режиме сверхпластичности из них получают магниты сложной формы.

Вместе с тем, по результатам рентгеноструктурного анализа, а также анализа Кикучи дифракций на просвечивающем электронном микроскопе (CBED анализ), обнаружено, что при горячей деформации в сплаве 30Х8К образуется σ фаза, выделение которой нежелательно, поскольку σ фаза ухудшает магнитные и механические свойства материала. В связи с этим в данной работе будет представлена попытка раскрыть причины выделения σ фазы, определение характера ее природы, а также будет рассмотрено влияние σ фазы на механические свойства материала. Для этих целей использовались методы калориметрического измерения, CBED анализа, измерения микротвердости, а также исследования механических свойств в эксперименте на трехточечный изгиб.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 08-08-99062).

Литература

1. *Korznikov A.V., Pakiela Z., Korznikova G.F., Kurzydlowski K.J.* // Solid State Phenom. 2005. Vol. 101. P. 69.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ

О. Е. Корольков, В. В. Столяров
Институт машиноведения имени А.А. Благонравова РАН, Москва
41zh1k@mail.ru

Титановые сплавы за счет уникальных физико-механических свойств находят широкое применение в авиастроении, ракетостроении, автомобилестроении и судостроении. Благодаря своей высокой биосовместимости титан используется для производства медицинских имплантатов, успешно вытесняя нержавеющую сталь и составляя весомую конкуренцию кобальтовым и циркониевым сплавам. В настоящее время производство различных имплантатов и протезов является важной государственной задачей.

Чистый титан обладает высокой химической активностью и при контакте с кислородом образует прочную оксидную пленку TiO_2, которая и обеспечивает высокую коррозионную стойкость данного

металла. При увеличении температуры до 350–400°С титан становится химически активным и снова взаимодействует с кислородом, оксидная пленка начинает расти, что проявляется в виде следов побежалости на поверхности металла [1].

Наиболее распространенным титановым сплавом для производства имплантатов для остеосинтеза является титановый сплав ВТ6 (иностранные аналоги Grade 5, Ti64, Ti-6Al-4V). Из-за высокой прочности и низкой пластичности, для эффективного процесса формообразования требуется разогрев до температуры 850–880°С. Образующаяся окалина впоследствии удаляется, но данный процесс достаточно трудоемкий, что сказывается на конечной себестоимости изделия. Исключение высокотемпературного нагрева — это актуальная задача, которая может быть решена при помощи одновременного воздействия импульсного тока и пластической деформации. В основе данного подхода лежит электропластический эффект (ЭПЭ) [2].

Несмотря на то, что природа ЭПЭ не до конца изучена, эффект может быть применен для формообразования титановых полуфабрикатов при температуре, не превышающей порог образования окалины.

На рис. 1 представлены примеры широко используемых имплантатов. Фигурная крючковидная пластина предназначена для фиксации костных обломков с помощью накостного остеосинтеза при переломах ключицы (рис. 1, *а*). Универсальный большеберцовый стержень (рис 1, *б*) используется для блокирующего интрамедуллярного остеосинтеза (БИОС), особенность которого заключается в фиксации отломков при помощи стержней, что позволяет сохранить хорошее кровоснабжение костных отломков. В работе предпринята попытка реализовать подход, основанный на ЭПЭ, для изготовления полуфабрикатов имплантатов без высокотемпературного нагрева.

а *б*



Рис. 1. Имплантаты: *а* – фигурная крючковидная ключичная пластина;
б – универсальный стержень для большеберцовой кости.

Для оценки эффективности использования тока в условиях, максимально приближенных к реальному производству имплантатов крючковидных пластин из сплава ВТ6 (рис. 1, *а*), была разработана специальная оснастка (рис. 2, *а*) для выполнения операции изгиба, состоящая из Z-образных пуансона и матрицы.

а *б* *в*



Рис. 2. Изгиб фигурной крючковидной ключичной пластины:
а – оснастка для изгиба; *б, в* – согнутая пластина.

Оснастка изготовлена по упрощенной схеме – отдельные секции пуансона и матрицы вырезались лазерной резкой, затем стягивались шпильками. Оснастка устанавливалась на горизонтальную

разрывную машину И-5081 через изолированные переходники. К пуансону и матрице подводился импульсный электрический ток плотностью j = 20 А/мм^2. Режимы импульсного тока подобраны на основе предыдущих исследований [3]. В результате изгиба имплантата и полного смыкания пуансона с матрицей пластина приобрела требуемую форму (рис. 2, *б*). Следов побежалости на заготовке обнаружено не было (рис. 2, *в*).

Для апробации технологии изгиба стержневого имплантата был взят сегмент диаметром 8 мм и длиной 50 мм из титанового сплава Ti-6Al-4V ELI, имитирующий согнутый участок стержня, который был установлен на роликовую оснастку для трехточечного изгиба с током (рис. 3 *а*). Импульсный ток плотностью j = 40 А/мм^2 подводился к пуансону и к одной из опор матрицы. На рис. 3, *б* показан образец после испытания без следов побежалости, что указывает на то, что температура в процессе испытания не превышала порога образования окалины. Угол изгиба образца составил 25° (рис. 3, *в*), что удовлетворяет технологии изготовления большеберцового стержня системы БИОС (13°).

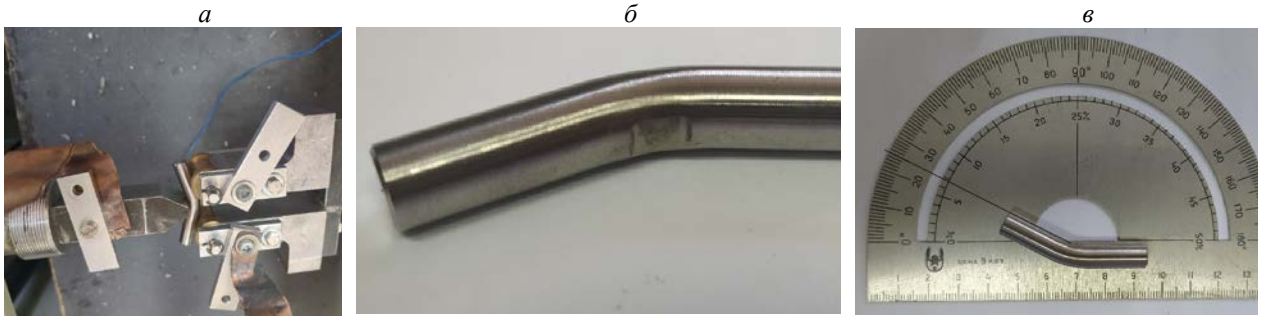


Рис. 3. Изгиб сегмента универсального стержня для большеберцовой кости:
а – оснастка для изгиба; *б, в* – согнутый сегмент стержня.

Таким образом, совмещение импульсного тока с деформацией изгибом может быть использовано для устранения образования окалины и снижения себестоимости при производстве полуфабрикатов имплантатов.

Литература

2. *Белов С.П., Брун М.Я., Глазунов С.Г. и др.* Титановые сплавы. Металловедение титана и его сплавов / под ред. Б.А. Колачева, С.Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
3. *Баранов Ю.В., Троицкий О.А., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д.* Физические основы электро-импульсной и электропластической обработок и новые материалы. М.: МГИУ, 2001. 844 с.
4. *Корольков О.Е., Пахомов М.А., Столяров В.В.* // Заводская лаборатория. 2022. Т. 88, № 10. С. 73. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-73-82

МИКРОСТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАЛОАКТИВИРУЕМЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

И. Ю. Литовченко[1, 2], С. А. Аккузин[1], Н. А. Полехина[1], А. В. Ким[1, 2], В. В. Осипова[1, 2], В. М. Чернов[3]

[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
[2] Томский государственный университет
[3] АО «ВНИИНМ имени академика А.А. Бочвара», Москва
litovchenko@ispms.ru

Малоактивируемые Cr – Mn аустенитные стали были предложены как альтернатива сильноактивируемым Cr – Ni аустенитным сталям в качестве конструкционных материалов реакторов, а также возможных материалов гибридных энергетических установок. Основным преимуществом таких сталей является быстрый (за 50–100 лет) спад наведенной активности до уровня, допускающего безопасную переработку. Однако стабильность разработанных ранее малоактивируемых хромомарганцевых аустенитных сталей оказалась ниже, по сравнению с хромоникелевыми сталями. Кроме того, малоактивируемые аустенитные стали с низким (менее 0.1 вес. %) содержанием углерода и содержанием марганца 20 % вес. проявили склонность к формированию δ-феррита и σ-фазы в условиях облучения и (или) длительного высокотемпературного старения.

В настоящей работе представлены результаты исследований новых малоактивируемых аустенитных сталей (Fe–26Mn–11Cr–W–Si–Ta–Ti–V–Zr–0.32C, Fe–11Cr–27Mn–W–V–Ti–Ta–Y–0.23C, вес. %) с повышенным содержанием Mn и C. Изучены особенности их микроструктуры, механические свойства и структурно-фазовая стабильность в условиях старения при 700°C длительностью до 1000 ч. Целью разработки новых сталей было повышение стабильности аустенита по отношению к мартенситным превращениям за счет увеличения значений никелевого эквивалента по диаграмме Шеффлера и термической стабильности по сравнению с аналогами. Для повышения эффективности дисперсного упрочнения в новых сталях было увеличено содержание сильных карбидообразующих элементов (Ti, V, Ta, Zr).

Показано, что в закаленном состоянии для новых сталей характерны планарные дислокационные субструктуры и дефекты упаковки, что обусловлено достаточно низкими значениями энергии дефектов упаковки (25 мДж/м^2). В исходных (до старения) состояниях в сталях обнаружены дисперсные частицы карбидов *M*C (*M* – Ti, Ta, Zr, V, W) и $M_{23}C_6$ (*M* – Cr, Mn, Fe). В условиях холодной деформации прокаткой (20 %) в сталях развивается интенсивное механическое двойникование с формированием высокой плотности пакетов микродвойников. Прочностные свойства новых сталей сопоставимы или превышают соответствующие свойства аналогов и хромоникелевых сталей. При этом пластические свойства в широком температурном интервале (20–750°C) превышают соответствующие свойства аналогов до 3-х раз.

В условиях длительного старения при 700°C зеренная и микродвойниковая структура сталей остается стабильной. Основным процессом, который наблюдается в этих условиях, является выделение дисперсных частиц карбидов $M_{23}C_6$ на границах зерен и микродвойников, а также на элементах дислокационной субструктуры и в виде оболочек на частицах карбидов *M*C. Карбидные частицы препятствуют миграции границ зерен и микродвойников, а также замедляют возврат дислокационной субструктуры сталей. В условиях длительного старения прочностные и пластические свойства сталей остаются на хорошем уровне. В стали Fe–26Mn–11Cr–W–Si–Ta–Ti–V–Zr–0.32C после длительного старения холоднодеформированного состояния обнаружена тенденция к выделению σ-фазы. При старении закаленного состояния эта фаза не обнаружена. Наличие σ-фазы приводит к снижению удлинения до разрушения при комнатной температуре. При этом исходно повышенные значения удлинения позволяют сохранить удовлетворительные значения пластичности после старения. При повышенных температурах (650–700°C) эта фаза не оказывает влияние на пластические свойства. В стали Fe–11Cr–27Mn–W–V–Ti–Ta–Y–0.23C, за счет модификации элементного состава, удалось снизить тенденцию к выделению σ-фазы при старении холоднодеформированного состояния.

Обсуждается модификация микроструктуры малоактивируемых аустенитных сталей с помощью термомеханических обработок для обеспечения высокого уровня прочностных и пластических свойств при одновременном подавлении тенденции к образованию σ-фазы в условиях длительного высокотемпературного старения.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект №22-19-00802-П, https://rscf.ru/project/22-19-00802/).

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ НА ОСНОВЕ TiC–Cr_3C_2 СО СВЯЗКОЙ ИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

П. А. Логинов, А. Д. Федотов, М. А. Березин, Е. А. Левашов
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
pavel.loginov.misis@list.ru

Металлокерамические материалы или керметы на основе TiC–Cr_3C_2 являются перспективными инструментальными материалами, благодаря высокой твердости составляющими конкуренцию твердым сплавам WC–Co. К их главным преимуществам можно отнести низкую плотность и отсутствие в составе дорогостоящих компонентов. Карбид хрома Cr_3C_2 вводится в небольшом количестве в состав таких материалов для повышения прочности и твердости [1], а также для активации процессов усадки при спекании. Металлическая составляющая или связка в керметах отвечает за сопротивление ударным нагрузкам. Как правило, в керметах на основе TiC в качестве связки используется никель или сплавы на его основе [2]. Однако низкая смачиваемость TiC никелем снижает механические свойства керметов и служебные характеристики изделий на их основе.

Перспективным направлением усовершенствования керметов является использование в качестве связки высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) – относительно нового класса материалов, представляющего собой сплавы из пяти или более элементов в количестве 5–35 ат. %. Сочетание высокой прочности и пластичности, а также технологичность ВЭС делает их перспективными материалами для использования в качестве связок в керметах.

В данной работе исследовано влияние двух ВЭС составов CoCrCuFeNi и CoCrFeNiTi на структуру и механические свойства керметов на основе $TiC-Cr_3C_2$. Данные ВЭС характеризуются высокой прочностью ($\sigma_в$ более 1000 МПа) и однофазной или двухфазной структурой [3, 4].

Керметы $TiC-Cr_3C_2-$ВЭС получены методами порошковой металлургии: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и горячим прессованием (ГП) порошковых смесей.

Для изготовления беспористых изделий использован метод силового СВС-компактирования. Данный метод предполагает уплотнение разогретого волной горения СВС-продукта путем обработки давлением. Наиболее важной характеристикой силового СВС-компактирования для получения беспористых изделий является время задержки – интервал между завершением процесса горения и моментом приложения нагрузки. В данной работе время задержки варьировали в интервале от 1 до 3 с. Установлено, что минимальной пористостью (около 1 %) обладают компактные заготовки, для получения которых время задержки составляло 1 секунду. С увеличением данного параметра температура СВС-продукта снижается, что приводит к потере пластичности и его переходу в упругое состояние. Компактные заготовки, полученные при времени задержки от 2 до 3 с, обладали более высокой пористостью (5–8 %) и характеризовались наличием небольшого количества трещин. СВС-продукты имели однородную микроструктуру, в которой зерна карбида (Ti, Cr)C равноосной формы были окружены связкой из ВЭС. Исследование фазового состава образцов показало наличие только одной карбидной фазы и твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой на основе компонентов ВЭС. Образцы керметов $TiC-Cr_3C_2-$ВЭС, полученные по технологии силового СВС-компактирования, обладали твердостью 92 HRA и пределом прочности при изгибе 100–120 МПа.

Для получения керметов $TiC-Cr_3C_2-$ВЭС методом ГП использовали наиболее тонкую фракцию СВС-порошков $TiC-Cr_3C_2$ и порошков ВЭС (d менее 40 мкм) для обеспечения максимальной усадки. Полученные образцы обладали пористостью 3–5 %, твердостью 90 HRA и пределом прочности при изгибе 90–100 МПа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSME-2025-0003).

Литература

1. *Zhang M., Yang Q., Tan X. et al.* // Vac. 2023. Vol. 213. P. 112088.
2. *Acharya S., Debata M., Acharya T.S.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 685. P. 905.
3. *Berezin M.A., Zaitsev A.A., Romanenko B.Yu. et al.* // Phys. Met. Metallography. 2024. Vol. 125, №. 12. P. 1468.
4. *Mukanov S., Loginov P., Fedotov A. et al.* // Mater. 2023. Vol. 16, № 3. P. 1178.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ – 150°С ДО – 200°С

В. А. Ломовской, Д. А. Трофимов, И. Д. Симонов-Емельянов
АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова», Андреевка, Солнечногорск, Московская обл.
«МИРЭА» – Российский технологический университет, Москва
d.trofimov@npostek.ru

В данной работе методами релаксационной спектрометрии исследуются природа и механизм релаксационных переходов в отвердителях эпоксидных олигомеров и проводится теоретический анализ полученных результатов с использованием феноменологических модельных представлений, позволяющих объединить модельные представления непрерывного сплошного тела и атомно-молекулярного строения исследуемых систем.

Следует отметить, что систематических исследований физико-механических релаксационных характеристик в их взаимосвязи со структурой этих жидких систем (за исключением исследований

температурной зависимости вязкости и плотности в положительной области температур) в интервале температур от –150 до +150°С и динамических режимах внешнего воздействия не проводилось.

Целью данной работы является исследование, расчет физико-механических и физико-химических характеристик и феноменологическое описание всех возможных локальных диссипативных процессов, обнаруживаемых на спектрах внутреннего трения и температурных зависимостях частоты свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в отвердителях эпоксидных олигомеров в интервале температур от –150 +150°С.

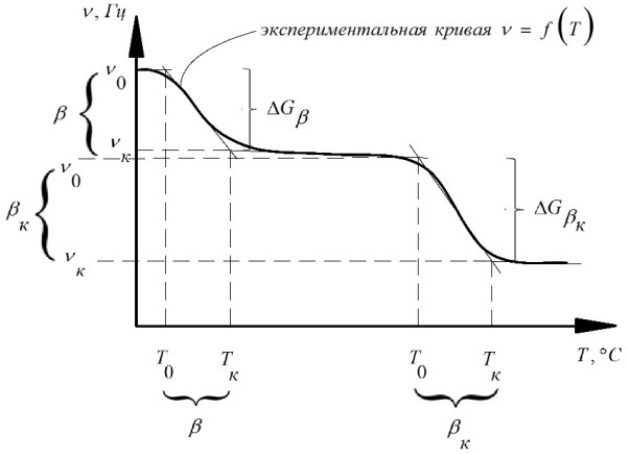
При этом следует отметить, что отвердители эпоксидных олигомеров представляют собой жидкие системы, вследствие чего они не могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства для исследования релаксационных явлений в динамических режимах. Поэтому для их исследований необходимо использовать подложку, на которую будет наноситься исследуемый отвердитель. В этом случае исследуемый образец будет представлять собой композит подложка-отвердитель, в котором подложка выполняет роль упругой компоненты композита, а отвердитель – роль неупругой компоненты этого композита. Следует отметить, что в температурном интервале от –150°С до T_g (температуры стеклования) отвердитель находится в твердом агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух твёердых подсистем: упругой несущей матрицы и упругой подсистемы (твердой) отвердителя.

Полученные спектры внутреннего трения характеризуются от двух до четырех локальных диссипативных процессов различной интенсивности и расположенные в различных интервалах температур (в зависимости от химической природы исследуемой системы). Теоретический анализ полученных результатов, проведенный на базе феноменологических модельных представлений стандартного линейного тела, позволил рассчитать физико-механические и физико-химические характеристики (энергия активации, интенсивность и температурное положение пиков потерь на спектрах $\lambda = f(T)$, дефекты модуля сдвига по аномальному изменению частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$, дискретные времена релаксации) каждого, из обнаруженных на спектре внутреннего трения, локального диссипативного процесса (табл.). По температурному изменению частоты $\nu = f(T)$ были определены механизмы внутреннего трения для каждого, выявленного на спектре $\lambda = f(T)$ локального диссипативного процесса, по величине интервала аномального изменения частоты колебательного процесса на температурной зависимости $\nu = f(T)$. Определены температурные интервалы зон локальной неупругости (исходя из рассчитанных значений дефектов модуля сдвига для каждой структурно-кинетической подсистемы, входящей в исследуемую систему), приводящих к уменьшению модуля упругости исследуемых систем, в интервале температур от –150 до +200°С в целом.

Расчет дефекта модуля сдвига ΔG_i для каждого локального диссипативного процесса (условно обозначенных на схематической температурной зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, как β и β_k) показывает аномальное уменьшение модуля сдвига всей исследуемой системы $G = f(T)$, учитывая связь $G \approx \nu^2$.

Физико-механические и физико-химические характеристики отвердителей

Название	№ пика	T_{max}, К	T_{max}, °С	λ_{max}		ν_{max}, Гц	U_α, кДж/моль	$\tau_{\alpha\ max}$	ΔG
				с подложкой	без подложки				
Целлюлозная подложка									
ТЭТА	I	217.5	–55.5	0.65	0.58	2.82	42	0.056	0.86
	II	246.5	–26.5	0.21	0.15	1.92	48	0.083	0.51
	III	291.1	18.11	0.28	0.19	1.90	57	0.084	0.70
	IV	388.1	115.1	0.072	0	1.42	77	0.112	0.00
ПЭПА	I	222.7	–50.34	0.44	0.37	2.37	43	0.067	0.65
	II	331.4	58.4	0.13	0.06	1.37	66	0.116	0.29
изо-МТГФА	I	217.2	–55.8	0.61	0.54	2.65	41	0.038	0.82
	II	278.6	5.55	0.21	0.13	1.987	54	0.067	0.47
	I	207.3	–65.7	0.09	0.06	1.22	41	0.130	0.06
	II	173.4	–99.6	0.05	0.02	1.23	35	0.130	0.00
	III	338.6	65.6	0.01	0.01	1.16	68	1.137	0.03



Схематическая зависимость частоты $\nu = f(T)$ при определении аномального снижения модуля сдвига исследуемой системы.

ФОРМИРОВАНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ АДДИТИВНО ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

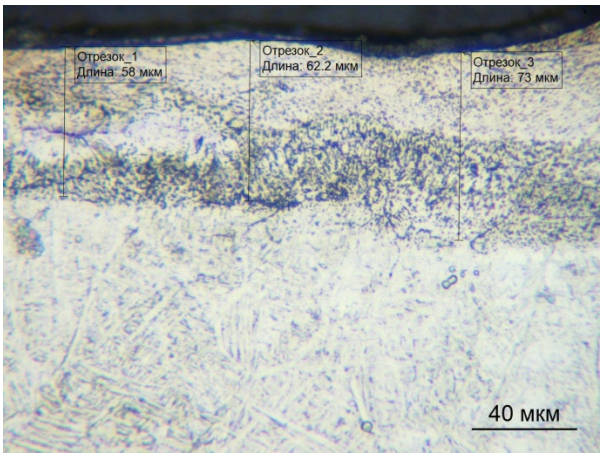
А. С. Милонов, У. Л. Мишигдоржийн, И. А. Галецкий, Н. С. Улаханов
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
terwer81@mail.ru

В настоящее время Российская Федерация ставит одним из приоритетов развития промышленности развитие аддитивных технологий (АТ) [1]. Аддитивные методы изготовления эффективны для создания узлов и агрегатов сложной конфигурации.

Несмотря на преимущества АТ, изделия зачастую требуют дополнительного поверхностного упрочнения и постобработки для обеспечения качества поверхности, устранения внутренних дефектов и формирования требуемых эксплуатационных характеристик.

В качестве метода упрочнения и постобработки предложен подход микролегирования карбидом бора поверхности титанового сплава ВТ 6 с предварительно нанесенной пастой с использованием импульсной электронно-пучковой обработки на установке «СОЛО» с плазменным катодом (ИСЭ СО РАН) [2].

Микроструктура и свойства поверхности были исследованы с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии (рис.). Результаты показали, что образуется упрочненный слой толщиной до 75 мкм, а также достигнуто снижение шероховатости и повышение микротвердости поверхностного слоя.



Микроструктура поверхности титанового сплава ВТ 6 после микролегирования карбидом бора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, научная тема FWSF-2024-0010.

Литература

1. *Распоряжение Правительства РФ от 14.07.2021 №1913-р «Об утверждении Стратегии развития аддитивных технологий в Российской Федерации на период до 2030 года»* // Собрание законодательства РФ. 26.07.2021. № 30. Ст. 5815.
2. *Воробьёв М.С., Москвин П.В., Шин В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47, № 10. С. 38.

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖАРОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННО-СЛОЖНЫХ СПЛАВОВ NbTiZr*X* (*X* = Al, Cr, Ta, Mo, V)

Е. С. Мишунина[1, 2], Д. О. Капустин[1, 2], М. А. Жилина[1, 2], Н. Д. Степанов[2]
Г. А. Салищев[1], Н. Ю. Юрченко[2]
[1] *Белгородский государственный национальный исследовательский университет*
[2] *Санкт-Петербургский государственный морской технический университет*
panina_e@bsuedu.ru

Композиционно-сложные сплавы, также известные как высоко / среднеэнтропийные, представляют собой новый класс материалов, состоящих из множества элементов, концентрациями которых можно значительно варьировать. Благодаря такой гибкости композиционного пространства, данные сплавы могут достигать превосходных свойств, необходимых в различных потенциальных сферах применения. В частности, композиционно-сложные сплавы на основе тугоплавких элементов рассматриваются как перспективные материалы для аэрокосмической отрасли, включая самолеты и гиперзвуковые аппараты.

Тугоплавкие композиционно-сложные сплавы с однофазной объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой вызывают интерес благодаря своим исключительным высокотемпературным механическим свойствам. Среди таких тугоплавких композиционно-сложных сплавов выделяется сплав NbMoTaW, обладающий пределом текучести при 1600°C, равным 405 МПа. Однако его потенциальное практическое применение ограничено низкой технологической пластичностью при комнатной температуре и высокой плотностью (более 13 г/см³). Напротив, другой однофазный ОЦК сплав, NbTiZr, демонстрирует более благоприятное сочетание прочности и пластичности при комнатной температуре ($\sigma_{0.2}$ = 975 МПа и $\varepsilon > 50$ % при сжатии или $\sigma_{0.2}$ = 630 МПа и $\varepsilon > 20$ % при растяжении), наряду с относительно меньшей плотностью (6.3 г/см³). Несмотря на эти преимущества, сплав NbTiZr быстро разупрочняется при повышенных температурах и отличается низкой жаростойкостью. Одним из способом улучшения его характеристик может быть изменение химического состава.

В данной работе были проведены систематические исследования, направленные на изучение влияния Al, Cr, Ta, Mo и V на структуру, механические свойства при различных температурах и жаростойкость сплава NbTiZr. Дополнительно использованы методы машинного обучения для прогнозирования механических свойств и значений прироста массы. Результаты показали хорошее согласие между прогнозируемыми и экспериментальными данными, что свидетельствует о целесообразности применения машинного обучения для поиска новых тугоплавких композиционно-сложных сплавов с улучшенным комплексом свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-30066, https://rscf.ru/ru/project/23-79-33001/).

ИМПУЛЬСНАЯ АКУСТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

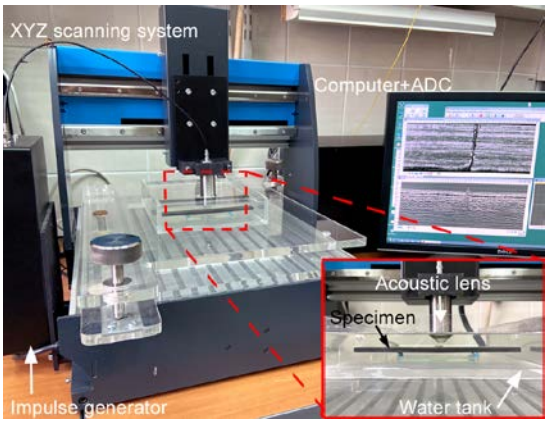
Е. С. Мороков, В. М. Левин
Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва
es_morokov@yahoo.com

Акустическая микроскопия является одним из современных методов неразрушающей визуализации высокого разрешения. Визуализация внутренней микроструктуры достигается применением высокочастотных (от десятков мегагерц до нескольких гигагерц) ультразвуковых длиннофокусных пучков с импульсным сигналом малой ширины. Параметры отраженного или рассеянного излучения определяются из взаимодействия зондирующего ультразвука с объектом в фокальной зоне и, в конечном счете, микроструктурой и вязкоупругими свойствами объекта внутри этой узкой области. За счет фокусировки ультразвуковых волн акустический микроскоп позволяет получить пространственное разрешение в несколько десятков микрометров. Одним из функциональных практических применений ультразвуковых методов исследования является

визуализация объемной микроструктуры материалов. За счет пучков малой энергии фокусированный ультразвук не вносит изменений в структуру исследуемого объекта.

Неразрушающая визуализация с высоким разрешением объемной микроструктуры композитов в настоящее время возможна лишь методами либо компьютерной рентгеновской томографии, либо акустической микроскопией (рис.).

В основе представлений о прочности и надежности материалов и конструкций лежит изучение физических механизмов необратимых изменений в их структуре и свойствах на микроуровне. На основе этих данных вырабатываются критерии для оценки ресурса и делаются прогнозы о надежности материала или конструкции.



Импульсный акустический микроскоп СИАМ-2011.

В работе представлено одно из возможных решений фундаментальной проблемы в области изучения микромеханического поведения оптически непрозрачных материалов под действием внешних нагрузок: ультразвуковой визуализации высокого разрешения объемной микроструктуры материалов под действием механической нагрузки в реальном масштабе времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-72-10067).

РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ НОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr – U, Zr – Nb

А. И. Огарков[1], И. А. Ковалев[1], Г. П. Кочанов[1], А. В. Шокодько[1], Д. П. Шорников[1, 2], Б. А. Тарасов[1, 2], С. В. Шевцов[1], Л. О. Львов[1, 3], Е. А. Шокодько[1], А. Н. Рогова[1], А. А. Половинкин[1], С. С. Стрельникова[1], А. С. Чернявский[1], К. А. Солнцев[1, 3]

[1] Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва

[2] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

aogarkov@imet.ac.ru

В рамках подхода окислительного конструирования впервые реализован процесс полной нитридизации образцов проката Zr – U, Zr – Nb в атмосфере азота при температурах ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе плотной керамики заданной формы на основе смешанных нитридов и композитов на их основе.

Исследованы кинетические зависимости рассматриваемых процессов.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе U – Zr – N при 298–2800 K, а также в тройной системе Nb – Zr – N при 298–3000 K

Показана взаимосвязь структуры созданной керамики и композитов на ее основе и текстуры исходных твердых растворов Zr – U, Zr – Nb.

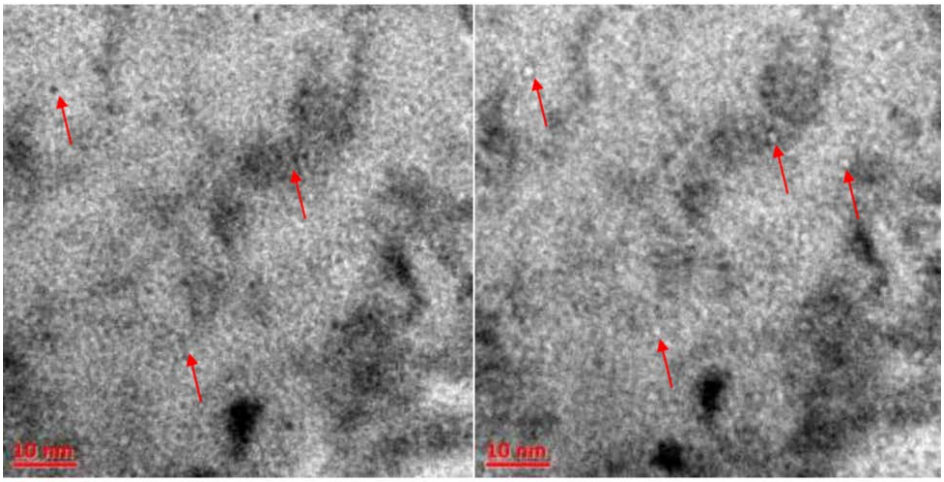
Выявлены особенности диффузионных процессов в рамках высокотемпературной нитридизации твердых растворов Zr – U, Zr – Nb по всему объему керамики в зависимости от температурно-временных параметров процесса.

Изучено распределение твердости по сечению созданной керамики.

Показана химическая и термическая стойкость созданной керамики на основе смешанных нитридов Zr(U)N, Zr(Nb)N и композитов на ее основе.

Результаты проведенных структурных исследований свидетельствуют о высокой устойчивости структурного, фазового и композиционного состояния Zr(Nb)N к воздействию облучения высокоэнергетическими ионами ксенона.

а *б*



ПЭМ-изображения в режиме высокого разрешения структуры облученного образца Zr(Nb)N (300 сна; расстояние от поверхности ~ 1250–1320 нм). (нужна ссылка на рис. в тексте)
а – режим «overfocus»; *б* – режим «underfocus»; стрелками указана разреженная пористость

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 20-13-00392, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН).

ВЛИЯНИЕ Nb И V НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА TiAl СПЛАВОВ

Т. В. Осинкина, А. С. Русских, Е. М. Жилина
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
cool-ezhk@yandex.ru

В настоящее время все большее внимание уделяют γ-TiAl сплавам с высоким содержанием титана, в связи с тем, что основным направлением применения данных сплавов является производство ответственных деталей в авиационных газотурбинных двигателях [1–4]. При этом информация о γ-TiAl сплавам с высоким содержанием алюминия в открытом доступе присутствует в ограниченном количестве, по сравнению с γ-TiAl сплавами, используемыми в настоящее время в аэрокосмической отрасли. Такие сплавы имеют меньшую плотность и за счет образования защитного слоя, лучшую стойкость к окислению, по сравнению со сплавами с более высоким содержанием титана [1, 2]. Ранее в работах [1, 2, 4] было зафиксировано повышение стойкости к окислительной среде за счет образования интерметаллидов Al_2Ti (фаза Лавеса) и Al_5Ti_3. Именно фаза Лавеса Al_2Ti обладает превосходной стойкостью к окислению в сочетании с более пластичной фазой γ-TiAl. За счет этого, данные сплавы можно использовать в качестве защитных покрытий для ответственных деталей в аэрокосмической отрасли. Одним из способов получения титан-алюминиевых сплавов является метод металлотермического восстановления титана и других металлов (например, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Ni) из оксидных соединений. Суть метода заключается во взаимодействии жидкой фазы Al с оксидами Ti, Nb и других металлов, вследствие которого происходит процесс восстановления металлов из их оксидов.

Целью данного исследования являлось установление последовательности образования интерметаллических соединений при совместном алюминотермическом восстановлении титана и ниобия из их оксидов в системах $50\,TiO_2 - 44\,Al - 6\,Nb_2O_5$ и $50\,TiO_2 - 44\,Al - 6\,V_2O_5$ и изучение структуры титан-алюминий-редкометалльных сплавов, образующихся в процессе металло-термического синтеза.

В работе выполнены термодинамические расчеты с использованием программы HSC-6.1 [5]. Расчеты выполняли для интервала температур 200–1600ºС и давления 1 атм. Изменение соотношения алюминия к диоксиду титана и к смеси $TiO_2 - Nb_2O_5 (V_2O_5)$ рассматривали в интервале от 0 до 80 мас. %. Для изучения микроструктуры использовали сканирующий электронный микроскоп «Carl Zeiss EVO 40» (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением.

Изучение тройных систем $TiO_2 - Al - Nb_2O_5$ и $TiO_2 - Al - V_2O_5$ выполняли в два этапа. На первом этапе исследовали систему $50\,TiO_2 - 50\,Al$, на втором этапе в исходной шихте часть оксида титана заменяли на оксид ниобия и ванадия. Анализ взаимодействия с изменением расхода восстановителя

по термодинамическим расчетам для смесей алюминия с TiO_2, $TiO_2-Nb_2O_5$ и $TiO_2-V_2O_5$ выявил возможность последовательного образования соединений AlTi, Al_3Ti, Al_3Nb, Al_3V, $AlNb_3$, $AlNb_2$.

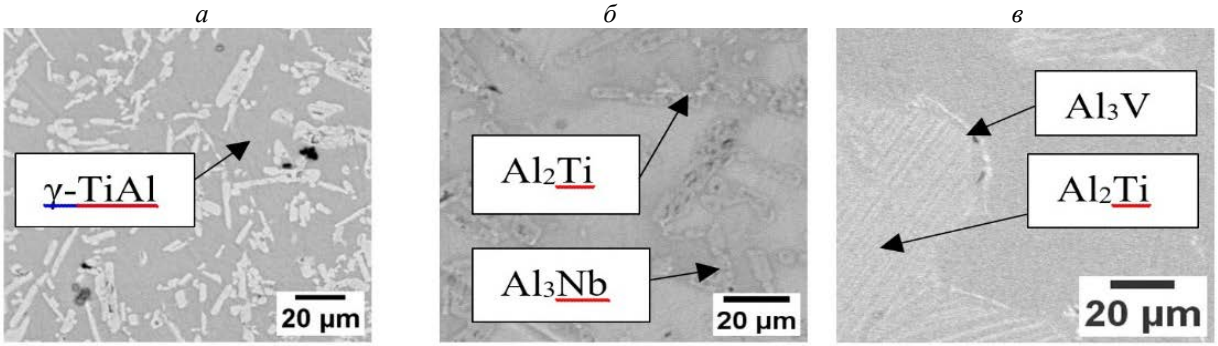
Далее были проведены эксперименты по металлотермическому синтезу смесей $50\,TiO_2-44\,Al-6\,Nb_2O_5$ и $50\,TiO_2-44\,Al-6\,V_2O_5$. При проведении экспериментов по металлотермическому восстановлению использовалась лабораторная печь сопротивления. Печь разогревали до температур 1400–1600ºС и проводили загрузку шихт массой 100–150 г. После проплавления шихты расплав выдерживали 15–20 минут при температурах 1600–1650ºС и затем вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

Химический состав сплавов Ti – Al – (Nb, V)

№ эксп.	Содержание элементов в сплаве, мас. %						После переплава, мас. %	
	Ti	Al	Nb	V	O	N	O	N
1	50.6	49.4			1.9	0.6	0.23	0.5
2	51.1	44.7	4.2		1.2	0.25	0.05	0.2
3	57.6	39.8		2.6	1.1	0.1	0.29	0.01

Микроструктура сплавов представлена на рисунке.

Структура сплава TiAl представляет собой матрицу с фазовыми областями твердого раствора (γ-TiAl фаза) и распределенными в ней интерметаллическими соединениями (Al_5Ti_3) (рис., *а*). Интерметаллиды, расположенные равномерно по площади шлифа, имеют игольчатую форму размером от 5–40 мкм. Помимо этого, в структуре присутствует некоторое количество неметаллических включений, что может говорить о неполном разделение металлической и шлаковой фаз.



а – 50.6 % Ti – 49.4 % Al, *б* – 51.1 % Ti – 44.7 % Al – 4.2 % Nb, *в* – 57.6 % Ti – 39.8 % Al – 2.6 % V
Микроструктура сплавов (SEM, BSE детектор).

Микроструктура образца из сплава 51.1 % Ti – 44.7 % Al – 4.2 % Nb представлена тремя фазами: γ-TiAl фаза (наиболее светлая область), фаза лавеса Al_2Ti (прослойки между γ-TiAl фазой серого цвета) и небольшое количество Al_3Nb фазы (в виде следов внутри фазы Лавеса наиболее темного цвета) (рис., *б*). Микроструктура сплава 57.6 % Ti – 39.8 % Al – 2.6 % V представлена на рис., *в*. Структура образца представлена тремя фазами: основная γ-TiAl фаза темно-серого цвета, фаза Лавеса Al_2Ti в виде дендритных колоний пластинчатого вида (светло-серого цвета) и тонкие прослойки алюминида ванадия между γ-TiAl фазой и фазой Лавеса (наиболее светлого цвета).

Данные микроструктурного анализа матриц образцов выявили во всех сплавах фазу γ-TiAl. В сплавах Al – Ti – Nb и Al – Ti – V обнаружено наличие фаз Лавеса Al_2Ti (рис., *б* и *в*). В структуре сплава Al – Ti – V фазы Лавеса имеют вид пластинчатых дендритных колоний (рис., *в*), что может благоприятно влиять на стойкость сплава к окислению. Можно предположить, что сплавы Ti – Al – Nb и Ti – Al – V должны иметь более высокую резистентность к окислительной среде в сравнении со сплавом Ti – Al.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Литература

1. *Stein F., Zhang L.C., Sauthoff G. et al.* // Acta Mater. 2001. № 49. P. 2919. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00208-7
2. *Ongwen N., Chanbi D., Ogam E. et al.* // Mater. Lett. 2021. № 287. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129295

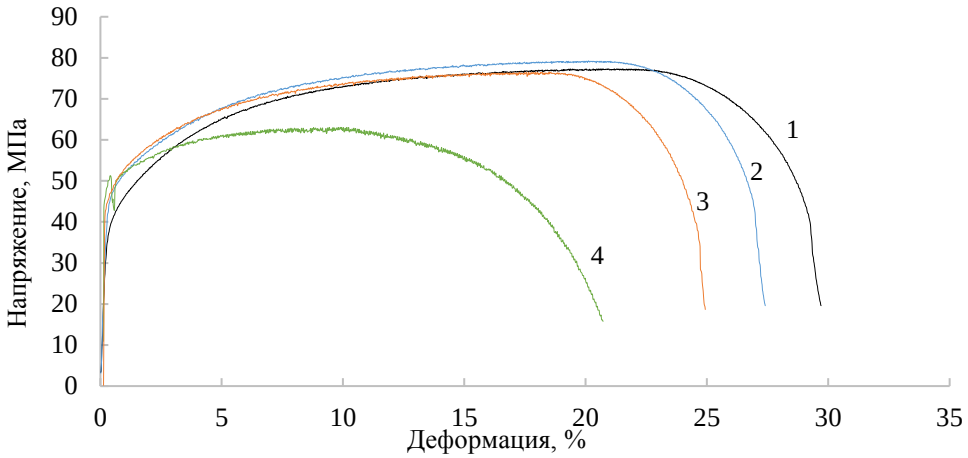
3. *Zhang L.C., Palm M., Stein F., Sauthoff G.* // Intermatallics. 2001. № 9. P. 229. https://doi.org/10.1016/ S0966-9795(00)00125-4
4. *Yamaguchi M., Inui H., Ito K.* // Acta Mater. 2000. № 48. P. 307. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00301-8
5. *Roine A.* Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006. 448 p.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ РАЗНОЙ СКВАЖНОСТИ

М. А. Пахомов
Институт машиноведения имени А.А. Благонравова РАН, Москва
pakhomovmish@gmail.com

В условиях увеличения требований к механическим свойствам материалов исследование электропластического эффекта (ЭПЭ) в проводящих материалах приобретает особую актуальность. Данное исследование фокусируется на анализе влияния многоимпульсного тока при разной скважности на механические характеристики алюминия. Экспериментальные данные показывают изменение прочности и деформационных свойств. Электропластический эффект и электроимпульсная обработка демонстрируют значительное влияние на механические свойства металлов, такие как повышение пластичности, прочности и износостойкости, за счет взаимодействия электрического тока с микроструктурой материала [1].

Чистый алюминий АД1 растягивали с применением многоимпульсного тока при постоянной плотности тока (j = 400 А/мм^2) и длительностью импульса (τ = 100 мкс), с меняющиеся скважностью (q = 10, 50, 100) (рис.).



Деформационное поведение алюминия АД1 при растяжении с скважностью:
1 – без тока; *2* – Q =100; *3* – Q = 50; *4* – Q = 10.

Использование многоимпульсного тока с изменяющейся скважностью влияет на сопротивление алюминия деформации. На графике показано, что снижение скважности (увеличение плотности импульсов) способствует более быстрому уменьшению сопротивления деформации.

При максимальной скважности (q = 100, кривая 2) эффект снижения напряжения менее выражен, по сравнению с меньшими скважностями (q = 50, 10, кривые 3, 4), что показывает плавное влияние электрического тока.

Снижение скважности импульсного тока способствует более сильному снижению напряжения при растяжении чистого алюминия. Таким образом, характер воздействия ЭПЭ зависит от величины скважности импульсного тока.

Литература

1. Dimitrov *N.K., Liu Y., Horstemeyer M.F.* // Mech. Adv. Mater. Struct. 2022. Vol. 29, № 5. P. 705. https://doi.org/10.1080/15376494.2020.1789925Electroplasticity

МОДЕЛЬ РОСТА ХРУПКОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СТАТИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫЙ ОБРАЗЕЦ С НАДРЕЗОМ

В. Н. Петров
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»,
Институт физико-технических проблем Севера имени В.П. Ларионова СО РАН, Якутск
v.n.petrov@iptpn.ysn.ru

Предложена модифицированная модель роста хрупкой трещины в вязкоупругом материале на основе структурного подхода, включающего термокинетическую концепцию С.Н. Журкова и критерий хрупкого разрушения Нейбера-Новожилова. Подход учитывает неоднородную микроструктуру материала и позволяет моделировать стадийность развития трещины, выявляемую фрактографическими исследованиями. Дан анализ основных параметров физически обоснованной модели, апробированной на данных эксперимента по импульсному расклиниванию образцов из полиметилметакрилата с острым боковым надрезом, нагружаемых статическим растяжением в широком диапазоне климатических температур.

В работе рассматривается рост хрупкой трещины при динамическом воздействии на предварительно статически нагруженный образец с надрезом. Материал образца ПММА(полиметилметакрилат). Испытания проводились на модельной установке «МИУ-1» (Магнитно-импульсная установка – 1) при разных уровнях статического нагружения, энергии удара и температурах [1, 2].

Исходя из положений термофлуктационной теории, когда разрушение рассматривается не как предельное состояние материала, наступающее при достижении критических значений напряжения или деформации, а как кинетический процесс накопления повреждений, развивающийся в теле с момента приложения нагрузки, предполагается, что механические напряжения снижают барьер активации, облегчая разрыв когезионных связей в полимере. Непосредственное разрушение полимера объясняется образованием трещин в местах концентрации напряжений, а зарождение и развитие трещин рассматривается как следствие кинетического процесса термофлуктуационного разрыва связей [3] согласно активационной зависимости (закона долговечности) Журкова, с учетом трактовки структурного размера в механике разрушения, предложенного в критерии Нейбера-Новожилова следующего вида:

$$\frac{1}{d}\int_0^d \sigma dr \le \sigma_c \quad , \tag{1}$$

где σ – главное растягивающее напряжение в окрестности вершины трещины (r = 0), а σ_c – предел прочности «бездефектного» материала. Главной особенностью является введение некоторого структурного размера d. Согласно работам Р.В. Гольдштейна и Н.М. Осипенко, его рассматривают как линейный размер, характеризующий элементарную ячейку разрушения на данном масштабном уровне [4, 5].

Обобщенный структурный подход трактует изменение структурного размера d в процессе развития процессов накопления повреждений как различие механизмов разрушения на различных масштабах [6]. На макроскопическом уровне d определяется по данным квазистатических испытаний образцов с трещинами и в соответствии с критерием Нейбера–Новожилова (1).

Таким образом, предлагается следующая модель роста хрупкой трещины при динамическом воздействии на предварительно статически нагруженный образец с надрезом:

$$X = \frac{A}{d}\ \exp\left(\frac{B\sigma_{\text{ï Ð}} + W_{\text{Á}}}{kT}\right) \ , \tag{2}$$

где X – длина трещины, T – температура, k – постоянная Больцмана, d – структурный размер, $\sigma_{пр}$ – приведенное напряжение (отношение приложенной нагрузки P к площади сечения образца), $W_Б$ – энергия удара бойка, A и B – поправочные коэффициенты размерностью [м^2] и [м^3], соответственно. Физический смысл коэффициентов, таким образом, состоит в нагружаемой площади и объеме материала, вовлеченного в процесс деформации.

Разработанная модель роста хрупкой трещины, основанная на физических представлениях о флуктуационном характере процесса разрушения, позволяет произвести переход от дискретных экспериментальных данных при комбинированном нагружении образца из вязкоупругого материала с неоднородной иерархией молекулярных структур к набору непрерывных численных данных,

необходимых для расчета значений потока энергии, поступающего в вершину трещины, в широком диапазоне внешних воздействий, включая низкие температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. № 124032600080-4, научная тема FWRS-2024-0035).

Литература

1. *Петров В.Н., Лепов В.В.* // Металлургия машиностроения. 2011. Т. 6. С. 12.
2. *Петров В.Н., Лепов В.В., Семенов Х.Н. и др.* // Физическая мезомеханика. 2002. Т. 5, № 4. С. 67
3. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.
4. *Гольдштейн Р.В., Осипенко Н.М.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 4. С. 829.
5. *Гольдштейн Р.В., Осипенко Н.М.* Структуры и процессы разрушения горных пород. Построение моделей развития сейсмического процесса и предвестников землетрясений. 1993. Вып. 1. С. 21.
6. *Лепов В.В., Ачикасова В.С., Иванова А.А. и др.* // Наука и образование. 2015. № 4. С. 82.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СРЕДНЕЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

Е. А. Поволяева[1], Д. Г. Шайсултанов[1, 2], С. В. Жеребцов[2], Н. Д. Степанов[2], Г. А. Салищев[1]
[1] Белгородский государственный национальный исследовательский университет
[2] Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
povolyaeva@bsuedu.ru

Проведение исследований в области высоко- и среднеэнтропийных сплавов (ВЭС/СЭС), для применения их в низкотемпературных условиях, и разработка режимов получения ВЭС/СЭС современными методами производства являются значимыми как с научной, так и с практической точки зрения. Хорошо известно, что ВЭС/СЭС демонстрируют перспективные механические свойства при криогенных температурах, что делает их объектом активного научного исследования. Современное развитие промышленности требует внедрения передовых методов изготовления сплавов, обеспечивающих высокую точность, адаптивность и эффективность. Аддитивные технологии, такие как селективное лазерное сплавление (СЛС), открывают новые возможности для производства сложных конструкций из ВЭС/СЭС.

Данная работа посвящена подбору режимов СЛС, обеспечивающих бездефектную микроструктуру среднеэнтропийного сплава $Fe_{65}(CoNi)_{25}Cr_{9.5}C_{0.5}$, и исследованиям его структуры и механических свойств. Микроструктура напечатанного образца сплава во всех направлениях была ячеистой, однофазной, состояла из зерен с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Механические свойства напечатанного сплава исследовались как при комнатной, так и при криогенной температурах испытаний. Деформация сплава приводила к образованию мартенсита деформации, что способствовало повышению прочности. Установлено, что механические свойства сплава при комнатной и криогенной температурах испытаний выше, в сравнении с этим же сплавом, полученным традиционным методом производства. Подробно обсуждается влияние температуры испытаний на баланс высокой прочности и пластичности сплава.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10093).

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОЙ 12 %-НОЙ ХРОМИСТОЙ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ ПРИ 580°С

Н. А. Полехина[1], В. В. Осипова[1], И. Ю. Литовченко[1], С. А. Аккузин[1], К. В. Спиридонова[1], В. М. Чернов[2], М. В. Леонтьева-Смирнова[2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
[2] ВНИИНМ имени академика А.А. Бочвара, Москва
nap@ispms.ru

В настоящей работе исследовано влияние длительного (в течение 1000 часов) высокотемпературного (при 580°С) старения на особенности микроструктуры, кратковременные

механические свойства на растяжение, микротвердость и механизмы разрушения жаропрочной 12 %-ной хромистой ферритно-мартенситной стали 16Х12МВСФБР (типа ЭП-823).

Согласно данным рентгенофазового анализа, после старения сталь находится в однофазном состоянии (α-Fe). Наличия частиц вторых фаз этим методом не обнаружено.

Результаты металлографического анализа свидетельствуют о том, что старение по рассматриваемому режиму не оказывает заметного влияния на размер зерен бывшего аустенита. Как и в исходном состоянии, после старения стали средний размер зерен бывшего аустенита составляет ≈ 15 мкм.

Исследования травленной поверхности стали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что она имеет иерархически-организованную структуру – внутри зерен бывшего аустенита наблюдаются зерна и субзерна феррита. Кроме того, обнаружены множественные частицы вторых фаз, располагающие преимущественно по границам структурных элементов.

Результаты исследований микроструктуры стали в исходном состоянии и после старения методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают данные РЭМ исследований. Согласно данным локальной энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и результатам анализа дифракционных картин, в исходном состоянии в стали присутствует два типа частиц вторых фаз: карбиды типа $M_{23}C_6$ (M – Cr, Fe, Mn, W) размерами от 50 до ≈ 500 нм и карбонитриды типа MX (M – Nb, Mo, V, Ti и т.д.; X – C, N) со средними размерами ≈ 250 нм. Статистический анализ показал, что в результате старения стали происходит увеличение, по сравнению с исходным состоянием, размеров и объемной доли частиц $M_{23}C_6$. При этом изменения размеров и объемной доли частиц MX после старения не обнаружено. После старения, помимо этих фаз, обнаружено также наличие частиц фазы Лавеса субмикронных размеров.

Кроме того, методами ПЭМ наблюдаются следы протекания процессов полигонизации после старения стали. Плотность дислокаций при этом снижается до $\rho \sim 10^{10}$ см$^{-2}$.

Механические испытания стали на растяжение показали, что при $T = 20$°C после старения стали происходит снижение ее предела текучести ($\sigma_{0.2}$) в ≈ 1.2 раза (от 637 до 550 МПа) относительно исходного состояния. При $T = 580$°C предел текучести уменьшается более значительно (в ≈ 1.5 раза, от 488 до 321 МПа). Отметим, что на деформационных кривых при этой температуре испытаний для образцов после старения обнаружено формирование площадки текучести. При повышенной (650°C) температуре прочностные свойства практически не меняются – $\sigma_{0.2} \approx 252$ и 248 Мпа в исходном состоянии и после старения, соответственно. При этом величина относительного удлинения несколько снижается относительно исходного состояния при всех температурах испытаний.

После старения стали обнаружено повышение значений ее микротвердости (от 2.3 до 2.5 ГПа) по сравнению с исходным состоянием. По-видимому, это связано с увеличением в результате старения объемной доли частиц $M_{23}C_6$.

Фрактографические исследования показали, что старение стали не оказывает влияния на особенности ее разрушения. При всех температурах испытаний на растяжение – при комнатной температуре, при температуре старения (580°C) и при повышенной температуре (650°C – вблизи интервала предполагаемых рабочих температур материала) она разрушается преимущественно по механизму вязкого ямочного транскристаллитного разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00431, https://rscf.ru/project/24-29-00431/).

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНОЙ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

П. В. Полякова, И. И. Тувалев, Р. Т. Мурзаев, Ю. А. Баимова
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
polina.polyakowa@yandex.ru

Формирование трехмерной пористой структуры (графеновый аэрогель) из двумерного графена является актуальной задачей для исследователей. Наследуя уникальные свойства графена и особую пористую структуру аэрогелей, такой материал демонстрирует сверхнизкую плотность, высокую пористость, сверхпластичность и высокую прочность [1–4]. В недавних экспериментальных

исследованиях была получена новая морфология графенового аэрогеля – углеродная сотовая структура, в которой в качестве стенок ячеек выступает графен [5]. Такие сотовые структуры можно использовать не только для хранения различных газов и жидкостей, но и в качестве матрицы композитов. В настоящей работе исследуются механические свойства углеродной сотовой структуры и нового композита на основе никеля и ячеистой углеродной структуры методом молекулярной динамики.

На рис. 1 представлен пример начальных структур: (*а*) углеродная сотовая структура и (*б*) композит углеродная сотовая структура / никель. На рис. 1, *а* в качестве примера представлена одна сота в увеличенном масштабе в проекции на плоскость *yz* и в перспективе. В качестве граней таких сот выступают одинаковые наноленты графена, которые образуют шестигранник с размером грани *l*. Для исследования влияния размера ячейки на механические свойства ячеистой углеродной структуры были рассмотрены размеры граней от 12 до 59 Å.

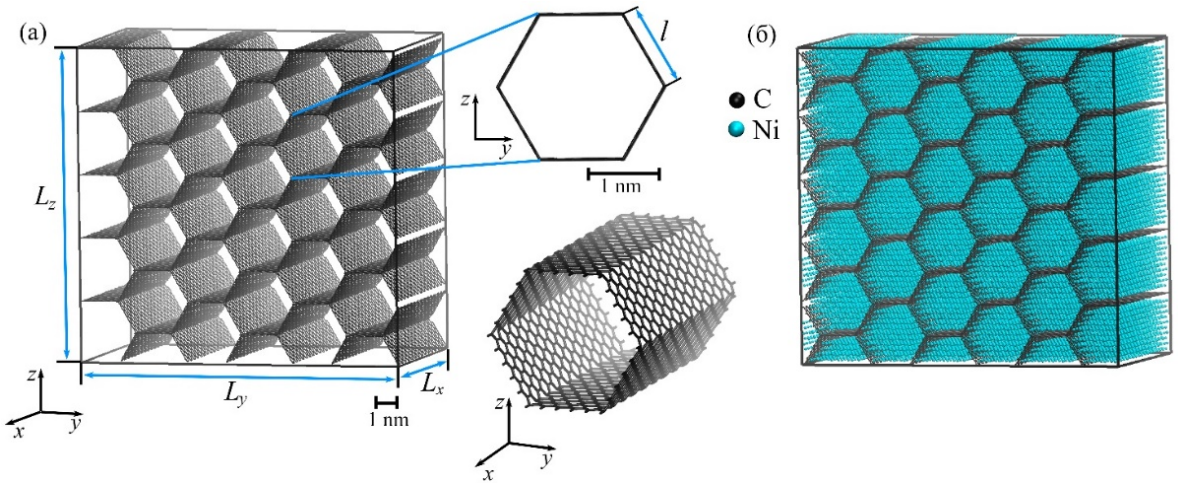


Рис. 1. Начальная структура углеродной сотовой структуры без металла-наполнителя (*а*) и композита углеродная сотовая структура / никель (*б*).

Все расчеты проводятся с использованием программного пакета LAMMPS. Для описания межатомных взаимодействий используются три потенциала – потенциал AIREBO для взаимодействия углерод-углерод [6], EAM потенциал – для никель-никель [7] и потенциал Морзе – для никель-графен. Параметры для потенциала Морзе были выбраны из работ [8, 9]. В системе поддерживалось постоянство температуры 3 К с помощью термостата Носе-Хувера. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Для исследования механических свойств проводится одноосное растяжение вдоль осей *y* (кресло) и *z* (зигзаг) с постоянной скоростью деформации 0.005 пс$^{-1}$.

Анализ кривых напряжение – деформация ячеистой углеродной структуры в процессе одноосного растяжения вдоль направления кресло и зигзаг показал (рис. 2), что ячеистая углеродная структура выдерживает большие деформации и напряжения в направлении кресло. В процессе растяжения вдоль направления кресло и зигзаг напряжения не меняются до $\varepsilon = 0.1$ (зигзаг) и до $\varepsilon = 0.2$ (кресло), что объясняется простым изменением формы сотовых ячеек. Далее до $\varepsilon = 0.3$ наблюдается схлопывание гексагонов по направлению растяжения, без изменения длины плеча. После $\varepsilon = 0.3$ деформация в основном происходит за счет удлинения стенок сотовых ячеек параллельно направлению растяжения, наблюдается увеличение длины плеча на 5 Å, а также образование волн на графеновых листах, перпендикулярных направлению растяжения.

Для композита наблюдается зависимость прочности от длины грани гексагона: чем больше длина грани, тем меньше прочность. Деформация разрушения очень близка для всех размеров граней. Композит демонстрирует высокую прочность, по сравнению с никелем (рис. 2, зеленая пунктирная кривая).

Присутствие металла наполнителя в углеродной сотовой структуре в случае растяжения в направлении кресло уменьшает прочность структуры, а в случае направления зигзаг незначительно повышает. Следует отметить, что, как и в случае ячеистой углеродной структуры, на кривых напряжение – деформация наблюдается плато от $\varepsilon = 0.1$ до $\varepsilon = 0.15$ (кресло) и от $\varepsilon = 0.1$ до $\varepsilon = 0.25$ (зигзаг), что также связано с изменением формы сотовых ячеек.

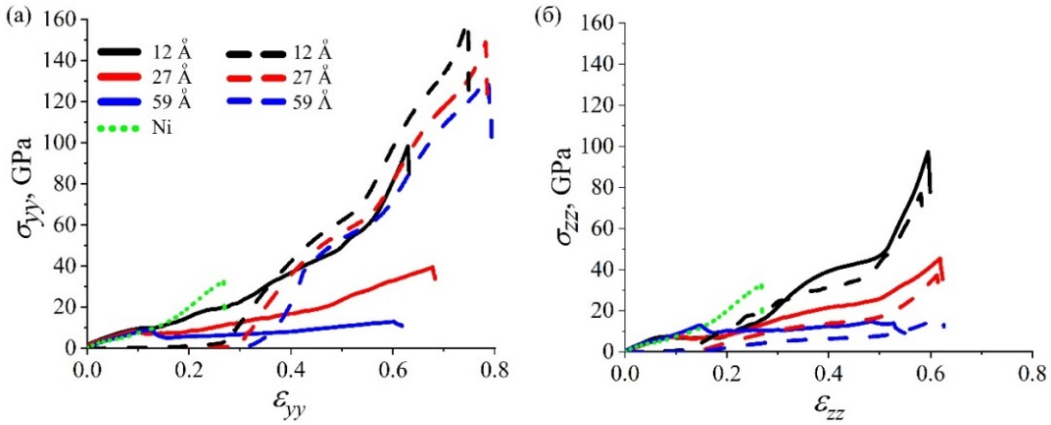


Рис. 2. Кривые напряжение – деформация для ячеистой углеродной структуры (пунктирные линии) и композита углеродная сотовая структура / никель (сплошные линии) в процессе одноосного растяжения (*а*) вдоль направления кресло (*y*), и (*б*) вдоль направления зигзаг (*z*).

Установлено, что с увеличением размера грани прочность и модуль Юнга ячеистой углеродной структуры уменьшаются, но незначительно увеличивается деформация разрушения. Наибольшая прочность (160 ГПа) для ячеистой углеродной структуры наблюдается для размера грани 12 Å при растяжении в направлении кресло, наименьшая (16 ГПа) – для размера ячейки 59 Å при растяжении в направлении зигзаг. Прочность композита не зависит от направления растяжения, но сильно зависит от размера грани.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-72-10112-П).

Литература

1. *Qiu L., Liu J.Z., Chang S.L. et al.* // Nat. Commun. 2012. Vol. 3, № 1. P. 1241. https://doi.org/10.1038/ncomms2251
2. *Afroze J.D., Tong L., Abden M.J. et al.* // Carbon. 2021. Vol. 175. P. 312. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.002
3. *Baimova J.A., Shcherbinin S.A.* // Materials. 2023. Vol. 16, № 23. P. 7388. https://doi.org/10.3390/ma16237388
4. *Zhu C., Han T.Y.J., Duoss E.B. et al.* // Nat. Commun. 2015. Vol. 6. P. 6962 https://doi.org/10.1038/ncomms7962.
5. *Krainyukova N.V., Zubarev E.N.* // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 116, №. 5. P. 055501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.055501
6. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. P. 6472. https://doi.org/10.1063/1.481208
7. *Mendelev M.I., Kramer M.J., Hao S.G. et al.* // Philos. Mag. 2012. Vol. 92. P. 4454. https://doi.org/10.1080/14786435.2012.712220
8. *Galashev A.Y., Katin K.P., Maslov M.M.* // Phys. Lett. A. 2019. Vol. 383. P. 252. https://doi.org/0.1016/j.physleta.2018.10.025
9. *Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M.* // Micro Nano Lett. 2018. Vol. 13. P. 160. https://doi.org/10.1049/mnl.2017.046

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БОРИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MAB-ФАЗЫ СОСТАВА (Mo, Cr)AlB

А. Ю. Потанин, Е. А. Башкиров, Е. И. Замулаева, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Е. А. Левашов
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
a.potanin@inbox.ru

Научно-технический прогресс тесно связан с созданием современных машин, широко используемых в таких отраслях, как энергетика, аэрокосмическая промышленность, морской транспорт, нефтяная промышленность и микроэлектроника. Их развитие неразрывно связано

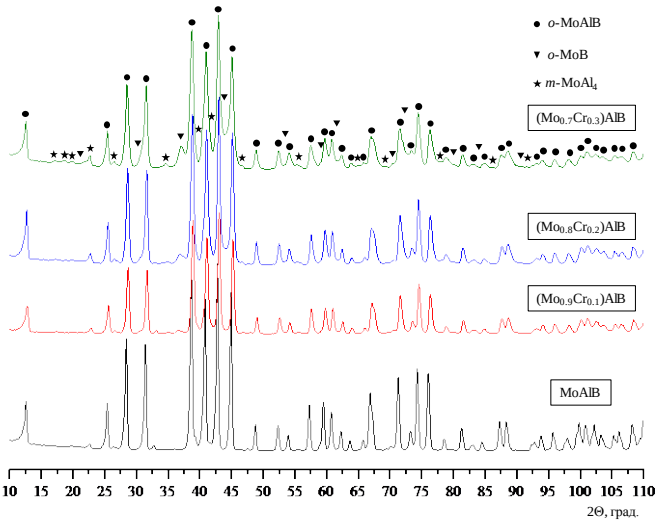
с необходимостью разработки и внедрения новых материалов для улучшения технических свойств и срока службы изделий. Бориды бинарных переходных металлов (БПМ) обладают огромным потенциалом, включая полупроводники и сверхпроводники, соединения с высокими температурами образования и плавления выше 2000°C, соединения с высокой прочностью, термо- и коррозионной стойкостью, а также металлоподобные соединения с высокой электро- и теплопроводностью, и магнитными свойствами [1]. Бориды открывают широкие возможности для многовариантных комбинаций связей между металлами, между металлами и бором, а также между атомами бора. Многообразие боридных фаз позволяет направленно изменять физические, химические и прочностные свойства материалов и веществ, созданных на их основе.

В последнее время набирают популярность работы, связанные с получением и исследованием атомно-слоистых боридов переходных металлов – *M*AB-фаз (где *M* – переходный металл, A – алюминий, B – бор) [2]. *M*AB-фазы – это относительно молодой класс боридных соединений, который привлек к себе всеобщее внимание из-за уникальных атомно-слоистых структур и функциональных свойств. Материалы на основе *M*AB-фаз обладают высокой электро- и теплопроводностью, хорошими механическими характеристиками, высокими термической стабильностью и жаростойкостью, благодаря чему могут применяться для защиты деталей двигателей.

MoAlB – наиболее изученный материал семейства *M*AB-фаз [3, 4]. Согласно экспериментальным данным, основным его преимуществом является стойкость к окислению при повышенных температурах, что делает его перспективным кандидатом для применения в области высокотемпературных конструкционных материалов. Одним из эффективных методов увеличения механических свойств керамики является твердорастворное упрочнение. Твердые растворы имеют более высокую температуру плавления по сравнению с индивидуальными соединениями и демонстрируют возможность управления свойствами путем варьирования стехиометрией или степенью замещения атомов. Например, для повышения свойств *M*AB-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 наиболее перспективным является легирование функциональными элементами W, Nb, Ta, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Si, Zn. В результате такого легирования происходит замещение части атомов основного переходного металла (*M*), а формирующиеся фазы можно рассматривать как твердые растворы вида (M,M_1,M_2,…)AlB или (M,M_1,M_2,…)$_2$$AlB_2$. Разработка таких соединений вызывает повышенный интерес, поскольку рассматривается как способ существенно повысить эксплуатационные свойства материалов на основе *M*AB-фаз.

Целью данной работы являлось исследование возможности получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) атомно-слоистой твердорастворной *M*AB-фазы состава (Mo, Cr)AlB. В качестве исходных реагентов для проведения экспериментов использовали следующие порошки: Mo марки ПМ-99.95 (чистота 99.95 %, размер частиц $d = 2 \div 10$ мкм); Cr марки ПХ-1С (чистота 99.5 %, размер частиц $d = 2 \div 140$ мкм); Al марки ПА-4 (98.0 %, $d = 20 \div 200$ мкм); аморфный B марки Б-99А (94.0 %, $d_{ср} = 0.2$ мкм). Реагенты из расчета образования соединения ($Mo_{(1-x)}Cr_x$)AlB (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) смешивали в шаровой мельнице в течение 8 ч. Для обеспечения стехиометрического соотношения элементов в смеси Al-порошок вводили с избытком 4.5 мас. %. Синтез спрессованных брикетов проводили в режиме послойного горения в реакторе СВС-3 в среде аргона. Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuK_α-излучения. Съемку осуществляли в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10 \div 100°$ с шагом съемки 0.1° при 3-секундной экспозиции на каждую точку.

На рисунке и в таблице приведены результаты РФА продуктов синтеза. Видно, что после охлаждения СВС-продукты представляют собой в основном однофазное MAB-соединение состава MoAlB. Также в небольшом количестве присутствуют высокотемпературная орторомбическая модификация β-MoB и низкотемпературный интерметаллид $MoAl_4$. Образование оксида алюминия Al_2O_3 не установлено. Замещение Cr атомов Mo в решетке (Mo, Cr)AlB приводит к образованию не только твердорастворной *M*AB-фазы, но и борида (Mo, Cr)B. Формирование твердорастворных фаз хорошо видно по смещению пиков в сторону больших углов и соответственно уменьшению периодов решетки соединений. При концентрации Cr = 0.3 происходит более резкое уменьшение количества целевой *M*AB-фазы и пропорциональное увеличение содержания промежуточных фаз борида и интерметаллида. Можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией легирующей добавки Cr при получении твердорастворной MAB-фазы состава (Mo, Cr)AlB является 0.1–0.2.



Дифрактограммы продуктов синтеза в системе $(Mo_{1-x}Cr_x)AlB$, где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3.

Результаты количественного РФА продуктов синтеза в системе $(Mo_{1-x}Cr_x)AlB$, где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3

Фаза (стр. тип)	MoAlB		$(Mo_{0.9}Cr_{0.1})AlB$		$(Mo_{0.8}Cr_{0.2})AlB$		$(Mo_{0.7}Cr_{0.3})AlB$	
	Вес. %	Периоды, Å	Вес. %	Периоды, Å	Вес. %	Периоды, Å	Вес. %	Периоды, Å
MoAlB / (Mo, Cr)AlB (*oC*12/1)	91	a = 3.211 b = 13.980 c = 3.102	92	a = 3.202 b = 13.968 c = 3.096	88	a = 3.199 b = 13.973 c = 3.093	76	a = 3.197 b = 13.974 c = 3.092
$MoAl_4$ (*mC*30/7)	7	–	6	–	8	–	14	–
MoB / (Mo, Cr)B (*oC*8/2)	2	–	2	–	4	–	10	–

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-49-00141).

Литература

1. *Matkovich V.I.* Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag, 1977. 656 p.
2. *Kota S., Sokol M., Barsoum M.W.* // Int. Mater. Rev. 2020. Vol. 65, № 4. P. 226.
3. *Dahlqvist M., Tao Q., Zhou J.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142, № 43. P. 18583.
4. *Kota S., Zapata-Solvas E., Ly A. et al.* // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 26475.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОРАСТВОРНОЙ БОРИДНО-КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ $(Ti, Nb)B_2 – (Ti, Nb)C$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ СВС

А. Ю. Потанин, Е. А. Башкиров, Д. А. Смирнов, Ю. С. Погожев, А. А. Зайцев, Е. А. Левашов
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
a.potanin@inbox.ru

Керамико-матричные композиты (КМК) на основе $TiB_2 – TiC$ в последние годы вызывают огромный интерес, поскольку по сравнению с однофазной керамикой они обладают превосходными свойствами, включая высокую твердость, хорошую износостойкость, высокую вязкость разрушения и др [1]. Типичными керамическими системами, представляющими такой интерес, являются карбид-боридные композиты переходных металлов, поскольку они признаны подходящими кандидатами для технологического применения в экстремальных условиях благодаря их превосходному сочетанию механических и электрических свойств, а также хорошей стойкости к коррозии и окислению при высоких температурах. Композиты $TiB_2 – TiC$ представляют собой перспективные материалы для использования в качестве износостойких деталей, таких как штампы и режущие инструменты, а также демонстрируют хорошие характеристики в качестве высокотемпературных конструкционных компонентов в теплообменниках и двигателях. Кроме того, изучается возможность использования таких композитов в неструктурных применениях, таких как настенная плитка в реакторах ядерного синтеза, испаряющих элементах (в качестве мишеней-катодов) в установках ионно-плазменного

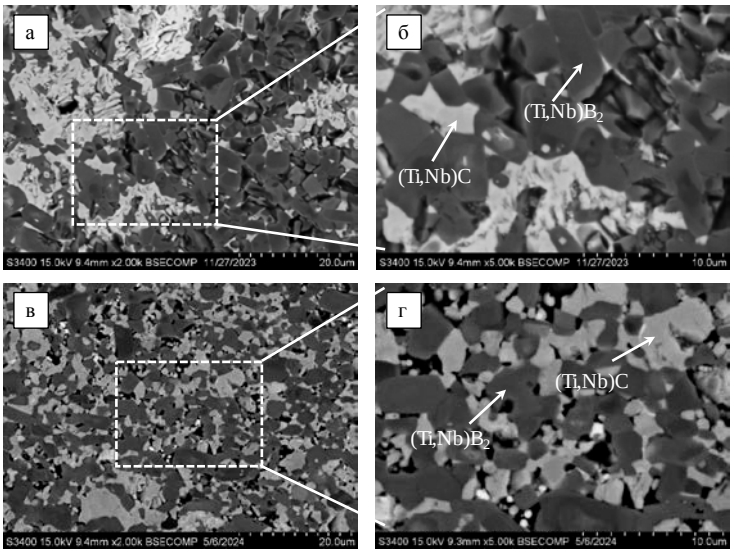
осаждения покрытий, в том числе для нанесения резистивных и барьерных покрытий для микроэлектроники. По сравнению с обычными металлокерамическими материалами на основе WC и TiC, керамические композиты на основе TiB_2-TiC, за счет своей мелкозернистой структуры обладают более высокими служебными характеристиками и считаются хорошей альтернативой для износостойких применений. Помимо бинарных композитов на основе простых боридов и карбидов большой практический интерес представляют твердорастворные боридно-карбидные композиции. Известно, что такие соединения зачастую имеют более высокие свойства, чем простые соединения.

Для получения подобных тугоплавких соединений используют методы высокоэнергетической механической обработки порошковых смесей с последующим спеканием, горячее прессование, искровое плазменное спекание, микроволновое спекание. Распространение также получили золь-гель синтез, карботермическое и боротермическое восстановление, пиролиз полимерных прекурсоров, автоклавный и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Метод СВС является наиболее эффективным, благодаря высокой производительности, низкому энергопотреблению и возможности масштабирования [2]. При этом свойства получаемых карбидно-боридных композитов, в том числе твердорастворных, определяются макрокинетическими параметрами горения и механизмом структурообразования продуктов синтеза. Чрезвычайно высокие скорости реакций сводят к минимуму испарение металлических компонентов при высоких температурах, обеспечивая сохранность заданного стехиометрией состава боридных и карбидных соединений, а также твердых растворов на их основе. Высокая скорость охлаждения продуктов горения способствует формированию мелкозернистых иерархических структур. Перспективным направлением является создание ультрамелкозернистых твердорастворных эвтектических и псевдоэвтектических керамик, которые имеют повышенную механическую, термическую и химическую стабильность [3].

Целью данной работы являлось получение высокотемпературной твердорастворной боридно-карбидной композиций $(Ti,Nb)B_2-(Ti,Nb)C$ с использованием технологии силового СВС-компактирования, а также с применением комбинированной технологии, включающей СВС для получения гетерофазного порошка и его последующую консолидацию методом горячего прессования (ГП) при температуре 1800°C. Исследования проводили на композиции состава $(Ti,Nb)B_2-40.8\,(Ti,Nb)C$ ат. % при соотношении Ti/Nb в твердых растворах, как 80/20 ат. %. Смешивание исходных компонентов (порошков Ti, Nb, B, C) для последующих синтезов осуществляли в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в стальных барабанах.

Фотографии микроструктур компактных образцов, снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа с поверхности металлографических шлифов, приведены на рисунке.



Фотографии микроструктур компактных образцов $(Ti,Nb)B_2-(Ti,Nb)C$:
а, б – образец получен СВС-компактированием;
в, г – образец получен горячим прессованием СВС-порошка.

Вне зависимости от технологии получения образцы состоят из темно-серых зерен боридного твердого раствора $(Ti,Nb)B_2$ и светло-серых зерен карбидного твердого раствора $(Ti,Nb)C$. В зернах $(Ti,Nb)B_2$ наблюдается образование кольцевой структуры, когда центральная часть зерен имеет более темную область, в которой по данным ЭДС содержится меньшее количество ниобия, т.е. центральная часть представляет собой боридный твердый раствор $(Ti_xNb_y)B_2$. Периферийные более светлые области

боридных зерен обогащены ниобием и представляют собой твердый раствор $(Ti, Nb)B_2$. Размер структурных составляющих варьируется в интервале от 2 до 6 мкм. Образец, полученный методом горячего прессования СВС-порошка, обладает более гомогенной структурой с формой зерен, близкой к округлой. Данный образец также имеет меньшую остаточную пористость 3.7 %, по сравнению с СВС-компактированным – 16.2 %.

Фазовый состав полученных образцов не зависит от способа получения и включает в себя две фазы. Первой фазе соответствует боридный твердый раствор $(Ti, Nb)B_2$ весовая доля которого составляет 61–66 %, второй фазой в образцах является твердый раствор карбида $(Ti, Nb)C$ с весовой долей 34–39 %. Линии на дифрактограммах уширены, что свидетельствует о градиентной концентрации внутри твердого раствора, или возможно наложение нескольких линий от твердых растворов с различной стехиометрией. Период решетки твердого раствора $(Ti, Nb)B_2$ ближе к периоду TiB_2, что предполагает его большую долю в твердом растворе. Период решетки $(Ti, Nb)C$ зависит не только от соотношения Ti/Nb, но также от содержания углерода в карбиде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-13-00085.

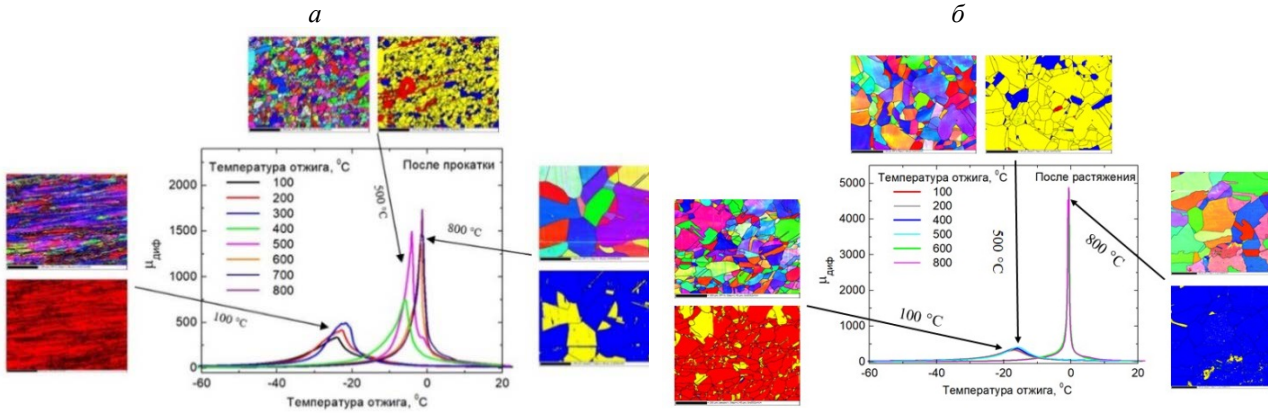
Литература

1. *Cao Z., Sun J., Zhang K. et al.* // Compos. Part A. 2024. Vol. 185. P. 108318.
2. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al.* // Int. Mater. Rev. 2017. Vol. 62. P. 203.
3. *Brewer L.N., Guruz M.U., Dravid V.P.* // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 3781.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МАГНИТНОГО НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ХОЛОДНОМУ ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ

Е. А. Путилова, К. Д. Крючева, Л. С. Горулева
Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
tuevaevgenya@mail.ru

Среди широко распространенных ферромагнитных материалов, к которым можно отнести кобальт, железо и стали на его основе, никель несколько выделяется на их фоне. Так для некоторых материалов характерна взаимообратная связь механических свойств и магнитного состояния [1]. В отличие от железа и сплавов на его основе никель имеет значительно большее количество 90-градусных доменных границ, а также большую по модулю отрицательную магнитострикцию во всем диапазоне полей. Сейчас все больше появляется работ, в которых проводятся исследования никеля с позиции перспективности его применения в качестве материала для систем трехмерного хранения информации [2]. Пластические деформации, которые зачастую являются неотъемлемой частью процессов производства материалов, несомненно, вносят свой вклад в изменение как микроструктуры, так и соответственно уровня свойств и внутренних напряжений в материале. Для снятия внутренних напряжений зачастую используется рекристаллизационный отжиг. Понимание процессов, происходящих в структуре материала, в частности никеля, при различных температурах отжига позволяет связать их с уровнем физических свойств материала, например, магнитных, и тем самым использовать полученные данные для разработки возможных неразрушающих методик контроля и оценки изменений, происходящих в материале в процессе обработки. Целью данного исследования было комплексное изучение взаимосвязи изменения микроструктуры и магнитных свойств предварительно пластически деформированного по различным схемам никеля при различных температурах отжига. Образцы для исследования изготовлены из пластин технически чистого никеля. Пластины по способу пластического деформирования поделили на две группы: 1) холодная прокатка до степени обжатия 60 %; 2) одноосное растяжение до степени деформации 10 %. Далее из полученных заготовок вырезали образцы, которые подвергали отжигу при различных температурах в диапазоне 100–800°С. Для каждой температуры проводили исследование микроструктуры методами оптической, электронной сканирующей микроскопий, а также регистрацию предельных петель магнитного гистерезиса и построение на их основе полевых зависимостей дифференциальной проницаемости. На рисунке представлены полевые зависимости дифференциальной магнитной проницаемости и взаимосвязь положения пика со структурой и степенью рекристаллизации материала при различных температурах отжига.



Изменение структуры и полевых зависимостей дифференциальной магнитной проницаемости пластически деформированного прокаткой (*а*) и одноосным растяжением (*б*) никеля после различных температур отжига.

Из представленного рисунка видно, что положение пика на полевой зависимости весьма неплохо коррелирует со структурным состоянием материала, в частности со степенью его рекристаллизации. При низких температурах отжига пик на полевой зависимости формируется в более сильных полях, что обусловлено наличием в структуре высокой плотности дефектов кристаллического строения, измельчением структурных составляющих, повышенными значениями внутренних напряжений. При этом пик, соответствующий прокатанным образцам, лежит в более сильных полях, чем пик после одноосного растяжения при равных температурах отжига. Это возможно определяется еще и формированием ярко выраженной текстуры прокатки, сонаправленной с осью намагничивания, что также вносит вклад в затруднение процессов движения доменной стенки при перемагничивании. Дальнейшее увеличение температуры отжига, снятие внутренних напряжений и уменьшение дефектности структуры приводит к сдвигу поля пика в область более слабых полей. При этом для образцов, деформированных прокаткой и отожженных при 400 и 500°С, наблюдается некое уширение пика, похожее на процесс предформирования второго пика на полевой зависимости дифференциальной магнитной проницаемости. Именно для образцов после прокатки и отжига при 400 и 500°С в картах рекристаллизации присутствуют и рекристаллизованные, и деформированные зерна. В более ранних работах формирование двух пиков на полевой зависимости наблюдалось при формировании в структуре материала нескольких магнитных фаз с разной магнитной жесткостью [3], либо с разным уровнем внутренних напряжений в слоистых образцах [4, 5] или образцах со сварными швами [6]. В работе [7] формирование двух пиков в однофазном материале объясняется различным уровнем коэрцитивных сил деформированных и рекристаллизованных зерен никеля. Установлено, что при увеличении температуры отжига образцов, деформированных холодной прокаткой, на полевой зависимости дифференциальной магнитной проницаемости возможно появление второго пика. Это может свидетельствовать о появлении в материале двух магнитных состояний материала с различными значениями коэрцитивной силы и различной магнитной жесткостью, что, возможно, объясняется присутствием в структуре металла деформированных и рекристаллизованных зерен, т.е. зерен с разным уровнем дефектности.

Увеличение температуры отжига приводит к уменьшению поля пиков и росту интенсивности «низкокоэрцитивного» пика дифференциальной магнитной проницаемости. При температуре отжига выше 700°С как для одноосного растяжения, так и холодной прокатки, остается единственный пик в слабых полях на полевых зависимостях дифференциальной магнитной проницаемости, что свидетельствует о завершении процессов рекристаллизации.

Литература

1. *Morales A.L., Nieto A.J., Chicharro J.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2010. Vol. 322, № 21. P. 3584.
2. *Mistonov A.A., Dubitskiy I.S., Elmekawy A.H.A. et al.* // Phys. Solid State 2021. Vol. 63, № 7. P. 1058. https://doi.org/10.1134/S1063783421070179
3. *Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Kokovikhin E.A. et al.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2011. Vol. 47, № 6. P. 369. https://doi.org/10.1134/S1061830911060076
4. *Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Emel'yanov I.G. et al.* // Phys. Met. Metallogr. 2007. Vol. 103, № 6. P. 624. https://doi.org/10.1134/S0031918X07060129
5. *Gorkunov E.S., Mitropol'skaya S.Y., Zadvorkin S.M. et al.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2008. Vol. 44. № 8. P. 560. https://doi.org/10.1134/S1061830908080081

6. *Gorkunov E.S., Povolotskaya A.M., Tueva E.A. et al.* // Russ. J. Nondestruct. Test. 2011. Vol. 47, № 9. P. 577. https://doi.org/10.1134/S1061830911090038
7. *Костин В.Н., Перов В.Н., Михайлов Л.В. и др.* // Дефектоскопия. 2022. № 11. С. 23. https://doi.org/10.31857/S0130308222110033

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, И. В. Миненкова, А. К. Буряк
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
ivanpic4586@gmail.com

Масс-спектрометрия – самый современный метод химического анализа, позволяющий непосредственно обнаруживать и устанавливать структуру соединений по их масс-спектру. Единственное ограничение этого метода – необходимость получения чистого вещества для установления структуры. Именно поэтому наиболее применимый метод химического анализа практически любых соединений в реальных объектах любой сложности – это хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. Метод позволяет разделять и определять состав сложных смесей различной природы от обычной питьевой воды до почвы и нефтепродуктов. Основной сложностью при подобном анализе является этап пробоподготовки, от правильности исполнения которого в наибольшей степени зависит успех и корректность последующего анализа.

Авторами показано, что современная масс-спектрометрия – это не только способ детектирования выходящих из хроматографической колонки соединений, но и самостоятельный прибор для аналитических и физико-химических исследований [1]. В работе показана возможность проведения химического анализа различных поверхностей (как металлических, так и полимерных) с использованием масс-спектрометрии с лазерно-десорбционным источником ионизации. Для работы использовано стандартное коммерческое оборудование Bruker Ultraflex II со специально модифицированными плашками для нанесения образцов. С использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, показана возможность построения диаграмм распределения адсорбированных примесей по поверхности материала.

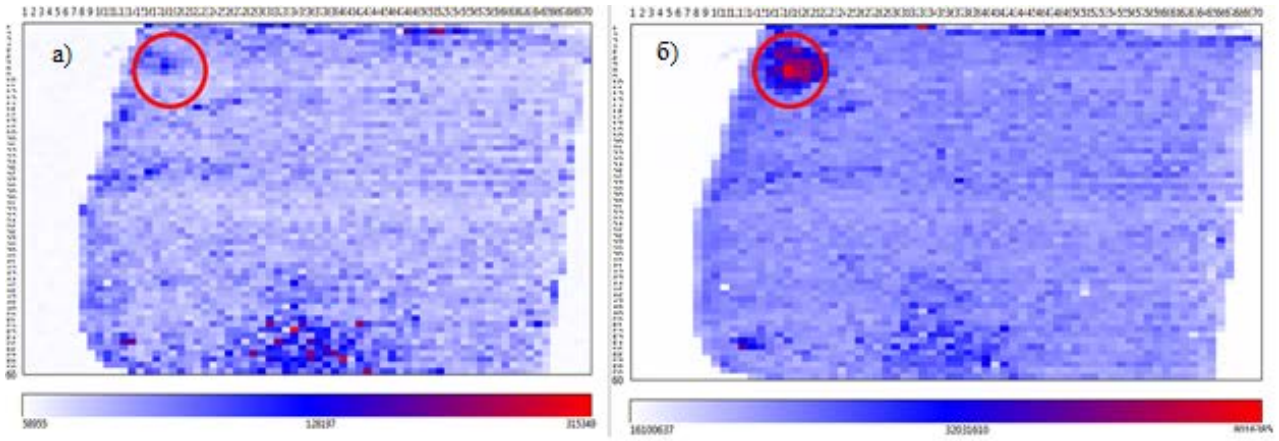


Диаграмма масс-спектрометрической визуализации окисленного графита по иону 395 (производное перилена) (*а*) и по сумме интенсивностей пиков кластеров углерода (*б*). Размер поверхности 1 × 1 см. Разрешение 26000 dpi.

Так, на рисунке приведены результаты исследования окисленного графита на поверхности стандартной плашки масс-спектрометра. Показано, что благодаря такой структуре эксперимента можно определять равномерность нанесения основного материала на поверхность, а также прививаемого на поверхность компонента (в данном случае, производной перилена).

Также в работе проведено исследование различных материалов, подвергшихся коррозии в различных условиях, и показано, что масс-спектрометрия позволяет определять не только очаги коррозии, но и природу ее происхождения.

Важным приложением указанного метода является экологическое исследование конструкционных материалов ракетоносителей, эксплуатируемых в контакте с компонентами ракетного топлива. Показано, что метод позволяет контролировать качество отмывки баков после хранения ракетного топлива и определять не только само топливо, но и продукты его трансформации на поверхности материала, в том числе количественно, непосредственно на поверхности материала топливного бака без дополнительной пробоподготовки. Также метод имеет множество других практических приложений, в том числе для исследования неметаллических поверхностей, таких как пластиковые материалы различной природы, тонкие пленки, композитные материалы, химически модифицированные поверхности, а также показана возможность определения возраста чернил непосредственно на поверхности бумаги [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. *Pytskii I., Kuznetsova E., Buryak A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. Vol. 58. P. 594. https://doi.org/10.1134/S2070205122060144
2. *Pytskii I., Minenkova I., Kuznetsova E. et al.* // Pure Appl. Chem. 2020. Vol. 92. P. 1227. https://doi.org/10.1515/pac-2019-1219

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАТРИЦЕЙ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

И. А. Рамазанов, Е. В. Бобрук, В. В. Астанин
Уфимский университет науки и технологий
ilnar.ramazanov@yandex.ru

В современном мире все актуальней становится вопрос получения композитных материалов, что, прежде всего, связано с уникальным сочетанием свойств, присущих композитам. Имеется множество способов получения таких материалов, один из которых – получение металломатричных композитов (ММК) путем твердофазного изостатического компактирования. Однако данный метод требует использования больших температур и времени деформации и/или высоких напряжений течения, что приводит к деградации поверхности волокон, и, как результат, ухудшению свойств ММК.

Использование сверхпластичного (СП) металла в матрице композита позволяет существенно снизить температуру СП деформации при получении металломатричного композита путем изостатического компактирования при относительно небольших напряжениях течения.

В настоящей работе получено однородное ультрамелкозернистое структурное состояние сплава Al – Mg с помощью термомеханической обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию путем равноканального углового прессования по схеме Конформ и изотермическую прокатку для получения полуфабриката в виде фольги.

Al – Mg сплав в ультрамелкозернистом состоянии с размером зерен порядка 200 нм и преимущественно большеугловыми границами зерен (рис. 1) демонстрирует сверхпластическое поведение с относительным удлинением не менее 560–600 % при низких напряжениях течения при температурах 250–300°C в интервале скоростей $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ $с^{-1}$ [1].

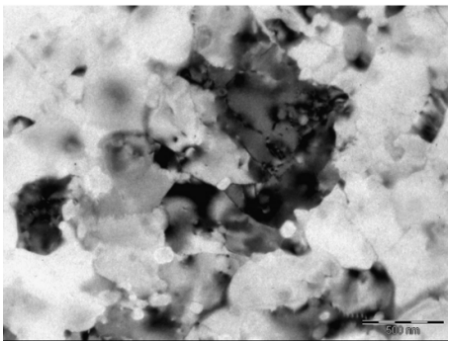


Рис. 1. Ультрамелкозернистая структура Al-Mg сплава.

Путем моделирования твердофазного компактирования с использованием программного комплекса «Деформ» установлены технологические режимы получения металломатричного композита с ультрамелкозернистой матрицей при температурах ниже 300°C за счет реализации низкотемпературной СП (рис. 2).

Были изготовлены опытные образцы металломатричного композита, армированного непрерывными волокнами, путем компактирования пакета матрица – волокно – матрица в вакуумном контейнере при температуре 300°C (рис. 3).

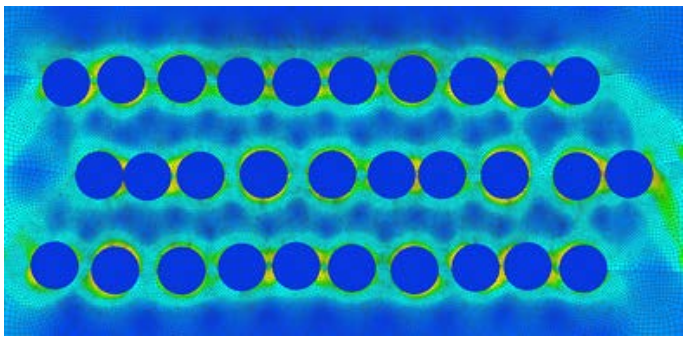


Рис. 2. Моделирование компактирования композита.

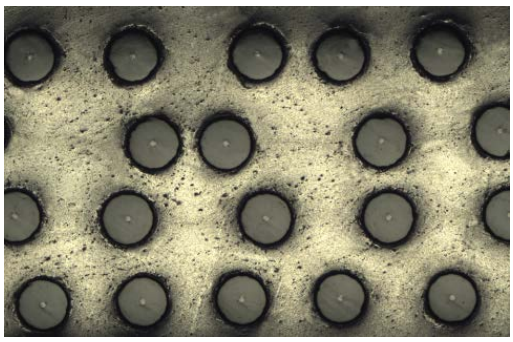


Рис. 3. Микроструктура металломатричного композита.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-19-00819, https://rscf.ru/project/24-19-00819/) в Центре коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Литература

1. *Astanin V.V., Bobruk E.V., Ramazanov I.A. et al.* // Lett. Mater. 2023. № 13. P. 408. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-4-408-413

СТРУКТУРА В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ СПЛАВЕ Al – Ti – Zr – V – Nb ПРИ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОБРАБОТКИ

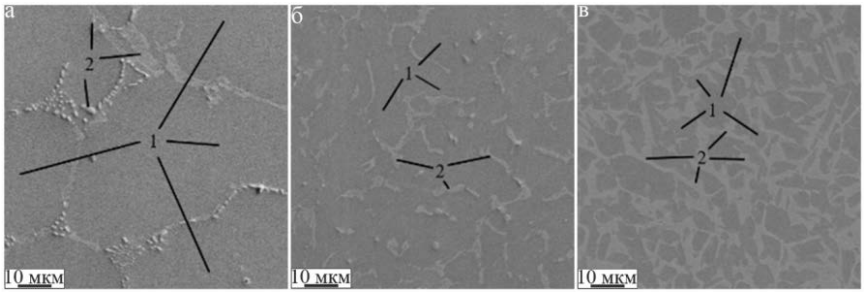
А. С. Русских, Т. В. Осинкина, Е. М. Жилина, А. А. Крылов
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
cool-ezhk@yandex.ru

Два десятилетия назад была предложена принципиально новая концепция создания материалов, основанная на создании многокомпонентных сплавов с отсутствующим основным элементом. В научной терминологии такие сплавы получили определение как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Одним из перспективных направлений развития высокоэнтропийных сплавов является создание композиций для высокотемпературных применений, так называемых термостойких высокоэнтропийных сплавов [1].

В данной работе методом алюминотермического восстановления синтезированы сплавы с составом (26 – 32) Al – (20 – 24) Ti – (2 – 3) Zr – (22 – 25 V – (22 – 24) Nb (ат. %). Использование алюминия в качестве восстановителя предполагает частичный переход Al в сплав и обеспечивает формирование композиций с наименьшей плотностью. Кроме того, алюминий не только способствует снижению плотности, но и стабилизирует [2] твердый раствор.

Методика исследования включала проведение алюминотермической реакции с получением высокоэнтропийного сплава [3, 4], последующий вакуумно-дуговой переплав и гомогенизационный отжиг. Структура образцов была изучена с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а также был сделан рентгенофазовый анализ.

Исследования позволили обнаружить наличие двух фаз (рис.) в сплавах после алюминотермии и вакуумно-дугового переплава, в сплаве после отжига выделяется 3 фаза, которая оказалась не видна на результатах СЭМ. Фазы имели равномерное распределение по всему объему слитка.



СЭМ изображения микроструктуры сплава Al1.5TiZr0.5VNb: *а* – алюминотермический синтез, *б* – вакуумно-дуговой переплав, *в* – вакуумно-дуговой переплав и гомогенизирующий отжиг.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Литература

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // Acta Mater. 2017. Vol. 122. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.actamat. 2016.08.081
2. *Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C.* // Acta Mater. 2014. Vol. 68. P. 214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.029
3. *Zhilina E.M., Russkih A.S., Osinkina T.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72, № 4. P. 895. https://doi.org/10.1007/s11172-023-3852-7
4. *Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67, № 6. P. 888. https://doi.org/10.1134/S0036023622060249/METRICS

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОДЛОЖКИ НА СВОЙСТВА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ПОКРЫТИЯ TiZrVCrAl

Я. Н. Савина, Р. Р. Валиев, К. Н. Рамазанов, А. Ю. Назаров, А. А. Николаев, А. Р. Хаиткулов
Уфимский университет науки и технологий
savina.yana18@yandex.ru

Развитие современного авиадвигателестроения направлено на разработку новых и усовершенствование существующих методов повышения эксплуатационных свойств материалов, из которых изготавливают детали газотурбинного двигателя (ГТД). Известно, что детали ГТД работают в экстремальных условиях, на них действуют потоки пыли, жидкости и газа, что приводит к эрозионному износу [1].

В настоящее время повышение надежности и ресурса деталей ГТД достигается за счет использования специальных защитных покрытий, обеспечивающих необходимый комплекс рабочих характеристик в процессе эксплуатации. Для разработки покрытия, обладающего высокой эрозионной/коррозионной стойкостью и возможностью работать при высоких температурах, необходимо, чтобы в функциональном слое покрытия были сформированы нитриды/карбиды различных металлов. Этого можно достичь путем осаждения покрытий из высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые также известны как многокомпонентные или сплавы с несколькими основными элементами [2].

В последние годы большое внимание уделяется разработке высокоэнтропийных покрытий с необычным химическим составом, которые обладают высокими механическими, эрозионными, коррозионным и трибологическими свойствами. Особый интерес представляет использование ВЭС из переходных металлов IV–VI групп в связи с их очень высокой твердостью и износостойкостью. Переходные металлы Ti, Zr, V в покрытиях обеспечивают более высокую твердость, эрозионную стойкость, износостойкость, введение Cr и Al приводит к образованию защитных оксидов на поверхности сплава для обеспечения его стойкости к высокотемпературному окислению [3, 4]. В настоящее время исследования ВЭС покрытий направлены на поиск оптимального соотношения элементов и архитектуры с целью достижения высоких свойств сформированного покрытия.

Еще одним способом повысить физико-механические свойства ответственных деталей ГТД является формирование в объеме материала ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [5]. Поэтому актуальным направлением является разработка и оптимизация способов повышения эксплуатационных характеристик деталей из титановых сплавов за счет повышения прочностных характеристик основного материала методами ИПД и защиты от экстремальных воздействий путем модификации поверхности.

В настоящей работе приводится оценка влияния структурного состояния подложки из титанового сплава ВТ6 на свойства защитного ВЭС покрытия системы TiVZrCrAl. Результаты испытаний показали, что формирование ультрамелкозернистой структуры в титановом сплаве ВТ6 позволяет значительно повысить значения микротвердости и адгезионной прочности высокоэнтропийного покрытия TiVZrCrAl.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-10118, https://rscf.ru/project/23-79-10118/).

Литература

1. *Rajendran R.* // Eng. Fail. Anal. 2012. Vol. 26. P. 355. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.007
2. *George E.P., Raabe D., Ritchie R.O.* // Nat. Rev. Mater. 2019. Vol. 4. P. 515.
3. *Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2014. Vol. 147. P. 1079. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.062
4. *Liu C.M., Wang H.M., Zhang S.Q. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 583. P. 162.
5. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons. 2014. 456 p.

МЕХАНИЗМЫ ПОВЫШЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКОЙ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Саркеева
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
aigul-05@mail.ru

Одним из возможных способов повышения сопротивления разрушению материалов при различных видах нагружения является принцип многослойности [1, 2]. При этом роль поверхностей соединения, в частности, их расположение относительно направления действующей нагрузки и свойства соединения, является одним из ключевых в механическом поведении полученных материалов. Как известно [3], повышение сопротивления разрушению в слоистых материалах обусловлено внутренними и внешними механизмами.

Слоистые материалы могут быть изготовлены различными методами, диффузионная сварка (ДС) является одним из них. Диффузионная сварка — это процесс твердофазного соединения материалов на атомарном уровне за счет взаимной диффузии [4]. Одним из основных преимуществ ДС является температура процесса, которая для большинства материалов ниже критических температур, вызывающих негативные изменения их свойств. Известно [5], что оптимальной температурой для ДС является температура сверхпластической деформации соединяемого материала. Успешное применение совмещенной технологии диффузионной сварки и сверхпластической формовки позволяет создать многослойные конструкции, обладающие высоким ресурсом и надежностью. Вместе с тем поведение многослойных конструкций рационально изучать на более простых объектах, например, слоистых образцах.

В настоящей работе представлены результаты изучения процессов разрушения при динамическом нагружении и механизмов повышения ударной вязкости слоистых материалов, полученных ДС титановых и магниевых сплавов, с применением современного метода инструментированных ударных испытаний и фрактографического анализа. Ударная вязкость (способность материала сопротивляться разрушению, поглощая энергию удара) является одним из критериев конструкционной прочности, определяющих надежность материала в эксплуатации. Использование копра с записью диаграмм ударного нагружения позволило выявить стадийность разрушения материала, а также разделить общую работу разрушения образца на ее составляющие – работу зарождения и работу распространения трещины. Установлено, что наибольшее повышение сопротивления ударному разрушению наблюдается при «тормозящем» трещину расположении поверхностей соединения, т.е. когда трещина распространяется последовательно из слоя в слой. Основным механизмом повышения ударной вязкости слоистых материалов из титановых сплавов является расслоение, а слоистого материала из магниевого сплава – предварительное расслоение, при котором зарождение магистральной трещины и образование предварительных расслоений по поверхностям соединений происходят одновременно. Образование расслоений приводит к отклонению траектории движения магистральной трещины, притуплению трещины и необходимости многократного зарождения трещины на новой поверхности, что приводит к повышению ударной вязкости. В результате проведенных испытаний при комнатной температуре образцов из магниевого сплава показано, что имеет место межзеренное вязкое разрушение, образцов из титановых сплавов – вязкое разрушение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИПСМ РАН № 124022900007-9.

Литература

1. *Lesuer D.R., Syn C.K., Sherby O.D. et al.* // Int. Mater. Rev. 1996. Vol. 41, № 5. P. 169.
2. *Sarkeeva A.A. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 1008. P. 012071.

3. *Sarkeeva A.A., Kruglov A.A.* // Lett. Mater. 2023. Vol. 13. P. 488.
4. *Cepeda-Jiménez C.M., García-Infanta J.M., Pozuelo M. et al.* // Scr. Mater. 2009. Vol. 61. P. 407.
5. *Kazakov N.F.* Diffusion bonding of materials / Oxford, Pergamon, 2015. 304 p.
6. *Lutfullin R.Ya., Kaibyshev O.A., Safiullin R.V. et al.* // Acta Metall. Sin. (Eng. Ed.). 2000. Vol. 13. P. 561.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДНЕЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

А. О. Семенюк, Г. А. Салищев
Белгородский государственный национальный исследовательский университет
semenyuk@bsu.edu.ru

Хорошо известно, что возможности традиционных подходов к созданию металлических материалов, основанных на подборе легирующих элементов для улучшения желательных характеристик сплава, основанного на одном компоненте, во многом исчерпаны и уже не приводят к существенному повышению свойств. Создание новых конструкционных металлических материалов с улучшенными, по сравнению с уже применяющимися сплавами, механическими свойствами является одной из ключевых задач материаловедения. Перспективным подходом в разработке новых систем сплавов является использование концепции многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов. В последние годы к многокомпонентным сплавам возник дополнительный интерес, связанный с обнаружением малоисследованных композиций легирующих элементов, находящихся в равной атомной концентрации. Высокоэнтропийными обычно называют сплавы (ВЭСы), состоящие из 5 и более основных компонентов, взятых в приблизительно равных пропорциях. Так, некоторые из ВЭСов обладают сочетанием высокой прочности и пластичности при криогенных температурах, или уникально высокими прочностными свойствами при повышенных температурах.

Одном из широко изученных высокоэнтропийных сплавов является сплав CoCrFeNiMn с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой, в настоящий момент его рассматривают как перспективный материал, сочетающий высокую прочность с пластичностью, и кроме того, обладающий высокой вязкостью разрушения и ударной вязкостью. Однако, высокое содержание дорогостоящих элементов в составе (а именно никеля и кобальта) ограничивает использование данного сплава. Современные подходы к проектированию сплавов позволяют варьировать содержание элементов, входящих в состав сплава для достижения требуемых характеристик.

В данной работе рассмотрены микроструктуры и механические свойства сплавов $Fe_{40-x}Mn_{40-y}Ni_5Co_{10}Cr_5N_xV_y$ (x = 0, 0.25, 0.5, y = 0, 0.5, 1 ат. %), изготовленных с помощью вакуумной индукционной плавки в литом состоянии. «Базовый» сплав $Fe_{40}Mn_{40}Ni_5Co_{10}Cr_5$ обладал низким пределом текучести 165 МПа, тогда как добавка азота и ванадия способствовала повышению предела текучести до 350 МПа в сплаве $Fe_{39.5}Mn_{39}Ni_5Co_{10}Cr_5N_{0.5}V_1$. Эффективное увеличение механических свойств достигается за счет выделения нитридных частиц. Все сплавы также демонстрировали привлекательный баланс между прочностью и пластичностью как при комнатной, так и при криогенной температурах. Обсуждается влияние азота и ванадия на механизмы деформации и упрочнения.

ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА ОЦЕНКИ НЕОДНОРОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

С. А. Собко, О. В. Титова, О. С. Юрченко
Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Челябинская обл.
yu.smirnov@vniitf.ru

Неоднородность, присущая металлическим полуфабрикатам и деталям в составе изделий, вызвана как технологическими, так и физическими причинами, связанными с особенностями кристаллизации металла при литье. Это необходимо учитывать при прогнозировании и оценке фактических свойств материала в части его эксплуатационной работоспособности и ресурсе, в том числе при оперативной оценке причин нарушения функционирования и выхода из строя деталей и изделий.

Неоднородность связана с рядом причин. Первичная – это история выплавки и условия кристаллизации [1]. Для монокристаллических металлов неоднородность проявляется в виде анизотропии; для поликристаллических металлов неоднородность определяется рядом факторов,

в том числе, формой и размерами зерен, а также наличием нескольких фазовых составляющих, отличающихся по свойствам, размерам и расположению относительно зерен матрицы и т.д.

В данной работе осуществлена попытка расширить интервалы оценки фактической неоднородности используемого материала с привлечением данных по микротвердости в локальных зонах и ее связи с количественными показателями химической макро- и микронеоднородности. Методически алгоритм определения данных показателей реализован следующим образом [2]:

1. На шлифе исследуемого материала в оптическом устройстве твердомера определяют виртуальные узлы координатной сетки измерений с заданным шагом. В узлы последовательно наносят отпечатки индентора по Виккерсу по всем линиям в рамках координатной сетки.
2. Проводят рентгеноспектральный микроанализ при совмещении геометрической оси области возбуждения аналитического сигнала с осью отпечатка. Градации и ступени заглубления области возбуждения в отпечатке определяются размером скана.
3. Аналитические сигналы на каждой ступени заглубления регистрируются спектрометром в виде процентного содержания легирующих элементов.
4. На поверхности шлифа рядом с отпечатком параллельно регистрируются аналогичные сигналы при тех же градациях размеров области возбуждения с определением процентного содержания тех же элементов.
5. Полученные данные статистически обрабатывают с расчетом разброса (коэффициента вариации, далее – ковара) для каждого легирующего элемента и зависимости ковара от размеров области возбуждения сигнала в отпечатке и на поверхности в виде степенной функции.
6. Расчетные коэффициенты A и B этой функции на поверхности и в отпечатке определяют степень химической макро- и микронеоднородности по каждому из элементов или их суммы.
7. Коэффициент парной корреляции ковара твердости и ковара содержания элементов определяет наличие или отсутствие связи между твердостью и содержанием легирующих элементов.

В ходе экспериментов по оценке прочностных свойств сварочной проволоки из сплава титана ОТ4св двух партий, отличающегося в пределах ГОСТ состава, установлено аномальное колебание микротвердости в продольном сечении проволоки. Анализ причин такого распределения микротвердости проведен с применением данного алгоритма оценки неоднородности химического состава. Показано, что периодическое повышение твердости при его волнообразном распределении связано с наличием в структуре включений, имеющих наряду с Ti повышенное содержание Mn, Fe и Al.

По результатам исследований для практического применения при сварке с обеспечением требуемой прочности сварных швов рекомендовано применение проволоки с заведомо завышенным содержанием упрочняющих элементов (Al, Mn) в пределах допустимого по ГОСТ интервала.

Литература

1. *Ершов Г.С., Позняк Л.А.* Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1985. 214 с.
2. Патент РФ № 2818994 Способ комплексной оценки неоднородности материала / РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина / Собко С.А., Титова О.В., Юрченко О.С. МПК G01N 19/08, G01N 23/225. Опубл. 08.05.2024 г.

ПОИСК, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПИРОХЛОРОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

С. Ф. Солодовников[1], А. Б. Кузнецов[2], Е. С. Золотова[1], Е. М. Саранчина[1], В. Н. Юдин[1], З. А. Солодовникова[1]

[1] *Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[2] *Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*

ku.artemy@gmail.com

Постоянно растущие требования к эффективности и долговечности газотурбинных двигателей и энергетических установок делают все более актуальной задачу разработки перспективных термобарьерных покрытий (ТБП) для защиты лопаток турбин, которые могли бы обеспечить более высокие рабочие температуры в камере сгорания, что напрямую связано с увеличением КПД. Традиционно используемая в ТБП керамика на основе ZrO_2 с добавкой 6–8 вес. % Y_2O_3 (YSZ) деградирует выше 1200°C и имеет невысокую стойкость к расплавам Ca-Mg-алюмосиликатов

(CMAS) [1, 2]. В связи с этим активно ведутся поиски альтернативных материалов, показывающих более высокие термостабильность и эксплуатационные характеристики вплоть до 1400°C и выше.

Более двух десятилетий научное сообщество проявляет интерес к сложным оксидам со структурой пирохлора $A_2B_2O_7$ (A = *Ln*, Y; B = Zr, Ce), которые обладают рядом преимуществ по сравнению с YSZ. Наиболее перспективным считается цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) с более высокой термостабильностью, пониженной теплопроводностью и стойкостью к воздействию CMAS, являющихся одним из основных факторов деградации ТБП [3]. Однако GZO имеет более низкую трещиностойкость и взаимодействует с подстилающим слоем Al_2O_3, что ограничивает его широкое применение в качестве самостоятельного керамического слоя в ТБП.

Целью настоящей работы является поиск и исследование новых пирохлороподобных оксидов, способных обладать улучшенным комплексом физико-химических свойств и перспективных для использования в ТБП. Основной акцент сделан на модификацию состава пирохлороподобных оксидов путем гетеровалентных замещений в катионных подрешетках *A* и *B*, позволяющих оптимизировать термостабильность, трещиностойкость и химическую инертность материалов к взаимодействию с агрессивной средой (CMAS) и материалом подложки. С этой целью нами изучены возможности твердофазного синтеза пирохлоров номинальных составов La_2YTO_7, Ln_2AlTO_7 (*Ln* = Gd, Y), $Ln_{4-x}Y_{1+x}AlT_2O_{14}$ (*Ln* = Sm, Gd, Y; x = 0; 1), $Y_{5-x}La_xAlT_2O_{14}$ (x = 1, 2, 3), $Ln_2R_xZr_{2-2x}T_xO_7$ (*Ln* = La, Sm, Gd, Y; *R* = Al, Y; x = 1/4; 1/2, 2/3, 3/4), $La_{4-x}Y_{1+x}Zr_2TO_{14}$ (x = 0, 1, 2, 3), где *T* = Nb, Ta. Синтезы проводили на воздухе ступенчатыми реакциями простых оксидов в интервале 900–1550°C.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), включая уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда, и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС СЭМ). Анализ результатов показал, что в случае составов La_2YTO_7 и Ln_2AlTO_7 (*Ln* = Gd, Y) образование целевых фаз в заданном диапазоне температур не происходит. По предварительным данным, в последних двух случаях выше 1400°C формируется структура типа Dy_2FeMoO_7 (пр. гр. $R\bar{3}$) или цирконолита (пр. гр. $C2/c$) [4]. Наиболее интересные результаты получены для номинальных составов $Ln_4AlZr_2TaO_{14}$ (*Ln* = La, Sm, Gd) и $La_4YZr_2TaO_{14}$, демонстрирующих формирование фаз типа пирохлора со значительной примесью перовскитоподобных $LnAlO_3$ во всех алюминийсодержащих образцах. Следует отметить, что по данным ЭДС СЭМ и РФА образование примеси ведет к обеднению пирохлорных фаз алюминием и обогащению их цирконием, что указывает на нестехиометрический характер этих фаз и требует корректировки состава образцов и/или условий синтеза. Наиболее перспективные образцы были протестированы методом диффузионных пар для оценки химической инертности к взаимодействию с CMAS и материалом подстилающего слоя Al_2O_3.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-13-00117, https://rscf.ru/project/23-13-00117/).

Литература

1. *Ghosh S.* // In: Mohamed A.M.A. (Ed.) Advanced Ceramic Processing, IntechOpen, Rijeka, 2015. P. 111.
2. *Lakiza S.M., Grechanyuk M.I., Ruban O.K. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol. 57. P. 82.
3. *Nair R.B., Brabazon D.* // npj Mater. Degrad. 2024. Vol. 8. P. 44.
4. *Veith G.M., Lobanov M.V., Emge T.J. et al.* // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1623.

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Р. В. Сундеев[1, 2], А. В. Шалимова[2], А. А. Велигжанин[3], А. М. Глезер[1], Н. С. Перов[4]

[1] *Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина, Москва*

[2] *МИРЭА – Российский технологический университет, Москва*

[3] *Курчатовский институт, Москва*

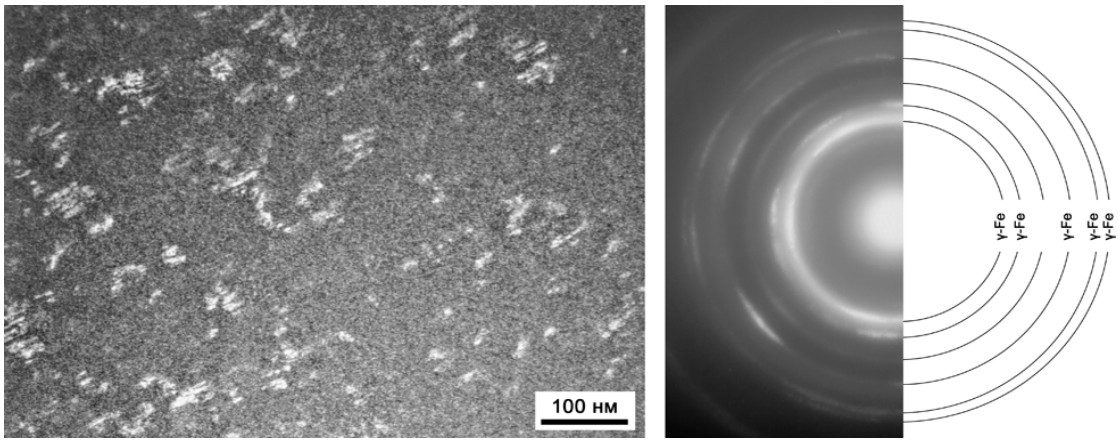
[4] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

sundeev55@yandex.ru

Работа посвящена исследованию влияния температуры деформации при кручении под высоким давлением (КВД) на характер атомной структуры, тепловой эффект кристаллизации при непрерывном

нагреве и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа, полученных закалкой из жидкого состояния (ЗЖС). В качестве материала для исследования выбраны аморфные сплавы $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$, $Fe_{54}Ni_{29}B_{17}$, $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$, $Fe_{72}Cr_{10}B_{18}$, $Fe_{48}Co_{19}Cr_{15}B_{18}$, $Co_{68}Fe_5Cr_4Si_{11}B_{12}$, $Fe_{75}Si_8B_{17}$ и $Fe_{65}Cr_{15}Zr_2B_{16}C_2$, близкие по химической природе, но имеющие различные значения температуры кристаллизации.

Показано, что деформация КВД аморфных сплавов на основе железа при комнатной температуре приводит к нанокристаллизации аморфных сплавов (рис.). Выявлено, что процесс деформационной кристаллизации в аморфных сплавах обусловлен как адиабатическим повышением температуры, так и увеличением концентрации областей свободного объема в деформационных полосах сдвига.



Электронно-микроскопические изображения и соответствующие микроэлектронограммы структуры на ранних стадиях кристаллизации аморфного сплава $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ после КВД (n = 1) при комнатной температуре.

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что исходно аморфные сплавы на основе железа остаются аморфными после КВД при 77 К. Однако методом EXAFS-спектроскопии в синхротронном излучении установлено, что КВД при 77 К приводит к изменению локальной атомной структуры аморфных сплавов на основе железа. В сплавах $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ и $Fe_{75}Si_8B_{17}$ обнаружено изменение характера композиционного ближнего порядка для атомов Fe с одновременным уменьшением среднего межатомного расстояния для пар атомов Fe–Fe. В сплавах $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ и $Fe_{54}Ni_{29}B_{17}$ изменения межатомных расстояний между различными парами атомов не зафиксировано. В этих сплавах обнаружено только изменение химического состава окружения атома Fe: часть атомов Fe замещается атомами Ni. Проведены измерения магнитных характеристик (удельная намагниченность, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность) всех сплавов на основе железа в исходном состоянии и после КВД при разных температурах. Обнаружено, что КВД при 293 и 77 К приводит к уменьшению намагниченности насыщения в исследуемых аморфных сплавах на основе железа. Резкое увеличение коэрцитивной силы после КВД при 77 К связано с особенностями протекания экстремальной деформации. Теоретически в рамках неравновесной термодинамики показано, что при каждой температуре осуществления КВД формируется своя предельная структура (стационарное состояние) аморфных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-22-00132).

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ: РОЛЬ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

И. Ю. Тимохин[1, 2], Е. А. Кораблева[1], Д. В. Харитонов[1, 3]

[1] АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина», Обнинск, Калужская обл.

[2] Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Обнинск, Калужская обл.

[3] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

info@technologiya.ru

Композитный керамический материал с циркониевой матрицей, армированной частицами оксида алюминия, представляет собой перспективный материал, обладающий уникальными физико-механическими свойствами. Данный керамический материал сочетает в себе преимущества каждого

из компонентов, что позволяет достигать высокой прочности, вязкости разрушения, твердости, что дает повышение устойчивости к износу. Все эти преимущества и делают его идеальным выбором для разнообразных высокотехнологичных применений.

Известно, что диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % оксида иттрия (3YSZ), выделяется своей выдающейся прочностью и устойчивостью к образованию трещин, однако его низкая теплопроводность создает определенные трудности в эффективном теплоотведении при триботехнических приложениях. Высокое значение коэффициента термического расширения благоприятствует сочленению деталей из диоксида циркония с металлическими и стальными деталями, имеющими близкие значения коэффициента термического расширения. Но, с другой стороны, у керамики 3YSZ наблюдается деградация механических свойств под воздействием влаги при температурах до 300°C [1, 2].

В свою очередь, оксид алюминия обладает высокой теплопроводностью, но при высокотемпературном спекании у Al_2O_3 происходит сильный рост зерен, что не позволяет получать высокопрочную и вязкую керамику. Для спекания плотной керамики на основе чистого оксида алюминия требуется высокая температура, выше 1600°C [3].

Поэтому создание композиционного керамического материала с высокопрочной матрицей из $ZrO_2(Y_2O_3)$ в сочетании с твердым керамическим материалом, таким как Al_2O_3, является перспективным направлением современных исследователей, а установление корреляции микроструктуры композитов с твердостью по Виккерсу, прочностью на изгиб и вязкости разрушения – актуальной задачей [4].

В данной работе проведены исследования, направленные на разработку технологии получения керамики состава $60 \div 70$ мас. % $3YSZ - 30 \div 40$ мас. % Al_2O_3 из порошков, полученных различными способами. В качестве технологии получения исходных составов были выбраны два разных способа синтеза. В первом способе использовали порошки, полученные одновременным осаждением композиции заданного состава из хлористых солей циркония, иттрия и алюминия. Во втором способе использовали порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия 3 мол. %, полученный химическим осаждением из хлористых солей циркония и иттрия производства АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина». В качестве оксида алюминия использовали промышленно выпускаемые порошки с содержанием основного вещества 99.8 мас. % марки AlST1200. Компоненты смешивали на стадии приготовления прессопорошка. На полученных порошках изучены следующие свойства: удельная поверхность методом БЭТ; пикнометрическая плотность; морфология порошков на сканирующем электронном микроскопе. В процессе исследования подобраны оптимальные параметры и режим э/м, дисперсность порошков на лазерном анализаторе с пределами измерений 0.3–300 мкм в виде мокрой пробы с применением ультразвуковой обработки в течение 15 секунд и средний размер кристаллитов. Для определения размеров кристаллитов, параметров распределения по размерам и величины микродеформаций использовалась рентгенографическая методика исследования нанокристаллических материалов, основанная на анализе формы и уширения дифракционных пиков.

В качестве технологии изготовления образцов в работе применяли следующие технологические операции: приготовление пресс порошка композиции, одноосное прессование с последующим обжатием в установке холодного изостатического прессования [5], последующее удаление связующих с одновременным окончательным спеканием и механической обработкой на различных этапах спекания. На образцах исследованы следующие свойства: плотность и пористость (определяли методом гидростатического взвешивания), К1с – коэффициент интенсивности напряжений (методом трехточечного изгиба образцов с надрезом), микротвердость (на образцах для прочностных характеристик методом микроидентирования).

В таблице представлены результаты изучения свойств материалов на основе оксидов циркония и алюминия.

Анализ значений характеристик спеченных материалов выявил, что применение в качестве исходных порошков, полученных одновременным химическим осаждением заданного состава, позволяет получать плотные и более прочные образцы по сравнению с материалами, полученными из порошков механическим смешением компонентов. Образцы из первого материала на основе оксидов спекаются при более низкой температуре, чем образцы из второго материала. Результаты исследования показали, что требуется снижение температуры спекания и получения материала с наноструктурой, обеспечивающей стабильность свойств.

Свойства керамических образцов из материалов на основе оксидов циркония и алюминия

Свойства	Состав материалов			
	Al_2O_3	65 % ZrO_2–35 % Al_2O_3	65 % ZrO_2–35 % Al_2O_3	ZrO_2–3 % Y_2O_3
Температура спекания, °С	1680	1600	1700	1500
Кажущаяся плотность, г/см^3	3.9 – 4.0	4.8–5.0	4.8–5.0	5.98–6.02
Открытая пористость, %	0.0	0.0	0.0	0.0
Фазовый состав, %	α-Al_2O_3 – 100	Т – 65.0; α-Al_2O_3 – 35.0	Т – 35.0; С – 24.2 М – 5.0; α-Al_2O_3 – 35.8	Т – 97.3 С – 2.7
К1с, МПа·м$^{-1/2}$	3–3.2	7–8	4.8–5.7	8–9
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	25–30	15–20	–	1.8–2
Твердость по Виккерсу, ГПа	15–17	14–15	–	12–13

Примечания: К1с – коэффициент интенсивности напряжений, М – моноклинная фаза, Т – тетрагональная фаза, С – кубическая фаза

Литература

1. *Wang J., Yu Q., Zheng S., Gao X.* // J. Chin. Ceram. Soc. 2005. Vol. 33. P. 335.
2. *Vasylkiv O., Sakka Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, № 2. P. 299.
3. *Кораблева Е.А., Русин М.Ю., Саванина Н.Н.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С. 57.
4. *Abden M.J., Afroze J.D., Qadir M. et al.* // Int. J. Mater. Eng. Innov. 2015. № 6. P. 170. https://doi.org/10.1504/IJMATEI.2015.072206
5. *Кораблева Е.А., Харитонов Д.В., Лемешев Д.О. и др.* // Черные металлы. 2020. № 10. С. 55.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОБАРЬЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2

А. Э. Трохачева[1], Н. Б. Пугачева[1], Т. М. Быкова[1], И. С. Бахтеев[2]

[1] Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург

[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Annakazarmanova@mail.ru

Ответственные детали газотурбинных двигателей (ГТД) должны сохранять механические свойства, коррозионную стойкость и устойчивость к окислению в агрессивной среде газов с температурой выше 1000°С [1]. Однако при эксплуатации ГТД детали из современных жаропрочных сплавов в агрессивной среде подвергаются высокотемпературной коррозии, а воздействие высоких температур снижает их прочность. По этой причине на детали из жаропрочных сплавов наносят теплозащитные покрытия (ТЗП), которые позволяют существенно понизить температуру поверхности и увеличить долговечность. Наиболее применимы в качестве ТЗП покрытия на основе диоксида циркония ZrO_2, содержащего оксид иттрия Y_2O_3. Данные соединения имеют высокую температуру плавления, низкую теплопроводность и низкий коэффициент теплового расширения [2]. Для улучшения сцепляемости покрытия с подложкой наносится металлический подслой, выполняющий функцию защиты от высокотемпературной коррозии. Плазменный метод нанесения является наиболее предпочтительным [3]. Для улучшения адгезии поверхностного слоя и подложки применяется лазерная обработка поверхности [4].

Объектом исследования являлись образцы из хромоникелевой стали 20ХН4ФА, на которые было нанесено двухслойное покрытие. В качестве материала для нанесения внутреннего металлического слоя использовался порошок гранулометрического состава 40–100 мкм, химического состава 77 % Ni + 16 % Cr + 6 % Al + 1 % Y (ПВ-НХ16Ю6И). Для внешнего керамического слоя использовался порошок гранулометрического состава 40–100 мкм, химического состава ZrO_2 + 6 % Y_2O_3. Нанесение слоев осуществляли на установке плазменно-порошкового напыления с контактным возбуждением дугового разряда УПН–60КМ ТСП2017 про режиму: ток – 310 А, напряжение – 60 В. Основной плазмообразующий газ – аргон, высокоэнтальпийный газ – водород.

Лазерная обработка проводилась посредством использования комплекса лазерной наплавки на базе робота KUKA KR–60 HA и лазера ЛС–5 с максимальной мощностью 5 кВт, режим: скорость обработки – 0.033 м/с, фокусное расстояние – 270 мм, с изменяющимся параметром мощности.

Структура поверхности образцов и распределение химических элементов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с ЭДС приставкой INCA.

Для изучения топографии поверхности использовался оптический профилометр Wyko NT1100.

Внешний вид поверхности покрытия представлен на рис. 1. Поверхностный слой имеет матовый цвет, шероховатую поверхность (Ra), на поверхности присутствуют поры.

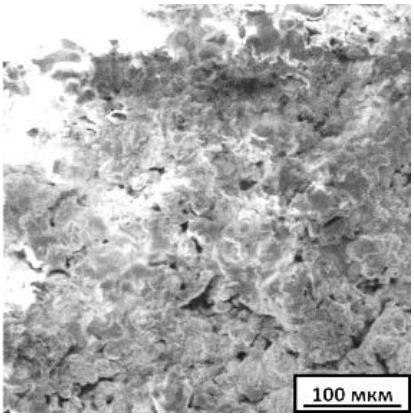


Рис. 1. Поверхность покрытия без обработки.

После лазерной обработки поверхность становится глянцевой и гладкой, имеет явно дефектную структуру, характеризующуюся множественными трещинами, поверхностными порами, при этом прослеживаются четкие границы между соседними дорожками (рис. 2). Трещины образуются из-за усадки после оплавления.

Распределение элементов на поверхности в зависимости от мощности источника лазерного излучения имеет характер, приведенный на рис. 3. Изменение шероховатости представлено на рис. 4. Анализируя рис. 3 и 4 можно сказать, что с увеличением мощности на поверхности увеличивается содержание циркония и уменьшается содержание кислорода.

Данный переход химических элементов характеризуется наибольшей шероховатостью поверхности. Также при мощности 130 и 150 кВт на поверхности наблюдается хром, что говорит о переплавлении металлической подложки. Таким образом, можно сказать, что предпочтительной, с точки зрения повышения адгезионной связи между слоями, является обработка лазером в интервале мощности излучения 100–120 кВт. Для более детального изучения механизации оплавления и взаимодействия слоев покрытия планируется изучение поперечных резов образцов.

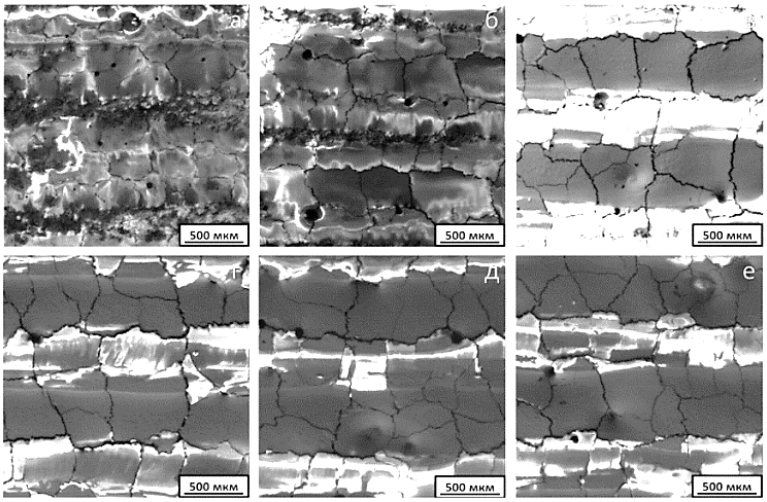


Рис. 2. Изменение поверхности покрытия после лазерной обработки с изменяющимся параметром мощности (*а* – 90, *б* – 100, *в* – 110, *г* – 120, *д* – 130, *е* – 150) Вт.

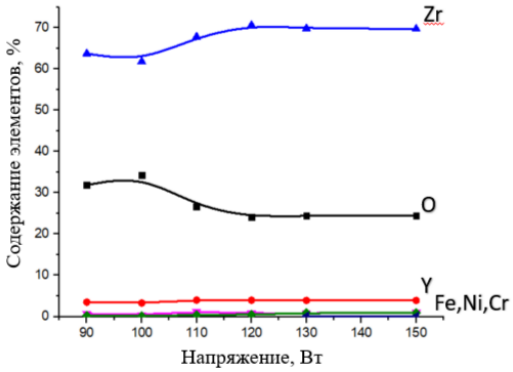


Рис. 3. Содержание химических элементов на поверхности в зависимости от мощности наплавки.

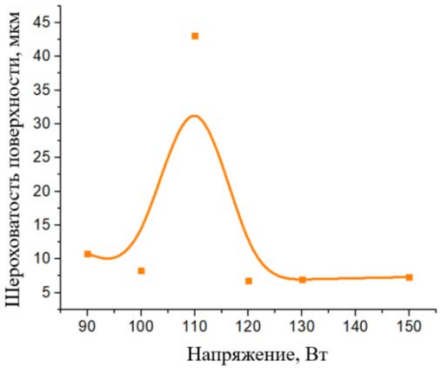


Рис. 4. Шероховатость поверхности в зависимости от мощности наплавки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМАШ УрО РАН по теме № 124020700063–3.

Литература

1. *Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С.* // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. С. 38.
2. *Панков В.П., Бабаян А.Л., Куликов М.В. и др.* // Ползуновский вестник. 2021. № 1. С. 161. https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.023
3. *Коломыцев П.Т.* Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. Москва: Металлургия, 1984. 215 с.
4. *Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Пугачева Н.Б.* Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 242 с.

ВКЛАД ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ В СВЕРХПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНА GRADE 4

Э. И. Усманов[1], Р. Р. Валиев[1], Р. З. Валиев[1], М. Ю. Гуткин[2], Г. Ша[3], И. Ву[3]
[1] Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
[2] Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3] Нанкинский университет науки и технологий, Нанкин, Китай
usm4nov-emil@yandex.ru

Технически чистый титан является одним из наиболее привлекательных материалов для изготовления медицинских имплантатов в связи с его высокой биосовместимостью, коррозионной стойкостью и отсутствием вредных для организма легирующих элементов, способных вызвать воспалительные реакции. Однако развитие медицинских имплантатов в направлении их «миниатюризации» приводит к росту требований к механическим характеристикам применяемых материалов, и технически чистый титан в исходном состоянии для этого обладает недостаточно высокими прочностными свойствами [1].

Одним из наиболее эффективных способов повышения прочностных свойств технически чистого титана является формирование в его объеме ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Известно, что сформировать УМЗ структуру в материале можно посредством его обработки методами интенсивной пластической деформации (ИПД), среди которых кручение под высоким давлением (КВД) является наиболее эффективным в измельчении зеренной структуры. КВД позволяет сформировать в объеме технически чистого титана наноструктуру со средним размером зерен менее 100 нм и с большей долей высокоугловых границ, что, как следствие, приводит к более высоким прочностным свойствам материала [2].

В нашей предыдущей работе [3] было показано, что получить технически чистый титан Grade 4 со сверхвысокой прочностью ($\sigma_в \approx 1500$ МПа) можно посредством комбинирования КВД и термообработок. Расчеты вкладов различных механизмов в прочность материала показали расхождение между экспериментальными и расчетными данными по пределу текучести в высокопрочном состоянии. Была предположена гипотеза, что данное расхождение обусловлено влиянием механизма, связанного с зернограничными сегрегациями, возникающими вследствие ИПД обработки. Для проверки предложенной гипотезы в настоящей работе проведены исследования химического состава границ зерен наноструктурного титана Grade 4 на атомарном уровне методом атомно-зондовой томографии (АЗТ).

АЗТ осуществляли с помощью атомного зонда CAMECA LEAP 4000X Si, основанного на концепции локального электрода. Съемку образца осуществляли в вакууме 2.67×10^{-9} Па при температуре образца 40 К, частоте повторения импульсов 200 кГц и энергии УФ-лазера 40 пДж. Данные эксперименты проведены совместно с партнерами из Нанкинского университета науки и технологий, г. Нанкин, КНР.

По результатам АЗТ удалось определить, что комбинированная обработка титана Grade 4 приводит к формированию зернограничных сегрегаций атомов железа в объеме материала. Выполненный анализ влияния обнаруженных сегрегаций на сверхвысокую прочность наноструктурного титана Grade 4 позволил предположить, что зернограничные сегрегации железа могут препятствовать испусканию дислокаций из границ зерен [4] и тем самым влиять на повышение прочностных свойств.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 22-19-00445-П, https://rscf.ru/project/22-19-00445/).

Литература

1. *Froes F.H., Qian M.* Titanium in Medical and Dental Applications. Duxford: Woodhead Publishing, 2018. 654 p.
2. *Валиев Р.З., Жиляев А.П., Лэнгдон Т.Дж.* Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / Пер. с англ. под ред. Александрова И.В., Валиева Р.З. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с. [R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2017. 479 p.].
3. *Usmanov E.I., Rezyapova L.R., Valiev R.Z.* // Phys. Mesomech. 2023. Vol. 26, №. 5. P. 483. https://doi.org/10.1134/S1029959923050016
4. *Скиба Н.В., Гуткин М.Ю., Орлова Т.С.* // Физ. мезомех., в печати.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЧЕРНОГО ЗОЛОТА

Д. Е. Уткин[1, 2], Д. И. Рогило[1], А. А. Шкляев[1, 2]
[1] *Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова*, Новосибирск
[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
utkinde@isp.nsc.ru

Ранее было замечено, что металлы (золото, серебро, никель, медь, цинк, кадмий, свинец, висмут, сурьма, селен и теллур), испаряемые при давлении в вакуумной камере около 100 Па, осаждаются на поверхность в виде пористых слоев [1]. Такие покрытия, называемые черными металлами (в случае золота — черное золото), обладают высокой поглощающей способностью в диапазоне от видимого до инфракрасного излучения. Благодаря своей пористой структуре они также характеризуются низкой теплоемкостью.

Для формирования покрытия из черного золота на поверхности подложки обычно применяется метод термического (чаще всего резистивного) испарения в вакуумной камере с азотной атмосферой при давлении около 250 Па. В качестве источника используется V-образная вольфрамовая нить, на которой предварительно формируется капля золота за счет его плавления в условиях высокого вакуума таким образом, что золото оказывается подвешенным в нижней части испарителя, либо золотая нить обматывается вокруг вольфрамовой спирали [2].

Контролируя температуру испарителя, давление в камере и количество подаваемого азота, можно регулировать объемную плотность (пористость) получаемой пленки, что влияет на ее оптические свойства. Однако в присутствии остаточного кислорода в камере процесс становится менее контролируемым, так как это приводит к образованию оксидов вольфрама, что затрудняет управление соотношением золота и вольфрама (оксида вольфрама) в формирующейся фрактальной наноструктуре пленки. Стоит отметить, что при давлении выше 250 Па в отсутствии оксидов металлов, в частности, вольфрама, частицы золота, осаждаясь на подложку, формируют высокоотражающую металлическую пленку золотого цвета [3].

Для получения покрытий из черного золота нами использовались два источника, один для золота и другой для вольфрама. Схематичное изображение экспериментальной установки показано на рис. 1.

В вакуумную камеру через электромеханический натекатель непрерывно подавался аргон, при этом объем камеры постоянно откачивался с помощью форвакуумного насоса. Благодаря этому поддерживалось необходимое давление в камере при постоянном обновлении газовой среды. Таким образом, это позволяло контролировать как скорости осаждения, так и соотношение между ними. Покрытия, полученные в условиях более высокой скорости осаждения золота в атмосфере азота при давлении 250 Па, имели рыхлую пористую структуру, как показано на изображении в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рис. 2).

Это дает возможность получения покрытий с разным соотношением количества вольфрама и золота, что влияет не только на антиотражающие свойства, но и на электропроводность получаемых пленок. На рис. 3 показаны результаты, полученные с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), для двух покрытий из черного золота с разным содержанием золота и вольфрама, осажденных на кремниевую подложку.

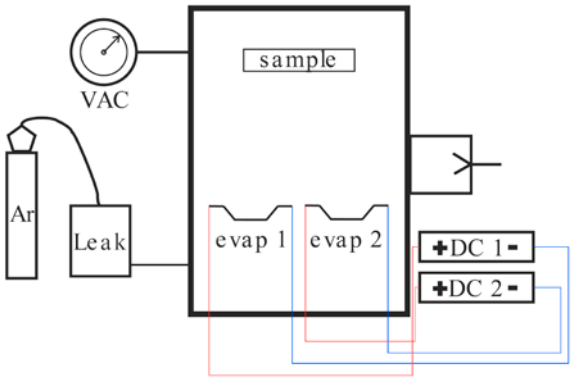


Рис. 1. Схематическое изображение вакуумной камеры, форвакуумного насоса, натекателя аргона и двух резистивных испарителей, подключенных к источникам постоянного тока.

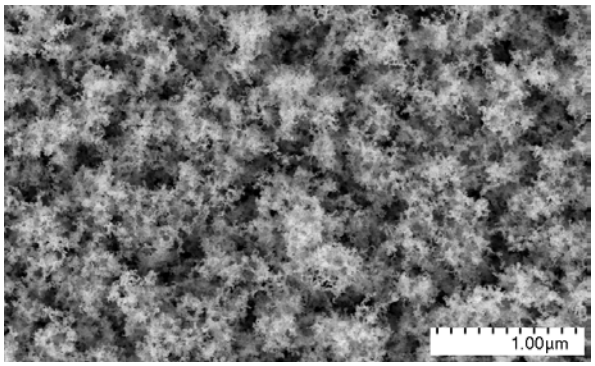


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности слоя черного золота на Si подложке, осажденного в результате использования отдельных источников вольфрама и золота.

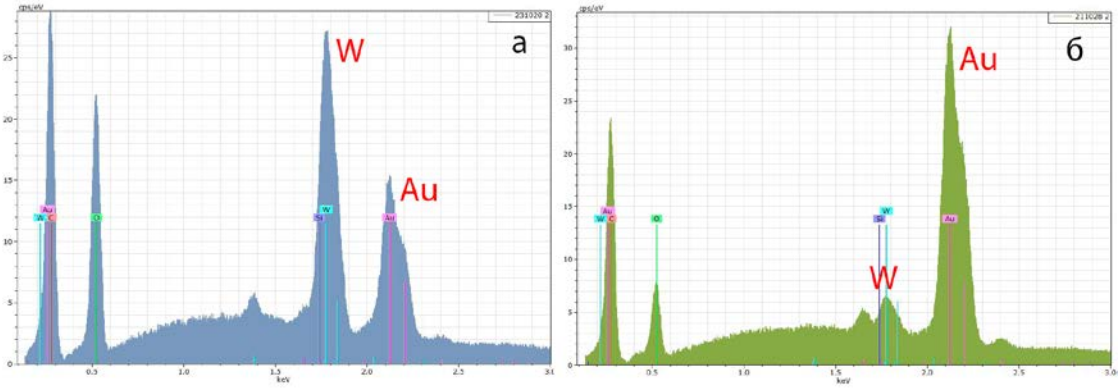


Рис. 3. Результаты EDX анализа слоев черного золота, осажденных на кремневую подложку: (*а*) слой с высоким содержанием вольфрама и (*б*) – с низким.
Слои осаждались при использовании отдельных источников для вольфрама (W) и для золота (Au).

Таким образом, использование двух отдельных источников вольфрама и золота позволяет формировать покрытия из черного золота с контролируемым соотношением их количества. Это является важным для применения таких слоев в качестве антиотражающих (поглощающих) покрытий в электрооптических приборах и сенсорах в видимом и ИК диапазонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-72-30003). Авторы благодарят ЦКП «ВТАН НГУ» и ЦКП «Наноструктуры» за технологическую и инструментальную поддержку.

Литература

1. *Pfund A.H. et al.* // J. Opt. Soc. Am. 1933. Vol. 23. P. 375. https://doi.org/10.1364 JOSA.23.000375
2. *Ilias S. et al. //* Photonics North. 2010. P. 77501J. https://doi.org/10.1117/12.873076
3. *Wilkinson P.G.* // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 226. https://doi.org/10.1063/1.1699930

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАДИЕНТНЫХ КЕРАМОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $B_4C - CrB_2$

А. А. Филиппов
Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
filippov@itam.nsc.ru

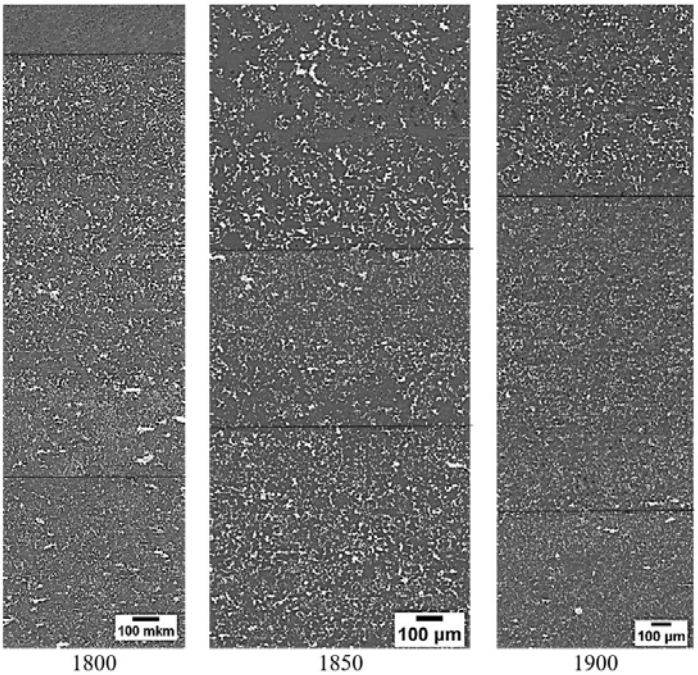
Функционально-градиентные керамокомпозитные материалы (ФГКМ) – это материалы на основе керамической матрицы с изменяющимися физико-механическими свойствами по объему материала. ФГКМ могут быть применены в различных областях промышленности и медицины в качестве, например, режущих инструментов, износостойких компонентов, компонентов энергетических

и топливных элементов, хирургических инструментов, а также могут быть перспективны для защиты от ударных воздействий. На сегодняшний день керамика на основе карбида бора используется в таких отраслях промышленности, где необходимы высокая твердость, износостойкость, жаростойкость, химическая инертность деталей. Тем не менее, области ее применения сильно ограничены малыми значениями трещиностойкости и ресурсозатратными способами формования плотных изделий. Наличие ковалентных связей и низкий коэффициент самодиффузии затрудняют спекание керамических материалов с высокой плотностью, что в определенной степени ограничивает его широкое применение, а также B_4C обладает низкой трещиностойкостью [1]. Дибориды переходных металлов привлекли значительный интерес в последние годы из-за их уникальных механических и электрических свойств [2]. Они обладают высокими модулем упругости, твердостью, сверхвысокими температурами плавления, термической стабильностью, стойкостью к окислению и превосходными свойствами электропереноса. Использование диборида хрома в качестве включений в карбидборуную керамику позволяет существенно изменять ее физико-механические свойства, снижая твердость и модуль упругости и увеличивая трещиностойкость [3]. Кроме того, отмечено, что с изменением температур спекания микроструктура и механические свойства могут меняться. Настоящая работа направлена на исследование структуры и физико-механических свойств функционально-градиентной керамики на основе карбида бора с варьированием содержания диборида хрома. В работе рассматриваются трехслойные образцы материалов с заранее заданным содержанием диборида хрома.

Для приготовления реакционных смесей использовали просушенные в вакууме при температуре 100°C порошки оксида, карбида бора и нановолокнистого углерода (НВУ) с удельной поверхностью 150000 м^2/кг. Навески для шихты рассчитывались исходя из стехиометрических коэффициентов реакции:

$$Cr_2O_3 + (n + 1)\,B_4C + 2\,C = 2\,CrB_2 + 3\,CO + n\,B_4C \qquad (1).$$

Для изучения возможности получения ФГМ были послойно засыпаны и уплотнены шихты для получения керамики с мольным составом $100\,B_4C / 80\,B_4C - 20\,CrB_2 / 95\,B_4C - 5\,CrB_2$. Шихты для изготовления керамики прессовали на компактном лабораторном горячем прессе (КТИ НП СО РАН, Россия) и скомпактировали при температурах 1800, 1850, 1900°C. Общий вид микроструктуры полученного слоистого материала представлен на рисунке.



СЭМ-изображения микроструктуры $B_4C - CrB_2$ трехслойных образцов (сверху-вниз) $0 - 20 - 5$ % CrB_2, полученных при различных температурах (черными линиями указаны границы между слоями.

При небольших содержаниях диборида хрома (от 0 до 10 %) высокая пористость обусловлена в первую очередь выбранными параметрами прессования, недостаточными для обеспечения высокой плотности. При высоких содержаниях CrB_2 (от 10 до 30 %) пористость обусловлена выделением в процессе восстановления оксида хрома угарного / углекислого газа. Тем не менее, чтобы однозначно разделить пористость, вызванную недостаточными параметрами прессования и протекающей

химической реакцией (1), необходимо оценивать кинетику протекания. Оптимальным содержанием добавки CrB_2 по величине плотности является 10 %. Зависимости микротвердости и приведенного модуля Юнга в целом соотносятся с зависимостью плотности и достигают максимума на участке 10–15 % CrB_2. Прирост микротвердости и приведенного модуля Юнга составил около 20 % по сравнению с B_4C без добавок. С увеличением исходной концентрации формируемой добавки CrB_2 в получаемом ФГМ растет количество и средний размер зерен CrB_2. Средний размер зерна CrB_2 (d50) для слоев 5, 20 % ФГМ практически совпадает с размером зерна CrB_2 для гетерогенного композита B_4C-CrB_2 с равномерным распределением частиц.

С ростом температуры спекания происходят как рост зерен внутри одного слоя, так и взаимопротекающая диффузия между слоями. Показана принципиальная возможность получения ФГМ на основе керамики B_4C-CrB_2. Средний размер зерен CrB_2 (d50) для слоев 5, 20 ФГМ практически совпадает с размером зерен CrB_2 для гетерогенного композита B_4C-CrB_2 с равномерным распределением частиц и не превышает значений соответственно 1.5 и 3 мкм. С ростом температуры спекания границы между слоями становятся все более размытыми за счет протекания химической реакции карбидборного восстановления, роста зерна и диффузией между слоями.

Исследование выполнено за счет РНФ (проект № 24-21-00353) с использованием оборудования ЦКП «Механика» (ИТПМ СО РАН) и ЦКП «Пластометрия» (ИМАШ УрО РАН).

Литература

1. *Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K. et. al.* // Int. Mater. Rev. 2010. Vol. 55, № 1. P. 4. https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211
2. *Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y. et. al.* // J. Euriean Ceram. Soc. Ceram. Soc. 2002. Vol. 23. P. 561.
3. *Дик Д.В., Гудыма Т.С., Филиппов А.А. и др.* // Прикладная механика и техническая физика. 2024. Vol. 65, № 2 (384). P. 81. https://doi.org/10.15372/PMTF202315362

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Т. С. Черкасова[1], С. В. Гладковский[1], А. М. Пацелов[2], А. В. Протасов[2]
[1] Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург
[2] Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
Tatiana_180498@mail.ru

Известно, что алюмоматричные композиционные материалы представляют собой инновационные материалы и широко применяются в автомобилестроении, авиастроении и транспортном машиностроении для изготовления деталей двигателей и тормозных систем. Алюмоматричные композиты (АМК) активно внедряются в промышленность благодаря сочетанию низкого удельного веса алюминия с прочностью и твердостью керамических армирующих компонентов, таких как SiC и B_4C [1]. В рамках данной работы проведено сравнительное исследование структуры и физико-механических свойств алюмоматричных композитов $Al-25\,\%\,B_4C$, $Al-25\,\%\,SiC$ и $Al-12.5\,\%\,B_4C+12.5\,\%\,SiC$. Размер порошковых частиц алюминия марки ПА-4 составлял 25–130 мкм, частиц B_4C – 5–13 мкм, частиц SiC – 90–150 мкм. Образцы для исследования получены методом горячего прессования (ГП) [2] в ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН и методом искрового плазменного спекания (ИПС) [2] в ИФМ УрО РАН.

Металлографический анализ исследуемых композитов проводился на нетравленых шлифах с использованием оптического микроскопа NEOPHOT–21 и выявил различия в характере распределения частиц карбида бора и карбида кремния в алюминиевой матрице. Крупные частицы карбида кремния при использовании обоих методов равномерно распределяются по всей матрице алюминия. В то же время мелкие частицы B_4C в отличие от крупных частиц SiC распределены неравномерно, но при этом в композитах, полученных методом ИПС, наблюдается тенденция к образованию агломератов, в которых частицы B_4C скапливаются в определенных участках.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Анализ дифрактограмм показал, что у исследуемых композитов, изготовленных методом ГП, присутствуют линии, которые не относятся к матрице и к армирующим компонентам. При этом

у образцов, полученных методом ИПС, наблюдаются определенные линии SiC, которые отсутствуют у образцов, которые были получили методом ГП.

Определение показателей кажущейся плотности (ρ_k) и открытой пористости ($П_{отк.}$) АМК проводилось в соответствии с ГОСТ 2409-2014. В результате изучения свойств порошковых композиционных материалов, полученных разными методами (табл.), установлено, что метод ИПС обеспечивает наибольшую кажущуюся плотность (ρ_k) для исследуемых порошковых композитов. Однако, несмотря на более высокую плотность композитов, полученных методом ИПС, их пористость значительно выше по сравнению с композитами, изготовленными методом ГП. Исключением является композит на основе алюминия с добавлением 25 % карбида кремния (Al – 25 % SiC), который демонстрирует меньшую пористость.

Физико-механические характеристики изученных материалов

Состав материала	ρ_k, г/см3	$П_{отк}$, %	HV0.05
Метод горячего прессования			
Al – 25 % B_4C	2.38	3.4	45
Al – 25 % SiC	2.55	3.7	39
Al – 12.5 % B_4C + 12.5 % SiC	2.54	1.1	44
Метод искрового плазменного спекания			
Al – 25 % B_4C	3.13	6.9	40
Al – 25 % SiC	3.01	1.9	55
Al – 12.5 % B_4C + 12.5 % SiC	2.69	6.6	47

Микротвердость композитов определялась методом Виккерса на приборе Shimadzu HMV-G21DT при нагрузке 490.3 мН (0.05 кгс) и выдержке 15 секунд, который включает в себя создание отпечатка алмазной пирамидой на поверхности образца. Результаты измерения микротвердости (HV0.05), приведенные в таблице, показывают различия во влиянии методов обработки на микротвердость композитов в зависимости от размера добавляемых частиц. Использование метода ИПС приводит к снижению микротвердости композитов с добавлением мелких частиц карбида бора в отличие от метода ГП, а у композитов с добавлением крупных частиц карбида кремния, наоборот, способствует увеличению данного показателя.

Микротвердость композитов определялась методом Виккерса на приборе Shimadzu HMV-G21DT при нагрузке 490.3 мН (0.05 кгс) и выдержке 15 секунд, который включает в себя создание отпечатка алмазной пирамидой на поверхности образца. Результаты измерения микротвердости (HV0.05), приведенные в таблице, показывают различия во влиянии методов обработки на микротвердость композитов в зависимости от размера добавляемых частиц. Использование метода ИПС приводит к снижению микротвердости композитов с добавлением мелких частиц карбида бора в отличие от метода ГП, а у композитов с добавлением крупных частиц карбида кремния, наоборот, способствует увеличению данного показателя.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМАШ УрО РАН по теме № 124020600045-0.

Литература

1. *Smirnov S.V., Konovalov A.V., Myasnikova M.V. et al.* // DREAM. 2017. № 6. P. 16.
2. *Еремеева Ж.В., Мякишева Л.В., Панов В.С. и др.* // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2018. Т. 53, № 8. С. 15.

ОБРАТИМЫЕ ГЦК-ГПУ И ОЦК-ГЦК МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CrFeMnCoNiC И ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА FeMnNiAlCr

Ю. И. Чумляков, И. В. Киреева, Д. А. Куксгаузен, И. В. Куксгаузен, З. В. Победенная, А. В. Выродова, А. А. Сараева

Национальный исследовательский Томский государственный университет
kuksgauzen90@gmail.com

На [$\bar{1}$44]-монокристаллах высокоэнтропийного сплава $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$ (ат. %) и [001]-монокристаллах сплава $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ (ат. %) исследованы обратимые ГЦК-ГПУ и ОЦК-ГЦК мартенситные превращения (МП), соответственно. Монокристаллы выращивали методом

Бриджмена. $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$ кристаллы исследовали после гомогенизации в атмосфере гелия при 1470 К в течение 48 часов с последующей закалкой в воду, а $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ сплавы – после гомогенизации при 1493 К, 4 часа + 1523 К, 2 часа и закалки в воду.

Для исследования эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) выбрали $[\bar{1}44]$-ориентированные кристаллы $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$, где фактор Шмида для ГЦК-ГПУ МП $m_{ГПУ} = 0.5$ при растяжении является максимальным, и [001]-кристаллы сплава $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$, где деформация решетки $\varepsilon_0 = 10.5$ % для ОЦК-ГЦК МП при сжатии имеет максимальное значение.

Исследование зависимости электросопротивления от температуры в $[\bar{1}44]$-монокристаллах $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$ показало, что обратимое ГЦК↔ГПУ МП развивается, когда температура начала обратного МП $A_s = 360$ К значительно превышает температуру начала прямого МП при охлаждении $M_s = 250$ К. Следовательно, по классификации Тонга-Веймана, наблюдается превращение 1-го типа, при котором выполняется условие $\Delta G_{dis} > \Delta G_{el}/2$. Это означает, что химическая движущая сила ΔG_{ch} и упругая энергия ΔG_{el}, накопленная при прямом ГЦК-ГПУ МП, совершают работу против сил трения для обратного движения межфазной границы [1].

На рис. 1 представлены результаты исследования ЭПФ на $[\bar{1}44]$-монокристаллах $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$, который определяли двумя способами:

1) в цикле «нагрузка-разгрузка» при температуре $M_s = 250$ К, увеличивая деформацию превращения в каждом цикле на 2 %, а обратное превращение после разгрузки получали при нагреве в дилатометре в свободном состоянии выше $A_f = 450$ К (A_f − температура конца обратного МП при нагреве) (рис. 1, *а*);

2) в цикле «охлаждение-нагрев» под растягивающей нагрузкой σ_{ten}: к образцу прикладывали напряжения σ_{ten} при температуре, отмеченной на рис. 1, *б* кружками, затем при 77 К нагрузку снимали, и проводили нагрев до полного завершения обратного ГПУ-ГЦК перехода (рис. 1, *б*).

При первом способе исследования максимальный ЭПФ, равный 12.4 %, получен при заданной деформации $\varepsilon_{tr} = 14$ % (рис. 1, *а*). Анализ кривых показал, что при деформации до $\varepsilon_{tr} = 10$ % прямое МП развивается в одной системе с коэффициентом упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon = 0$, и эта деформация полностью обратима. Необратимая деформация появляется при $\varepsilon_{tr} > 10$ % и $\theta = d\sigma / d\varepsilon \neq 0$ (рис. 1, *а*).

При втором способе изучения ЭПФ обнаружено (рис. 1, *б*), что небольшая деформация превращения $\varepsilon_{tr} = 0.7$ % появляется при $\sigma_{ten} = 50$ МПа и является полностью обратимой, то есть имеет место ЭПФ. С ростом σ_{ten} величина ε_{tr} и ЭПФ увеличиваются. Максимальный ЭПФ 9.4 % наблюдается при $\sigma_{ten} = 125$ МПа, когда $\varepsilon_{tr} = 9.8$ %. При повышении напряжений до $\sigma_{ten} = 150$ МПа обратимая деформация или ЭПФ уменьшается до 9.2 % и наблюдается необратимая деформация до 1.6 %. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры необратимой деформации обнаруживают широкие дефекты упаковки и остаточный ГПУ мартенсит.

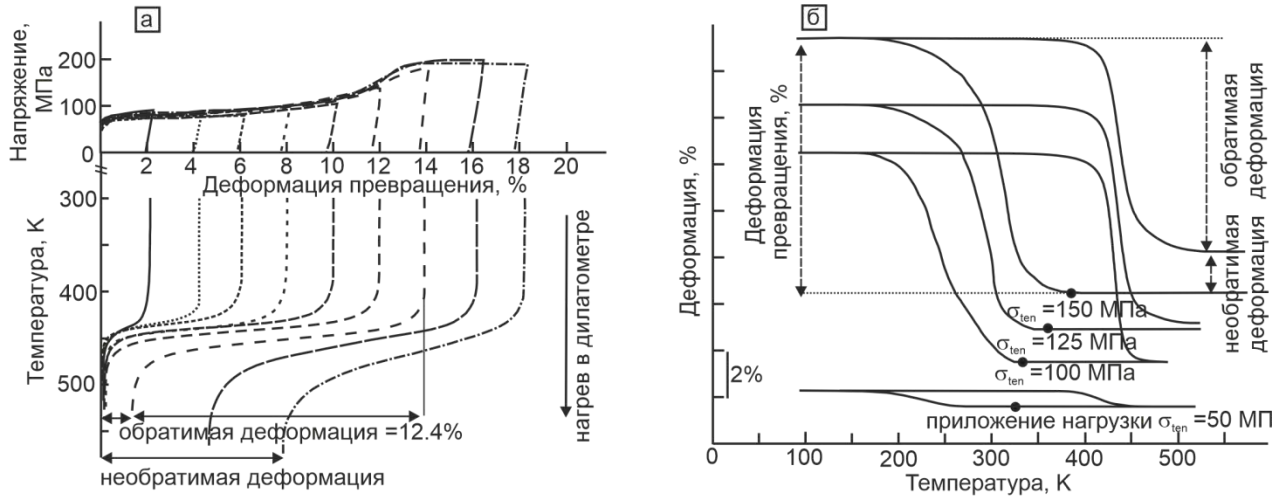


Рис. 1. Результаты исследования эффекта памяти формы в цикле «нагрузка-разгрузка» при температуре $M_s = 250$ К с последующим нагревом (*а*) и в цикле «охлаждение-нагрев» под растягивающим напряжением σ_{ten} (*б*) в $[\bar{1}44]$-монокристаллах высокоэнтропийного сплава $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4.9}C_{0.1}$ (ат. %).

Электронно-микроскопические исследования закаленных [001]-монокристаллов сплава $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ показали, что кристаллы после закалки имеют двухфазную структуру, состоящую из ОЦК-фазы и упорядоченных частиц β-фазы. Частицы β-фазы имеют равноосную форму и размер от 10 до 15 нм. Частицы имеют когерентное сопряжение с высокотемпературной фазой и сохраняют

когерентность с мартенситом. Установлено, что на границе «частица-мартенсит» не наблюдается дислокаций, что является прямым доказательством сохранения когерентного сопряжения решеток частицы и мартенсита.

На температурной зависимости критических напряжений, необходимых для развития МП под нагрузкой $\sigma_{Ms}(T)$, наблюдается сложная стадийность (рис. 2, *а*), которая ранее не отмечалась на других сплавах с памятью формы [1, 2]. С ростом температуры от 203 до 300 К напряжения σ_{Ms} уменьшаются, затем в интервале 300–423 К напряжения не изменяются и при $T > 423$ К σ_{Ms} растут с увеличением температуры испытания. Уменьшение напряжений σ_{Ms} с ростом температуры, т.е. отрицательное значение $\alpha = d\sigma_{Ms}/dT$, наблюдается в сплавах с содержанием Cr более 5 ат. % [3]. Это, согласно соотношению Клапейрона-Клаузиуса ($d\sigma_{Ms} / dT = -\Delta S / \varepsilon_0 = -\Delta H / T_0\varepsilon_0$, где ΔS и ΔH – изменение энтропии и энтальпии при МП, T_0 – температура химического равновесия фаз), свидетельствует о положительном значении ΔS. Такую аномалию связывают с развитием магнитных превращений в мартенсите и в высокотемпературной фазе. Мартенсит и высокотемпературная фаза испытывают антиферромагнитные и ферромагнитные превращения, соответственно [3].

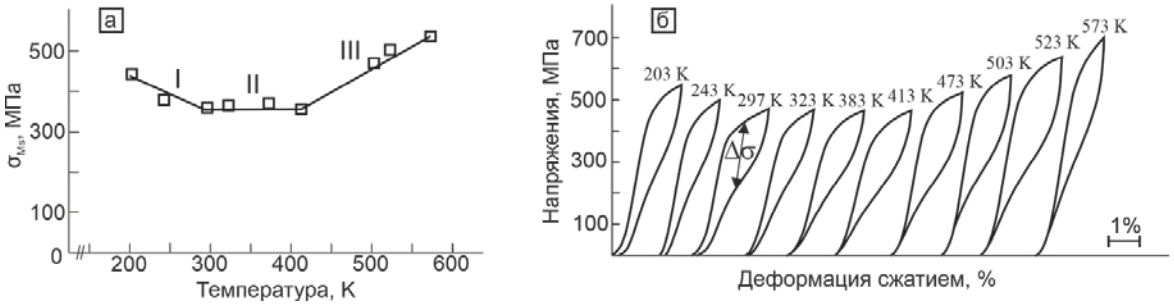


Рис. 2. Температурная зависимость критических напряжений (*а*) и сверхэластичности (*б*) в [001]-монокристаллах сплава $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ (ат. %) при сжатии в интервале от 203 до 573 К.

СЭ в закаленных [001]-монокристаллах сплава $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ (ат. %) реализуется в широком интервале температур от 203 до 573 К и наблюдается высокотемпературная СЭ. Максимальное значение СЭ, полученное при $T = 300$ К, составило 6.2 %. Механический гистерезис $\Delta\sigma$, рассчитанный на середине петли СЭ, слабо зависит от температуры деформации.

Выше приведенные результаты свидетельствуют о большом инновационном потенциале сплавов FeMnNiAlCr, особенно для их будущего использования при посадке ракет на Луну и Марс, благодаря их способности сохранять СЭ в широком интервале температур и слабо изменяющихся с температурой механических свойствах.

Результаты исследования получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0007.

Литература

1. *Otsuka K., Ren X.* // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 511. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
2. *Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е. Ю., Тимофеева Е.Е.* Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах на основе железа и никелида титана / под общ. ред. Ю.И. Чумлякова. Томск: Изд-во НТЛ, 2010.
3. *Xia Ji, Noguchi Y., Xu X. et al.* // Science. 2020. Vol. 369. P. 855. https://doi.org/10.1126/science.abc1590

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ХАРАКТЕР МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРУПНОЗЕРНИСТОГО И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$

А. А. Чуракова[1], Э. И. Исхакова[1, 2]
[1] Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа
[2] Уфимский университет науки и технологий
churakovaa_a@mail.ru

Сплавы с памятью формы (например, TiNi) широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях промышленности [1–3]. Одним из потенциальных методов

повышения прочностных и функциональных характеристик сплава TiNi является термоциклирование. Характеристики образования структуры в процессе старения являются предметом обширных исследований в сплавах TiNi. В частности, многочисленные научные группы проводили исследования влияния температуры и времени изотермического отжига на размеры, морфологию и распределение частиц фазы Ti_3Ni_4. Таким образом, изучение влияния старения на микроструктуру и свойства сплава TiNi с предварительным термоциклированием представляет собой значительный интерес, учитывая необходимость повышения прочности и функциональной стабильности материала. Использование методов интенсивной пластической деформации структуры позволяет уменьшить размер зерна, способствуя формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) или нанокристаллической (НК) структуры в этих сплавах. В данном исследовании применялся метод комбинированной обработки, включающей термоциклирование и последующее старение на сплаве TiNi с крупнозернистой и ультра-мелкозернистой структурой. Исследования проводились на сплаве Ti – 50.8 ат. % Ni в крупно-зернистом и ультрамелкозернистом состояниях после термоциклирования и последующими отжигами в диапазоне температур от 250 до 400°C. В результате такой обработки наблюдается образование и накопление дислокаций в структуре с увеличением числа циклов как в КЗ состоянии, так и в УМЗ состоянии. После максимального количества циклов и последующего отжига при низких и высоких температурах наблюдалось дополнительное увеличение плотности дислокаций. В некоторых областях структуры в УМЗ состоянии также обнаружено присутствие частиц старения. Данные, полученные в крупнозернистом состоянии, показывают, что на кривых ДСК при прямом мартенситном превращении появляется отчетливый экзотермический пик. Напротив, при обратном мартенситном превращении наблюдается эндотермический пик, который связан с возникновением высокотемпературной аустенитной фазы B2 из мартенситной фазы B19'. После термоциклирования в течение 100 циклов наблюдался пик от промежуточной фазы R при прямом мартенситном превращении и снижение температур мартенситных превращений ($M_н$, $A_к$). После завершения максимального количества циклов наблюдались разнонаправленные изменения температуры, включая небольшое снижение температуры начала прямого превращения ($M_н$) и температуры окончания обратного превращения ($A_к$), а также повышение температуры конца прямого превращения ($M_к$) и начала обратного превращения ($A_н$). Вследствие влияния многократных мартенситных превращений в структуре после 250 циклов и последующего низкотемпературного отжига в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается выделение частиц Ti_3Ni_4.

Работа выполнена в молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов» ИФМК УФИЦ РАН.

Литература

1. *Khachin V.N., Pushin V.G., Kondratyev V.V.* Titanium Nickelide: Structure and Properties. M.: Nauka, 1992. 161 p.
2. *Brailovski V., Prokoshkin S., Terriaultet P., Trochu F.* Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications. Montréal: Ecolede technology esuperieure (ETS). 2003. 851 p.
3. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape Memory Materials. Cambridge University Press. Cambridge, 1999. 284 p. New York: Cambridge University Press, 1998. 284 p.

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ФОРМИРОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО И ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

О. Ю. Шешуков[1, 2], М. А. Михеенков[1], Д. В. Егиазарьян[1, 2], А. М. Михеенков[2]
[1] *Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*
o.j.sheshukov@urfu.ru

В условиях сталеплавильного производства образуются в основном два типа шлака – окислительного рафинирования (ОР) металлического расплава в дуговых электропечах (шлаки ДСП) и шлаки восстановительного рафинирования (ВР) в агрегатах «ковш-печь» (шлаки АКП). Фазовый состав таких шлаков приведен в таблице.

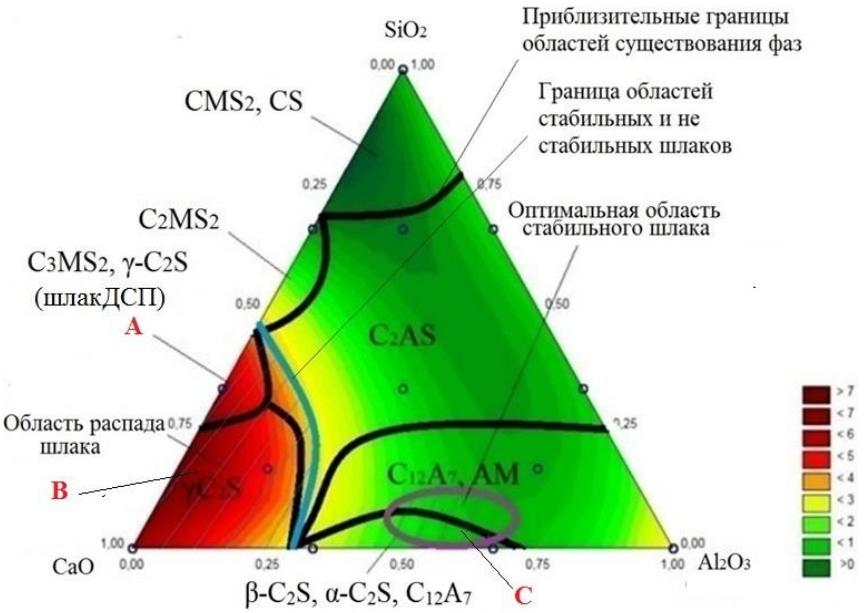
Фазовый состав сталеплавильных шлаков

Тип шлака	Фазовый состав, %							
	FeO	Fe_3O_4	β-2 CaO × SiO_2	3 CaO × MgO × 2 SiO_2	12 CaO × 7 Al_2O_3	MgO	CaS	Прим.
Шлаки ДСП	20.4	24.1	38.15	15.9	–	–	–	1.45
Шлаки АКП	Ост.	–	41.4	–	37.2	12.5	1.0	

В дуговых печах плавят металлолом. Для обеспечения успешного протекания окислительного рафинирования в печи, в самом начале плавки, подается значительное количество обожженной извести CaO. За счет взаимодействия CaO с окалиной металлолома и оксидами железа, выходящими в шлак при продувке расплавленной стали кислородом, происходит ассимиляция извести и формирование в шлаке низкоосновной (CaO × Fe_2O_3) и высокоосновной (2 CaO × Fe_2O_3) форм феррита кальция. Одновременно при продувке жидкой стали кислородом в шлак выходит пентаоксид фосфора (P_2O_5). Кислый оксид SiO_2, образующийся за счет окисления кремния, содержащегося в шихтовых материалах и попадающий в печь вместе с загрязненным металлоломом, вытесняет амфотерный оксид Fe_2O_3 из феррита кальция, формируя в шлаке две силикатные фазы – двухкальциевый силикат (β-2 CaO × SiO_2) и мервинит (3 CaO × MgO × 2 SiO_2). При этом оксиды железа выходят в шлак в виде самостоятельных фаз. Образовавшийся в шлаке двухкальциевый силикат имеет высокотемпературную полиморфную β-модификацию, которая называется ларнит. Формирование ларнита в шлаке сопровождается частичным изоморфным замещением кремнекислородных тетраэдров в молекуле двухкальциевого силиката пентаоксидом фосфора, перешедшим в шлак при продувке стали кислородом. За счет замещения ионов SiO_4^{4-} в молекуле двухкальциевого силиката ионами PO_4^{3-} происходит его ионная стабилизаци, и двухкальциевый силикат при охлаждении не рассыпается. Другая силикатная фаза – мервинит – является магний-замещенным аналогом двухкальциевого силиката. Оксид магния образуется в шлаке за счет частичного разъедания им периклазовой футеровки печи. В результате всех этих процессов формируется окончательный фазовый состав шлака окислительного рафинирования, представленный вюститом FeO (20.4 %), магнетитом Fe_3O_4 (24.1 %), ларнитом β-2 CaO × SiO_2 (38.15 %), мервинитом 3 CaO × MgO × 2 SiO_2 (15.9 %) и примесями (1.45 %).

Шлаки ДСП имеют устойчивую структуру, перерабатываются и используются в качестве щебня в дорожном строительстве.

Из печей ДСП сталь передается в агрегат «ковш-печь» (АКП) для восстановительного рафинирования. При передаче стали происходит отсечка шлака, которая не обеспечивает полное отделение шлака от металлического расплава, поэтому часть шлака ДСП попадает в АКП, формируя шлак АКП на начальной стадии рафинирования, соответствующий фазовому составу шлака ДСП. Область такого шлака отмечена на рисунке точкой А (рис.).



Фазовый состав шлака АКП.

В АКП сильные восстановительные условия, за счет чего оксиды железа в шлаке ДСП быстро восстанавливаются до металлического железа, и в шлаке АКП остаются только две фазы – двухкальциевый силикат (β-$2\,CaO \times SiO_2$) и мервинит ($3\,CaO \times MgO \times 2\,SiO_2$). Для обеспечения десульфурации в агрегат «ковш-печь» подается CaO, который, взаимодействуя с мервинитом, вызывает его распад по реакции:

$$3\,CaO \times MgO \times 2\,SiO_2 + CaO = 2\,(2\,CaO \times SiO_2) + MgO \quad (1)$$

В результате протекания данной реакции в АКП формируется шлак, отмеченный на фазовой диаграмме (рис.) точкой В.

При взаимодействии CaO с серой металла происходит его десульфурация по реакции:

$$CaO + Fe + S = CaS + FeO \quad (2)$$

Наличие в шлаке АКП после распада мервинита большого количества MgO и двухкальциевого силиката увеличивает его вязкость, снижая рафинирующие свойства. Для повышения рафинирующих свойств шлака в него вводится глиноземистый флюс (Al_2O_3). При охлаждении шлака β-$2\,CaO \times SiO_2$ переходит в γ-$2\,CaO \times SiO_2$, формируя окончательный фазовый состав шлака АКП, состоящий из майенита ($12\,CaO \times 7\,Al_2O_3$) – 37.2 %; периклаза (MgO) – 12.5 %; двухкальциевого силиката (γ-$2\,CaO \times SiO_2$) – 41.4 %; около 1 % CaS; остальное FeO.

Переработка шлаков АКП представляет гораздо большую проблему из-за большого количества в них низкотемпературной модификации белита (γ-C_2S), образующегося в результате сложных полиморфных преобразований высокотемпературных модификаций белита (α-C_2S, α'-C_2S и β-C_2S) при охлаждении от 1425 до 830°C, сопровождающихся увеличением объема кусков шлака и их распадом на пылевидную фракцию. Присутствие значительных количеств запыленных фракций после распада шлака АКП затрудняет их массовую переработку в шлаковый щебень и является причиной загрязнения выбросами пыли на месте хранения этих отходов.

Тем не менее, входящие в состав сталеплавильных шлаков ДСП и АКП фазы майенит ($12\,CaO \times 7\,Al_2O_3$) и двухкальциевый силикат ($2\,CaO \times SiO_2$) обладают некоторой гидравлической активностью, т.е. способностью твердеть при взаимодействии с водой. Повысить их гидравлическую активность можно за счет сульфатирования, т.е. за счет их взаимодействия с гипсом. В результате такого взаимодействия образуются безводные минералы, обладающие высокой гидравлической активностью:

- сульфосиликат кальция – сульфоспуррит $2\,(2\,CaO \times SiO_2) \times CaSO_4$;
- сульфоалюминат кальция – йелимит $3\,(CaO \times Al_2O_3) \times CaSO_4$.

Оптимизация состава вяжущего осуществлялась методом симплекс решетчатого планирования, подготовка сырьевой смеси на основе шлака АКП, шлака ДСП и гипса осуществлялась путем совместного помола компонентов в соответствии с планом проведения эксперимента. Это позволило выявить состав, обладающий высокой прочностью 50.4 МПа. С использованием разработанного вяжущего несколько лет производилась тротуарная плитка. Такой состав также пригоден для общестроительного применения и устройства оснований дорожного полотна.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Afonikova N.S. 43
Alaei Mojtaba 19, 126

Bakhteev I.S. 417
Barbero Alice 32
Bradai D. 43

Faraji G. 43
Furman E.L. 417

Jumaev M.T. 115

Kogtenkova O.A. 43
Korshunov A.N. 90

Manakhov A.M. 287
Momenzadeh Abardeh Zahrasadat 101

Nekrasov A.N. 43
Nervi Carlo 32
Nikitina Victoria 32
Nishimoto S. 90

Oganov A.R. 19, 32, 80, 101, 126
Oleinik K.I. 417
Olimjonova N.V. 115
Osinkina T.V. 417

Posokhova S.M. 287

Rezaei Nafise 126

Shvanskaya L.V. 14
Soliev L. 115
Straumal A.B. 43
Straumal B.B. 43

Terekhova A.A. 417

Valiev R.M. 417
Vasiliev A.N. 14

Wagle V. 287

Zeraati Majid 80

Абакумов А.М. 17, 265, 269, 271, 281, 288
Абарбанель Н.В. 55, 335
Абатурова Н.А. 361
Абдулагатов А.И. 365, 446
Абдулагатов И.М. 365, 446
Абдулина В.Р. 132
Абзалов Д.И. 412
Абрамов А.В. 414
Абрамов А.Ю. 28
Абрамов П.А. 41, 440
Абрамова В.Д. 195
Агапкин М.Д. 257
Агнаев С.С. 301, 326, 442
Адамов А.А. 445
Акимова Е.Б. 345, 413
Аккузин С.А. 460, 471
Акованцева А.А. 408
Акопджанян Т.Г. 412
Аксенов Д.А. 290, 297
Аксенов С.М. 17, 219
Александров А.Е. 330
Алексеев А.А. 155
Алексеева А.М. 279, 283
Алексеева Е.В. 258
Алексеева О.А. 129
Алехина Р.А. 157
Алиев А.М. 436
Аликина Ю.А. 155
Алимгулов Р.Р. 414
Аль-Касим А.С. 275
Альмяшев В.И. 111
Аммосова О.А. 302, 324
Анаников В.П. 272
Андреев В.А. 456, 457
Андреев О.В. 71, 158, 165, 254
Андрухович И.М. 178
Анимица И.Е. 270
Анкудинов А.В. 304
Анохин Д.В. 308
Антипин А.М. 129, 291
Антипов Е.В. 4, 272, 277, 279, 283
Антонова Е.П. 258, 262
Антошин А.А. 405
Антропова И.Г. 183
Антропова Т.В. 177
Анфимова И.Н. 177
Анциферов Е.А. 303
Анциферова А.В. 303
Апраксин Р.В. 304
Апрятина К.В. 305, 316, 341
Аргунова А.Г. 307, 377
Арефьева О.Д. 406
Артамонов А.В. 176
Арутюнян Н.Р. 353
Астанин В.В. 18, 481
Астанин Вас.Вл. 415
Астанин Вл.Вас. 415
Атучин В.В. 44
Аубакирова В.Р. 33
Афонникова С.Д. 159
Ахкямова А.Ф. 308
Ахмадишин А.М. 259
Ахмадуллина Д.Р. 144
Ахмадуллина Н.С. 161

Ахметова А.И. 309
Аюрова О.Ж. 311
Аюшеев Б.Б. 56

Бабкин С.Б. 37
Бадмаев С.Д. 40, 313
Бадмаева С.В. 314, 399
Баёва О.Г. 455
Базаров Б.Г. 44, 74, 85, 98, 140, 145, 241
Базарова Ж.Г. 44, 48
Базарова Ц.Т. 85
Баимова Ю.А. 472
Бакиева О.Р. 163, 245
Бакланова Н.И. 114, 171
Бакланова Я.В. 96, 215, 232, 264
Балабанова Е.А. 77, 150
Балабушевич Н.Г. 315
Балагуров А.М. 425, 450
Банаев М.В. 57
Баранцев Д.А. 142
Барашев Н.Р. 414
Бардакова К.Н. 4
Бардаханов С.П. 438
Барышникова О.В. 30, 164, 219
Бастриков Р.М. 416
Батраев И.С. 41, 454
Бауман Ю.И. 159
Бауск А.В. 165
Баутина С.А. 202
Бахадур А.М. 166, 195
Бахтеев И.С. 490
Башкиров Е.А. 474, 476
Бегнарский В.В. 458
Бекренев Н.В. 337
Белова К.Г. 270
Белоконева Е.Л. 137
Белоногов Е.К. 168
Белоусова В.Д. 167
Бельтюков Е.А. 414
Беляев В.Д. 313
Беляев И.М. 418, 455
Беляков С.А. 262
Березин М.А. 461
Берников И.П. 67
Беспятов М.А. 143
Беттельс Е.К. 234
Бигбаева А.В. 76, 82, 96, 169, 215
Бирюков Я.П. 149
Благодатских И.В. 330
Бобрук Е.В. 415, 419, 481
Бобрынина Е.А. 316, 341
Богач А.В. 121
Богдан Н.С. 50, 339
Богданова А.П. 236
Богословцева А.Л. 58
Болотина Н.Б. 72
Большаков В.О. 190
Борисов А.С. 120, 132
Боркова М.А. 71
Бородина О.А. 260
Борщ В.Н. 327
Борягина И.В. 383
Ботвин Г.В. 324, 379
Бочарова И.В. 276
Бритвин С.Н. 60, 64
Бронникова С.М. 438
Брылев К.А. 20
Бубнова Р.С. 20, 130, 138, 149
Бузанов Г.А. 234
Бузлуков А.Л. 264
Бузник В.М. 6
Бузоверов М.Е. 317
Булышева Е.О. 170
Бунин И.Ж. 207
Бурдаков В.С. 320
Бурдуковский В.Ф. 4, 188, 353, 401
Бурмистров В.А. 273
Бурхинова Н.Ю. 420
Бурыкина Ю.В. 272
Буряк А.К. 211, 480
Бухтияров В.И. 5
Буянова Е.С. 81
Быков П.А. 422
Быкова Т.М. 490
Быстрова И.М. 327

Вайнер Б.Г. 21
Вакулин И.В. 318
Валеева А.А. 124
Валеева Ф.Г. 68
Валиев Р.З. 6, 492
Валиев Р.Р. 424, 483, 492
Валитов В.А. 437
Валяев Д.В. 171
Ванеева Е.Е. 61, 93
Варламова Л.Ю. 393
Васекина Т.Ф. 383
Василенко И.В. 339
Васильев В.А. 319
Васильев Р.Б. 22
Васильева А.А. 127
Васильева И.Д. 127
Васильева Л.А. 68
Васильева Э.А. 358
Васильков А.Ю. 360
Васин Р.Н. 425
Вахрушев А.А. 173
Велигжанин А.А. 487
Вепрева А.И. 289
Верещагин О.С. 65

Верлов Н.А. 320
Вершинина Т.Н. 425, 450
Викулова Е.С. 227
Виндокуров И.В. 427, 445
Владимир И.И. 123
Владимирова Е.В. 267
Власова Е.Н. 336, 347, 352
Воинова В.В. 51
Волгин М.И. 63, 110
Волков А.И. 24, 259
Волков А.С. 137, 148
Волкова А.А. 237
Волкова И.А. 64, 65
Володарский А.Б. 428
Володин В.Д. 220
Волокитин А.В. 429
Волокитина И.Е. 431
Волошин С.Ю. 405
Волчкова Е.В. 234
Воробьёв Е.В. 433
Воробьёв М.С. 217, 434
Воробьева С.Н. 202
Воронина И.С. 80
Воронков Д.С. 28
Воронкова В.И. 129, 139, 282, 291
Воронова А.А. 360
Воротынцев А.В. 55
Втюрин А.Н. 67
Ву И. 492
Вылегжанина М.Э. 321
Выродова А.В. 497

Габбасов Р.Р. 437
Гавриков А.В. 317
Гаврюшкин П.Н. 57, 67
Гагарина А.Ю. 174
Гайнанова Г.А. 68
Гайфуллин Р.Ю. 436
Галецкий И.А. 464
Галиева Э.В. 437
Галлямов Э.М. 164
Галушко А.С. 272
Галушко Т.Б. 361
Гапанович М.В. 230
Гапич Д.И. 261, 286, 293, 353
Гареев А.И. 433
Гаркави М.С. 176
Гаркави С.З. 176
Гармаев Б.З. 311, 438
Гасенкова И.В. 178
Гафурова М.Н. 365
Гейдт П.В. 58
Гельфонд Н.В. 143
Герасимов Е.Ю. 353
Гилев А.Р. 24
Гилязова А.Н. 405
Гиппиус А.А. 283
Гирсова М.А. 177
Гладковский С.В. 496
Глазырина П.Ю. 69
Глезер А.М. 487
Гнеденков А.С. 6, 439
Гнеденков С.В. 6, 39, 439
Головин И.С. 425, 450
Головина Г.Ф. 177
Голосов М.А. 171
Голубева Е.О. 75
Голубева О.Ю. 155
Гомзин А.И. 415
Гордеев А.В. 355
Гордеев Е.В. 258, 262 ,295, 296
Горелова Л.А. 65
Горулева Л.С. 478
Гофман И.В. 391
Грасс В.Э. 418, 455
Гребенкина А.А. 179
Григорченко В.М. 71
Григорьев М.В. 231
Григорьев М.С. 234
Григорьева В.Д. 102, 103, 181, 182
Гридчина В.М. 72
Гриценко Ю.Д. 454
Гроссман В.Г. 74
Грушина А.А. 189
Губанова Г.Н. 321
Гудкова Н.А. 357
Гульник М.И. 339
Гуляев И.П. 41, 440
Гуляшинов П.А. 183
Гусева Е.В. 242
Гутерман В.Е. 25
Гуткин М.Ю. 492

Дамбуева Д.В. 323
Данзанова Е.В. 302, 324
Девятков В.Н. 434
Дегтярева С.П. 441
Дедов А.Г. 317
Дейнеко Д.В. 105, 219
Демин К.А. 301, 326, 442
Демина С.В. 149
Денисова Л.Т. 75
Денисова Т.А. 224, 264
Дергунов С.А. 176
Джусупкалиева Р.И. 327, 382
Дик Д.В. 420
Димитрова О.В. 137, 148
Дихтяр Ю.Ю. 265
Дмитренко М.Е. 35, 328, 354
Дмитриев А.В. 267

Дмитриев А.И. 194
Добровольский А.А. 184
Добродумов А.В. 389, 391
Добрыненко Е.С. 209
Должикова Е.А. 269
Дондуков С.Д. 301, 326, 442
Доржиева С.Г. 185
Дрожжин О.А. 277, 279, 283
Дубов В.В. 167
Дубовая О.А. 234
Дубовцев Д.Ю. 289
Дубских В.А. 363
Дудин Д.С. 26, 444
Дудкина С.П. 248, 249
Думина И.С. 329, 395
Дун Сяо 8
Дурнова Н.В. 127
Дьяконов Г.С. 433, 447

Егиазарьян Д.В. 500
Егорихина М.Н. 33
Егорова А.В. 270
Елагин Д.И. 330
Еленская Н.В. 445
Елецкий П.М. 260
Емельянова В.Г. 186
Еникеев Н.А. 419
Еняшин А.Н. 69, 76, 82, 94, 124, 224, 232
Ержанов Б. 425
Ермаков В.А. 188, 293, 353
Ермакова Е.Н. 248, 249
Ермина А.А. 190
Ермошин А.А. 226
Етмишева С.С. 446
Еуров Д.А. 332, 394
Ефремов Ю.М. 334
Ефремова О.И. 158

Жарова Е.Д. 189
Жарова Ю.А. 190
Жачук Р.А. 251
Жданов А.П. 51
Железнов В.В. 39
Жеребцов С.В. 471
Жидков М.В. 194
Жижин К.Ю. 51
Жилина Е.М. 467, 482
Жилина М.А. 465
Жинкина О.А. 77, 150
Жуланова Т.Ю. 221, 226
Жумаев М.Т. 78, 106
Журавлев Н.А. 224
Журавская О.Н. 388
Журенко С.В. 283

Забелина Е.В. 191, 196, 292
Заболоцкая Е.В. 82
Заводов А.В. 447
Завьялов М.А. 280
Зайнуллина А.Р. 448
Зайнуллина Л.И. 448
Зайцев А.А. 476
Зайцев С.Д. 305, 316, 341
Зайцев С.С. 343
Зайцева Н.А. 209
Зайцева Э.А. 25
Закоржевский В.В. 250
Замулаева Е.И. 474
Зарипова К.А. 123
Зарифуллин Т.И. 448
Зарубин Д.М. 55, 316, 335, 368
Захаркин М.В. 279, 283
Захаров Д.М. 296
Захарова А.С. 450
Захарова В.А. 349
Захарова Е.Ю. 121
Захарова Л.Я. 68, 358
Захарова Н.В. 336
Захарчук К.Н. 342
Зераати М. 41, 454
Зильберг Р.А. 170, 192, 237, 318
Злобина И.В. 337
Зобов К.В. 438
Золотарев Д.А. 414
Золотарева М.С. 342
Золотова Е.С. 41, 264, 486
Зубатова Д.А. 271
Зубков В.Г. 76, 82, 96, 169, 232

Иванников А.А. 452
Иванов Д.А. 308, 367
Иванова И.В. 209
Иванова Л.А. 320
Иванова Т.А. 339
Иванькова Ю.И. 393
Ивлева Л.И. 80
Игнатов С.Г. 350, 409
Игуменов И.К. 41, 454
Икорников Д.М. 37
Исакова Т.А. 379
Истомин П.В. 418, 455
Истомина Е.И. 418, 455
Истомина Ю.П. 418, 455
Истранова Е.В. 405
Исхакова Э.И. 499
Ишмакаева Г.И. 170, 192

Кадырбардиев А.Т. 436
Казаков С.М. 121
Казакова А.В. 194

Казанцева Е.А. 413
Казаринов И.А. 28
Казберова А.Ю. 355
Каймиева О.С. 81
Калашников И.Е. 422
Калинкин М.О. 76, 82, 94
Каменева М.Ю. 293
Канцыпа И.В. 25
Капишников А.В. 58
Капустин Д.О. 465
Карабельникова Е.С. 273
Караваев И.А. 234
Кардаш Т.Ю. 41
Карелин Р.Д. 456, 457
Карпюк П.В. 167
Картавцов Р.А. 434
Карташов В.В. 416
Касимова В.М. 191, 196
Катин И.В. 422
Каторова Н.С. 272
Каурова И.А. 80
Качалова А.И. 316, 341
Келлер И.Э. 26, 444, 445
Келлерман Д.Г. 82, 299
Ким А.В. 460
Киреева И.В. 497
Кирсанова М.А. 83
Кирюханцев-Корнеев Ф.В. 474
Кирюхина Г.В. 148
Киселев Е.А. 24
Клечковская В.В. 347
Клименко М.М. 272
Климов А.О. 166, 195
Климов М.Е. 18
Клунный В.А. 212
Клюшин И.И. 452
Кнерельман Е.И. 381, 382
Кобелева Л.И. 422
Ковалев И.А. 466
Ковалева А.Н. 342, 343
Коваленко Л.Ю. 273
Коваль Н.Н. 217, 434
Ковальский А.М. 275
Ковтунец Е.В. 44, 84, 85, 98, 134, 140, 145, 241, 311
Кожевников В.Л. 267
Кожевникова Н.М. 48
Козеева Л.П. 293
Козик М.В. 344
Козлов В.В. 385
Козлов С.М. 370
Козлова Н.С. 191, 196, 292
Козодаев Д.А. 174
Колзунова Л.Г. 186
Колобанов А.И. 243
Колобов А.Ю. 198, 200
Колодежная Е.В. 176
Колодезев В.Е. 353, 401
Комаров В.С. 456, 457
Комарова Е.Г. 345, 413
Комендо И.Ю. 167
Кондриков Н.Б. 406
Конев А.С. 24
Коннова Г.Н. 201
Кононенко Я.И. 439
Кононова С.В. 321, 336, 347
Константинова Е.И. 92
Конькова Т.В. 360
Копылов А.С. 408
Кораблева Е.А. 488
Коренев С.В. 202
Коржикова-Влах Е.Г. 391
Коржнева К.Е. 67
Корзников А.В. 458
Корзникова Г.Ф. 458
Коркунова О.С. 4
Корнева А.В. 458
Корнеев А.В. 46
Корнопольцев В.Н. 311
Королева М.С. 87, 119, 285
Корольков О.Е. 458
Корона Д.В. 264
Короткова А.В. 349, 410
Корчагин А.В. 292
Корчагин Д.В. 194
Коряков А.Д. 92
Косинова М.Л. 248, 249
Костенко М. 7
Кострюков В.Ф. 203, 204
Костюк С.В. 50, 339
Косырева М.О. 204
Котова И.Ю. 205, 215, 264
Котова С.Л. 334
Котякова К.Ю. 350, 393
Кох А.Е. 89, 206
Кох К.А. 89, 166, 195
Кох Д.А. 206
Кочанов А.Н. 207
Кочанов Г.П. 466
Красавина Е.П. 355
Красилин А.А. 189
Красилина Д.А. 189
Красненко Т.И. 209
Краснопеева Е.Л. 352
Кржижановская М.Г. 20, 65, 88, 130, 138, 149
Кривега Е.С. 334
Кривенцов В.В. 245
Кривецкий В.В. 179, 236
Кручинина Е.В. 347
Крылов А.А. 482

Крылов А.С. 67
Крылова С.Н. 67
Крючева К.Д. 478
Ксендзов Е.А. 50
Кузин Т.М. 143
Кузнецов А.Б. 41, 89, 486
Кузнецов А.Н. 121
Кузнецов В.А. 188, 261, 286, 293, 353, 401
Кузнецов В.Л. 353, 401
Кузнецов Д.К. 226
Кузнецов Д.М. 68, 358
Кузнецова А.Д. 313
Кузнецова Е.С. 211, 480
Кузнецова П.Л. 272
Кузьмин А.В. 289
Кузьмин В.И. 440
Кузьмина М.А. 46
Кузьминова А.И. 35, 328, 354
Кузьмичева Г.М. 80
Куклин И.Э. 414
Куксгаузен Д.А. 497
Куксгаузен И.В. 497
Кулеметьев И.Д. 230
Кульбачинский В.А. 228
Кулюхин С.А. 63, 110, 355
Куншина Г.Б. 276
Курашкина А.А. 277
Курбаков А.И. 90
Курбатов Р.В. 44
Курдюков Д.А. 332, 394
Куриленко Л.Н. 177
Куркин Н.А. 357
Куртина Д.А. 22
Кустов Л.М. 381, 382
Кутовая И.В. 290
Кутуков П.С. 179, 212
Кучеряев К.А. 144, 409, 410
Кучкина И.О. 330
Кушназарова Р.А. 358
Кущев С.Б. 168
Кытин В.Г. 228

Лаврентьев В.К. 321
Лавров А.Н. 261, 286, 293
Лазоряк Б.И. 30, 105, 117, 164, 219, 223, 247
Лайшева Н.В. 456
Ланда С.Б. 320
Ларичкин А.Ю. 353, 401
Лебедев А.И. 22
Лебедев М.С. 227, 246
Лебедева Г.К. 321
Лебедева Г.Н. 336
Лебедева М.В. 260
Левашов Е.А. 461, 474, 476
Левин А.А. 344
Левин В.М. 465
Левин О.В. 24
Левина И.И. 330
Ленина О.А. 358
Леонидов И.А. 92
Леонтьева-Смирнова М.В. 471
Лепешкин С.В. 61, 93
Либерман Е.Ю. 360
Липина О.А. 76, 82, 94, 96, 169, 215, 224, 232
Литвинов В.А. 92
Литвинова М.А. 359
Литовченко И.Ю. 460, 471
Лихачев А.И. 371
Логвинова А.В. 85, 98, 140
Логинов П.А. 461
Лозанов В.В. 171
Локтев А.С. 317
Ломовская Н.Ю. 361, 403
Ломовской В.А. 157, 361, 403, 462
Лопатин С.И. 77, 150
Лукашов В.В. 41, 440, 454
Луценко Д.С. 230
Лучинин Н.Д. 257
Лучников Л.О. 127
Лыпенко Д.А. 51
Лысенко В.А. 100
Лысенко К.А. 121, 228
Лысков Н.В. 129
Лысова А.А. 363
Львов В.А. 344, 364
Львов Л.О. 466
Лю Х. 425, 450

Макаревич М.И. 339
Макаров А.А. 127
Макаров В.Н. 216
Максимова Л.А. 127
Максимовский Е.А. 248
Максумова А.М. 365, 446
Малышкина О.В. 65
Мальцев А.П. 41, 278, 370
Манахов А.М. 275
Мандарханова С.Б. 223
Манохина Е.А. 148
Марагаева В.Н. 164
Маренко А.П. 279, 283
Марикуца А.В. 283
Марков А.А. 280
Марков А.Н. 335
Марков Д.П. 371
Маругин А.М. 46
Марченко В.С. 439
Маршеня С.Н. 282
Марясевская А.В. 367
Масленникова М.С. 368

Матвеев А.В. 173
Матвеев А.Т. 275
Матвеев Е.С. 123
Матвеев З.А. 4, 353
Матигоров А.В. 231
Махмадов Х.Р. 78
Маякова А.С. 81
Медведева Н.И. 264
Медянкина И.С. 94, 224
Меленевская Е.Ю. 352
Мендес П.К.Д. 370
Менчикова Г.Н. 382
Меньшутина Н.В. 398
Меренцов А.И. 136
Меркулов О.В. 280
Мещерякова А.А. 369
Мещерякова Е.Е. 282
Милейко С.Т. 37
Миллер Е.Ф. 102, 103, 108, 109
Милонов А.С. 464
Миненкова И.В. 480
Миргородская А.Б. 358
Миронов А.В. 283
Мисин В.М. 330
Мифтахов Д.Т. 433
Михайленко М.А. 345
Михайлов А.А. 184
Михайлова А.А. 370
Михайловская О.А. 328, 354
Михальчик Е.В. 315
Михеев Р.С. 422
Михеева М.М. 281
Михеенков А.М. 500
Михеенков М.А. 500
Мишаков И.В. 159
Мишигдоржийн У.Л. 464
Мишин П.И. 315
Мишунина Е.С. 465
Мозылева М.А. 260
Мокеев М.А. 217, 434
Молокеев М.С. 44, 74, 145, 165
Моргун Н.П. 406
Моржухин А.М. 239
Моржухина С.В. 239
Морозов А.В. 271
Морозов В.А. 30, 105, 117, 164, 219
Мороков Е.С. 428, 465
Мосеенков С.И. 353, 401
Мосиевич Д.В. 315
Москвин П.В. 217, 434
Мосунов А.В. 164, 219, 247
Мотков М.М. 448
Мочалова М.С. 398
Мошников В.А. 174
Музафарова Д.З. 106
Мурашкин М.Ю. 419, 448
Мурзаев Р.Т. 472
Мусабиров И.И. 436
Мусихин А.Е. 102, 103, 108, 109
Мухаметдинов Ч.Р. 192
Мухуров Н.И. 178
Мухучев А.А. 436
Мясников И.Ю. 220

Набиев Б.А. 270
Нагимов М.И. 436
Надуткин А.В. 418, 455
Назаров А.Ю. 424, 483
Назарова А.А. 143
Нартова А.В. 173
Нащекин А.В. 371, 373, 391
Нащекина Ю.А. 371, 373, 391
Неволин Ю.М. 63, 110, 355
Некрасова Т.Н. 352
Немудрый А.П. 313
Ненастьева А.О. 111
Нестеренко С.Н. 121
Нестерова Н.В. 71
Неумоин А.И. 39
Неумолотов Н.К. 51
Низомов И.М. 112
Никитин Е.Н. 358
Никитин Н.А. 309
Никифоров Я.А. 114
Никишина А.Н. 4
Николаев А.А. 483
Николашин М.А. 123
Никоноров П.Г. 28
Новиков А.П. 220
Новикова В.О. 387
Новикова Н.Е. 129
Новоселов Д. 7
Номеровский А.Д. 439
Номоев А.В. 438
Носкова А.С. 386
Нурзуллоев У.У. 144, 409

Обвинцева Ю.А. 270
Образцова Е.Д. 353
Овсянников Н.А. 282
Оганов А.Р. 7, 41, 61, 93, 278, 370, 454
Огарков А.И. 466
Опра Д.П. 39
Орешонков А.С. 145
Орлова Е.И. 129, 139, 282, 291
Осинкин Д.А. 262, 295
Осинкина Т.В. 469, 482
Осипова В.В. 460, 471
Остапчук Е.А. 231
Остроушко А.А. 221, 226

Павлов И.А. 374, 376
Павлов С.И. 371
Павлова А.Д. 271
Павлова Э.Т. 117, 223, 247
Панарин Е.Ф. 388
Панасенко О.М. 315
Панасина Т.В. 142
Панин Е.А. 429, 431
Паперж К.О. 25
Парфенов Е.В. 33, 34
Парфенова Л.В. 33, 34
Паршина А.С. 203
Пасечная А.В. 337
Пасечник Л.А. 94, 224
Патраманская М.Д. 81
Пахомов М.А. 469
Пацелов А.М. 496
Пенькова А.В. 35, 328, 354
Переверзев Д.И. 299
Переяславцев А.Ю. 360
Пермяков Г.Л. 26
Пермякова А.Е. 221, 226
Перов Н.С. 487
Перфильева Т.И. 283
Пескишев С.А. 441
Петраков В.С. 292
Петрикова Е.А. 217
Петров В.В. 379
Петров В.Н. 470
Петров Д.Д. 324
Петрова В.А. 347
Петрова С.А. 81
Петрова Ю.Р. 317
Петухов А.Н. 335
Петухова Г.А. 211
Петухова Д.Е. 227, 248
Петухова Е.С. 307, 377, 379
Пийр И.В. 87, 119, 285
Пимшин И.Д. 120
Пискайкина М.М. 285
Платонов В.Б. 184
Плеханов А.Г. 249
Плечов П.Ю. 454
Победенная З.В. 497
Побеленская Д.В. 286
Поволяева Е.А. 471
Погожев Ю.С. 476
Подгорбунский А.Б. 39
Покидова О.В. 387
Полевик А.О. 228
Полевик А.Ю. 121
Полехина Н.А. 460, 471
Политов Б.В. 299
Полковников А.А. 158, 254
Половинкин А.А. 466
Половов И.Б. 414
Поляков А.С. 123
Полякова П.В. 472
Помогайло Д.А. 381
Помогайло С.И. 327, 381, 382
Пономарев С.Г. 242
Попов З.И. 330
Попов И.С. 76, 96, 124
Попова Е.Н. 321
Попова М.Б. 220
Поротникова Н.М. 296
Постников М.С. 136
Потанин А.Ю. 474, 476
Потапов А.М. 198, 200
Потемкин Д.И. 40
Прасолов Н.Д. 371, 373
Пресняков И.А. 228
Пригода К.В. 190
Приходченко П.В. 184
Прокошкин С.Д. 457
Протасов А.В. 496
Прудников А.И. 385
Пугачева Е.В. 327, 382
Пугачева Н.Б. 490
Путилова Е.А. 478
Пухова О.Е. 383
Пыркова А.Б. 289
Пыцкий И.С. 211, 480

Рабенок Е.В. 230
Ракитин В.В. 230
Рамазанов И.А. 481
Рамазанов К.Н. 424, 483
Рахманова М.И. 89
Репин Д.А. 77, 150
Реснянская А.С. 319
Ретивов В.М. 167
Ровинская Н.В. 383
Рогачев А.С. 36
Рогило Д.И. 493
Рогова А.Н. 466
Рогожников В.Н. 40
Романцев Б.А. 456
Рудзис З.В. 202
Руднева Ю.В. 202
Рулев И.И. 308
Румянцева М.Н. 184, 212
Русейкина А.В. 231
Русских А.С. 467, 482
Русских О.В. 221
Рухов А.В. 327
Рыбковский Д.В. 61, 93
Рыбникова А.А. 76, 226, 232
Рыжков М.А. 92
Рыжов Д.А. 280

Рябчук В.К. 46

Сабирова И.Э. 81
Савина А.А. 134, 269, 271, 281, 288
Савина Я.Н. 424, 483
Савинкина Е.В. 234
Сагатов Н.Е. 57
Сагатова Д.Н. 41, 57
Сагитова А.С. 236
Садловский С.В. 303
Садыков А.Р. 216
Саетова Н.С. 289
Сайгареев Р.А. 159
Салихова Н.К. 26
Салищев Г.А. 8, 465, 471, 485
Саломатина Е.В. 329, 368, 386, 395
Сальникова Е.И. 165
Самигуллина Р.Ф. 209, 224
Самошкин Д.А. 454
Самудио Ф.Б. 370
Санин В.Н. 37
Санина Н.А. 387
Сараева А.А. 497
Саранчина Е.М. 486
Саркеева А.А. 484
Саунина С.И. 127
Севрюков О.Н. 452
Селиверстов А.Ф. 355
Селиверстова О.Е. 258
Семенова В.Н. 327
Семенюк А.О. 485
Семина А.Ю. 389
Сенатов Ф.С. 344, 364
Сергеев А.И. 83
Сериков Д.В. 168
Сериков С.В. 176
Сивакова А.О. 37
Сидоров В.А. 136
Сидорова Е.В. 129
Сизов Г.С. 130
Сийдра О.И. 120, 132
Симонов-Емельянов И.Д. 462
Синебрюхов С.Л. 6, 39, 439
Синяшин О.Г. 68
Сироткина М.Ю. 371, 373
Ситко А.В. 388
Ситникова Л.А. 269
Скрипаленко М.М. 456
Скрыпник М.Ю. 22
Смирнов Г.С. 135
Смирнов Д.А. 476
Смирнова Е.А. 304
Смирнова Е.С. 129
Смирнова Л.А. 305, 316, 329, 341, 368, 386, 395
Смирнова М.Ю. 389
Смирнова Н.Н. 55
Смирнова О.Н. 329, 395
Снытников П.В. 40, 313
Собко С.А. 485
Соболев А.В. 228
Соболь М.Е. 24
Собянин В.А. 313
Соколов А.А. 39
Соколов И.Е. 243
Солдатенко С.А. 168
Солиев Л. 78, 106, 112
Солнцев К.А. 466
Соловьев Л.А. 44
Соловьев Т.М. 379
Соловьева А.Б. 408
Солодовников С.Ф. 56, 134, 145, 264, 440, 454, 486
Солодовникова З.А. 56, 134, 486
Соломаха О.А. 391
Сорокин П.Б. 44
Сорокин Т.А. 129, 291
Сорокина Л.Ю. 393
Сорокина Н.И. 129
Сорокина Ю.А. 28
Спивак Ю.М. 174
Спиридонова К.В. 471
Спиридонова Т.С. 44, 56, 84, 85, 134, 140, 152, 205, 215
Станкус С.В. 454
Станчик А.В. 230
Старостин Н.П. 302, 324
Стенина И.А. 10, 289
Степанов Н.Д. 465, 471
Степанова А.С. 354
Степанова М.А. 391
Стерхов Е.В. 136
Стефанович С.Ю. 137, 164, 219
Стовпяга Е.Ю. 332, 394
Столяров В.В. 458
Стоцкий А.Г. 447
Стрельникова С.С. 466
Субанаков А.К. 44, 84
Суворова Е.И. 360
Суляева В.С. 248
Сумников С.В. 450
Сундарева Ю.А. 395
Сундеев Р.В. 487
Сунцов А.Ю. 299
Супрун Е.А. 353
Сурат Л.Л. 76, 82, 96, 169
Суханов К.С. 24
Сыренжапова А.С. 183

Тагирова А.А. 437
Талаловская Н.М. 28
Талипов Р.Ф. 318
Тамбовцев А.С. 440
Тамеев А.Р. 330
Тананаев И.Г. 12
Тарабукина Е.Б. 389
Тарарушкин Е.В. 135
Тарасов Б.А. 466
Ташкинов М.А. 427, 445
Ташланов М.Ю. 282
Темников О.В. 371, 373
Терес Ю.Б. 237
Терехова С.М. 452
Тестов Д.С. 239
Тимашев П.С. 4, 14, 334, 405
Тимонов А.М. 304
Тимохин И.Ю. 488
Тимчук А.В. 111
Титаренко М.Д. 290
Титков В.В. 223
Титов А.А. 136
Титов А.Н. 136
Титова О.В. 485
Титова С.Г. 136
Тиунова А.В. 194
Тихомирова Е.А. 441
Ткачев А.В. 283
Ткачев Е.Н. 261, 293
Ткаченко О.П. 381, 382
Толмачев В.А. 190
Толстобров И.В. 289
Томас М.А. 363
Томина Е.В. 357
Топникова А.П. 137
Третьяченко Е.В. 127
Трифонов В.А. 143
Трофимов Д.А. 462
Трофимова О.В. 158
Трохачева А.Э. 490
Трухачева М.П. 129, 291
Трушников Д.Н. 26
Тувалев И.И. 472
Тураева Т.Л. 168
Тушинова Ю.Л. 85, 140, 185, 241
Тырышкин П.А. 440
Тютюнник А.П. 76, 94, 96, 169, 215, 224, 232, 264

Убугунов В.Л. 376
Уваркин П.В. 413
Уварова А.А. 398
Улаханов Н.С. 464
Ульяницкий В.Ю. 454
Умылин В.Е. 292
Упоров С.А. 136
Упорова А.М. 224
Усманов Э.И. 492
Уткин Д.Е. 493
Ухинова М.В. 399

Файзуллин А.Л. 405
Фан Т. 454
Фаррахов Р.Г. 33
Фахрутдинов А.Н. 272
Федоров А.А. 353, 401
Федоров А.Л. 307, 377, 402
Федоров Д.С. 264
Федорова К.А. 258
Федотов А.Д. 461
Федотов И.В. 452
Федотов Н.А. 343
Федотов П.В. 353
Федотов С.С. 257, 282
Федяева М.А. 93
Фесик Е.В. 242
Филатов С.К. 20, 130, 138, 149
Филатова А.А. 152
Филиппов А.А. 420
Фомичев В.В. 243
Франк-Каменецкая О.В. 46, 65
Фролов А.С. 83
Фролов Д.И. 188, 261, 286, 293, 353
Фукина Д.Г. 329, 386

Хаглеев А.Н. 301, 326, 442
Хайкина Е.Г. 48, 56, 134, 152, 205, 215, 264
Хаиткулов А.Р. 424, 483
Хаметова Э.Ф. 245
Хамидов М.А. 365
Хамова Т.В. 46
Ханхасаева С.Ц. 314, 323, 399
Хао Дж. 425, 450
Харисова К.А. 258
Харитонов Д.В. 488
Харитонова Е.П. 129, 139, 282, 291
Хахинов В.В. 359
Хе Л. 425, 450
Хижняк Е.А. 246
Хисметов А.М. 179
Хлебников Н.А. 414
Хлебникова О.А. 403
Хмелевская И.Ю. 457
Ходимчук А.В. 295, 296
Холхоев Б.Ч. 4, 188, 353, 401
Хохлов В.А. 198, 200
Храпова Е.К. 189
Хрипунов А.К. 347
Христидис Я.И. 405
Хрусталёв В.Н. 121

Хрыкина О.Н. 72
Худолей А.В. 25

Цветников А.К. 6
Цветнов М.А. 406
Цыбенова Д.В. 140, 374
Цыренова Г.Д. 223, 247

Чагин М.Н. 248, 249
Чаркин Д.О. 120
Челибанов В.П. 46
Чепайкин Е.Г. 382
Чепкасов С.Ю. 58
Черевко С.Э. 398
Черепанов В.А. 24
Черкасов В.В. 456, 457
Черкасова А.В. 408
Черкасова Е.В. 142
Черкасова Е.И. 341
Черкасова Т.Г. 142
Черкасова Т.С. 496
Чернов В.М. 460, 471
Чернышов Д.М. 297
Чернявский А.С. 466
Черняйкин И.С. 143
Чибиряк Ю.М. 123
Чижов А.С. 212
Чиканова Е.С. 144, 349, 409, 410
Чимитова О.Д. 145
Чириков А.А. 379
Чугунов Ю.В. 403
Чулкова Т.Г. 51
Чумилина Л.Г. 75
Чумляков Ю.И. 497
Чуракова А.А. 499
Чуриков Д.О. 337
Чуфаров А.Ю. 76, 94, 96, 169, 224, 232

Ша Г. 492
Шаблинский А.П. 138, 149
Шайсултанов Д.Г. 471
Шаламова А.М. 299
Шалимова А.В. 487
Шамсутов И.В. 280
Шаяпов В.Р. 58, 246, 248, 249
Шванская Л.В. 148
Швертня К. 458
Шевельков А.В. 228
Шевцов С.В. 466
Шевченко В.С. 206
Шелепова Е.В. 159
Шерзоди С. 112
Шершнев И.В. 408
Шестопалов М.А. 49
Шешуков О.Ю. 500
Шибаков И.А. 250
Шилов В.А. 40
Шилов Г.В. 194
Шилова О.А. 46
Шиман Д.И. 50, 339
Широкова Е.С. 289
Шишин А.А. 159
Шишкин Д.А. 299
Шкварин А.С. 136
Шкляев А.А. 251, 493
Шлегель В.Н. 253
Шляйд Т. 231
Шматова О.И. 290
Шокодько А.В. 466
Шокодько Е.А. 466
Шорец О.Ю. 138, 149
Шорников Д.П. 466
Штанский Д.В. 144, 349, 350, 409, 410
Штро А.А. 388
Шубин Ю.В. 159
Шувалова Е.В. 381
Шугуров С.М. 77, 150
Шулаев Н.А. 158, 254
Шуренков А.А. 363
Шутилов Р.А. 41, 454

Щитовская Е.В. 186

Эмануэль В.Л. 320

Юдин В.Н. 41, 56, 145, 486
Южаков И.А. 438
Юрченко Н.Ю. 465
Юрченко О.С. 485
Юрьев И.О. 71, 158, 165, 254
Юсупов В.С. 456, 457

Ягубский Э.Б. 194
Якиманский А.А. 51
Якиманский А.В. 51, 352
Яковлева М.С. 152
Якубович О.В. 148
Яминский И.В. 309
Япаскурт В.О. 129
Ярославцев А.Б. 10, 289
Яшина Л.В. 83

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Антипов Е.В. Металл-ионные аккумуляторы: материалы и перспективы развития……..…….... 4

Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Матвеев З.А., Коркунова О.С., Никишина А.Н., Тимашев П.С. Фотополимеризационная 3D- и 4D-печать высокотемпературных полимерных изделий……..…. 4

Бухтияров В.И. Формирование активных центров в нанесенных биметаллических катализаторах – разработка способов приготовления и подбор условий активации……..... 5

Валиев Р.З. Наноструктурные металлические биоматериалы для медицинских применений….…… 6

Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков А.С., Цветников А.К., Бузник В.М. Многофункциональные защитные покрытия на поверхности металлов и сплавов…….. 6

Оганов А.Р., Костенко М., Новоселов Д., Дун Сяо. Факторы стабильности химических соединений….. 7

Салищев Г.А. Многокомпонентные сплавы с несколькими основными элементами: структура и свойства…….. 8

Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Накопители энергии: перспективы и материалы……. 10

Тананаев И.Г. Химическая технология материалов Арктики: новые разработки и внедрения……... 12

Тимашев П.С. Умные материалы для регенеративной медицины……. 14

Shvanskaya L.V., Vasiliev A.N. Diverse magnetic chains in inorganic compounds……... 14

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

Абакумов А.М. Слоистые катодные материалы металл-ионных аккумуляторов на основе оксидов и халькогенидов……... 17

Аксенов С.М. Ионообменные и миграционные свойства природных титано- и цирконосиликатов: экспериментальные и теоретические данные…… 17

Астанин В.В., Климов М.Е. Низкотемпературная сверхпластичность для композитов с металлической матрицей……... 18

Alaei Mojtaba, Oganov A.R. Optimizing supercell structures for heisenberg exchange interaction calculations……...…….. 19

Брылев К.А. Материалы на основе октаэдрических металлокластерных комплексов…….. 20

Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Термическое расширение кислородных соединений с гетерополиэдрическими анионными группами……...…….. 20

Вайнер Б.Г. Применение современной инфракрасной термографии для изучения сорбционных свойств поверхности твердых тел……...… 21

Васильев Р.Б., Куртина Д.А., Скрыпник М.Ю., Лебедев А.И. Хиральные атомарно-тонкие полупроводники $A^{II}B^{VI}$: синтез, самосборка и хироптические свойства 2*D* экситонов……..….. 22

Волков А.И., Конев А.С., Левин О.В. Полимеры с переменной проводимостью: управление электропроводностью путем внедрения дискретных редокс-центров……... 24

Гилев А.Р., Киселев Е.А., Суханов К.С., Соболь М.Е., Черепанов В.А. Материалы на основе $Ln_2NiO_{4+\delta}$ с замещением по *A*- и *B*-подрешеткам как катоды топливных элементов: состав, структура, свойства 24

Гутерман В.Е., Паперж К.О., Канцыпа И.В., Зайцева Э.А., Худолей А.В. Изучение кинетики жидкофазного синтеза платиносодержащих наночастиц как путь к созданию новых электрокатализаторов……..…… 25

Келлер И.Э., Салихова Н.К., Дудин Д.С., Трушников Д.Н., Пермяков Г.Л. Остаточные напряжения и искажение геометрии металлической стенки, выращенной на подложке проволочно-дуговой наплавкой: численное моделирование и эксперимент……..……... 26

Казаринов И.А., Воронков Д.С., Сорокина Ю.А., Талаловская Н.М., Абрамов А.Ю., Никоноров П.Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного накопления и хранения электрической энергии……..... 28

Лазоряк Б.И., Барышникова О.В., Морозов В.А. Дизайн функциональных материалов для оптоэлектроники…… 30

Nervi Carlo, Barbero Alice, Nikitina Victoria, Oganov A.R. Electrochemical reduction of CO_2 in water to methanol……. 32

Парфенов Е.В., Аубакирова В.Р., Фаррахов Р.Г., Егорихина М.Н., Парфенова Л.В. Биосовместимые покрытия на титановых и циркониевых сплавах, получаемые плазменно-электролитическим оксидированием……..... 33

Парфенова Л.В., Парфенов Е.В. Создание гибридных материалов для медицины на основе олигопептидов и полисахаридов: достижения и перспективы…… 34

Пенькова А.В., Кузьминова А.И., Дмитренко М.Е. Мембраны из биополимеров: получение, модификация и применение…… 35

Рогачев А.С. Получение высокоэнтропийных сплавов и соединений методами механического сплавления и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза…… 36

Санин В.Н., Икорников Д.М., Сивакова А.О., Бабкин С.Б., Милейко С.Т. Синтез литых высокоэнтропийных сплавов на основе систем Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Ti, Zr, Hf) и Nb–Ta–Hf–(Cr, V, Ti, Zr, Dy) методом центробежной СВС-металлургии и получение на их основе композитов сплав / оксидное волокно для ультравысокотемпературного применения……. 37

Синебрюхов С.Л., Опра Д.П., Железнов В.В., Соколов А.А., Неумоин А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В. Модификация анодных материалов на основе трититаната натрия для натрий-ионных аккумуляторов……..... 39

Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Рогожников В.Н., Шилов В.А. Структурированные катализаторы для водородных технологий и газохимии…….. 40

Солодовников С.Ф., Оганов А.Р., Гуляев И.П., Лукашов В.В., Абрамов П.А., Зераати М., Золотова Е.С., Игуменов И.К., Кузнецов А.Б., Сагатова Д., Шутилов Р.А., Юдин В.Н., Батраев И.С., Кардаш Т.Ю., Мальцев А.П. Поиск новых сложных оксидов для термобарьерных покрытий…… 41

Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Afonikova N.S., Nekrasov A.N., Faraji G., Straumal A.B., Bradai D. Competition between the formation and decomposition of a solid solution in Al−Mg alloys during high-pressure torsion……... 43

Сорокин П.Б. Роль лонсдейлита в процессе нуклеации и роста алмаза под высоким давлением……... 44

Субанаков А.К., Ковтунец Е.В., Курбатов Р.В., Спиридонова Т.С., Атучин В.В., Молокеев М.С., Соловьев Л.А., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Новые двойные бораты одно-трех- и одно-двухвалентных металлов: поиск, синтез, структура и свойства……...……... 44

Франк-Каменецкая О.В., Корнеев А.В., Кузьмина М.А., Рябчук В.К., Хамова Т.В., Шилова О.А., Челибанов В.П., Маругин А.М. О природе фотокаталитических свойств Ti-модифицированных гидроксилапатитов……... 46

Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Базарова Ж.Г., Кожевникова Н.М. Семейства тройных молибдатов и вольфраматов как основа для разработки новых функциональных материалов……... 48

Шестопалов М.А. Функциональные материалы, содержащие октаэдрические кластерные комплексы……..... 49

Шиман Д.И., Богдан Н.С., Ксендзов Е.А., Костюк С.В. Синтез гибких полимерных матриц на основе полиизобутилена для эффективной защиты нанокристаллов…… 50

Якиманский А.В., Чулкова Т.Г., Якиманский А.А., Лыпенко Д.А., Воинова В.В., Неумолотов Н.К., Жданов А.П., Жижин К.Ю. Функционализация полифлуоренов для применения в оптоэлектронике и хемосенсорике……... 51

Секция 1
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ. СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Абарбанель Н.В., Зарубин Д.М., Смирнова Н.Н., Воротынцев А.В. Влияние функционализации сополимера дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида 1-метилимидазолом на термодинамические свойства в области от 80 K до 345 K…….. 55

Аюшеев Б.Б., Спиридонова Т.С., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Юдин В.Н., Хайкина Е.Г. Семейство двойных вольфраматов *LnR*$(WO_4)_3$ (*R* – трехвалентный элемент): синтез, строение, функциональные свойства……... 56

Банаев М.В., Сагатова Д.Н., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н. $K_2C_2O_5$ – первый пример структуры, стабильной при атмосферном давлении…… 57

Богословцева А.Л., Шаяпов В.Р., Капишников А.В., Чепкасов С.Ю., Гейдт П.В. Механические напряжения в пленках нитрида алюминия, полученных методом магнетронного распыления…….. 58

Бритвин С.Н. Кристаллохимия слоистых алюминатов кальция (*AFm* фаз)……... 60

Ванеева Е.Е., Лепешкин С.В., Рыбковский Д.В., Оганов А.Р. Исследование структуры и стабильности нанокластеров, перспективных для создания новых энергоемких материалов..... 61

Волгин М.И., Кулюхин С.А., Неволин Ю.М. Физикохимические свойства интерметаллических соединений урана с рутением…….. 63

Волкова И.А., Бритвин С.Н. Влияние химического состава и температуры на синтетический аналог буссенготита……...…….. 64

Волкова И.А., Франк-Каменецкая О.В., Верещагин О.С., Малышкина О.В., Горелова Л.А., Кржижановская М.Г. Влияние температуры и состава на пироэлектрические свойства материалов со структурой турмалина..... 65

Втюрин А.Н., Крылов А.С., Крылова С.Н. Комбинационное рассеяние света в металлоорганических каркасных соединениях……..…….. 67

Гаврюшкин П.Н., Берников И.П., Коржнева К.Е. Новые фазы соединений Li*X*Se_2 (*X* = Al, Ga, In) и перспективы их использования в нелинейной оптике……... 67

Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Кузнецов Д.М., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Синяшин О.Г. Геминальные дикатионные ПАВ с карбаматными фрагментами: агрегационная и солюбилизационная активность…….. 68

Глазырина П.Ю., Еняшин А.Н. Квантово-химическое исследование наноструктур CrI_3 и их эндоэдральных композитов с углеродными нанотрубками…… 69

Григорченко В.М., Боркова М.А., Нестерова Н.В., Юрьев И.О., Андреев О.В. Соединения *Ln*SeF, система NdF_3–Nd_2Se_3..... 71

Гридчина В.М., Хрыкина О.Н., Болотина Н.Б. Проявление эффекта Яна-Теллера в структуре монокристаллов гексаборидов празеодима и неодима в температурном диапазоне 30–293 K…..…… 72

Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Молокеев М.С. Твердые растворы $Tl_{2-x}K_xMg_2(MoO_4)_3$ и $Tl_{2-x}Rb_xMg_2(MoO_4)_3$ со структурой типа лангбейнита……... 74

Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Голубева Е.О. Структура и термодинамические свойства оксидных соединений системы CaO–Ga_2O_3–R_2O_3 (*R* – редкоземельные элементы)……... 75

Еняшин А.Н., Сурат Л.Л., Рыбникова А.А., Бигбаева А.В., Калинкин М.О., Попов И.С., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Липина О.А., Зубков В.Г. Люминесцентные свойства и электронная структура висмутсодержащих германатов…… 76

Жинкина О.А., Шугуров С.М., Балабанова Е.А., Репин Д.А., Лопатин С.И. Высокотемпературные термодинамические свойства керамики на основе системы CeO_2–TiO_2–Al_2O_3…… 77

Жумаев М.Т., Махмадов Х.Р., Солиев Л. Уточнение фазовой диаграммы многокомпонентной системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 100°C..……... 78

Zeraati Majid, Oganov A.R. Computational screening of complex oxides for next-generation thermal barrier coatings……...… 80

Ивлева Л.И., Кузьмичева Г.М., Воронина И.С., Каурова И.А. Роль сверхстехиометрического легирования в формировании структуры и состава монокристаллов $Ca_3(VO_4)_2$ и твердых растворов на их основе при выращивании методом Чохральского…….. 80

Каймиева О.С., Маякова А.С., Сабирова И.Э., Патраманская М.Д., Буянова Е.С., Петрова С.А. Получение и изучение физико-химических свойств висмут-содержащих сложных оксидов……..... 81

Калинкин М.О., Сурат Л.Л., Бигбаева А.В., Еняшин А.Н., Липина О.А., Келлерман Д.Г., Заболоцкая Е.В., Зубков В.Г. Особенности кристаллической структуры и люминесцентные свойства систем $Li_2Zn_{(1-x)}Mn_xGe_3O_8$ и $Li_2Zn_{(1-x)}Cr_xGe_3O_8$……..... 82

Кирсанова М.А., Фролов А.С., Сергеев А.И., Яшина Л.В. Количественная оценка антиструктурных дефектов в кристаллической структуре топологических изоляторов AB_2Te_4 (A = Mn, Ge, Sn, B = In, Sb, Bi) с помощью компьютерного моделирования изображений высокого разрешения……... 83

Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Субанаков А.К. Ионопроводящие свойства некоторых представителей семейств двойных боратов $Na_3RE(BO_3)_2$, $K_3REB_6O_{12}$ (RE – РЗЭ)……. 84

Ковтунец Е.В., Тушинова Ю.Л., Спиридонова Т.С., Базарова Ц.Т., Логвинова А.В., Базаров Б.Г. 2D-отрицательное тепловое расширение и ионная проводимость глазеритоподобных тройных молибдатов состава $KA_{1/2}M_{1/2}(MoO_4)_2$ (A = Co, Mg, Zn; M = Zr, Hf)…… 85

Королева М.С., Пийр И.В. Влияние *s*-, *p*-, *f*-содопирования на оптические и диэлектрические свойства замещенных ниобатов висмута пирохлоров…….. 87

Кржижановская М.Г. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов с редкоземельными элементами…….. 88

Кузнецов А.Б., Кох К.А., Рахманова М.И., Кох А.Е. Нестехиометрия в хантитоподобных боратах и ее влияние на оптические свойства 89

Курбаков А.И., Korshunov A.N., Nishimoto S. Кристаллическая и магнитная структуры, магнитные свойства хирального $PbMnTeO_6$ по данным нейтронной дифракции……. 90

Леонидов И.А., Константинова Е.И., Литвинов В.А., Коряков А.Д., Рыжков М.А. Электрофизические свойства и термоэлектрические характеристики манганитов на основе $CaMnO_3$: влияние кислородного окружения и диспропорционирования ионов Mn^{3+}……... 92

Лепешкин С.В., Ванеева Е.Е., Федяева М.А., Рыбковский Д.В., Оганов А.Р. Предсказание структуры и стабильности кластеров и молекул……... 93

Липина О.А., Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Калинкин М.О., Еняшин А.Н., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П. Особенности кристаллического строения и люминесцентные свойства двойных сульфатов $M_3Sc(SO_4)_3:Eu^{3+}$ и $MSc(SO_4)_2:Eu^{3+}$ (M = NH_4, K)…… 94

Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Попов И.С., Бигбаева А.В., Сурат Л.Л., Бакланова Я.В., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. Структура и свойства кольцевых германатов $Ba_3RE_2(Ge_3O_9)_2$: DFT расчеты и экспериментальные результаты…… 96

Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Ковтунец Е.В. Синтез, структура и физико-химические свойства тройных молибдатов в системах M_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (M = K, Rb, R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi; M = K, R = Dy–Lu)……..…… 98

Лысенко В.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ag–Al–In…… 100

Zahrasadat Momenzadeh Abardeh, Oganov A.R. Crystal structure prediction of molecular crystals using uspex……... 101

Миллер Е.Ф., Мусихин А.Е., Григорьева В.Д. Кристалл Li_2WO_4: кристаллическая структура и коэффициенты термического расширения……. 102

Миллер Е.Ф., Мусихин А.Е., Григорьева В.Д. Кристалл Li_2MoO_4: кристаллическая структура и коэффициенты термического расширения……. 103

Морозов В.А., Дейнеко Д.В., Лазоряк Б.И. Связь между трендом изменения люминесценции и функцией модуляции заселенности в соединениях со структурой шеелита……...… 105

Музафарова Д.З., Жумаев М.Т., *Солиев Л.* Анализ кристаллизующих фаз и фазообразование в четырехкомпонентной взаимной системе Na, Al || SO_4, CO_3–H_2O при 273 и 298 К……. 106

Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф. Низкотемпературная теплоемкость молибдата цинка……...… 108

Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф. Кристаллическая структура и коэффициенты термического расширения молибдата цинка……... 109

Неволин Ю.М., Волгин М.И., Кулюхин С.А. Структурные особенности и реакционная способность родий-содержащих соединений в системе уран – благородные металлы……...…. 110

Ненастьева А.О., Тимчук А.В., Альмяшев В.И. Информационная система анализа и прогнозирования свойств материалов iv-smalta……...…….. 111

Низомов И.М., Шерзоди С., *Солиев Л.* Строение диаграммы растворимости в системе Na, Mg || SO_4, F–H_2O при 0°С……... 112

Никифоров Я.А., Бакланова Н.И. Исследование образования тройных боридных фаз в системе иридий – диборид циркония……...…….. 114

Olimjonova N.V., Jumaev M.T., *Soliev L.* Equilibrium phase diagram and stable phases present in the system Na, Ca || SO_4, HCO_3–H_2O at temperatures of 273 and 298 K…….……... 115

Павлова Э.Т., Морозов В.А., Лазоряк Б.И. Люминесцентные свойства пальмиеритоподобных молибдатов $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ (*R* = Tb, Ho) и фосфатов $Me_3(PO_4)_2$: $Eu^{2+/3+}$, M^+ (*Me* = Sr, Ba; *M* = Li, Na, K)……..... 117

Пийр И.В., Королева М.С. Модификация замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора с целью увеличения их проводимости…… 119

Пимшин И.Д., Борисов А.С., Сийдра О.И., Чаркин Д.О. Новые оксосульфаты $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ и $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6[Cu_{0.2}O_{0.2}]$ и кристаллохимические особенности соединений пунинитового морфотропного ряда……..... 120

Полевик А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Хрусталёв В.Н., Казаков С.М., Богач А.В., Кузнецов А.Н. Новые сложные фосфид-платиниды редких и уникальных структурных типов……..... 121

Поляков А.С., Владимир И.И., Зарипова К.А., Николашин М.А., Чибиряк Ю.М., Матвеев Е.С. Синтез сложных оксидов состава Ba_2MAlO_5…….. 123

Попов И.С., Еняшин А.Н., Валеева А.А. Поиск стабильных фаз NbN_x: эволюционный алгоритм и DFT расчеты……... 124

Rezaei Nafise, Alaei Mojtaba, Oganov A.R. Evaluating SCAN and r^2SCAN meta-GGA functionals for predicting transition temperatures in antiferromagnetic materials……... 126

Саунина С.И., Васильева А.А., Васильева И.Д., Третьяченко Е.В., Максимова Л.А., Макаров А.А., Дурнова Н.В., Лучников Л.О. Исследование структурных превращений полититаната калия, модифицированного Mn (II), методом комбинационного рассеяния света…… 127

Сидорова Е.В., Антипин А.М., Орлова Е.И., Смирнова Е.С., Трухачева М.П., Сорокин Т.А., Харитонова Е.П., Лысков Н.В., Новикова Н.Е., Япаскурт В.О., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Воронкова В.И. Особенности строения Na- и Cl, F-содержащих флюоритоподобных редкоземельных молибдатов…..……. 129

Сизов Г.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Кристаллические структуры и термическое расширение редкоземельных боратов кальция……... 130

Сийдра О.И., Борисов А.С., Абдулина В.Р. Обратимый топотактический переход кристалл-в-кристалл в минералах группы копиапита……...… 132

Спиридонова Т.С., Солодовников С.Ф., Ковтунец Е.В., Савина А.А., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. Семейства тройных молибдатов и вольфраматов в системах M'_2XO_4–M''_2XO_4–$R_2(XO_4)_3$ (M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Tm–Lu, In, Sc; X = Mo, W): синтез, строение, функциональные свойства……. 134

Тарарушкин Е.В., Смирнов Г.С. Исследование свойств водных растворов на межфазных поверхностях эттрингита и таумасита……...…… 135

Титов А.Н., Шкварин А.С., Меренцов А.И., Постников М.С., Титов А.А. Фазовое расслоение в слоистых дихалькогенидах переходных металлов IV группы……...……... 136

Титова С.Г., Стерхов Е.В., Упоров С.А., Сидоров В.А. P,T-диаграммы двойных манганитов РЗМ….. 136

Топникова А.П., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С., Стефанович С.Ю. Кристаллохимические особенности строения ацентрического нелинейно-оптического $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ и центросимметричного $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ боратов……... 137

Филатов С.К., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Шаблинский А.П., Шорец О.Ю. Отрицательное линейное термическое расширение материалов……..... 138

Харитонова Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. Особенности фазовых переходов флюоритоподобных соединений семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$……...… 139

Цыбенова Д.В., Ковтунец Е.В., Спиридонова Т.С., Тушинова Ю.Л., Логвинова А.В., Базаров Б.Г. Влияние температуры на деформации и ионную проводимость сложных молибдатов со структурой KMZ……..... 140

Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Баранцев Д.А., Панасина Т.В. Кристаллохимические характеристики биметаллических *d*-*f*-комплексов……...…. 142

Черняйкин И.С., Беспятов М.А., Назарова А.А., Трифонов В.А., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В. Теплоемкость и термодинамические функции $LiCsMo_3O_{10}$ во всей области существования твердой фазы……...……. 143

Чиканова Е.С., Ахмадуллина Д.Р., Кучеряев К.А., Нурзуллоев У.У., Штанский Д.В. Кинетический подход к описанию проблем кристаллизации в биологических жидкостях……..…… 144

Чимитова О.Д., Солодовников С.Ф., Молокеев М.С., Ковтунец Е.В., Юдин В.Н., Орешонков А.С., Базаров Б.Г. Тройные молибдаты в системе Rb_2MoO_4–$Ho_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$: синтез, структура и свойства……...….. 145

Шванская Л.В., Волков А.С., Манохина Е.А., Якубович О.В., Кирюхина Г.В., Димитрова О.В. Фосфаты никеля – производные от α-$CrPO_4$: кристаллохимия, электрохимические и магнитные свойства……...…….. 148

Шаблинский А.П., Шорец О.Ю., Демина С.В., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Положительное и отрицательное термическое расширение и полиморфные переходы соединений с $M(SO_4)_6$ (M = Na, K, Rb, Cs, Ca, Y, Sc) модулями……..... 149

Шугуров С.М., Жинкина О.А., Балабанова Е.А., Репин Д.А., Лопатин С.И. Термодинамические свойства оксидной керамики, содержащей диоксид церия……..... 150

Яковлева М.С., Филатова А.А., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г. Термическое расширение соединений с тетраэдрическим оксоанионом состава $M_7Cs_{11}R_4(MoO_4)_{15}$……...… 152

Секция 2
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю. Синтез геополимерных материалов на основе алюмосиликатов с различной морфологией частиц…….. 155

Алехина Р.А., Ломовской В.А. Физико-химические характеристики ПЭГ различной молекулярной массы в интервале температур от –150°С до +150°С……..…. 157

Андреев О.В., Юрьев И.О., Шулаев Н.А., Ефремова О.И., Полковников А.А., Трофимова О.В. Термовольтаический эффект в градиентной керамике SmS……...…. 158

Афонникова С.Д., Сайгареев Р.А., Шишин А.А., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В., Шелепова Е.В. Разложение метана на сплавном никель-медном катализаторе для получения углеродных наноматериалов…….. 159

Ахмадуллина Н.С. Легированные оксинитриды алюминия: синтез, строение и свойства……..... 161

Бакиева О.Р. Исследование локальной атомной структуры 3*d*-металлов методом EXELFS спектроскопии……..… 163

Барышникова О.В., Галлямов Э.М., Марагаева В.Н., Морозов В.А., Мосунов А.В., Лазоряк Б.И., Стефанович С.Ю. Ванадаты стронция, бария и свинца со структурой витлокита……..… 164

Бауск А.В., Молокеев М.С., Сальникова Е.И., Юрьев И.О., Андреев О.В. Физико-химические свойства оксоселенидов иттрия……..... 165

Бахадур А.М., Климов А.О., Кох К.А. Механическая гомогенизация синтетических железосодержащих сульфидов для подготовки стандартов для ЛА-ИСП-МС……..….... 166

Белоусова В.Д., Ретивов В.М., Дубов В.В., Карпюк П.В., Комендо И.Ю. Получение и характеризация прозрачной керамики на основе гадолиний-иттрий алюминий-галлиевого граната, легированного Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}…….. 167

Белоногов Е.К., Кущев С.Б., Сериков Д.В., Солдатенко С.А., Тураева Т.Л. О механизме рекристаллизации халькогенидов висмута при фотонной обработке некогерентным излучением…..... 168

Бигбаева А.В., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. $Ba_3La_2(Ge_3O_9)_2$: Tb^{3+}, Tb^{3+} / Eu^{3+}: кристаллическая структура, люминесцентные свойства и перспективы использования для бесконтактной термометрии……..……. 169

Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Ишмакаева Г.И. Вольтамперометрическая мультисенсорная система типа «электронный язык» для идентификации лекарственных средств напроксена различных производителей……..……... 170

Валяев Д.В., Лозанов В.В., Голосов М.А., Бакланова Н.И. Синтез и исследование кинетики окисления $HfIr_3$……..... 171

Вахрушев А.А., Нартова А.В., Матвеев А.В. Разработка модели глубокого машинного обучения для автоматизации анализа спектров РФЭС.....…… 173

Гагарина А.Ю., Козодаев Д.А., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Сканирующая зондовая микроскопия для диагностики и исследования свойств наноструктурированных материалов…….. 174

Гаркави М.С., Артамонов А.В., Гаркави С.З., Колодежная Е.В., Дергунов С.А., Сериков С.В. Функциональные наполнители и прекурсоры для композиционных материалов……..….. 176

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Новые медьсодержащие фотолюминофоры, соактивированные ионами иттрия и самария, на основе силикатных пористых стекол…….. 177

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И., Андрухович И.М. Особенности формирования и свойства фотонных кристаллов анодного оксида алюминия……. 178

Гребенкина А.А., Кутуков П.С., Хисметов А.М., Кривецкий В.В. Нанокристаллические материалы на основе композитов TiO_2 / Pt для полупроводниковых газовых сенсоров……..…… 179

Григорьева В.Д. Кристаллизация вольфрамата лития в условиях низких градиентов температуры, структура и люминесцентные свойства……..... 181

Григорьева В.Д. Кристаллы щелочных полимолибдатов: рост, структура, оптические свойства…….... 182

Гуляшинов П.А., Антропова И.Г., Сыренжапова А.С. Получение бесхлорных калийсодержащих удобрений на основе сынныритов…….. 183

Добровольский А.А., Платонов В.Б., Михайлов А.А., Приходченко П.В., Румянцева М.Н. 3D и 2D диоксид олова, синтезированный пероксидным методом: получение и сенсорные свойства при детектировании CO и H_2……..…… 184

Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л. Тройные молибдаты $CsRHf_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Ga, Cr, Fe): синтез и свойства……..... 185

Емельянова В.Г., Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В. Электрохимическое формирование нанокомпозитных материалов как сенсоров для определения пероксида водорода……..... 186

Ермаков В.А., Фролов Д.И., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Кузнецов В.А. Термоэлектрические свойства композитов с одностенными углеродными нанотрубками…….. 188

Жарова Е.Д., Грушина А.А., Храпова Е.К., Красилина Д.А., Красилин А.А. Образование германатов переходных металлов M_2GeO_4 (M = Ni, Fe, Co) в температурном диапазоне 500–800ºС..…….. 189

Жарова Ю.А., Ермина А.А., Большаков В.О., Пригода К.В., Толмачев В.А. Оптические свойства наночастиц серебра внедренных в монокристаллический кремний……...… 190

Забелина Е.В., Козлова Н.С., Касимова В.М. Спектрофотометрические дисперсионные методы измерения коэффициентов преломления……...… 191

Зильберг Р.А., Мухаметдинов Ч.Р., Ишмакаева Г.И. Новые хиральные материалы в дизайне энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров……..... 192

Казакова А.В., Тиунова А.В., Корчагин Д.В., Шилов Г.В., Жидков М.В., Дмитриев А.И., Ягубский Э.Б. Влияние галогенидных заместителей на супрамолекулярную структуру, переход спинов и проводящие свойства в комплексах Mn(III) с основанием шиффа sal_2323……...…. 194

Климов А.О., Бахадур А., Абрамова В.Д., Кох К.А. Особенности ЛА-ИСП-МС анализа микроконцентраций примесных элементов в сульфидах……...….. 195

Козлова Н.С., Забелина Е.В., Касимова В.М. Особенности измерения свойств диэлектрических кристаллов……...…….. 196

Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А. Зависимость экстинкции полосы поглощения молекулярного хлора от температуры……...…. 198

Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А. Спектроскопическое исследование насыщенных растворов хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов……..... 200

Коннова Г.Н. Новая структура статей и условия быстрой публикации в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая» (Russian Chemical Bulletin)……..... 201

Коренев С.В., Воробьева С.Н., Руднева Ю.В., Рудзис З.В., Баутина С.А. Комплексные соли на основе металлов платиновой группы и металлов V группы – перспективные предшественники наноразмерных металлических систем……...……... 202

Кострюков В.Ф., Паршина А.С. Газочувствительные свойства нанокристаллических пленок феррита иттрия, легированного ионами Mn(2+)……...… 203

Кострюков В.Ф., Косырева М.О. Синтез нанокристаллического феррита лантана, обладающего газочувствительными свойствами……..... 204

Котова И.Ю., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г. Электрофизические и термические свойства тройных молибдатов серебра, магния и трехвалентных элементов со структурой NASICON……...…. 205

Кох А.Е., Шевченко В.С., Кох Д.А. Выращивание кристаллов парателлурита в низкоградиентном тепловом поле и их применение……...…….. 206

Кочанов А.Н., Бунин И.Ж. Методы электронной микроскопии, нано- и микроиндентирования для исследования структурных и механических свойств геоматериалов……...…… 207

Красненко Т.И., Иванова И.В., Добрыненко Е.С., Самигуллина Р.Ф., Зайцева Н.А. Цвет и свет: пигменты и люминофоры на основе виллемита……..... 209

Кузнецова Е.С., Петухова Г.А., Пыцкий И.С., Буряк А.К. Масс-спектрометрические методы мониторинга материалов для поиска следовых количеств примесей……..….. 211

Кутуков П.С., Клунный В.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н. Реакционная способность «твердое тело – газ» и сенсорные свойства широкозонных полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации…….. 212

Липина О.А., Котова И.Ю., Спиридонова Т.С., Бакланова Я.В., Бигбаева А.В., Тютюнник А.П., Хайкина Е.Г. Апконверсионная люминесценция и температурно-чувствительные характеристики люминофоров $Na_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$: Er^{3+} / Yb^{3+}……...…….. 215

Макаров В.Н., Садыков А.Р. Наукометрический анализ современного состояния исследований муллитовой керамики……..…… 216

Мокеев М.А., Воробьёв М.С., Москвин П.В., Коваль Н.Н., Петрикова Е.А. Модификация поверхности керамики на основе оксида циркония электронно-ионно-плазменными методами……. 217

Морозов В.А., Лазоряк Б.И., Барышникова О.В., Стефанович С.Ю., Мосунов А.В., Дейнеко Д.В., Аксенов С.М. Диэлектрические свойства кристалла $Ca_9La(VO_4)_7$, выращенного методом Чохральского……..….. 219

Мясников И.Ю., Володин В.Д., Попова М.Б., Новиков А.П. Кристаллофосфоры для фотолюминесцентного определения актинидов……... 220

Остроушко А.А., Русских О.В., Пермякова А.Е., Жуланова Т.Ю. Генерирование зарядов как один из ключевых факторов в термохимии сложнооксидных композиций и полиоксометаллатов…….. .. 221

Павлова Э.Т., Мандарханова С.Б., Цыренова Г.Д., Титков В.В., Лазоряк Б.И. Люминесценция Eu^{3+} в пальмиеритоподобной матрице $K_2Sr(MoO_4)_2$……..... 223

Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Липина О.А., Упорова А.М., Самигуллина Р.Ф., Еняшин А.Н., Чуфаров А.Ю., Денисова Т.А., Журавлев Н.А., Тютюнник А.П. Синтез и свойства комплексных сульфатов натрия-скандия в технологии переработки минерального сырья……. 224

Пермякова А.Е., Жуланова Т.Ю., Ермошин А.А., Рыбникова А.А., Кузнецов Д.К., Остроушко А.А. Особенности морфологии частиц Ag в покрытиях и нанокомпозициях, полученных методом горения нитрат-органических прекурсоров…..……. 226

Петухова Д.Е., Викулова Е.С., Лебедев М.С. Тонкие пленки Ti–Sc–O и Ti–Sm–O, полученные методом атомно-слоевого осаждения: влияние состава на структуру и оптические свойства……..... 227

Полевик А.О., Соболев А.В., Пресняков И.А., Лысенко К.А., Кытин В.Г., Кульбачинский В.А., Шевельков А.В. Твердые растворы синтетических оуэнситов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$: локальная и протяженная кристаллическая структура и термоэлектрические свойства……..... 228

Ракитин В.В., Гапанович М.В., Рабенок Е.В., Луценко Д.С., Кулеметьев И.Д., Станчик А.В. Синтез, структура и свойства новых полупроводниковых твердых растворов $Ag_{1-\delta}GaSe_2 – Cu_{1-\delta}GaSe_2$……...……. 230

Русейкина А.В., Григорьев М.В., Матигоров А.В., Остапчук Е.А., Шляйд Т. Диморфизм соединения $EuYCuTe_3$……...……... 231

Рыбникова А.А., Липина О.А., Еняшин А.Н., Бакланова Я.В., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. Синтез и оптические свойства $NaY_{1-x}Bi_xGeO_4$, $NaY_{0.975-y}Bi_{0.025}Eu_yGeO_4$, $NaY_{0.975-z}Bi_{0.025}Sm_zGeO_4$ в видимом и УФ-диапазонах……...….. 232

Савинкина Е.В., Беттельс Е.К., Дубовая О.А., Караваев И.А., Волчкова Е.В., Бузанов Г.А., Григорьев М.С. Координационные соединения нитратов и перхлоратов редкоземельных элементов как возможные предшественники при получении материалов в наноразмерном состоянии…….. 234

Сагитова А.С., Богданова А.П., Кривецкий В.В. Нанокристаллические материалы на основе галлата меди для детектирования ЛОС в условиях высокой влажности……. 236

Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Волкова А.А. Вольтамперометрические сенсоры, модифицированные комплексами Ni (II), для распознавания энантиомеров атенолола в реальных объектах……..…….. 237

Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М. Применение функциональных теплоаккумулирующих материалов в теплом полу……...……... 239

Тушинова Ю.Л., Ковтунец Е.В., Базаров Б.Г. Тепловое расширение двойных молибдатов лантаноидов и циркония $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (*Ln* = La, Nd, Tb)……...… 241

Фесик Е.В., Гусева Е.В., Пономарев С.Г. Получение композиционных материалов с участием платиновых и тугоплавких металлов термическим разложением их солей……... 242

Фомичев В.В., Колобанов А.И., Соколов И.Е. Синтез сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритического флюида CO_2 – новые возможности……..….. 243

Хаметова Э.Ф., Бакиева О.Р., Кривенцов В.В. Разработка метода анализа перекрывающихся EXAFS сигналов……. 245

Хижняк Е.А., Шаяпов В.Р., Лебедев М.С. Фазообразование при изменении состава и отжиге пленок $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ и $Zr_{1-x}Ti_xO_2$, полученных методом атомно-слоевого осаждения…… 246

Цыренова Г.Д., Павлова Э.Т., Мосунов А.В., Лазоряк Б.И. Физико-химические свойства двойного молибдата $Tl_4Cu(MoO_4)_3$……..... 247

Чагин М.Н., Ермакова Е.Н., Петухова Д.Е., Шаяпов В.Р., Суляева В.С., Дудкина С.П., Максимовский Е.А., Косинова М.Л. Диэлектрические пленки SiOC:H, осажденные в процессе PECVD из смеси гексаметилдисилоксана и гелия……...……. 248

Шаяпов В.Р., Ермакова Е.Н., Плеханов А.Г., Чагин М.Н., Дудкина С.П., Косинова М.Л. Применение оптической эмиссионной спектроскопии в исследовании процессов плазмохимического осаждения пленок из паров кремнийорганических соединений……...……... 249

Шибаков И.А., Закоржевский В.В. Исследование влияния добавки оксида лютеция и скандия на параметры СВС и фазовый состав частиц композиций на основе нитрида кремния……...…… 250

Шкляев А.А., Жачук Р.А. Самоорганизованное формирование планарных сеток нанопроволок теллура……... 251

Шлегель В.Н. Влияние условий выращивания, качества исходных материалов на формообразование и функциональные свойства кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ и Li_2MoO_4 …… 253

Юрьев И.О., Полковников А.А., Шулаев Н.А., Андреев О.В. Магнетронное напыление пленок SmS….. 254

Секция 3
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Агапкин М.Д., Лучинин Н.Д., Федотов С.С. Метод получения электродов без связующего материала для натрий-ионного аккумулятора……... 257

Алексеева Е.В., Харисова К.А. Влияние полимерных прекурсоров на эффективность безметаллических катализаторов реакции восстановления кислорода……...……... 258

Антонова Е.П., Селиверстова О.Е., Федорова К.А., Гордеев Е.В. Особенности электрохимической реакции восстановления кислорода на электродах с тройной $O^{2-}/H^+/e^-$ проводимостью……..…… 258

Ахмадишин А.М., Волков А.И. Электродные материалы на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) для органических аккумуляторов со сверхконцентрированными электролитами...……. 259

Бородина О.А., Елецкий П.М., Лебедева М.В., Мозылева М.А. Активированные угли из уплотненной биомассы для суперконденсаторов на неводных электролитах: подход к дизайну пористой структуры……. 260

Гапич Д.И., Фролов Д.И., Ткачев Е.Н., Лавров А.Н., Кузнецов В.А. Взаимосвязь содержания кислорода и электрофизических свойств соединений $YBaCo_2O_{5+x}$……. 261

Гордеев Е.В., Антонова Е.П., Беляков С.А., Осинкин Д.А. Электроды для симметричных топливных элементов на основе $(La, Sr)FeO_{3-\delta}$: химическое взаимодействие, термомеханические и транспортные свойства……. 262

Денисова Т.А., Федоров Д.С., Бузлуков А.Л., Медведева Н.И., Котова И.Ю., Золотова Е.С., Бакланова Я.В., Корона Д.В., Тютюнник А.П., Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г. ЯМР и DFT исследования катионной диффузии в сложных молибдатах натрия……..… 264

Дихтяр Ю.Ю., Абакумов А.М. Сохранение градиентного распределения ионов переходных металлов в высоконикелевых слоистых оксидах……... 265

Дмитриев А.В., Владимирова Е.В., Кожевников В.Л. Механизм накопления заряда в $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ в нейтральной среде……. 267

Должикова Е.А., Ситникова Л.А., Савина А.А., Абакумов А.М. Никель-обогащенные слоистые оксиды со структурой «ядро-оболочка» как катодные материалы литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии……..……...….... 269

Егорова А.В., Обвинцева Ю.А., Набиев Б.А., Белова К.Г., Анимица И.Е. Синтез и транспортные свойства со-допированных материалов на основе $LaAlO_3$…….. 270

Зубатова Д.А., Павлова А.Д., Морозов А.В., Савина А.А., Абакумов А.М. Композитные катодные материалы на основе NMC811 с наноразмерными включениями для литий-ионных аккумуляторов… 271

Каторова Н.С., Клименко М.М., Кузнецова П.Л., Бурыкина Ю.В., Галушко А.С., Фахрутдинов А.Н., Анаников В.П., Антипов Е.В. Функциональные добавки для литий-ионного аккумулятора на основе $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ и графита……. 272

Коваленко Л.Ю., Карабельникова Е.С., Бурмистров В.А. Синтез и протонная проводимость Nb-формы полисурьмяной кислоты……... 273

Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Манахов А.М., Аль-Касим А.С. Стабильность и водородная емкость наноструктур гексагонального нитрида бора, допированных кислородом и углеродом……. 275

Куншина Г.Б., Бочарова И.В. Устойчивость мембран с литий-ионной проводимостью, полученных методом искрового плазменного спекания……..... 276

Курашкина А.А., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. Улучшение электрохимических свойств катодных материалов на основе $LiMnPO_4$ со структурой трифилина путем модификации поверхности……..... 277

Мальцев А.П., Оганов А.Р. Структурные превращения и ионная проводимость в германидах натрия и калия……... 278

Маренко А.П., Алексеева А.М., Дрожжин О.А., Захаркин М.В., Антипов Е.В. Сложные оксиды титана и ниобия $ATi_nNbO_{(3+2n)}$ (A = Li, Na, K, Cs; n = 1, 2): взаимосвязь структуры и интеркаляционных свойств……...… 279

Меркулов О.В., Шамсутов И.В., Рыжов Д.А., Завьялов М.А., Марков А.А. Эффективность кислородных аккумуляторов $SrFe_{12}O_{19}$ и Fe_2O_3 / Al_2O_3 в химическом петлевом риформинге…….. 280

Михеева М.М., Савина А.А., Абакумов А.М. Модифицированные катодные материалы на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов для Li-ионных аккумуляторов……...…… 281

Овсянников Н.А., Мещерякова Е.Е., Маршеня С.Н., Ташланов М.Ю., Федотов С.С. Получение твердотельных тонкопленочных натрий-ионных аккумуляторов с несущим электролитом…….. 282

Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Воронкова В.И. Шеелитоподобные редкоземельные молибдаты $Ln_{2-x}Me_xMoO_{6-\delta}$ (*Ln* = Eu–Ho; *Me* = Ca, Pb) со смешанной ион-электронной проводимостью……. 282

Перфильева Т.И., Алексеева А.М., Миронов А.В., Гиппиус А.А., Ткачев А.В., Журенко С.В., Марикуца А.В., Маренко А.П., Захаркин М.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. Структурные особенности и интеркаляционные свойства NASICON-подобных соединений $(Li, Na)_3VSc(PO_4)_3$…… 283

Пискайкина М.М., Пийр И.В., Королёва М.С. Строение, свойства титанатов висмута со структурой типа пирохлора, допированных Na, Mg, Zn, Y…….. 285

Побеленская Д.В., Гапич Д.И, Фролов Д.И., Лавров А.Н., Кузнецов В.А. Влияние релаксационных процессов в соединениях $YBaCo_2O_{5+x}$ на их электрофизические свойства…… 286

Posokhova S.M., Manakhov A.M., Wagle V. Production and processing of lithium-ion battery materials…... 287

Савина А.А., Абакумов А.М. Направленный дизайн микроструктуры Ni-обогащенных слоистых оксидов как катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов……... 288

Саетова Н.С., Дубовцев Д.Ю., Вепрева А.И., Толстобров И.В., Широкова Е.С., Кузьмин А.В. Коммутация твердооксидных топливных элементов трубчатой конструкции с использованием стеклогерметиков…….. 289

Стенина И.А., Пыркова А.Б., Ярославцев А.Б. Электролиты на основе поливинилиденфторида для литиевых аккумуляторов…….. 289

Титаренко М.Д., Аксенов Д.А., Кутовая И.В., Шматова О.И. Разработка новых фторированных растворителей для литий-металлических аккумуляторов……... 290

Трухачева М.П., Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Сорокин Т.А., Антипин А.М., Воронкова В.И. Влияние гетеровалентного содопирования на физические свойства флюоритоподобных молибдатов состава $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ (*Me* = Na, Li; *Ln* = Sm–Tb)…… 291

Умылин В.Е., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Корчагин А.В., Петраков В.С. Приэлектродные электрохимические процессы в полярных диэлектрических кристаллах……..... 292

Фролов Д.И., Ткачев Е.Н., Лавров А.Н., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Гапич Д.И., Кузнецов В.А., Ермаков В.А. Исследование термоэлектрических свойств слоистых кобальтатов $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$ в зависимости от допирования кислородом…….. 293

Ходимчук А.В., Гордеев Е.В., Осинкин Д.А. Кинетика обмена кислорода между газовой фазой и оксидами $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ в неравновесных условиях……...… 295

Ходимчук А.В., Захаров Д.М., Гордеев Е.В., Поротникова Н.М. Кинетика обмена кислородом $BaFeO_{3-\delta}$, модифицированного Ce и / или Y: изотопный обмен и релаксация давления кислорода…… 296

Чернышов Д.М., Аксёнов Д.А. Фториды натрия в качестве твердых электролитов: расчет основных свойств из первых принципов……. 297

Шаламова А.М., Переверзев Д.И., Политов Б.В., Шишкин Д.А., Келлерман Д.Г., Сунцов А.Ю. Магнетохимические аспекты разработки твердооксидных материалов для высокотемпературных устройств……...… 299

Секции 4, 5
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОРБЕНТОВ, КАТАЛИЗАТОРОВ, МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Агнаев С.С., Демин К.А., Дондуков С.Д., Хаглеев А.Н. Исследование свойств поверхности полиэтилена, модифицированного в низкотемпературной плазме……...…….. 301

Аммосова О.А., Старостин Н.П., Данзанова Е.В. Управление кристаллизацией при сварке полиэтиленовых труб при температурах воздуха ниже допустимых……...…….. 302

Анциферов Е.А., Анциферова А.В., Садловский С.В. Пленкообразующие материалы на основе акрилового сополимера для защиты металлов от коррозии……. 303

Апраксин Р.В., Смирнова Е.А., Анкудинов А.В., Тимонов А.М. Анализ взаимосвязи электрохимических и механических свойств проводящих полимеров с помощью *in situ* EC-AFM...… 304

Апрятина К.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. Композиции биомедицинского назначения на основе хитозана с наночастицами серебра, золота и селена……..…….. 305

Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л. Композиционные материалы на основе полиэтилена и электропроводящих марок технического углерода для производства топливных канистр…….. 307

Ахкямова А.Ф., Анохин Д.В., Рулев И.И., Иванов Д.А. Совмещение методов нанокалориметрии и атомно-силовой микроскопии для исследования полимерных материалов…… 308

Ахметова А.И., Никитин Н.А., Яминский И.В. АСМ-исследование структурного перехода вируса табачной мозаики в модифицированные сферические частицы……...…….. 309

Аюрова О.Ж., Корнопольцев В.Н., Ковтунец Е.В., Гармаев Б.З. Структурные и термические характеристики самоармированных материалов на основе ПТФЭ……...…….. 311

Бадмаев С.Д., Кузнецова А.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А., Снытников П.В., Немудрый А.П. Воздушная конверсия оксигенатов в водородсодержащий газ для питания ТОТЭ……...…... 313

Бадмаева С.В., Ханхасаева С.Ц. Fe_2O_3-столбчатый алюмосиликат как эффективный катализатор окислительной деструкции парацетамола……. 314

Балабушевич Н.Г., Мосиевич Д.В., Мишин П.И., Панасенко О.М., Михальчик Е.В. Комплексные гибридные микрочастицы на основе ватерита с полисахаридами и белками: получение, свойства, перспективы использования……...…. 315

Бобрынина Е.А., Апрятина К.В., Качалова А.И., Зарубин Д.М., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д. Получение и свойства композиций на основе хитозана и коллагена, допированных наночастицами серебра……... 316

Бузоверов М.Е., Гавриков А.В., Петрова Ю.Р., Локтев А.С., Дедов А.Г. Гетеробиметаллический комплекс кобальта-иттрия как предшественник кобальтата иттрия, материала для катализа конверсии метана…….. 317

Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Зильберг Р.А. Влияние структурированности в кластерах углеродных нанотрубок на каталитический эффект…….. 318

Васильев В.А., Реснянская А.С. Использование методов масс-спектрометрии стабильных легких изотопов $^{13}C/^{12}C$ и $^{18}O/^{16}O$ для идентификации подлинности и идентичности растительных масел функционального назначения……. 319

Верлов Н.А., Иванова Л.А., Бурдаков В.С., Ланда С.Б., Эмануэль В.Л. Новый подход к исследованию вязкости и микроскопической подвижности наночастиц в полимерных системах с тиксотропными свойствами…….. 320

Губанова Г.Н., Лебедева Г.К., Вылегжанина М.Э., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Кононова С.В. Структурные особенности и морфология полиимид-содержащих композиционных мембран……... 321

Дамбуева Д.В., Ханхасаева С.Ц. Fe, Cu-содержащие монтмориллониты в окислительной деструкции сульфаниламидных соединений…….. 323

Данзанова Е.В., Ботвин Г.В., Петров Д.Д., Старостин Н.П., Аммосова О.А. Исследование структуры и свойств сварных соединений полимерных труб, выполненных при естественно низких температурах окружающего воздуха…….. 324

Демин К.А., Агнаев С.С., Дондуков С.Д., Хаглеев А.Н. Влияние низкотемпературной плазменной обработки на свойства полипропилена……..…… 326

Джусупкалиева Р.И., Борщ В.Н., Быстрова И.М., Пугачева Е.В., Семенова В.Н., Рухов А.В., Помогайло С.И. Нанокомпозитные материалы на основе кобальта-марганца, нанесенных на опоку и диатомит, для катализа глубокого окисления углеводородов…...…… 327

Дмитренко М.Е., Михайловская О.А., Кузьминова А.И., Пенькова А.В. Разработка и изучение мембран со смешанной матрицей из хитозана, модифицированного углеродными частицами, для первапорационной дегидратации…… 328

Думина И.С., Фукина Д.Г., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А. Влияние размерных и структурных характеристик наночастиц диоксида титана на комплекс свойств хитозановых пленок ……..…. 329

Елагин Д.И., Мисин В.М., Попов З.И., Левина И.И., Тамеев А.Р., Александров А.Е., Кучкина И.О., Благодатских И.В. Синтез полимеров тиираниламетилкарбазола. Свойства. Применение…….. 330

Еуров Д.А., Стовпяга Е.Ю., Курдюков Д.А. Прямые и инвертированные мезопористые гибридные структуры ядро-оболочка состава SiO_2/Si……. 332

Ефремов Ю.М., Кривега Е.С., Котова С.Л., Тимашев П.С. Биомеханические свойства гидрогелей для тканевой инженерии: комбиниация методов измерения на различных масштабах……... 334

Зарубин Д.М., Абарбанель Н.В., Марков А.Н., Петухов А.Н. Применение обращенной газовой хроматографии для исследования адсорбции низших алканов на сополимере дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида……...……... 335

Захарова Н.В., Лебедева Г.Н., Власова Е.Н., Кононова С.В. Новые сульфатированные ароматические (со)полимеры в качестве материалов для диффузионных мембран……...…….. 336

Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О., Пасечная А.В. Эффективность электрофизического воздействия на прочность композитов на основе суперконструкционного полимера и углеродных волокон……...……... 337

Иванова Т.А., Богдан Н.С., Макаревич М.И., Гульник М.И., Шиман Д.И., Василенко И.В., Костюк С.В. Синтез и применение полиизобутиленового макроинициатора для контролируемой радикальной фотополимеризации……... 339

Качалова А.И., Бобрынина Е.А., Апрятина К.В., Черкасова Е.И., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. Особенности получения биосовместимых 2D и 3D материалов на основе хитозана и коллагена...…... 341

Ковалева А.Н., Золотарева М.С., Захарчук К.Н. Изучение механических свойств полимерных микроигл для доставки лекарств……...……...… 342

Ковалева А.Н., Зайцев С.С., Федотов Н.А. Исследование свойств полимерных композиционных материалов с наполнителями различной природы...……...…….. 343

Козик М.В., Львов В.А., Сенатов Ф.С., Левин А.А. Разработка дизайна спинального кейджа со структурой с параметрическими свойствами из сплава на основе титана……. 344

Комарова Е.Г., Акимова Е.Б., Михайленко М.А. Влияние электронно-лучевой стерилизации на химическую стабильность полимерных/кальций-фосфатных покрытий, содержащих ванкомицин и 5-фторурацил……. 345

Кононова С.В., Клечковская В.В., Хрипунов А.К., Петрова В.А., Кручинина Е.В., Власова Е.Н. Полисахариды в основе мембран с иерархически организованной структурой…… 347

Короткова А.В., Чиканова Е.С., Захарова В.А., Штанский Д.В. Синтез и характеризация гидрогелей для восстановления тканей мозга……...…… 349

Котякова К.Ю., Игнатов С.Г., Штанский Д.В. Композитные биоразлагаемые полимерные матрицы для заживления хронических ран……... 350

Краснопеева Е.Л., Некрасова Т.Н., Меленевская Е.Ю., Власова Е.Н., Якиманский А.В. Влияние топологии макромолекулярного лиганда на фотофизические свойства ионов европия в водных растворах……... 352

Кузнецов В.А., Федоров А.А., Ермаков В.А., Гапич Д.И., Фролов Д.И., Ларичкин А.Ю., Колодезев В.Е., Холхоев Б.Ч., Матвеев З.А., Бурдуковский В.Ф., Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л., Супрун Е.А., Герасимов Е.Ю., Федотов П.В., Арутюнян Н.Р., Образцова Е.Д. Полимерные электропроводящие композиционные материалы для электроники……...…… 353

Кузьминова А.И., Дмитренко М.Е., Михайловская О.А., Степанова А.С., Пенькова А.В. Новые перспективные мембранные материалы на основе композитов хитозан/углеродные наночастицы……..... 354

Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Гордеев А.В., Неволин Ю.М., Селиверстов А.Ф., Казберова А.Ю. Новый подход к переработке отработанных ионообменных смол…….. 355

Куркин Н.А., Томина Е.В., Гудкова Н.А. Синтез наночастиц феррита кобальта методом спрей-пиролиза……..... 357

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М., Ленина О.А., Никитин Е.Н., Васильева Э.А., Захарова Л.Я. Создание пестицидных нанокомпозиций с использованием карбаматсодержащих пиперидиниевых ПАВ в качестве адъювантов……...….... 358

Литвинова М.А., Хахинов В.В. Экструзионно-прокатная технология получения полимер-песчаных композитов из вторичного сырья……...…… 359

Либерман Е.Ю., Суворова Е.И., Васильков А.Ю., Переяславцев А.Ю., Воронова А.А., Конькова Т.В. Каталитическая активность Ag/CeO_2, полученных с использованием металло-парового синтеза, в реакции окисления CO…….. 360

Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Ломовской В.А., Галушко Т.Б. Физико-механические и физико-химические характеристики системы ПВС-литий в интервале температур от 1500 до 2000°C…...….... 361

Лысова А.А., Томас М.А., Дубских В.А., Шуренков А.А. Развитие методик целенаправленного синтеза ионных металл-органических координационных полимеров…….. 363

Львов В.А., Сенатов Ф.С. Межтеловые кейджи на основе ауксетического метаматериала: концепция проектирования в САПР, 3D-печать и механические испытания……...…… 364

Максумова А.М., Гафурова М.Н., Абдулагатов А.И., Абдулагатов И.М., Хамидов М.А. Повышение качества очистки питьевой воды от биологического загрязнения с использованием фильтра с антибактериальным нанопокрытием, полученным методом атомно-слоевого осаждения……... 365

Марясевская А.В., Иванов Д.А. Кристаллизация боковых цепей в условиях пространственных ограничений в щеточных триблок-сополимерах……...… 367

Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Зарубин Д.М., Смирнова Л.А. Разработка упаковочных материалов на основе смесей природных полисахаридов и наночастиц диоксида титана…..…….. 368

Мещерякова А.А. Исследование каталитической активности $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в отношении метиленового оранжевого…… 369

Михайлова А.А., Мальцев А.П., Мендес П.К.Д., Самудио Ф.Б., Оганов А.Р., Козлов С.М. Структура и каталитические свойства медно-золотых наночастиц с высоким покрытием CO и O…….... 370

Нащекин А.В., Лихачев А.И., Марков Д.П., Нащекина Ю.А., Павлов С.И., Прасолов Н.Д., Сироткина М.Ю., Темников О.В. Изоэлектрическая фокусировка коллагена I типа для создания искусственной роговицы глаза…… 371

Нащекина Ю.А., Сироткина М.Ю., Темников О.В., Прасолов Н.Д., Нащекин А.В. Получение пленок на основе коллагена I типа с контролируемой топологией поверхности для культивирования клеток роговицы…….. 373

Павлов И.А., Цыбенова Д.В. Разработка способа получения липосом, инкапсулированных биологически активными веществами (на примере пеуценидина)……. 374

Павлов И.А., Убугунов В.Л. Разработка сорбентов для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами…….. 376

Петухова Е.С., Аргунова А.Г., Федоров А.Л. Исследование стойкости стабилизированных материалов на основе ПЭНД при длительных и ускоренных климатических испытаниях……. 377

Петухова Е.С., Исакова Т.А., Ботвин Г.В., Соловьев Т.М., Чириков А.А., Петров В.В. Бивень мамонта: свойства, структура, сортность, стабилизация……. 379

Помогайло Д.А., Шувалова Е.В., Кнерельман Е.И., Ткаченко О.П. Кустов Л.М., Помогайло С.И. Гетерогенные катализаторы на основе меди и палладия в жидкофазном гидрировании нитробензола 381

Помогайло С.И., Чепайкин Е.Г., Джусупкалиева Р.И., Менчикова Г.Н., Кнерельман Е.И., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Пугачева Е.В. Катализаторы на основе палладия, нанесенного на природные материалы (опоку и диатомит) для парциального окисления пропана…….. 382

Пухова О.Е., Борягина И.В., Ровинская Н.В., Васекина Т.Ф. Определение платиновых металлов в отработанных сеточных нанесенных катализаторах (КСН), применяемых для окисления аммиака... 383

Прудников А.И., Козлов В.В. Исследование влияния окружающей среды на процессы структурных преобразований в полиакрилонитриле …….. 385

Саломатина Е.В., Носкова А.С., Фукина Д.Г., Смирнова Л.А. Глубокая очистка воды от органических загрязнителей фотокатализаторами на основе наноразмерного полититаноксида в полимерных матрицах……... 386

Санина Н.А., Новикова В.О., Покидова О.В. Разработка пероральной лекарственной формы миметиков нитрозильных ферредоксинов – перспективных экзогенных доноров оксида азота (NO)... 387

Ситко А.В., Журавская О.Н., Панарин Е.Ф., Штро А.А. Карбоксилсодержащие полианионы с противовирусной активностью…… 388

Смирнова М.Ю., Семина А.Ю., Тарабукина Е.Б., Добродумов А.В. Синтез новых сульфосодержащих полимеров декстрана, пригодных в качестве носителей антибиотиков……... 389

Соломаха О.А., Степанова М.А., Гофман И.В., Добродумов А.В., Нащекина Ю.А., Нащекин А.В., Коржикова-Влах Е.Г. Получение композиционных костнозамещающих материалов на основе поли(ε-капролактона) и модифицированных нанокристаллов целлюлозы…… 391

Сорокина Л.Ю., Котякова К.Ю., Иванькова Ю.И., Варламова Л.Ю. Теоретическое моделирование взаимодействия композитных нановолокон с антибактериальными биоактивными соединениями….. 393

Стовпяга Е.Ю., Еуров Д.А., Курдюков Д.А. Получение высокопористых частиц оксида кремния с управляемыми свойствами поверхности…… 394

Сундарева Ю.А., Думина И.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А. Фотоактивные биоразлагаемые нанокомпозиты хитозана и диоксида титана: свойства и перспективы применения… 395

Уварова А.А., Черевко С.Э., Мочалова М.С., Меньшутина Н.В. Гибридные пористые материалы на основе хитозана и целлюлозы…… 398

Ухинова М.В., Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В. Разработка экологически безопасных нанокомпозитных сорбентов для удаления фармполлютантов из воды……. 399

Федоров А.А., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Ларичкин А.Ю., Колодезев В.Е, Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Кузнецов В.А. Тензорезистивный эффект в теплостойких полимерных композитах с углеродными наноматериалами……... 401

Федоров А.Л. Разработка машины трения для *in-situ* наблюдения за образованием пленки переноса с помощью Раман-спектроскопии…….. 402

Хлебникова О.А., Чугунов Ю.В., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов и дефекта модуля сдвига материалов……..…… 403

Христидис Я.И., Антошин А.А., Гилязова А.Н., Волошин С.Ю., Истранова Е.В., Файзуллин А.Л., Тимашев П.С. Искусственная кожа. Ранозаживляющая мембрана на основе коллагена..... 405

Цветнов М.А., Арефьева О.Д., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б. Поглотительные свойства материалов из рисовой шелухи…… 406

Черкасова А.В., Копылов А.С., Шершнев И.В., Акованцева А.А., Соловьева А.Б. Твердые гели на основе альгината натрия и метиленового синего для антимикробной фотодинамической терапии.. 408

Чиканова Е.С., Кучеряев К.А., Нурзуллоев У.У., Игнатов С.Г., Штанский Д.В. Антибактериальные композиционные полимерные материалы для стоматологии…….. 409

Чиканова Е.С., Короткова А.В., Кучеряев К.А., Штанский Д.В. Гидрогели для восстановления поверхностных ран на основе полисахаридов……... 410

Секция 6
КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

Абзалов Д.И., Акопджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MgAlON с использованием порошка Mg……... 412

Акимова Е.Б., Комарова Е.Г., Казанцева Е.А., Уваркин П.В. Влияние мощности ультразвука при микродуговом оксидировании на адгезионно-когезионные свойства кальций-фосфатных покрытий... 413

Алимгулов Р.Р., Куклин И.Э., Абрамов А.В., Барашев Н.Р., Половов И.Б., Золотарев Д.А., Бельтюков Е.А., Хлебников Н.А. Исследование коррозионной стойкости газотермических покрытий в расплавах на основе FLiNaK…… 414

Астанин Вас.Вл., Бобрук Е.В., Астанин Вл.Вас., Гомзин А.И. Магний-углеродный композит в оболочке из титанового сплава…… 415

Бастриков Р.М., Карташов В.В. Выбор прекурсора порошка стабилизированного диоксида циркония для спекания керамики……... 416

Bakhteev I.S., Osinkina T.V., Oleinik K.I., Terekhova A.A., Furman E.L., Valiev R.M. Influence of cladding mode on properties of coating material for air blast furnace tuyeres…….. 417

Беляев И.М., Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Истомина Ю.П. Формирование слоя SiC на алмазных порошках путем силицирования с участием газа SiO…….. 418

Бобрук Е.В., Мурашкин М.Ю., Еникеев Н.А. Распад пересыщенного твердого раствора и эффект низкотемпературной сверхпластичности Al–Zn, Al–Zn–Mg и Al–Mg сплавов с ультрамелкозернистой структурой…….. 419

Бурхинова Н.Ю., Дик Д.В., Филиппов А.А. Исследование структуры и механических свойств керамики $B_4C–VB_2$…… 420

Быков П.А., Калашников И.Е., Катин И.В., Кобелева Л.И., Михеев Р.С. Технологические аспекты изготовления композиционных наплавочных прутков на основе сплава Б83 с дискретным упрочнением частицами TiNi…….. 422

Валиев Р.Р., Савина Я.Н., Рамазанов К.Н., Назаров А.Ю., Хаиткулов А.Р. Защитные ВЭС покрытия для титановых сплавов…… 424

Вершинина Т.Н., Ержанов Б., Васин Р.Н., Балагуров А.М., Головин И.С., Хао Дж., Лю Х., Хе Л. In situ исследование методом нейтронной дифракции влияния отжига на эволюцию фазового состава метастабильного сплава $Fe_{66}Ga_{34}$…….. 425

Виндокуров И.В., Ташкинов М.А. Влияние параметров аддитивного производства на свойства полилактида для применения в биомедицине……... 427

Володарский А.Б., Мороков Е.С. Ультразвуковые исследования механизмов разрушения углепластиков при растяжении……... 428

Волокитин А.В., Панин Е.А. Конечно-элементное моделирование эволюции микроструктуры меди новой технологией обработки методами JMAK и CELLULAR AUTOMATA……... 429

Волокитина И.Е., Панин Е.А. Конечно-элементное моделирование эволюции микроструктуры новой термомеханической обработки методами JMAK и CELLULAR AUTOMATA……. 431

Воробьёв Е.В., Мифтахов Д.Т., Гареев А.И., Дьяконов Г.С. Коррозионные свойства магниевых сплавов системы $Mg-1Zn-xCa$ с различным типом микроструктур……. 433

Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Девятков В.Н., Москвин П.В., Мокеев М.А., Картавцов Р.А. Источник электронов с плазменным катодом как инструмент для исследования материалов……. 434

Гайфуллин Р.Ю., Нагимов М.И., Алиев А.М., Мухучев А.А., Кадырбардиев А.Т., Мусабиров И.И. Влияние деформационно-термической обработки на магнитокалорический эффект в сплаве гейслера системы Ni–Mn–Ga–Cu…… 436

Галиева Э.В., Габбасов Р.Р., Тагирова А.А., Валитов В.А. Твердофазная сварка сплавов на основе Ni и Ni_3Al…… 437

Гармаев Б.З., Бронникова С.М., Южаков И.А., Зобов К.В., Бардаханов С.П., Номоев А.В. Скорость звука в нанопорошке, созданном высокоэнергетическим электронным пучком…….. 438

Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Механизм деградации и самозалечивания гибридных smart-покрытий с функцией активной антикоррозионной защиты…….. 439

Гуляев И.П., Кузьмин В.И., Тамбовцев А.С., Тырышкин П.А., Абрамов П.А., Лукашов В.В., Солодовников С.Ф. Формирование оксидного покрытия Sr–Al–Nb–O методом плазменного напыления жидких прекурсоров и исследование его структурных и механических характеристик….. 440

Дегтярева С.П., Пескишев С.А., Тихомирова Е.А. Об идентичности развития разрушения при термическом и механическом нагружении металла…….. 441

Дондуков С.Д., Демин К.А., Агнаев С.С., Хаглеев А.Н. Разработка технологии изготовления натуральной фибры, упрочняющей бетон……. 442

Дудин Д.С., Келлер И.Э. Модель формирования слоистой структуры продуктов коррозии при сульфидно-оксидной коррозии с учетом напряжений…….. 444

Еленская Н.В., Виндокуров И.В., Келлер И.Э., Адамов А.А., Ташкинов М.А. Влияние упруговязкопластических свойств полилактида на механический отклик биомедицинских метаматериалов…… 445

Етмишева С.С., Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. Исследование безводного процесса атомно-слоевого осаждения алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием $AlCl_3$ и MoO_2Cl_2 методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания….. 446

Заводов А.В., Дьяконов Г.С., Стоцкий А.Г. Эволюция структуры сплава ВТ8М-1 в процессе длительной выдержки при повышенной температуре и напряжениях……... 447

Зайнуллина Л.И., Зайнуллина А.Р., Зарифуллин Т.И., Мотков М.М., Мурашкин М.Ю. Влияние термообработки на микроструктуру и свойства сплава АЛ30, полученного литьем в электромагнитный кристаллизатор…….. 448

Захарова А.С., Вершинина Т.Н., Сумников С.В., Балагуров А.М., Головин И.С., Хао Дж., Лю Х., Хе Л. In situ исследование эволюции фазового состава сплава $Fe_{67}Ga_{11.5}Ge_{11.5}$……. 450

Иванников А.А., Федотов И.В., Клюшин И.И., Терехова С.М., Севрюков О.Н. Пайка керамики ZTA с титановым сплавом ВТ1-0 с помощью биосовместимых сплавов-припоев системы Ti–Zr для изготовления металлокерамических эндопротезов…… 452

Игуменов И.К., Зераати М., Самошкин Д.А., Солодовников С.Ф., Гриценко Ю.Д., Плечов П.Ю., Фан Т., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Шутилов Р.А., Лукашов В.В., Станкус С.В., Оганов А.Р. Природный алюмосиликат геленит как возможный материал для термобарьерных покрытий…….. 454

Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Беляев И.М., Баёва О.Г., Истомина Ю.П. Нанокристаллический SiC как побочный продукт в газофазном синтезе композитных волокон C / SiC со структурой ядро-оболочка……... 455

Карелин Р.Д., Комаров В.С., Черкасов В.В., Скрипаленко М.М., Лайшева Н.В., Романцев Б.А., Юсупов В.С., Андреев В.А. Разработка технологической схемы получения труб из сплавов с памятью формы никелида титана…… 456

Комаров В.С., Карелин Р.Д., Черкасов В.В., Хмелевская И.Ю., Андреев В.А., Юсупов В.С., Прокошкин С.Д. Способы формирования ультрамелкозернистой структуры и повышенного комплекса свойств в сплавах Ti-Ni с памятью формы……. 457

Корнева А.В., Швертня К., Корзникова Г.Ф., Бегнарский В.В., Корзников А.В. Особенности структуры малокобальтового магнитнотвердого сплава 30Х8К, подвергнутого интенсивной пластической деформации……..……...…….. 458

Корольков О.Е., Столяров В.В. Применение электропластического эффекта для изготовления титановых имплантатов..……...…….. 458

Литовченко И.Ю., Аккузин С.А., Полехина Н.А., Ким А.В., Осипова В.В., Чернов В.М. Микроструктура, механические свойства и термическая стабильность малоактивируемых аустенитных сталей…….. 460

Логинов П.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Левашов Е.А. Структура и механические свойства керметов на основе TiC–Cr_3C_2 со связкой из высокоэнтропийных сплавов…….. 461

Ломовской В.А., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д. Физико-химические характеристики отвердителей эпоксидных олигомеров в интервале температур от –150°С до –200°С……. 462

Милонов А.С., Мишигдоржийн У.Л., Галецкий И.А., Улаханов Н.С. Формирование борсодержащих слоев на поверхности аддитивно изготовленных изделий……... 464

Мишунина Е.С., Капустин Д.О., Жилина М.А., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Юрченко Н.Ю. Структура, механические свойства и жаростойкость композиционно-сложных сплавов NbTiZr*X* (*X* = Al, Cr, Ta, Mo, V)…….. 465

Мороков Е.С., Левин В.М. Импульсная акустическая микроскопия для визуализации процессов разрушения армированных композитов…… 465

Огарков А.И., Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Шокодько А.В., Шорников Д.П., Тарасов Б.А., Шевцов С.В., Львов Л.О., Шокодько Е.А., Рогова А.Н., Половинкин А.А., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U, Zr-Nb…….. 466

Осинкина Т.В., Русских А.С., Жилина Е.М. Влияние Nb и V на структуру и свойства TiAl сплавов..… 467

Пахомов М.А. Деформационное поведение чистого алюминия при разной скважности……. 469

Петров В.Н. Модель роста хрупкой трещины при динамическом воздействии на статически нагруженный образец с надрезом……... 470

Поволяева Е.А., Шайсултанов Д.Г., Жеребцов С.В., Степанов Н.Д., Салищев Г.А. Структура и свойства среднеэнтропийного сплава, полученного селективным лазерным сплавлением…….. 471

Полехина Н.А., Осипова В.В., Литовченко И.Ю., Аккузин С.А., Спиридонова К.В., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. Микроструктура и механические свойства жаропрочной 12 %-ной хромистой ферритно-мартенситной стали после старения при 580°С……... 471

Полякова П.В., Тувалев И.И., Мурзаев Р.Т., Баимова Ю.А. Деформационное поведение углеродной сотовой структуры: молекулярная динамика…… 472

Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Замулаева Е.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе MAB-фазы состава (Mo, Cr)AlB…….. 474

Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Смирнов Д.А., Погожев Ю.С., Зайцев А.А., Левашов Е.А. Получение твердорастворной боридно-карбидной керамики $(Ti, Nb)B_2$-$(Ti, Nb)C$ с применением технологий СВС.. 476

Путилова Е.А., Крючева К.Д., Горулева Л.С. Определение возможностей магнитного неразрушающего контроля для анализа процессов рекристаллизации никеля, подвергнутого холодному пластическому деформированию…… 478

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Миненкова И.В., Буряк А.К. Масс-спектрометрическая визуализация и количественный анализ примесей на поверхностях конструкционных материалов…….. 480

Рамазанов И.А., Бобрук Е.В., Астанин В.В. Получение композитов с алюминиевой ультрамелкозернистой матрицей в условиях низкотемпературной сверхпластичности…….. 481

Русских А.С., Осинкина Т.В., Жилина Е.М., Крылов А.А. Структура в высокоэнтропийном сплаве Al–Ti–Zr–V–Nb при разной степени обработки…… 482

Савина Я.Н., Валиев Р.Р., Рамазанов К.Н., Назаров А.Ю., Николаев А.А., Хаиткулов А.Р. Влияние структурного состояния подложки на свойства ионно-плазменного высокоэнтропийного покрытия TiZrVCrAl…….. 483

Саркеева А.А. Механизмы повышения ударной вязкости полученных диффузионной сваркой слоистых материалов……... 484

Семенюк А.О., Салищев Г.А. Структура и механические свойства среднеэнтропийных сплавов…….... 485

Собко С.А., Титова О.В., Юрченко О.С. Особенности способа оценки неоднородности материалов… 485

Солодовников С.Ф., Кузнецов А.Б., Золотова Е.С., Саранчина Е.М., Юдин В.Н., Солодовникова З.А. Поиск, синтез и исследование новых пирохлороподобных сложных оксидов для термобарьерных покрытий…..……... 486

Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Велигжанин А.А., Глезер А.М., Перов Н.С. Структурные механизмы деформационно-индуцированной нанокристаллизации аморфных сплавов при больших пластических деформациях……. 487

Тимохин И.Ю., Кораблева Е.А., Харитонов Д.В. Создание и исследование свойств композиционных материалов на основе оксидов циркония и алюминия: роль методов получения порошков…….. 488

Трохачева А.Э., Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Бахтеев И.С. Влияние режима лазерной обработки поверхности термобарьерного покрытия на основе ZrO_2…… 490

Усманов Э.И., Валиев Р.Р., Валиев Р.З., Гуткин М.Ю., Ша Г., Ву И. Вклад зернограничных сегрегаций в сверхпрочность наноструктурного титана GRADE 4…… 492

Уткин Д.Е., Рогило Д.И., Шкляев А.А. Формирование покрытий из черного золота…… 493

Филиппов А.А. Исследование механических свойств градиентных керамокомпозитных материалов B_4C–CrB_2…… 494

Черкасова Т.С., Гладковский С.В., Пацелов А.М., Протасов А.В. Сравнительное исследование структуры и физико-механических свойств алюмоматричных композитов, полученных методами горячего прессования и искрового плазменного спекания……...……... 496

Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Куксгаузен Д.А., Куксгаузен И.В., Победенная З.В., Выродова А.В., Сараева А.А. Обратимые ГЦК-ГПУ и ОЦК-ГЦК мартенситные превращения в монокристаллах высокоэнтропийного сплава CrFeMnCoNiC и высокопрочного сплава FeMnNiAlCr……... 497

Чуракова А.А., Исхакова Э.И. Влияние термоциклирования на микроструктуру и характер мартенситных превращений крупнозернистого и ультрамелкозернистого сплава $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$…..…… 499

Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Егиазарьян Д.В., Михеенков А.М. Анализ фазового состава техногенных образований черной металлургии и формирование на их основе конструкционных материалов для общестроительного и дорожного строительства…….. 500

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ……..……...… 503

ТЕРМО ТЕХНО
ГРУППА КОМПАНИЙ

СОВРЕМЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ В САНКЦИОННОЙ РЕАЛЬНОСТИ: решения на базе оборудования из России и дружественных стран.

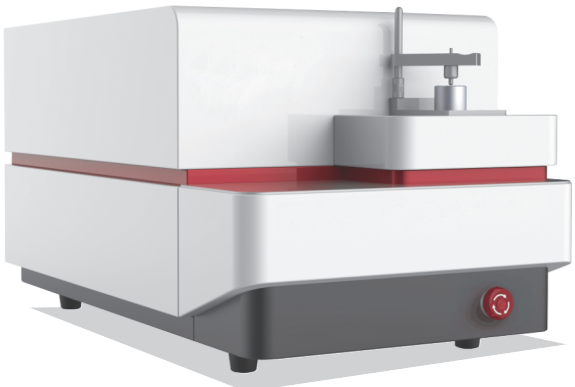


Наши инжиниринговые решения в области измерений, испытаний и комплексных автоматизированных систем – используют более 700 научных и образовательных учреждений и промышленных предприятий. Нашим оборудованием оснащены научно-исследовательские лаборатории МГУ, МГСУ, МИСИС, СФУ, МФТИ, БГТУ, УГТУ-УПИ, Институт катализа им. Г.К. Борескова и др.

- Спектрометры
- Дифрактометры
- Пробоподготовка
- Рентгеновские томографы
- ЛИМС «АИСТ»
- Испытательное оборудование
- Автоматизированные системы
- Сервис
- Методическая поддержка и обучение







www.thermotechno.ru
Тел.: +7 495 540-47-62
info@thermotechno.ru

Группа компаний «ФИАНУМ ЛАБ»

- Разработка и производство лабораторного оборудования и программного обеспечения
- Комплексное оснащение научно-исследовательских и учебных лабораторий нефтегазового сектора
- Поставка «санкционного» оборудования брендов BRUKER, Thermo Fisher, KRUSS, SHIMADZU, Mettler Toledo

ГК «ФИАНУМ ЛАБ» является поставщиком более 30 видов различного испытательного, нефтехимического и исследовательского оборудования.

ГК «ФИАНУМ ЛАБ» обладает собственным сервисным центром и штатом технических специалистов, оказывающих консультационную, гарантийную и пост-гарантийную поддержку пользователям.

ГРУППА КОМПАНИЙ

ФИАНУМ ЛАБ

ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

- **ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ**
- **ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**
- **ТРИБОМЕТРЫ И МАШИНЫ ТРЕНИЯ**
- **ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ**
- **ОПТИЧЕСКИЕ МИКРОСКОПЫ**
- **ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТЕЙ**
- **ДИФРАКТОМЕТРЫ**
- **СПЕКТРОМЕТРЫ**
- **ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИЯ**
- **МИКРОТОМОГРАФИЯ**
- **АТОМАЙЗЕРЫ**
- **ОБОРУДОВАНИЕ KRUSS**
- **АВТОКЛАВНЫЕ РЕАКТОРЫ**
- **3D-ПРИНТЕРЫ**



Создание и улучшение методик калибровки оборудования



Разработка собственного оборудования



Проведение научных и обучающих семинаров

Наши Партнеры

info@fianum-lab.com
+7 (495) 109-23-21
fianum-lab.com

FIANUM-LAB.COM

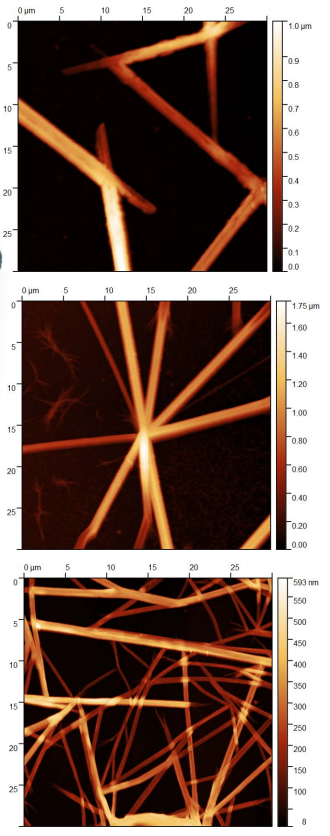


Активная Фотоника

Активная Фотоника – ведущий разработчик и производитель оборудования для микроскопии и спектроскопии, научных инструментов высокого класса для экспериментальных исследований в области нанотехнологий, контрольно-измерительных комплексов для оценки качества изготовления микро- и нано-размерных структур.

ОБОРУДОВАНИЕ

- Профилометр uSTEP 300 с XY системой позиционирования для пластин Ø 300 мм. Универсальная платформа с 5 активными функциональными модулями: атомно-силовой профилометр, лазерный спектральный анализатор «Раман-зонд», стилусный, оптический и зондовый профилометр.
- Рамановский и фотолюминесцентный конфокальный микроспектрометр.
- Твердотельные термостабилизированные лазеры видимого и ближнего инфракрасного диапазона для рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии.
- Охлаждаемые малошумящие детекторы видимого диапазона для спектральной техники.
- Идеальное сочетание с решениями для сканирующей Зондовой Микроскопии с различными опциями и настройками для проведения исследований в СТМ/АСМ режимах; совмещение возможностей АСМ и спектроскопии комбинационного рассеяния света.



www.ntmdt-russia.com

www.active-photon.com

Производится в России

ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Российская научно-производственная компания SmartStat специализируется на:

- **разработке**
- **серийном производстве**
- **поставке современного научного оборудования для электрохимии.**



20 ЛЕТ
НА РЫНКЕ НАУЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Наша миссия – это обеспечение российских ученых высококачественными отечественными приборами уровня лучших европейских брендов с учетом локальных ценовых требований. Это стало возможным благодаря более чем 20-тилетнему опыту непрерывной работы специалистов компании SmartStat именно в этом направлении.

Основа нашей продукции – это высокоточные потенциостаты-гальваностаты, отличающиеся широчайшей функциональностью, высокой надежностью и безусловным качеством измерения.

Потенциостаты SmartStat выпускаются в нескольких сериях, чтобы удовлетворить потребности любого заказчика как по функциональности, так и по бюджету. Все потенциостаты являются высококачественным современным оборудованием, способным успешно конкурировать с лучшими европейскими брендами.

Объёмы и возможности производства нашего предприятия позволяют выполнять крупные заказы по поставке выпускаемого нами оборудования как для малых, так и для крупных лабораторий и промышленных предприятий.

КОНТАКТЫ

8 (495) 720 31 57
www.smart-stat.ru
sales@smart-stat.ru
support@smart-stat.ru

ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБТЕСТ
LABTEST

Поставка оборудования
Методическая поддержка
Техническое обслуживание

Оборудование для исследования состава и свойств материалов

от проработки задач до установки и обучения

- Элементный анализ (ICP-AES, ICP-MS, AA, XRF, GD-MS)
- Изотопный анализ (TIMS)
- Молекулярная спектрометрия (UV-Vis, флуориметрия, FT-IR)
- Термоанализ (TGA, DSC, TMA, STA)
- Гелиевая пикнометрия
- Анализаторы удельной поверхности и размера пор
- Каталитические реакторные установки
- Анализаторы хемосорбции
- Порошковая дифрактометрия
- Электроспиннинг



Пробоподготовка

- Лабораторные прессы
- Лабораторные мельницы
- Системы очистки воды
- Системы очистки кислот
- Нагревательные плиты
- Графитовые блоки
- Системы микроволнового разложения



Собственная демонстрационная лаборатория

+7(495) 256-24-84
www.lab-test.ru
info@lab-test.ru

Москва, Ленинский пр.-т, д.19, с.1

О компании

ООО «ГТК Синтез» является специализированным поставщиком аналитического и общелабораторного оборудования с многолетним опытом. В связи с введёнными в отношении России санкциями, целью нашей компании является достойное импортозамещение.

Компания придерживается концепции внедрения передового аналитического оборудования в научные центры и технологические производства.

Направления деятельности:

- Рентгеновские дифрактометры Dandong Haoyuan Instrument Co., Ltd:

  - металлокерамическая рентгеновская трубка, температурные приставки, различные виды детекторов (пропорциональный детектор, SDD-детектор, полупроводниковый матричный детектор);

- Сканирующая электронная микроскопия IQSCAN и сопутствующее оборудование:

  - микроскопы с вольфрамовым катодом, катодом Шоттки высокого/сверхвысокого разрешения;

  - двулучевая сканирующая микроскопия FIB-SEM;

  - установки напыления токопроводящих покрытий Nano-Structured Coatings Co., установка ионного травления и полировки AL-2000, подготовка микрошлифов, электролитическое утонение и полировка, сушка в критической точке.

- Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр - РФЭС (XPS). Исследование физических свойств поверхности современных материалов. Уникальный спектрометр PhoeniXPS, разработанный совместно с лидером высоких технологий – компанией HUAWEI.







ООО “ГТК “Синтез”
г. Екатеринбург ул. Куйбышева, д.55, офис 507
E-mail: info@sintez-lab.ru
Тел.: +7 (343) 271-01-26

Индустриальные Решения

Разработка и производство механических узлов и систем управления





Наша компания имеет опыт разработки, производства, монтажа и проведения пуско-наладочных работ различного (в т.ч. нестандартного) оборудования, а также отдельных его узлов и деталей.

Предлагаем следующие виды продукции и услуг:

- **разработка и производство вакуумных, пневматических, электромеханических систем;**
- **разработка и производство систем управления, включая программную алгоритмику (автоматизация);**
- **модернизация и восстановление устаревшего оборудования;**
- **разработка и производство нестандартного оборудования;**
- **монтаж и проведение пуско-наладочных работ.**



БОЛЕЕ ПОДРОБНУЮ ИНФОРМАЦИЮ МОЖНО НАЙТИ НА САЙТЕ КОМПАНИИ



ИНДУСТРИАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ

www.manufacture-tw.com

+886 966 206 046 (WhatsApp)

+7 926 733 23 11 (телеграм / макс)

info@manufacture-tw.com

Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум»

4–10 июля 2025 г.
Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Горячинск)

Научное издание

Утверждено к печати ученым советом
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Байкальского института природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук

Статьи даны в авторской редакции

Художник – *Д. Т. Олоев*
Компьютерная верстка – *Т. С. Спиридонова, Ю. М. Кадырова*

Формат 60×84 1/8. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 63,0. Уч.-изд. л. 55,0.

Редакционно-издательский отдел
Издательства ИМБТ СО РАН
Адрес: 670047 Республика Бурятия г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.

