

Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»



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



Всероссийская молодежная научная конференция
с международным участием
**«Функциональные материалы:
Синтез. Свойства. Применение»**
YOUNG ISC 2025

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**



1 – 4 декабря 2025 г.
г. Санкт-Петербург

УДК 544
ББК 24.5
Ф94

Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2025: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 1–4 декабря 2025 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2025. – 311 с.

ISBN 978-5-907999-53-4

В сборнике представлены тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC 2025).

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

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

ISBN 978-5-907999-53-4

© Коллектив авторов, 2025
© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2025

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

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

**Всероссийская молодежная научная конференция с
международным участием «Функциональные
материалы: Синтез. Свойства. Применение»
YOUNG ISC 2025**



Сборник тезисов докладов

1 – 4 декабря 2025 г.
г. Санкт-Петербург



Пленарные доклады	15
ADVANCES IN NANOMATERIAL FOR FUTURE MEDICINE: DIAGNOSTICS (MRT AND MPI) AND THERAPY (MAGNETIC HYPERTHERMIA-MHT)	
<i>Kamzin A.S.</i>	<i>17</i>
ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ	
<i>Кузьмин А.В., Чикишев С.А.</i>	<i>17</i>
МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЫЗОВЫ И ПУТИ К НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ И КЛИМАТИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОЙ ИНФРАСТРУКТУРЕ	
<i>Лазоренко Г.И., Кругликов А.А., Шевченко Р.В., Трутнев М.В., Цветков С.С., Ермолов Я.М., Каспржицкий А.С.</i>	<i>18</i>
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ НАНОТРУБКИ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ	
<i>Сидоренко А.Ю.</i>	<i>19</i>
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	
<i>Снытников П.В.</i>	<i>21</i>
СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ	
<i>Остроушко А.А., Пермькова А.Е., Жуланова Т.Ю.</i>	<i>23</i>
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ХИМИИ, ФИЗИКИ, БИОЛОГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	25
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$	
<i>Аксентьева Е.Г., Цыганкова Д.И., Синельщикова О.Ю.</i>	<i>27</i>
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГЕОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ MORFOLOGIEY ЧАСТИЦ	
<i>Алексеев А.А., Голубева О.Ю.</i>	<i>29</i>
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ АДсорбции СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ПОРИСТЫМИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ	
<i>Андреева О.М., Куриленко Л.Н., Бразовская Е.Ю., Зарипов В.И.</i>	<i>31</i>
СИНТЕЗ НОВЫХ ТВЕРДОРАСТВОРНЫХ МАХ-ФАЗ $(Ti_{1-x}Ta_x)_3SiC_2$	
<i>Арлашкин И.Е., Жосан И.А., Синичкина А.А.</i>	<i>32</i>
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
<i>Бабич К.И., Денисов Ю.С., Смирнов А.Н.</i>	<i>34</i>
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$)	
<i>Банникова А.А., Упорова А.М., Гырдасова О.И., Чупахина Т.И.</i>	<i>35</i>
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С $\Delta S_{mix} \geq 1,5 R$	
<i>Бастриков Р.М., Шишкин Р.А., Карташов В.В., Хорошавцева Н.В.</i>	<i>37</i>
СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И СИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННЫХ Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} и Pr^{3+} : ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА	
<i>Белоусова В.Д., Ретивов В.М., Дубов В.В., Комендо И.Ю.</i>	<i>38</i>
ВЛИЯНИЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН	
<i>Бербекова Е.И., Кренёв В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В.</i>	<i>40</i>
ВАРИАЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КОМБИНИРОВАННЫХ СУБСТРАТАХ	
<i>Бетке И.А., Гареев Т.И., Зайцев О.В.</i>	<i>41</i>
ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ C-Fe-Co НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ УГЛЕРОДА К ЩЕЛОЧИ	
<i>Биндюг Д.В.</i>	<i>42</i>
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА КАЛЬЦИТА MBO_3 ($M = Cr, Fe$)	
<i>Бирюков Я.П., Кузнецов М.С., Бубнова Р.С.</i>	<i>43</i>
ТОРФЯНОЙ ПОЧВОУЛУЧШИТЕЛЬ ДЛЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗЕМЕЛЬ НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
<i>Пириainen В.Ю., Боброва Е.М., Коновалова В.А.</i>	<i>44</i>



ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АНИОНЕ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МАЛОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ(III) (Tb, Eu) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ <i>Болицкая В.М., Шмелев М.А., Гоголева Н.В.</i>	45
SN -ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЗУБОВ: СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА <i>Болховская Т.Д., Власова М.М., Стасенко К.С., Буланов Е.Н.</i>	47
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТРОМБОГЕННЫХ СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЭНДОВАСКУЛЯРНЫХ ЭМБОЛИЗИРУЮЩИХ СПИРАЛЕЙ <i>Бородин В.П., Докучаева А.А., Мочалова А.Б., Чепелева Е.В.</i>	48
АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЁННОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ПОДХОД К ДИЗАЙНУ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ <i>Бородина О.А., Елецкий П.М., Лебедева М.В., Мозылева М.А.</i>	50
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ NiO-SiO ₂ -CoO-H ₂ O <i>Быстревский И.Д., Храпова Е.К., Альмяшева О.В.</i>	51
РАЗРАБОТКА НОВЫХ УФ-ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) СЛОЖНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА <i>Васильева Д.Н., Козлова Т.О.</i>	52
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ НА МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВОМ СПЛАВЕ <i>Вдовенков Ф.А., Фомин П.В., Тараканов П.П., Козадеров О.А.</i>	54
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ ТЕКСТИЛЬ, ПОКРЫТЫЙ НАНОЧАСТИЦАМИ CeO ₂ : АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ТРОПИЧЕСКОМ КЛИМАТЕ <i>Веселова В.О., Шейченко Е.Д., Филиппова А.Д., Во Тхи Хоай Тху, Ле Тхи Хюе, Динь Тхи Тху Чанг</i>	55
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ/ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА Fe-O-Zr С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ <i>Веремей И.С., Ковалева С.А., Ридель Н.С.</i>	57
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА С УЛУЧШЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ <i>Верещагина К.В.</i>	59
КОМПЛЕКСЫ Co(II,III) И Cu(II) НА ОСНОВЕ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ АЦИЛГИДРАЗОНОВ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ <i>Владимирова А.Е., Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Еременко И.Л.</i>	60
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ТАНТАЛОМ, МЕТОДОМ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА <i>Власов С.А., Гонгола М.И., Попов М.П., Немудрый А.П.</i>	62
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ <i>Волкова С.В., Федоренко Н.Ю., Белоусова О.Л., Кудряшова Ю.С., Хамова Т.В., Николаев А.М., Абиев Р.Ш.</i>	63
СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ Na ₂ BaR ₄ F ₁₆ (ГДЕ R=Ho-Lu, Y) <i>Волчек А.А.</i>	64
ПОРИСТЫЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ <i>Вялова В.А., Голубева О.Ю.</i>	65
СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РТСО/С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ <i>Гаврилова А.А., Невельская А.К., Коханов А.А., Беленов С.В.</i>	66
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТЕРЖНЕПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ <i>Гагарина А.Ю., Спивак Ю.М., Агликов А.С.</i>	68
МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ИНТИМНОЙ МИКРОБИОТЫ ЖЕНЩИНЫ <i>Галетале П.Б., Карсакова А.А., Пицальникова С.В.</i>	69
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЯ SiO ₂ ·TiO ₂ <i>Гатина Э.Н., Осминина А.А., Жидоморова К.А.</i>	70
СООТНОШЕНИЕ ТРУБЧАТОЙ И ПЛАСТИНЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ В ОБРАЗЦАХ СИСТЕМЫ MgO-SiO ₂ -TiO ₂ -H ₂ O	



Гатина Э.Н., Осминина А.А.	71
РАЗРАБОТКА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ	
Герцен М.М., Переломов Л.В., Каледин Ю.В., Александров Н.С., Муренцева В.А., Дендебер В.В.	72
ТОНКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЫ НА ОСНОВЕ GO/RGO ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	
Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.	74
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РОСТ ТОНКИХ ПЛЕНОК	
ТРИС-(8-ГИДРОКСИХИНОЛИНАТА) АЛЮМИНИЯ	
Гордеев К.М., Коптяев А.И.	74
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА	
ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА	
Григорьева А.К., Норберт К.Р., Яковлев А.В.	76
РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА И УЧЕТ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	
КОМПАКТИРОВАННЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ	
Губин В.Ю., Вахрушин Д.В., Морозов Н.С.	77
ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ГЕОПОЛИМЕРОВ	
Дилабирова А.Р., Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.	78
РАЗРАБОТКА НАНОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	
Дубинич В.Н.	79
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ФТОРГИПСА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА	
ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ	
Думова Т.Б., Чаплыгина О.В., Жжонных А.М., Новиков Н.С.	81
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ	
1,3,3-ТРИМЕТИЛ-8'-МЕТОКСИ-СПИРО[ИНДОЛИН-2,2'-2Н-ХРОМЕНА]	
Ефимов Ф.М., Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б.	82
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ	
С ИСХОДНЫМИ АЦИЛГИДРАЗОНАМИ	
Жирнова К.Р., Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Еременко И.Л.	84
ПРОТОНИРОВАННЫЕ ГИДРАТИРОВАННЫЕ ФОРМЫ СЛОИСТОГО НИОБАТА $RbNdNb_2O_7$:	
ПОЛУЧЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	
Журавлев И.А., Курносенко С.А., Силюков О.И., Зверева И.А.	85
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C	
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	
Зайцева Э.А.	87
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $KGd_2F_7:Eu$	
Захарова А.С.	89
ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ	
КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ As_2S_3 И Au	
Зедоми Т.Э., Котова Л.В., Федоров Д.Л., Комарова О.С., Бурункова Ю.Э., Тарасов В.Е., Кочерешко В.П.	90
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СЛОЯ ИЗ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ	
ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ БИОСЕНСОРА	
Иванова Ю.В., Фадейкина И.Н., Андреев Е.В.	92
ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ L-ГИСТИДИНА	
Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Коробов М.А., Ефимов Ф.М.	93
НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕРМОПЛАСТОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ КАК КЛЮЧ К РАЗРАБОТКЕ	
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУР	
Карташян М.А., Ерохин К.С.	95
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И	
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2	
Кирсанова С.Р., Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю., Кудряшова Ю.С., Хамова Т.В., Николаев А.М.,	
Абиев Р.Ш.	97
БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА	
ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ГИДРОГЕЛЯ И БИОФУНГИЦИДА «ТРИХОДЕРМИН, СП» ДЛЯ СНИЖЕНИЯ	
РАЗВИТИЯ БОЛЕЗНЕЙ ПШЕНИЦЫ	
Крылач И.В., Олехнович Р.О., Успенская М.В., Колесников Л.Е., Колесникова Ю.Р.	97
ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВОГО КОМПОЗИТА	
Коваль А.Р., Долгин А.С.	100



ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АНОДА ПОМ-ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА <i>Кожокарь Е.Л., Астравух Я.В., Павлец А.С., Литвинцева А.А., Могучих Е.А., Алексеенко А.А.</i>	100
ПОРИСТЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ КАРКАСЫ ИЗ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОГО ОСТЕОГЕНЕЗА <i>Комаров А.А., Дудаев А.Е., Кесслер Е.И.</i>	102
ПИРОУПРОЧНЕНИЕ СФЕРОНИЗОВАННОГО ГРАФИТА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА <i>Константинов М.С., Ключова К.Е., Грачева А.В.</i>	104
ИССЛЕДОВАНИЕ 5,15-ДИФЕНИЛПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ(ТЕТРАМЕТИЛ)ПОРФИРИНА МЕТОДОМ КЭМС <i>Коробов М.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М.</i>	105
ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИН И НЕЗАМЕНИМЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ – ОСНОВА СИНТЕЗА 1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНОВ <i>Королёнок К.А., Лёзов Д.В., Кочина Т.А.</i>	106
ВИТАМИН Е КАК СТАБИЛИЗАТОР ПОЛИПРОПИЛЕНА В УСЛОВИЯХ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И СОХРАНЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ <i>Коришунов А.А., Кадашева Ж., Наукенов М., Имангалиева А.</i>	108
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ <i>Костылев Д.А., Ромишин А.М., Пастернак Д.Г., Живописцев А.А., Кудрявцев О.С., Власов И.И., Багратов Р.Х., Филоненко В.П.</i>	110
ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ PtCo/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОТ МАССОВОЙ ДОЛИ РТ В МАТЕРИАЛЕ-ОСНОВЕ <i>Коханов А.А., Невельская А.К.</i>	111
ВЫСОКОСТАТИСТИЧЕСКИЕ PLGA НА ОСНОВЕ L-МЕТИЛГЛИКОЛИДА: ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ ДЕГРАДАЦИЮ <i>Кретов Е.А.</i>	112
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ <i>Криводубский Д.П., Баян Ю.А., Волик К.К., Герасимов Е.Ю., Панков И.В., Алексеенко А.А.</i>	114
ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ <i>Кузьмина А.В., Куриленко Л.Н., Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю.</i>	116
ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ <i>Кузьмина К.А., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Саётова Н.С., Кузьмин А.В.</i>	118
ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЯЧЕИСТЫХ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ СТРУКТУР С ПЕРСПЕКТИВНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ <i>Куропятник А.М., Солдатов А.А.</i>	118
GFC И K-GFC ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ CO ₂ В ПРОДУКТЫ С ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ <i>Лазаренко А.С., Семенова С.В., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.</i>	120
ТРИФТОРТРИХЛОРЭТАН КАК ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ И ОХЛАЖДАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ <i>Лазерко В.А.</i>	121
ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФАЗ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА (ФАЗ ШЕВРЕЛЯ) С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ <i>Левин Д.О., Фомичев В.В., Носикова Л.А., Колобанов А.И.</i>	123
СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ (Sr,Eu)(Co,Fe)O _{3-δ} <i>Легонькова В.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.</i>	125
ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИШЕНЕЙ СОСТАВА Gd-Ba ₂ -Cu ₃ -O _x И CeO ₂ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВТСП-2 СВЕРХПРОВОДНИКОВ <i>Лобков Я.А., Мальцева М.В., Коновалов П.В., Белотелова Ю.Н., Новосилова Д.С., Алексеев М.В., Абдюханов И.М.</i>	126
КОМПОЗИТЫ «CuSn(OH) ₆ /C» КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ <i>Логинов А.В., Апарнев А.И., Лаптинов А.А.</i>	126
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АММОНИЙНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ	



ОКСИДОВ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ И $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ <i>Логинов А.В., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.</i>	128
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СООСЖДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ И В МИКРОРЕАКТОРЕ СО ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ <i>Локтюшкин Н.Р., Калинина М.В., Абиев Р.Ш.</i>	129
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{ZrB}_2\text{--TiB}_2\text{--SiC}$, АРМИРОВАННЫХ ВКЛЮЧЕНИЯМИ $h\text{-BN}$ <i>Буякова С.П., Лукьянец М.П., Шмаков В.В., Буяков А.С.</i>	131
БИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ЦЕЗИЕМ <i>Лушанкин Я.П., Цыганова Т.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Лисицкая Т.Б., Галушко А.С., Старицын М.В., Михайлов М.С.</i>	132
ФОРМИРОВАНИЕ НАНООБЪЕКТОВ В ХОДЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЕРЕБРЯНЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ <i>Макарова С.В., Снетов В.Н., Субботин Д.И., Бабич К.И.</i>	134
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СИСТЕМЫ Ti--Ag <i>Макарова С.В., Бабич К.И., Денисов Ю.С., Субботин Д.И., Снетов В.Н.</i>	135
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ <i>Мамонова В.Е., Арапова М.В., Брагина О.А., Немудрый А.П.</i>	135
АНАЛИЗ РЯДА ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) <i>Матвеев А.А., Гаркушин И.К., Сухаренко М.А.</i>	136
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОЛОКИ <i>Матульская Е.И., Казанцев С.О., Ворнакова Е.А., Сулиз К.В., Ложкомоев А.С.</i>	138
СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{SrO--La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ <i>Медзатый Н.А., Федорова А.В.</i>	139
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА <i>Медзатый Н.А., Федорова А.В.</i>	140
СОЗДАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОЛИМЕРНОГО ХЕМОСЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИАНИДОВ И ЛЕТУЧИХ АМИНОВ <i>Мусаев М.Э., Митина М.Ю., Кудреватых А.А., Клименко Л.С.</i>	142
ВЛИЯНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlC НА ПРОЦЕСС КОНСОЛИДАЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ <i>Нагорнов И.А., Симоненко Н.П., Лысенков А.С., Барсуковский К.А., Симоненко Т.Л., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.</i>	143
АСФАЛЬТОВО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТАННЫХ ПЛАСТИКОВ И ЛИГНИНА: УСТОЙЧИВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ <i>Кадашева Ж., Наукенов М., Иманалиева А.</i>	144
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЕНИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Нигматуллин И.Х.</i>	146
ЭФФЕКТИВНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА И СТИРОЛА <i>Никонов Р.А., Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Лядов А.С., Кучин А.В.</i>	147
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИОБАТОВ КАЛИЯ И РУБИДИЯ <i>Новиков С.С., Курносенко С.А., Эварестов Р.А., Зверева И.А.</i>	148
ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{BiPO}_4\text{--YPO}_4$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ <i>Осминина А.А.</i>	149
ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В РЕАКЦИЯХ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ <i>Паляницина А.В., Колчанова Д.А.</i>	150
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ФРИТЮРНЫХ МАСЕЛ НА АМОРФНОМ СИЛИКАТЕ МАГНИЯ <i>Парих К.А., Аликина Ю.А.</i>	150
ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ ВКВС ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА	



Перкин Ю.А., Зайчук Т.В., Харитонов Д.В., Северенков И.А.	152
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИИ И ПОКРЫТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ	
Пермякова А.Е., Ермошин А.А., Жуланова Т.Ю., Кузнецов Д.К., Пророкова Н.П., Викулова Е.С., Остроушко А.А.	154
ЭФФЕКТ МАГНИТНОГО ТВЕРДЕНИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТАХ $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$	
Пескова О.Л., Щетинин И.В., Новиков А.И., Низамов Т.Р.	156
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА И 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА	
Петрова Д.А., Смирнова Е.А.	157
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА КОНЕЧНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Пимкин Р.А., Харитонов Д.В., Кораблева Е.А.	158
МЕХАНО-ПОСТ-МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФРАГМЕНТАМИ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОВ КАК ПУТЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ИНДИКАТОРОВ/ОСАДИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ	
Платонов В.А., Маковский М.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Зырянов Г.В.	159
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ	
Плешаков К.Д., Дворянова Е.М.	160
АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ С ДОБАВКОЙ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА	
Подзорова М.В.	161
КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO_2 $\text{Au/Cu}_2\text{O/Cu/TiO}_2$ с ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ ТИПА Z-СХЕМА	
Польских Д.А., Люлюкин М.Н., Селищев Д.С.	162
ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PLD	
Преображенский И.И., Шавкин С.В.	164
ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИТА АЛМАЗ-SiC-Si	
Богданов С.П., Прилежаев К.С., Долгин А.С.	165
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ TiC В ХОДЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	
Ридель Н.С., Ковалева С.А., Веремей И.С.	167
ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ АЗОТА И КИСЛОРОДА НА ПРОИЗВОДСТВО ОЗОНА И ОКСИДОВ АЗОТА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ	
Ручкин И.А., Степанова О.М.	168
ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ И ЦИРКОНИЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ Nb_3Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ	
Савельев И.И., Дергунова Е.А., Цаплева А.С.	169
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ УФ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОТКЛИКА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК	
Савченко С.С., Вохминцев А.С., Вайнштейн И.А.	170
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЕВРОПИЯ $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{O}_4$	
Сазонов Г.А., Федорова А.В.	171
О ВЛИЯНИИ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА(IV)	
Сазонова Д.А., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б., Провоторов П.С.	173
РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА	
Сампара О.Е., Деримедведь Д.К., Михалев П.А., Епифанов Е.О., Минаев Н.В.	173
ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Саратовский А.С., Гирсова М.А., Антропова Т.В.	175
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	
Лазарева Н.Н., Сидорова Д.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А., Коржова А.Г., Лапуть О.А., Курзина И.А.	176



ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГРАФИТА И СТУПЕНИ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ	
<i>Силютин А.Н.</i>	178
ПОЛУЧЕНИЕ SiC КЕРАМИКИ, АРМИРОВАННОЙ СЛОИСТЫМ TiC	
<i>Синичкина А.А., Арлашкин И.Е.</i>	179
ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ CdO-In ₂ O ₃	
<i>Смирнов А.С., Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А.</i>	181
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТАНТАЛАТОВ CsA ₂ Ta ₃ O ₁₀ (A = Ca, Sr)	
<i>Смирнова Т.М., Устинова А.И., Силуков О.И.</i>	182
ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИЛЬТРОВ, СОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ С УПОРЯДОЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЯ	
<i>Солдатов А.А., Сысоев Е.И., Долгин А.С.</i>	183
ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ SnO _x ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
<i>Соломатов И.А., Фисенко Н.А., Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П.</i>	184
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА, ЗАФИКСИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ РФА И ДСК	
<i>Сушникова А.А., Валеева А.А., Ремпель А.А.</i>	185
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕРЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, КАК ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ	
<i>Танаева И.В., Шурпик Д.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И.</i>	187
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ	
<i>Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.</i>	188
ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТРИЦ	
<i>Тимофеева Н.Н., Артахинова С.Ф.</i>	189
ФОТОАКТИВИРУЕМЫЕ СЕНСОРЫ NO ₂ НА ОСНОВЕ Ce-ZnO МИКРОСТРУКТУР	
<i>Тронеv И.В., Федоров Ф.С., Насибулин А.В., Менз Г.</i>	190
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO ₂ , ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	
<i>Уткин Д.А., Оболкина Т.О.</i>	192
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ CeO ₂ -Nd ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃ , ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА	
<i>Фарафонов Н.В., Калинина М.В., Мякин С.В.</i>	193
РАСТВОРИМАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ХИМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРА	
<i>Федюченко Н.Р., Софронова Е.Д., Петрова М.Г., Липин В.А.</i>	195
ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТЕКЛОПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ДЛЯ ТРУБНЫХ ПОКРЫТИЙ	
<i>Фенько М.А., Калугина Е.В.</i>	196
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО L-ЛИЗИНОМ	
<i>Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Серов А.М., Татов А.В., Голик Д.Б.</i>	197
РАЗРАБОТКА И СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ Pt _{1-x} Fe _x /Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО	
<i>Харченко Н.А., Пахарукова В.П., Рогожников В.Н., Горлова А.М., Стонкус О.А.</i>	197
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА УРАНА UO ₃ ДО UO ₂ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА	
<i>Цыганков Д.К., Иванов Н.П., Бархударов К.В.</i>	198
СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	
<i>Цыганкова Д.И., Синельщикова О.Ю., Тумаркин А.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.</i>	201
ПЛАЗМОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ	
<i>Чебанова Е.С.</i>	203
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО	



СЛОИСТОГО ОКСИДА CsBiNb ₂ O ₇ <i>Черняев А.С., Курносенко С.А., Зверева И.А.</i>	204
СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Шакиров Т.Р., Готлиб Е.М., Табаков А.А., Дубровина К.Р., Прахов А.А.</i>	205
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (II, III) <i>Шишова В.А.</i>	206
МИКРОВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИЛИКОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ <i>Южаков И.А., Гармаев Б.З., Номоев А.В.</i>	207
СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ЧАСТИ ТИТАНА НА ЖЕЛЕЗО И МЕДЬ <i>Юсиф А.Т., Мирошникова О.Г., Гатина Э.Н., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.</i>	209
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ДЛЯ СИСТЕМ ЖИДКОСТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ <i>Яковлева А.Д., Возняковский А.А., Калашникова Е.И.</i>	210
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТИ SNGNET ДЛЯ РАСЧЕТА ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МО- СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 <i>Янжимаев Б.Ю., Велигжанин А.А.</i>	210
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ	213
СМАЧИВАЕМОСТЬ 5-ФТОРУРАЦИЛ-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ/ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ <i>Акимов Е.Б., Комарова Е.Г., Казанцева Е.А., Шаркеев Ю.П.</i>	215
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ <i>Артемяева В.А., Евдокимова Е.Н.</i>	217
АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ НЕФТЕДОБЫЧИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ <i>Безпрозванный А.Р., Хачиниколаев В.В., Старовойтов В.Н.</i>	218
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ <i>Гусейнова А.Ф., Кокатев А.Н.</i>	219
ФОРМИРОВАНИЕ ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1580 <i>Дорина Я.В., Жидков М.В., Голосов Е.В., Гадамский С.Я.</i>	221
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АМИНОМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ И НАНОАЛМАЗАМИ <i>Евдокимова Е.Н., Артемяева В.А.</i>	222
ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>Заплавнов Д.А., Дорогов М.В.</i>	224
ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА (DLC) ОТ ИХ ТОЛЩИНЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ <i>Зур И.А., Zhihong Zeng, Kexin Zhang, Шманай Е.Е., Ruqing Jiang, Федотова Ю.А.</i>	225
АНАЛИЗ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР g-C ₃ N ₄ МЕТОДОМ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>Ильищенко И.Н., Мартемьянов Н.А., Савченко С.С., Ищенко А.В., Вайнштейн И.А.</i>	227
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА БЫВШИХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ <i>Имшинецкий И.М.</i>	227
СИНТЕЗ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛЕСЕКВИОКСАНОМ, ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Коковина О.О., Тарасова Н.К.</i>	229
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЯ Ni-SiC, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ	



ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ <i>Куклин И.Э., Барашев Н.Р., Хлебников Н.А., Кашиштанкин И.Н.</i>	230
ПРОЗРАЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ФТОРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК SnO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <i>Кушакова А.И., Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.</i>	232
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛЕННЫМИ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ <i>Новосадов Н.И., Гудков М.В., Гусаров С.С., Тимофеева В.А., Савин В.С., Мельников В.П.</i>	234
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК PbS , ЛЕГИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ <i>Потапова С.С., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., Марков В.Ф.</i>	235
МОДИФИКАЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛЕСЕСКВИОКСАНОМ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Пронина Д.В., Евдокимова Е.Н.</i>	236
АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ПРЕПАРАТА ОС-20А НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЁРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ <i>Седусов И.В.</i>	237
ОЦЕНКА КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ <i>Синило Д.А., Кусов В.Е., Захарова Н.В.</i>	238
РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛЕСЕСКВИОКСАНОМ <i>Тарасова Н.К., Фролова А.А.</i>	239
ИЗМЕНЕНИЕ УДАРНОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКОЛ ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ReAlSiN <i>Турсунханова Р.Б., Сергеев В.П.</i>	240
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МЕДИ-СЕРЕБРА <i>Тюпеева С.А., Татов А.В., Пирогов М.А., Серов А.М., Голик Д.Б.</i>	242
СТРУКТУРА И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИ-АМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНАМИ <i>Цыглинская А.М., Тимохова Н.В., Поливановская Д.А., Бирин К.П., Грамматикова Н.Э., Соколов С.Е., Волков В.В., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	243
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ <i>Шиянова К.А., Гирина С.А., Иштеев А.Р., Чмутин И.А., Комова Н.Н., Иншаков Е.А., Рабчинский М.К., Шаповалова О.В.</i>	244
СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	247
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ <i>Абрамова Е.О., Грачева Е.В.</i>	249
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЯРКО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СМЕШАННОАНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) И Tb(III) С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Болотько А.Е., Шмелев М.А., Вараксина Е.А., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л.</i>	249
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА U_3O_8 НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В 5-ГМФ И ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ <i>Вергун В.В., Медведева Т.Б., Лукьянов И.А.</i>	251
КОМПЛЕКСЫ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА $\text{Z}[\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ($\text{Z} = \text{p-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{F}_4$) С ПИРАЗИНОМ <i>Глухович Е.В., Кудина П.И., Помогаева А.В., Лисовенко А.С., Казаков И.В.</i>	253
РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ <i>Лузанова М.Е., Деримедведь Д.К., Минаев Н.В., Михалев П.А.</i>	254
СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Пилюкова Е.А., Редькин Р.В., Бондаренко М.А.</i>	256
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДОВ И ЗАМЕЩЁННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Редькин Р.В., Пилюкова Е.А., Бондаренко М.А.</i>	257
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ	



НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБОНАТА МАГНИЯ <i>Русев Н.А., Блинов А.В., Ветохин Т.П., Бочаров Н.М., Андиралов А.Ю.</i>	258
НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ И СТЕКЛО- КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	261
АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО GWYDDION <i>Аль-Камали М.Ф.С.Х.</i>	263
ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--WO}_3\text{--ZnO}$ <i>Аляева В.М., Федотова И.Г.</i>	264
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Mn}_2\text{O}_3$ <i>Клюшев Ф.К., Конон М.Ю., Анфимова И.Н., Данилович Д.П.</i>	265
ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТЕКЛОГЕРМЕТИКА В КОНТАКТЕ С МАТЕРИАЛОМ ИНТЕРКОННЕКТОРА В ТОТЭ <i>Коновалова В.А., Солодянкин А.А., Кучугуров А.В., Ерпалов М.В.</i>	267
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ НА СВОЙСТВА, СВЯЗАННЫЕ С ТРАНСПОРТОМ ИОНОВ <i>Лаверова М.К., Конон М.Ю., Семенова Е.А., Дикая Л.Ф., Куриленко Л.Н.</i>	268
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КРОТОНАТСОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА <i>Чубенко П.А., Пушкин Д.В., Григорьев М.С.</i>	270
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА MgO--ZnO--TiO_2 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ <i>Эльшербини С.М.Э., Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.</i>	271
ФИЗИКОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ	273
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕШУЕК ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ <i>Ведерников А.А., Кочергина А.В.</i>	275
РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА <i>Верченко П.А., Волкова И.А., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Сеткова Т.В.</i>	276
СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В СУЛЬФАТАХ РУБИДИЯ <i>Демина С.В., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.</i>	278
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\text{Li--Fe--МОНТМОРИЛЛОНИТА}$, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ <i>Ияхмаева А.А., Храпова Е.К., Глебова Н.В., Красилин А.А.</i>	279
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ $\text{REE}_3\text{BSi}_2\text{O}_{10}$ ($\text{REE} = \text{Nd, Eu, Gd}$) И $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{SiO}_8$ <i>Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Верещагин О.С., Юхно В.А., Бубнова Р.С.</i>	281
СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА <i>Кроль В.А., Кургузкина М.Е.</i>	281
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ЭВКСЕНИТА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА <i>Малинина И.А., Кургузкина М.Е., Беспрозванных Н.В., Деркачева Е.С.</i>	283
ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОАЛМАЗОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА <i>Рыбалов Г.Д., Филоненко В.П., Волкова З.Н.</i>	284
НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ОКСОБОРАТОВ $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{BO}_3)_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Eu, Gd}$) <i>Сизов Г.С., Кржижановская М.Г., Поволоцкий А.В., Сухаржевская Е.С., Власенко Н.С., Филатов С.К., Бубнова Р.С.</i>	286
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСОБОРОГЕРМАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Eu}$) <i>Сукачев Н.В., Шаблинский А.П., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С.</i>	287
ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ МАТЕРИАЛОВ ТВЭЛ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЯЭУ <i>Тимчук А.В., Альмяшев В.И.</i>	288
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ	291
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ <i>Ахматнабиев М.Ф., Балабанова Е.А., Тимошенко М.В., Долгин А.С., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г., Вилевич Т.А., Балабанов С.В., Сычев М.М., Дроздовский А.В.</i>	293



ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КАРБИДОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ <i>Богданова А.С., Богданов С.П., Жуков А.С., Чекуряев А.Г.</i>	293
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТОМ (DLP) <i>Бутузов А.В., Лебедева Ю.Е., Серкова Е.А., Семина А.В., Кукушкина Е.А.</i>	295
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИСУЛЬФОНОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ <i>Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А.</i>	297
ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В СОСТАВ ЦЕМЕНТНОЙ СМЕСИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОГО БЕТОНА <i>Раченко К., Потапов А.Е.</i>	298
ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ИНКОНЕЛЬ 625 НАНОРАЗМЕРНЫМ КАРБИДОМ ТИТАНА ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА <i>Суворова В.С.</i>	299
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Al-Zn-Mn, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА <i>Утяганова В.Р., Семин В.О.</i>	300
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	303

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ADVANCES IN NANOMATERIAL FOR FUTURE MEDICINE: DIAGNOSTICS (MRT AND MPI) AND THERAPY (MAGNETIC HYPERTHERMIA-MHT)**

Kamzin A.S.

Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

ASKam@mail.ioffe.ru

The first stable colloidal ferrofluid was created in 1938 [1]. The heating ability of nanoparticles in an alternating magnetic field was first used for therapeutic purposes in 1957 [1]. Ferrofluids have been included in a number of industrial applications such as encapsulation, transformer cooling, loudspeaker damping and cooling, and hazardous waste treatment. Over the past few decades, nanomaterials with sizes less than 100 nm possess unique properties in terms of high surface–volume ratios, tunable properties, enhanced thermal conductivity, which have made these nanomaterials highly useful in a wide range of applications in various fields including large-scale biomedical applications. such as targeted drug delivery, magnetic hyperthermia (MHT) treatment, MRT contrast agents, etc. [2]. In 2000, a new method of visualizing human organs was proposed, called magnetic powder imaging (MPI) [3]. Magnetic nanoparticles (MNP) and magnetic nanocomposites (MNC) are used in the listed methods of diagnostics and treatment of humans. If at the beginning of the stages of applying the MRI and MHT methods, MNP of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetite (Fe_3O_4), were used, which are the most biologically compatible with a living organism, since they are present in the blood. At present, medicine requires MNP and MNC with high magnetic characteristics to reduce the dose of the administered magnetic fluid. The MPI method imposes significantly higher requirements on the properties of MNP.

Currently, MNP and MNC intended for use in the above-mentioned methods of diagnostics and treatment are being studied. MNPs and MNCs are materials consisting of two or more components with different, and often opposite, properties, such as hard magnetic and soft magnetic materials (HM/SM), graphene oxide and ferrites (GO/Ferr), core/shell MNCs (C/S). The core has high magnetic characteristics, but is often toxic, so the core is coated with a biocompatible material. Combining components with completely different properties and characteristics allows us to obtain materials with new unique properties, which opens up new broad opportunities for their diverse applications.

The report presents the work on the creation of MNP and MNC with high magnetic and structural characteristics that satisfy both the well-known MRI method and the new method of visualization and diagnostics of MPI, as well as the treatment (MHT) of human diseases.

1. Gilchrist R.K. et al. Selective Inductive Heating of Lymph Nodes // *Ann Surg.* 1957. V. 146. № 4. P. 596-606.
2. Li X. et al. Amphiphilic polymeric nanodrug integrated with superparamagnetic iron oxide nanoparticles for synergistic antibacterial and antitumor therapy of colorectal cancer // *Acta Biomater.* 2024. V. 173. P. 432-441.
3. Gleich B., Weizenecker J. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles // *Nature.* 2005. V. 435. P. 1214.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕКузьмин А.В., Чикишев С.А.*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

h2@vyatsu.ru

В настоящее время в России и в мире наблюдается тенденция к увеличению спроса на эффективные и экологичные источники энергии, что является стимулом для разработок в области топливных элементов. Большой интерес представляют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), поскольку они не требовательны к чистоте топлива и потенциально могут работать на природном или на синтез-газе, а их высокая рабочая температура позволяет заменить платину в роли электрода на более дешёвый материал. Однако высокая рабочая температура этих устройств также приводит к повышенной скорости деградации материалов, обеспечивающих коммутацию и герметизацию устройства. Кроме того, при работе на углеродсодержащем топливе, микроструктура анодов твердооксидных топливных элементов быстро деградируют ввиду образования углерода в результате реакции, что ставит под



сомнение концепцию ТОТЭ с прямым преобразованием углеродного топлива. Поэтому в настоящее время активно ведутся работы по снижению рабочей температуры ТОТЭ. В свою очередь снижение рабочей температуры ТОТЭ ведёт к снижению кислород-ионной проводимости слоя электролита, что приводит к существенному снижению мощности.

Применение протон-проводящих оксидных материалов при создании твердооксидных электрохимических устройств позволяет снизить рабочую температуру устройства без снижения мощности, поскольку процесс переноса протона имеет существенно меньшие затраты энергии по сравнению с процессом переноса иона кислорода. Кроме того, протон-проводящие оксиды и электродные материалы на их основе обладают большей устойчивостью к углеродсодержащему топливу, что делает их более привлекательными для прямой конверсии природного газа. Все эти факторы делают протонно-керамические электрохимические устройства привлекательными в плане коммерциализации, а протонпроводящие оксиды – популярными объектами исследований.

Таким образом, выбор и разработка электролитного материала является одной из важнейших задач при создании электрохимических устройств, поскольку именно электролитным материалом определяется потенциал достижимой рабочей мощности, и именно мембрана определяет рабочие условия устройства. Основные требования, предъявляемые к протон-проводящим электролитным материалам – высокая термическая и химическая стабильность, механическая прочность и высокая ионная проводимость.

В докладе представлен обзорный анализ литературных данных и авторские экспериментальные исследования физико-химических свойств оксидов с протонной проводимостью. Приведены основные модели дефектообразования и переноса заряда, проведен сравнительный анализ наиболее перспективных типов протонпроводящих оксидных материалов. Рассмотрены экспериментальные методы и подходы к исследованию протонной проводимости в оксидах. Проведён анализ текущего состояния разработок и коммерциализации протон-керамических топливных элементов (ПКТЭ). Представлены оригинальные результаты в области разработки функциональных материалов для ПКТЭ и способов их формирования.

Исследования выполняются при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЫЗОВЫ И ПУТИ К НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ И КЛИМАТИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОЙ ИНФРАСТРУКТУРЕ

Лазоренко Г.И.¹, Кругликов А.А.^{1,2}, Шевченко Р.В.¹, Трутнев М.В.¹, Цветков С.С.¹, Ермолов Я.М.¹, Каспржицкий А.С.¹

¹*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

²*Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия
glazorenko@yandex.ru*

Разработка эффективных минеральных вяжущих материалов в последние годы приобретает особую значимость для строительства в Арктической зоне, где совокупность экстремально низких температур, короткого строительного сезона, распространения многолетнемерзлых грунтов и высоких логистических издержек формирует особые требования к свойствам строительных материалов. В условиях дефицита локальных ресурсов, ограниченной инфраструктуры и необходимости сокращения сроков технологических операций возрастают потребности в вяжущих материалах, способных обеспечивать ускоренное твердение, формирование стабильной структуры в условиях отрицательных температур и долговечность при действии циклов замораживания-оттаивания. Эти факторы, в сочетании с глобальным трендом на декарбонизацию строительного сектора, усиливают интерес к низкоуглеродным и специальным минеральным вяжущим материалам, способным в ряде критически важных областей применения заменить традиционный портландцемент, отличающийся высокой энергоёмкостью и значительной долей выбросов CO₂ на стадии



производства [1]. В представленной работе показано, что оптимизация состава исходных алюмосиликатных и магнийсодержащих систем, а также щелочных и фосфатных активаторов позволяют существенно сократить производственные затраты, снизить выбросы CO_2 и повысить ресурсную эффективность строительных материалов [2–4]. Особое внимание уделяется магний-фосфатным цементам низкотемпературного твердения, отличающимся быстрым набором прочности, высокой адгезией и эффективностью в условиях отрицательных температур, что делает их перспективными для аварийно-ремонтных и зимних строительных работ [5]. Проведённые комплексные исследования структуры, кинетики твердения и эксплуатационных свойств данных систем служат основой для научно обоснованного проектирования составов, ориентированных на конкретные инженерные условия эксплуатации и требования по долговечности. Развитие технологий алюмосиликатных и магний-фосфатных минеральных вяжущих материалов рассматривается как один из ключевых путей к снижению углеродного следа строительной отрасли, повышению энергоэффективности производственных процессов и формированию устойчивой, надёжной и ресурсосберегающей инфраструктуры в северных и труднодоступных регионах. Такие материалы открывают новые возможности для расширения строительного сезона и уменьшения зависимости от высокоэнергетических процессов обжига, а также способствуют комплексному освоению арктических территорий.

1. Adediran A. et al. Conventional and potential alternative non-conventional raw materials available in Nordic countries for low-carbon concrete: A review // Journal of Building Engineering. 2025. №. 104. C.112384.
2. Lazorenko G.I. et al. Towards coal mining waste valorization: Gangue as resource for the production of geopolymer and related alkali-activated materials // Green Technologies and Sustainability. 2025. Т. 3. №. 3. C.100205.
3. Lazorenko G.I. et al. Utilization potential of mine tailings in geopolymers: Physicochemical and environmental aspects // Process Safety and Environmental Protection. 2021. №. 147. C.559–577.
4. Krishna R.S. et al. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects // Ceramics International. 2021. Т. 47. №. 13. C.17826–17843.
5. Lazorenko G.I. et al. A review of magnesium-rich wastes and by-products as precursors for magnesium phosphate cements: Challenges and opportunities // Environmental Research. 2025. №. 285. C.122402.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-79-10320).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ НАНОТРУБКИ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ

Сидоренко А.Ю.

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Camphene@gmail.com

Структура галлуазита включает тетраэдрические Si–O и октаэдрические Al–O листы, соединённые через общие атомы кислорода. Эти слоистые фрагменты закручиваются, формируя многослойные нанотрубчатые частицы – галлуазитовые нанотрубки (ГНТ) [1]. Благодаря высокому потенциалу практического применения интерес к данному наноматериалу значительно возрос. В частности, галлуазит активно исследуется как платформа для создания новых нанокаталитических систем, применяемых в процессах конверсии компонентов биомассы, что отражено в ряде недавних обзоров [1–3].

В Институте химии новых материалов НАН Беларуси совместно с Новосибирским институтом органической химии СО РАН и университетом «Åbo Akademi» (Финляндия) впервые продемонстрировано, что модифицированные ГНТ являются высокоэффективными катализаторами реакций превращения монотерпеновых соединений (компонентов растительного сырья) в продукты с выраженным потенциалом биологической активности [2, 3].

Так, изучено влияние кислотной обработки галлуазитовых нанотрубок на их физико-химические свойства и каталитическую активность в реакции (–)-изопулегола с тиофен-2-карбальдегидом. Показано, что морфология ГНТ практически не меняется в ходе их обработки 1,0–10,0% HCl при 90°C. Согласно спектроскопии ^{29}Si ЯМР происходит разрушение до 45,0% исходных элементов структуры $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OAl}_2$ с образованием около



30,0% аморфного кремнезема. Воздействие же 20,0 и 30,0% HCl на галлуазит приводит к значительному разрушению нанотрубок, сохраняется не более 15,0% начальных структурных единиц.

На обработанном 5,0% HCl галлуазите при конверсии (-)-изопулегола 99,0% в циклогексане, селективность по 4*R*-изомеру тиофенил-замещенного хроменолола составляет 80,0%, будучи близкой к таковой для обоих изомеров на коммерческом монтмориллоните K-10. Предложен «кооперативный» механизм действия галлуазита, предполагающий образование из реагентов интермедиата с дальнейшим переносом к нему воды с поверхности нанотрубок, что приводит к образованию 4*R*-диастереомера. Этот продукт обладает выраженной и длительной анальгетической активностью [2, 3].

Перспективным терпеноидом для получения ряда гетероциклических соединений, перспективных для фармацевтического применения, является п-мента-1,8-диен-5,6-диол (диол). Исследована конденсация диола с деканалем на кислотнo-модифицированных алюмосиликатах, в том числе галлуазитовых нанотрубках. Общая селективность по образующимся гетероциклам (76,0–80,0%) слабо зависит от типа алюмосиликата. При этом увеличение кислотности катализатора снижает соотношение 4*S*/4*R*: максимальный выход 4*S*-изомера (48,1%) достигается на галлуазите с низкой кислотностью (45,0 мкмоль/г) [2, 3].

Конденсация терпенового углеводорода 2-карена с 4-метоксибензальдегидом использована как модель синтеза биоактивных хиральных гексагидроизобензофуранов в присутствии алюмосиликатов. Селективность реакции возрастает при снижении концентрации кислотных центров, достигая 71,0% на обработанном HCl галлуазите [2, 3].

Основным преимуществом каскадных (тандемных) реакций является последовательное образование нескольких химических связей в одном реакционном пространстве. Тандемная реакция (-)-изопулегола, бензальдегида и ацетонитрила изучена для получения 4-амидотетрагидропиранов – перспективных биоактивных соединений. В качестве катализаторов использованы углеродные и галлуазитовых нанотрубки, монтмориллонит K10, обработанные хлорсульфоновой кислотой (CSA). Функционализация этих систем группами -SO₃H приводит к увеличению их кислотности и каталитической активности. Показано, что селективность по целевым продуктам достигает 83% в «мягких» условиях проведения реакции [2, 3].

Определено, что обработка ГНТ 5,0% растворами HCl, H₃PO₄, а также «пираньи» (Pir) приводит к увеличению их удельной площади поверхности до 165 м²/г и концентрации кислотных центров до 59,0 мкмоль/г в случае модификации Pir. Модификация ГНТ фосфорной кислотой приводит к образованию связей Al–O–P на внутренней поверхности нанотрубок [2, 3].

В присутствии ряда кислотных катализаторов, включая ГНТ-HCl и ГНТ-H₃PO₄ исследованы реакции α-пинена с формальдегидом для получения соответствующих гидроксиметильных производных. Показано, что традиционные кислоты Льюиса и Бренстеда катализируют реакцию в уксусной кислоте, однако селективность по целевому соединению не превышает 24,0% из-за протекания побочных превращений. Так, на слабокислотных галлуазитовых нанотрубках (45,0 мкмоль/г) преимущественно образуются продукты прямого протонирования α-пинена (терпинилацетат и др) [3].

Полученный 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен можно рассматривать в качестве хиральной платформы для получения ряда биоактивных соединений. В частности, реакция его производного 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена с альдегидами в присутствии алюмосиликатных катализаторов (K-10, ГНТ-Pir) приводит к формированию соединений с фрагментов цинеола [4], которые демонстрируют выраженную анальгетическую и цитотоксическую активность.

В качестве альтернативы галлуазитовых нанотрубкам синтезированы их каолининовые аналоги (КНТ) путём последовательной интеркаляции каолинита марки АКФ-78 диметилсульфоксидом, метанолом, с последующей обработкой раствором цетилтриметиламмоний хлорида. Кислотная функционализация КНТ впервые успешно



реализована посредством обработки раствором «пираньи», что позволило удалить из них органические примеси и увеличить удельную поверхность в 3,9 раза (до 159 м²/г), объёма пор в 1,5 раза (до 0,23 см³/г), а кислотности – в 4,1 раза (49 мкмоль/г). Параметры пористой структуры и концентрация кислотных центров в модифицированных каолининовых нанотрубках практически совпадали с аналогичными характеристиками природных галлуазитовых нанотрубок (ГНТ), обработанных тем же способом [5].

Оба типа материалов проявляют каталитическую активность в промышленно-значимой реакции изомеризации эпоксида α -пинена в различных растворителях, включая экологически безопасные, демонстрируя селективность по *транс*-карвеолу до 57% и камфоленовому альдегиду до 51% в зависимости от среды [5].

Совместно с Институтом химии силикатов начаты исследования каталитической активности синтетических слоистых силикатов со структурой монтмориллонита и каолинита, отдельные результаты которых отражены в публикации [6].

1. Lisuzzo L. et al. Halloysite clay nanotubes for catalytic conversion of biomass: synergy between computational modeling and experimental studies // ACS Catalysis. 2024. V. 14. №23. P. 18167–18203.

2. Sánchez-Velandia J.E. et al. Upgrading biomass to high-added value chemicals: synthesis of terpenes-based compounds using catalytic green chemical pathways // Catalysis Reviews. 2024. V. 67. №2. P. 371–496.

3. Сидоренко А.Ю. и др. Новые каталитические системы для конденсации монотерпеновых соединений с альдегидами // ЖОХ. 2024. V. 94. № 2. С. 1–20.

4. Sidorenko A.Yu. et al. Catalytic synthesis of heterocyclic compounds with a cineole moiety based on α -pinene // Appl. Catal. A: Gen. 2025. V. 691. P. 120070.

5. Sidorenko A.Yu. et al. Preparation, acid modification and catalytic activity of kaolinite nanotubes in α -pinene oxide isomerization // RSC Adv. 2024. V. 14. P. 25079–25092.

6. Brazovskaya E.Yu. et al. Preparation, acidity and catalytic activity of synthetic montmorillonites in α -pinene isomerization // Langmuir. 2025. V. 41. №15. P. 9631–9644.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований (подпрограмма «Лесохимия-2», задание 2.4.1), финансируемой Национальной академией наук Беларуси.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ И СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Снытников П.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

pvsnyt@catalysis.ru

Разработка новых устройств для прямого преобразования энергии химических связей в электричество – электрохимических генераторов (ЭХГ) – требует объединения усилий в области химического материаловедения, электрохимии и катализа. Традиционно ЭХГ состоят из нескольких основных блоков: батареи топливных элементов, топливного процессора, содержащего каталитический риформер исходного топлива, пусковое устройство, каталитический дожигатель отходящих (анодных) газов, теплообменного оборудования, а также вспомогательных подсистем, обеспечивающих запуск и функционирование. В докладе суммированы результаты проведенных многолетних работ, направленных на разработку структурированных катализаторов и микроканальных реакторов, методов синтеза функциональных каталитических покрытий, рассматриваются примеры конструкций топливных процессоров 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 [1–3]. 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.

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 °С вначале переходит в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а выше 900 °С претерпевает превращение в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 мкм, 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 (Рис 1). Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как темплат для нанесения дополнительного слоя активного носителя, например, CeO_2 или твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий) положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ.

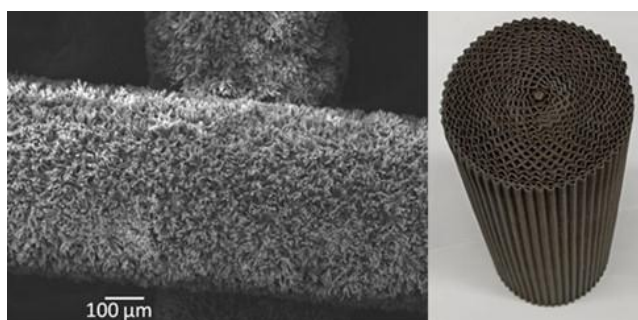


Рис. 1. Каталитическое покрытие и структурированный катализатор

В докладе обобщены данные, полученные за последние четверть века в отделе гетерогенного катализа ИК СО РАН, направленные на исследование 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. В частности, обсуждается опыт их применения в составе компактных электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов микротрубчатой конструкции (МТ-ТОТЭ), разработанных ранее в ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск) и изготавливаемых в настоящее время коллективом ООО «НИЦ «ТОПАЗ» (г. Москва).

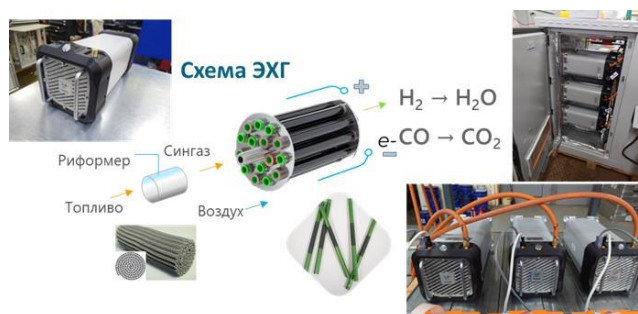


Рис. 2. Внешний вид, основные компоненты и принципиальная схема работы электрохимических генераторов ТОПАЗ

Компактные ЭХГ «Топаз» (Рис. 2) предназначены для использования в качестве автономного источника электропитания как отдельно, так и совместно с аккумуляторными батареями для питания современной мобильной электронной аппаратуры (индивидуального электротранспорта, робототехники, ноутбуков), а также для использования в качестве основного или временного источника электропитания стационарных систем различного назначения малой мощности потребления: станций фото-видеофиксации, датчиков



мониторинга, сигнальных осветительных устройств и других применений.

1. Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. Partial Oxidation of Dimethoxymethane to Syngas over Granular and Structured Pt-Based Catalysts // International J of Hydrogen Energy. 2024. V.51. P. 648–654.

2. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. Synthesis and Study of the Catalytic Properties of a Structured Rh-Containing Catalyst for the Conversion of Diesel Fuel into Synthesis Gas // Kinetics and Catalysis. 2023. V.64. P. 96–104.

3. Shilov V., Potemkin D., Rogozhnikov V., Snytnikov P. Recent Advances in Structured Catalytic Materials Development for Conversion of Liquid Hydrocarbons into Synthesis Gas for Fuel Cell Power Generators // Materials. 2023. V.16. P. 599:1–33.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Остроушко А.А., Пермякова А.Е., Жуланова Т.Ю.

Уральский федеральный университет – УрФУ, Екатеринбург, Россия

alexander.ostroushko@urfu.ru

Синтез сложнооксидных материалов и их композиций в широком диапазоне составов и структурных типов с использованием реакций горения нитрат-органических прекурсоров (SCS – solution combustion synthesis) в последнее время используется достаточно широко в научных исследованиях и для практических целей [1]. К неоспоримым преимуществам метода относится экспрессность, простота реализации для получения наноструктурированных материалов, используемых в катализе (включая фото-каталитические процессы), биомедицине, магнитной, сенсорной, СВЧ, сверхпроводящей технике, как компоненты твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и пр.

В ходе синтеза обычно используются нитраты соответствующих металлов, обеспечивающие в т.ч. процессы горения, а также органические, чаще растворимые, компоненты: низкомолекулярные (глицин, глицерин, мочевины, лимонная кислота и т.д.) и полимерные (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, целлюлоза и пр.). Органические вещества служат как в качестве комплексообразователей, подавляющих кристаллизацию солей, так и топливом. К физико-химическим аспектам рассматриваемого метода относится, в частности, изучение фазовых диаграмм органический компонент – соли – вода в области существования растворов и твердых фаз [1] для оптимизации состава и условий получения прекурсоров. Важным моментом является проведение термического анализа процессов, сопровождающих синтез сложных оксидов, включающего определение состава выделяющихся газообразных продуктов. К этому аспекту близко примыкают экологические вопросы с точки зрения необходимости минимизации выбросов вредных веществ в ходе горения прекурсоров [1, 2]. Идеализированной схемой протекания процессов горения при этом является окислительно-восстановительное взаимодействие с образованием паров воды, молекулярного азота, и диоксида углерода с минимальным количеством оксидов азота, монооксида углерода и других токсичных продуктов. Указанные вопросы могут решаться за счет оптимального подбора органических реагентов и их относительного количества в прекурсор, помимо этого в ходе исследований установлено позитивное действие каталитических свойств промежуточных и конечных твердофазных продуктов синтеза. Такие свойства присущи в первую очередь материалам, включающим переходные металлы с переменной степенью окисления.

Важнейшее направление исследований – изучение возможности управления морфологией, получаемых материалов на уровне отдельных частиц и их агрегатов, их размерами, а также непосредственно связанными с этим функциональными свойствами. Существенное влияние, как показывают результаты экспериментов, на протекающее горение и характеристики синтезируемых объектов оказывает выбор органических компонентов прекурсоров. Яркое проявление значительного изменения морфологии частиц при использовании разных органических веществ наблюдается, например, при получении в реакциях горения высокоэффективных бактерицидных композиций, содержащих оксид



алюминия и наночастицы серебра [3], синтезе допированных манганитов лантана, диоксида церия.

К весьма интересным с научной точки зрения и практически важным физико-химическим явлениям, обнаруженным нами в ходе реализации метода SCS, относится процесс термохимического генерирования зарядов высокой плотности при горении прекурсоров [4]. Указанный процесс обусловлен возникновением и уносом в газовую среду заряженных молекулярных группировок, таких как молекулы воды с захваченным электроном, отрицательно заряженные карбонат-подобные частицы, молекулы оксида азота с позитивным зарядом NO^+ и др. Принципиальное существование подобных ионов в газовой среде было установлено экспериментально [5]. Заряд прекурсоров при этом может быть соответственно положительным, либо отрицательным, а измеряемая разность потенциалов земля – прекурсор составляет до сотен вольт. Одним из условий формирования зарядов, как связанного с каталитическими свойствами явления, выступает упомянутое выше наличие в получаемых объектах ионов металлов с обратимо изменяемой степенью окисления [4]. Следует отметить, что формирование зарядов является управляемым процессом, т.к. нами установлена возможность целенаправленно изменять не только интенсивность возникновения зарядов, но и их знак уже при достаточно слабом воздействии внешних электромагнитных полей (даже на уровне создаваемых, например, электрической плиткой).

Процесс генерирования зарядов в получаемых наноструктурированных материалах приводит к взаимному электростатическому отталкиванию частиц, увеличению их избыточной поверхностной энергии. В результате этого температура интенсивного спекания компактизированных сложнооксидных порошков может быть снижена на 200–300 градусов, и существует возможность взаимной “подгонки” интервала спекания компонентов слоистых композиций, чтобы провести их формирование экономично – в одном цикле [6]. Данный момент важен, например, при изготовлении рабочих сборок ТОТЭ, электрохимических источников кислорода и пр. изделий. Суперпозиция электростатических сил и сил магнитного взаимодействия при синтезе наноструктурированных магнитных материалов приводит к образованию цепочечных высококоэзитивных агрегатов [7], на формирование которых также оказывает существенное влияние прикладываемое внешнее магнитное поле [7, 8].

Проведение дальнейших исследований в области изучения и практического использования процессов синтеза оксидных и сложнооксидных материалов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров (SCS) представляется вполне актуальным и перспективным. Это относится, например, к обнаруженным темплатным эффектам в ходе получения текстурированных сложнооксидных материалов, наследующих протяженную форму кристаллизующихся глицин-нитратных комплексов в соответствующих прекурсорах.

1. Ostroushko A.A., Russkikh O.V. Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. № 4. P. 476–502.

2. Permyakova A., Russkikh O., Ostroushko A. Solution Combustion Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$ Powders in Nitrate–Polyvinyl Alcohol and Nitrate–Polyvinylpyrrolidone Systems // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2025. V. 34. № 1. P. 16–32.

3. Ostroushko A.A. et al. Preparation and Antibacterial Properties of Alumina–Silver Nanocomposites // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2025. V. 70. № 1. P. 10–19.

4. Ostroushko A.A. et al. Determinative Factors for the Thermochemical Generation of Electric Charges upon Combustion of Nitrate–Organic Precursors for Materials Based on Lanthanum Manganite and Cerium Dioxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. V. 67. № 6. P. 799–809.

5. Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М: Атомиздат, 1978. 176 с.

6. Пат. РФ 2733966. Способ получения сложнооксидных материалов. Остроушко А.А., Русских О.В. 12.04.2019. УрФУ.

7. Ostroushko A.A. et al. Synthesis of lanthanum manganite powders via combustion reactions: some aspects of the influence of magnetic field and charge generation in precursors on the formation of properties // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. V. 14. № 5. P. 571–583.

8. Ostroushko A.A. et al. Preparation of Strontium Hexaferrite-Based Materials by Solution Combustion: Effects of Charges Arising in the Precursors and an External Magnetic Field // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. V. 69. № 2. P. 141–150.

Работа выполнена при поддержке МН и ВО РФ (проект FEUZ-2023-0016).

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И
ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
ХИМИИ, ФИЗИКИ,
БИОЛОГИИ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**



ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$

Аксентьева Е.Г.^{1,2}, Цыганкова Д.И.^{1,3}, Синельщикова О.Ю.¹

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

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

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

seniakategeo@gmail.com

Смешанные щелочно-цинковые дифосфаты привлекают интерес исследователей как возможные материалы для элементов лазерной техники, пьезо- и сегнетоэлектрики [1, 2]. В кристаллической форме одним из наиболее интересных направлений использования цинкофосфатов является создание на их основе люминофоров, и оптических материалов, проявляющих нелинейно-оптические свойства в ультрафиолетовом диапазоне. Исследование НЛО-кристаллов прозрачных в глубоком ультрафиолете важно для увеличения границ длин волн лазера в УФ-зону. При этом, именно в данном направлении фосфаты имеют преимущество перед боратами, являющимися одними из наиболее популярных НЛО-материалов, так как имеют более короткие края поглощения.

В литературе показано, что в ряде случаев дифосфаты структура которых построена из изолированных групп $[P_2O_7]^{4-}$ [3] имеют коэффициенты отклика генерации второй гармоники сравнимые с боратами. Примером такого соединения, является сложный оксид $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ [4]. Данный цинкофосфат при условии допирования ионами Mn^{2+} становится основой эмиссионных люминофоров [5].

В общем случае дифосфаты характеризуются высокой вариативностью структуры, которая обусловлена изменениями ориентации димеров P_2O_7 . Данное свойство соединений часто влечет за собой как полиморфизм, так и достаточно широкую возможность изоморфных замещений в кристаллической решетке. Для стехиометрии $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$ известно о кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах: $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ - пр. группа $P2_12_12_1$ и $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ - пространственная группа $P2_1$, и имеющий центросимметричную пространственную группу $P2_1/c$ - $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$. Твердые растворы соединений стехиометрии $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$, где на месте М стоят более двух щелочных металлов, ранее не рассматривались, что открывает перспективу для изучения.

На основе вышеизложенного, исследование фазообразования в системе $K_2Zn_3(P_2O_7)_2-Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2-Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ представляется актуальной задачей, решение которой может стать основой для создания новых функциональных материалов на основе рассматриваемых дифосфатов.

Синтез поликристаллических образцов осуществлялся керамическим методом. Исходными реагентами для синтеза служили: KPO_3 , $RbNO_3$, Cs_2CO_3 , ZnO (марки «х.ч.») и $NH_4(H_2PO_4)$ (марки «ос.ч.»). Измельчение и гомогенизация исходных реагентов производилась в планетарной мельнице в течение 0.5 ч. при скорости 350 об/мин. Прессование образцов производилось в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм с усилием 4 т.

Для изучения образцов в рассматриваемой тройной системе первоначально был проведен синтез трех соединений ее составляющих: $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$, $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ и $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$. Реактивы брались согласно стехиометрии получаемого сложного оксида. Обжиг производился в две стадии. Для цезиевого и калиевого составов первая проходила при 550°C, а вторая для $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ при 730°C и для $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – 650°C. Для $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ температура первого обжига составляла 400 °C, а вторая 650°C. Между стадиями образцы подвергались промежуточному измельчению и прессованию.

Полученные таким образом составы измельчали и использовали как исходные для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии системы $M_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ ($M=Cs, K$) при $x = 0.2 - 1.8$ с шагом 0.2. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке в течение 15 мин, после чего прессовали, аналогично



исходным составам, и обжигали при 650–750 °С с выдержкой от 5 до 20 ч.

После получения образцов цинкофосфатов с содержанием в составе двух щелочных металлов, из образцов состава $\text{CsRbZn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{KRbZn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, смешением их с $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ производился синтез образцов с содержанием трех щелочных металлов стехиометрии $\text{M}_{2-2x}\text{M}'_x\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{K}$) при $x = 0.1 - 0.9$ с шагом 0.1. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов, аналогично остальным составам, проходили смешивание вручную в агатовой ступке в течение 15 мин, прессование и обжиг при 650-750 °С с выдержкой от 18 до 22 ч.

Как показало проведенное исследование, сложные оксиды, отвечающие общей формуле $\text{M}_{2-x}\text{M}'_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$) на основе структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ формируются в следующих концентрационных интервалах: $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при $0.6 \leq x \leq 2.0$, $\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при $1.6 \leq x \leq 2.0$ и $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при $0.4 \leq x \leq 0.6$. Твердый раствор на основе $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ образуется в образцах состава $\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при $0.0 \leq x \leq 1.2$. А фаза на основе $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ограничена составами $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при $0.0 \leq x \leq 0.2$.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) серии образцов состава $\text{K}_{2-2x}\text{Cs}_x\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, только образец при $x = 0.0$ соответствует однофазному $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Образцы при содержании рубидия и цезия $0.3 \leq x \leq 0.5$ представляют собой ограниченный твердый раствор на основе кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ – пространственная группа P2_1 . При $x=1.0$ формируется твердый раствор на основе соединения $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, обладающий пространственной группой $\text{P2}_1/\text{c}$. Двухфазными являются составы, лежащие в концентрационной области от $x=0.1$ до 0.2 (смесь фаз на основе соединений $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) и от $x=0.6$ до 0.9 (смесь фаз на основе соединений $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$).

В серии составов $\text{Cs}_{2-2x}\text{K}_x\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ было подтверждено формирование ограниченных твёрдых растворов на основе структуры $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ – пр. группа $\text{P2}_1/\text{c}$ при содержании калия и рубидия $x \leq 0.4$, и область твердых растворов на основе структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, отвечающая концентрационному диапазону $0.8 \leq x \leq 1.0$. Двухфазными являются составы, лежащие в концентрационной области от $x=0.5$ до 0.7 (смесь фаз на основе соединений $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$).

В исследованных разрезах обнаружены поля твердых растворов всех рассмотренных структурных типов. Особенно интересны твердые растворы на основе кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ – пр. гр. P2_1 имеющие в рассмотренной системе наибольшую концентрационную область существования, что позволяет варьировать содержание щелочных металлов в широком интервале концентраций. Данные фазы переменного состава построены на основе соединения, обладающего нелинейно оптическими свойствами и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне спектра,

1. Shvanskaya L. et al. Copper rubidium diphosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Synthesis, crystal structure, thermodynamic and resonant properties // New Journal of Chemistry. 2013. Vol. 37. №. 9. P. 2743–2750.

2. Wu H. et al. Syntheses, characterization, and theoretical calculation of $\text{Rb}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ polymorphs with deep-ultraviolet cutoff edges // Science China Materials. 2020. Vol. 63, №. 4. P. 593–601.

3. Zhao H.-J. et al. Deep-Ultraviolet Transparent Nonlinear Optical Phosphates: A New Alternative to Conventional Borates // Chemistry – A European Journal. 2025. V. 31. №. 8. P. 1–14.

4. Song Zhongfu et al. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and centrosymmetric $\text{Cs}_2\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ and Mg) // Inorganic Chemistry Frontiers HOT articles. 2020. Vol. 7. №. 18. P. 3482–3490.

5. Liu Q. et al. Broad luminescence tuning in Mn^{2+} -doped $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ via doping level control based on multiple synergies // CrystEngComm. 2022. V. 24. №. 31. P. 5622–5629.

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1024030700042-1-1.4.3 «Материалы нового поколения для инновационного развития энергетики».

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ГЕОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ
МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ**

Алексеев А.А., Голубева О.Ю.

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

Andre_alekseev_2017@mail.ru

Геополимеры $(M_n[(SiO_2)_z-AlO_2]_n \cdot wH_2O)$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$) – это класс неорганических полимерных материалов, структура которых включает аморфные и кристаллические области (рис. 1). Синтез геополимеров основан на реакции щелочного активатора ($NaOH$ и Na_2SiO_3) с термоактивированным ($750^\circ C$, 2 ч) алюмосиликатным прекурсором (минералы подгруппы каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Благодаря высокой прочности, термостойкости и устойчивости к агрессивным средам, геополимеры находят применение в различных областях: аддитивные технологии, создание покрытий, носителей катализаторов, огнеупорных и биосовместимых материалов, а также для иммобилизации опасных и радиоактивных отходов.

Целью данной работы являлось изучение процессов фазообразования и кинетических закономерностей формирования геополимерных материалов на основе алюмосиликатных частиц различной морфологии (пластины, трубки, сферы (рис. 1)) методами изотермической калориметрии и измерения кинетики затвердевания.

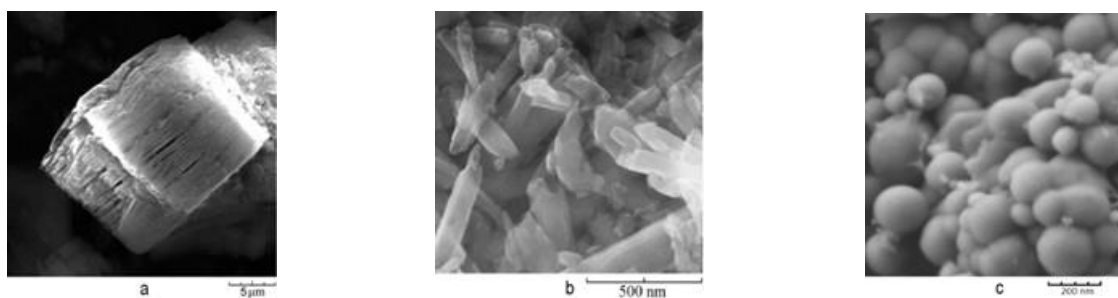


Рис. 1. Микрофотографии алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц: а – природный каолинит (пластины); б – природный галлуазит (трубки); с – синтетический каолинит (сферы)

На рисунке 2 приведены рентгеновские дифрактограммы геополимерных материалов на основе прекурсоров различной морфологии, полученных при заданных значениях молярного отношения SiO_2/Al_2O_3 . Из полученных данных видно, что в процессе геополимеризации конкурируют процессы перекристаллизации и поликонденсации с образованием цеолитных и рентгеноаморфных фаз.

Для исследования кинетических закономерностей (рис. 1) процессов геополимеризации методом изотермической калориметрии были выбраны образцы, обладающие наибольшими прочностными характеристиками (прочность на сжатие): метакаолин (пластины) – 56 МПа; метagalлуазит (трубки) – 85 МПа; метакаолин (сферы) – 43 МПа. Анализ данных, полученных методом изотермической калориметрии, позволил выделить три основные стадии процесса геополимеризации [1]: начальная стадия (растворение и олигомеризация), промежуточная стадия (полимеризация) и финальная стадия (упорядочение и стабилизация структуры). Для всех образцов характерен выраженный начальный экзотермический пик (стадия 1), свидетельствующий об интенсивном растворении исходного материала и формировании олигомерных алюмо- кремнийсодержащих ионов в жидкой фазе. Вторая стадия, полимеризация и зарождение, характеризуется образованием первичных геополимерных фрагментов и при некоторых значениях SiO_2/Al_2O_3 , зарождением цеолитной фазы. Далее следует третья стадия, упорядочение и стабилизация, где происходит перестройка связей, уплотнение структуры и формирование более стабильных, аморфных фаз N-A-S-H.

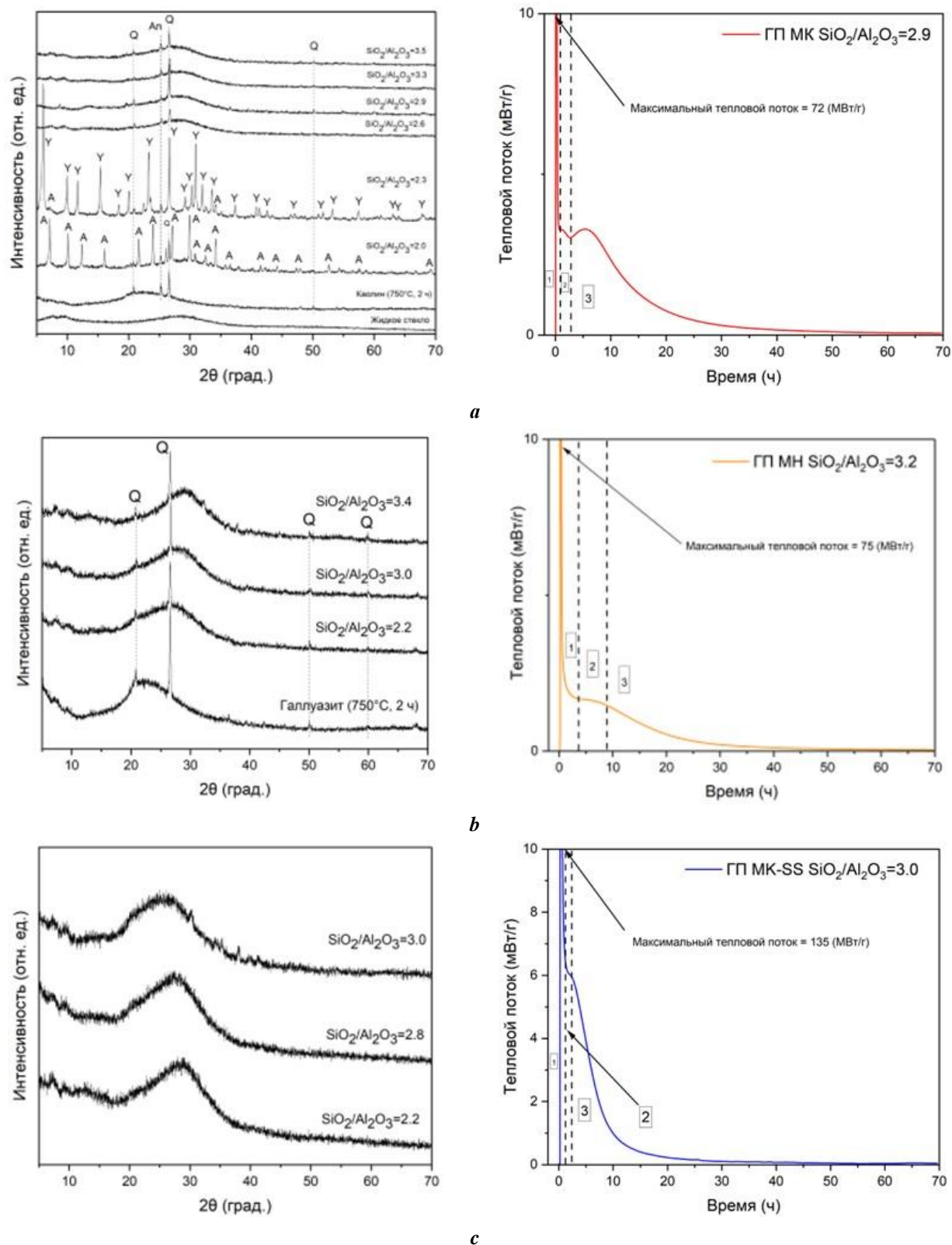


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы геополимеров и кинетика тепловыделения геополимеризации, полученных при заданном значении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц: а - метакАОлина (пластины), б - метагалуазита (трубки), в - метакАОлина (сферы)

1. Zhang Z., Wang H., Provis J.L., Bullen F., Reid A., Zhu Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. Thermochimica acta, 2012. V. 539. P. 23–33.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>).



ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ПОРИСТЫМИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

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

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

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

olandreeva23@gmail.com

В настоящее время загрязнение окружающей среды радиоактивными изотопами, в частности стронцием-90, представляет собой ключевую экологическую проблему. Одним из перспективных направлений ее решения является использование сорбционных методов с применением неорганических материалов, обладающих высокой избирательностью к целевым ионам. В рамках данного исследования был проведен сравнительный анализ сорбционной способности и селективности титансодержащих алюмосиликатов различных структурных типов по отношению к ионам стронция в условиях, моделирующих реальные сточные воды. В качестве объектов исследования были изучены мезопористый титаносиликат, синтезированный золь-гель методом, промышленный цеолит ZSM-5 и цеолит ZSM-5 [Al, Ti], полученный методом гидротермального синтеза с включением титана в цеолитную кристаллическую решетку.

Исследование синтезированных материалов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота подтвердило их структурные и текстурные различия. Мезопористый титаносиликат обладает аморфной структурой с развитой удельной поверхностью 405 м²/г и узким распределением пор размером около 4 нм. Цеолит ZSM-5 [Al, Ti] сохранил кристаллическую структуру типа MFI, однако включение титана привело к уменьшению объема пор по сравнению с ZSM-5 промышленным. Присутствие титана в каркасе образцов было достоверно подтверждено данными УФ-спектроскопии, где наблюдался характерный пик поглощения при 205 нм, соответствующий ионам Ti⁴⁺ в тетраэдрической координации.

Изучение сорбционных свойств показало, что все исследуемые материалы проявляют значительную активность по отношению к ионам стронция. Наибольшей емкостью в однокомпонентной системе обладал мезопористый титаносиликат, его максимальная сорбционная емкость достигла 115,56 мг/г. Кинетика процесса для всех сорбентов описывалась моделью псевдо-второго порядка, что свидетельствует о преобладании хемосорбционного механизма с участием ионного обмена. Основные эксперименты по оценке селективности проводились в многокомпонентных средах, содержащих конкурирующие ионы кальция, магния и натрия. Было выявлено, что мезопористый титаносиликат продемонстрировал наивысшую избирательность к ионам стронция, эффективно извлекая их на фоне значительного избытка Ca²⁺ и Mg²⁺. В свою очередь, в среде, моделирующей морскую воду (0,1 М NaCl), наилучшие показатели селективности были зафиксированы для цеолита ZSM-5 [Al, Ti]. Это объясняется наличием в его структуре устойчивых Ti-O⁻ центров, способных связывать ионы Sr²⁺ даже в условиях сильной конкуренции со стороны ионов натрия. При этом стандартный цеолит ZSM-5, хотя и показал достаточно высокую общую сорбционную емкость, не обладал выраженной селективностью, сорбируя все присутствующие катионы практически одинаково.

Таким образом, проведенное исследование доказывает перспективность применения пористых титансодержащих алюмосиликатов для селективного извлечения стронция из сложных по составу водных сред. Мезопористый титаносиликат является оптимальным сорбентом для очистки вод с высоким содержанием конкурирующих ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, в то время как цеолит ZSM-5 [Al, Ti] более эффективен в условиях высокой концентрации хлорида натрия. Полученные результаты позволяют целенаправленно подбирать сорбент в зависимости от специфики очищаемой среды и открывают пути для создания высокоэффективных материалов для очистки радиоактивных сточных вод и реабилитации загрязненных в результате техногенных аварий водоемов.



СИНТЕЗ НОВЫХ ТВЁРДОРАСТВОРНЫХ МАХ-ФАЗ $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$

Арлашкин И.Е.¹, Жосан И.А.^{2,3}, Синичкина А.А.¹

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

²Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

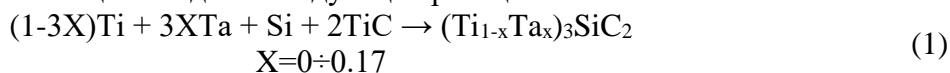
³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
iarlashkin@mail.ru

МАХ-фазы – семейство гексагональных слоистых карбидов или нитридов, общей формулой $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, ($n=1\div 3$), где М – переходный d-металл (Ti, Zr, Ta, Hf, V и др.), А – элементы р-группы (Si, Al, Ga, In, Ge и др.), под Х обычно понимают углерод или азот, однако в последние несколько лет появился ряд работ в которых в качестве Х-элемента используется бор. Благодаря сочетанию ионных и ковалентных связей данный класс соединений обладает рядом специфических свойств, характерных как для керамики, так и для металлов: малая плотность, хорошие тепло- и электропроводность, высокие прочностные свойства, стойкость к окислению и агрессивным средам, возможность обработки резанием.

Самой распространённой и изученной МАХ-фазой является сложный карбид титана-кремния (Ti_3SiC_2). Его структура представлена гексагональной кристаллической решёткой (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$), она состоит из чередующихся последовательно слоёв $\{\text{Ti}_3\text{C}_2\}$ разделённых $\{\text{Si}\}$, связь между этими слоями относительно слаба. Этот материал демонстрирует весьма выдающиеся свойства: малую плотность ($4.52\text{--}4.53\text{ г/см}^3$), довольно малую твердость ($\text{HV} = 4\text{ ГПа}$), высокий модуль упругости ($320\text{--}350\text{ МПа}$). Ключевым недостатком материалов на основе Ti_3SiC_2 является их сравнительно низкая прочность при высоких температурах.

Настоящая работа посвящена синтезу новых твёрдых растворов $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$ (с высоким содержанием целевого продукта. Предполагается, что легирование танталом или гафнием должно существенно увеличить содержание МАХ-фазы за счёт образования в процессе синтеза более активных твёрдых растворов силицидов и карбидов.

Исходные порошки измельчали в вибрационной мельнице мялящими телами из высокоплотного карбида кремния в среде изопропилового спирта. Размер полученных измельчённых порошков $d = 0.8\text{--}1.0\text{ мкм}$. Полученные мелкодисперсные порошки Ti:Ta:Si:TiC смешивали в шаровой мельнице исходя из следующей реакции:



Хорошо известно, что увеличение содержания А-элемента, а также уменьшение углеродосодержащего компонента повышает содержание МАХ-фазы в конечных продуктах синтеза, поэтому итоговые смеси рассчитывались исходя из следующего стехиометрического соотношения $(1-X):3X:1.2:1.9$, где Х в интервале значений от 0 до 0.17 Ti:Ta:Si:TiC, соответственно.

При давлении 80 МПа методом холодного одноосного прессования в металлических пресс-формах диаметром 25 мм формовались образцы. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 5 ч, а затем помещали в графитовые контейнеры.

Процесс термообработки (синтеза) проводили в высокотемпературной печи сопротивления СШВЭ 1.25/25 в вакуумной среде, выдержка при температуре синтеза 1.5 ч. Поскольку Та является тугоплавким металлом, с увлечением его содержание в исходной смеси, для обеспечения полноты протекания химических превращений увеличивали температуру синтеза. После термообработки часть образцов измельчали в агатовой ступке, другую часть полировали алмазными пастами.

На рисунке 1 представлены результаты качественного рентгенофазового анализа. Дифракционные пики, соответствующие исходным Ti, Si и Та обнаружены не были. Во всех

образцах наблюдается наличие характерных для МАХ-фаз дифракционных максимумов. С увеличением содержания тантала в исходной шихте характерные МАХ-фазные пики сдвигаются в сторону меньших дифракционных углов (б), что указывает на образование в системах твёрдых растворов замещения, общая формула которых $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$. В отдельных образцах присутствуют примеси SiC и TiC. Количественный анализ методом Ритвельда показывает, что содержание целевой фазы $((\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2)$ более 92 об. % (образцы $(\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06})_3\text{SiC}_2$ и $(\text{Ti}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_3\text{SiC}_2$ однофазны. Образец Ti_3SiC_2 содержит 80 об. % МАХ-фазы.

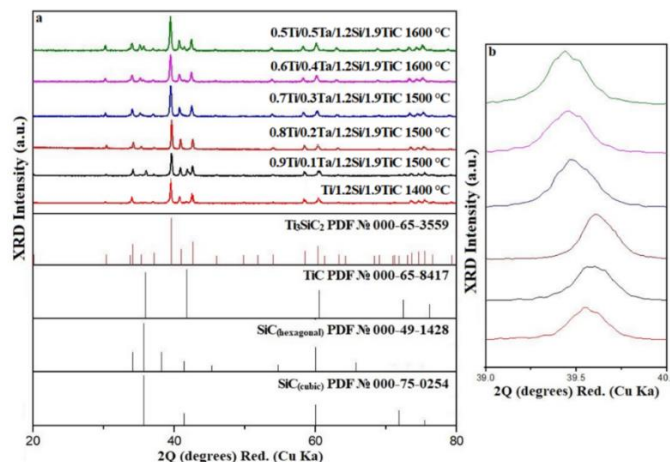


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов: полный профиль дифрактограммы (а), приближенный характерный для МАХ-фаз дифракционный максимум (б)

На рисунке 2 представлена типичная для полученных материалов карта распределения элементов (EDS-картирование) в областях богатых МАХ-фазой. Полученные карты указывают на практически однородное распределение элементов по объёму образца, однако наблюдаются зоны с повышенным содержанием кремния. Такие зоны всегда находятся вблизи закрытых пор. Мы предполагаем, что они являются следствием пропитки зёрен карбида титана эвтектическим расплавом, богатым кремнием, с последующим образованием $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$.

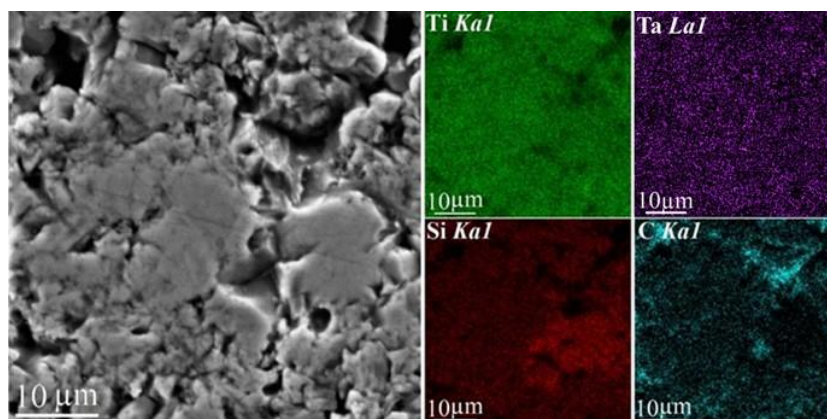


Рис. 2. EDS-карта поверхности образца $(\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06})_3\text{SiC}_2$

Для подтверждения соответствия химического состава синтезированных твёрдых растворов был проведён количественный EDS-анализ. Состав всех синтезированных твёрдых растворов на основе МАХ-фаз отвечает ожидаемому изначально в пределах погрешности метода. Можно с уверенностью говорить, что несмотря на наличие небольших примесей интерметаллидов и карбидов реакции образования $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$ протекают в соответствии с заданной изначально стехиометрией.

С подробными результатами работы можно ознакомиться в следующей статье [1].

1. Arlashkin I. E. et al. Synthesis, crystal structure, microstructure and electronic properties of new solid solution $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{SiC}_2$ MAX-phases // Journal of the American Ceramic Society. 2025.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА:
СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Бабич К.И.^{1,2}, Денисов Ю.С.^{1,2}, Смирнов А.Н.²

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

²Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия
babich3111@gmail.com

Золотые наночастицы применяются в медицине благодаря их биосовместимости и уникальным оптическим свойствам. Их используют в методах диагностики, лечения онкологических заболеваний [1]. Например, фототермальной терапии, в ходе которой под воздействием лазерного излучения происходит нагрев частиц, приводящий к разрушению раковых клеток.

Золотые наночастицы были синтезированы методом восстановления HAuCl_4 в присутствии модификатора поверхности (ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид) в растворе. Далее производилось удаление избытка ЦТАБ посредством диализа.

Характеризация полученных образцов была проведена с использованием UV–Vis spectroscopy, ПЭМ и СЭМ. Были получены золотые наночастицы сферической формы с пиком поглощения около 530 нм. Размеры частиц варьировались в диапазоне от 7 до 20 нм (рис. 1).

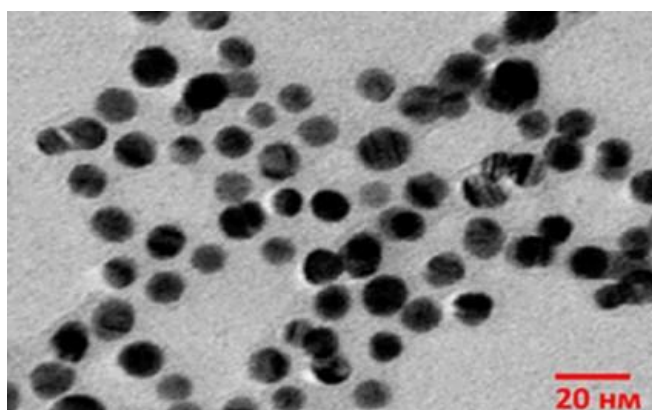


Рис. 1. Данные ПЭМ для полученных золотых наночастиц

Далее липосомы покрывали оболочкой из полученных золотых наночастиц. Для этого к 5 мл 0,05 мМ раствора золотых наночастиц было добавлено 2,4 мл липосом в фосфатном буфере и оставлено перемешиваться на 2 часа.

Исследования *in vitro* продемонстрировали, что частицы не проявляют цитотоксичности по отношению к здоровым клеточным линиям. Также оценивалась цитотоксичность сферических золотых частиц для раковых клеточных линий А549 и Сасо-2 с помощью анализа МТТ. Для А549 цитотоксичность составила около 90%, а для Сасо-2 – 93%.

Табл. 1. Цитотоксичность образцов для А549 и Сасо-2

Образец	А549	Сасо-2
	Цитотоксичность, %	
Контроль	100	100
Липосомы	99,9	99,8
Золотые наночастицы (ЗНЧ)	90,12	92,76
Липосомы покрытые ЗНЧ	79,4	78,1

В таблице 1 представлены результаты исследований цитотоксичности образцов ЗНЧ, липосом и также липосом, покрытых ЗНЧ для раковых клеточных линий А549 и Сасо-2.

1. Беспалов А.В. Нанотехнологии в медицине: основы и перспективы. М.: Наука, 2020. 312 с.

Автор выражает благодарность д.х.н. Семенову К.Н. и к.х.н. Субботину Д.И. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$)**

Банникова А.А.¹, Упорова А.М.², Гырдасова О.И.², Чупахина Т.И.²

¹УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

bannicova.an1337@gmail.com

Загрязнение водных ресурсов токсичными органическими соединениями такими как производные фенола является одной из ключевых экологических проблем. Неэффективность традиционных методов очистки стимулирует на разработку новых фотокатализаторов, способных разлагать такие загрязнители под действием света.

Широко применяемый диоксид титана [1] и его структурный аналог Sr_2TiO_4 обладают широкой запрещенной зоной (~3.3 эВ) [2], что ограничивает их активность УФ-областью. Перспективным направлением для расширения спектрального рабочего диапазона в видимую область и повышения эффективности является легирование титанатов стронция d-металлами в позиции В (например, Mn), что снижает ширину запрещенной зоны, и увеличение площади их поверхности [3–4].

Исходными реагентами для синтезов выбраны нитраты соответствующих металлов – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, муравьиная кислота H_2CO_2 и тетрабутоксититан $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ($\rho = 0.963 \text{ г/см}^3$). Вначале были переведены нитраты стронция и марганца в соответствующие формиаты прямым взаимодействием муравьиной кислоты с кристаллическими $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Затем к смеси формиатов стронция и марганца добавляли в десятикратном избытке 85 % концентрированную муравьиную кислоту без нагревания. К полученной смеси при постоянном перемешивании добавляли стехиометрические количества тетрабутоксититана. Образующуюся суспензию упаривали при 25–40 °С до образования мелкодисперсного осадка, который является прекурсором конечного соединения. В процессе прокаливания прекурсора при 950 °С в течение 8 часов происходит разрушение связи металл – формиат-ион с распадом аниона HCOO^- на CO_2 и H_2 и удалением газообразных продуктов, что приводит к образованию пустот и пор внутри образующегося титаната $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. При этом происходит повышение дисперсности продуктов. Следующим этапом синтеза был отжиг при 1050 °С в течение 16 часов для завершения процесса фазообразования.

Рентгеновские дифракционные картины полученных твердых растворов $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ в пределах области гомогенности имеют профиль, характерный для оксидов A_2BO_4 со структурой Раддлсдена – Поппера. (Рис. 1. (б)). По результатам рентгенофазового анализа, полученные сложные оксиды не имеют примесных фаз, что свидетельствует о завершении процесса фазообразования.

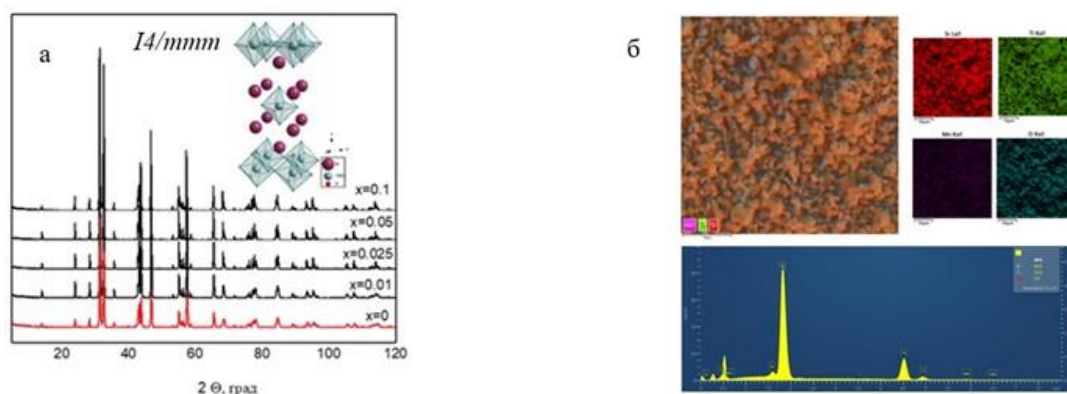


Рис.1. (а) – Дифрактограммы $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$).

(б) – Результаты EDX-исследования $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_4$ с распределением по элементам (O, Sr, Ti, Mn)

Продукты термолиза формиатных комплексов представляют собой неструктурированные агломераты со средним размером 1 мкм. Результаты EDX-исследования

подтверждают химический состав соединения, а также равномерное распределение элементов в агломератах. (Рис. 1. (б)).

UV-Vis- спектры образцов $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ с различной концентрацией марганца представлена на Рис. 2. С увеличением содержания марганца наблюдается красный сдвиг края полосы поглощения, свидетельствующий об уменьшении ширины запрещенной зоны.

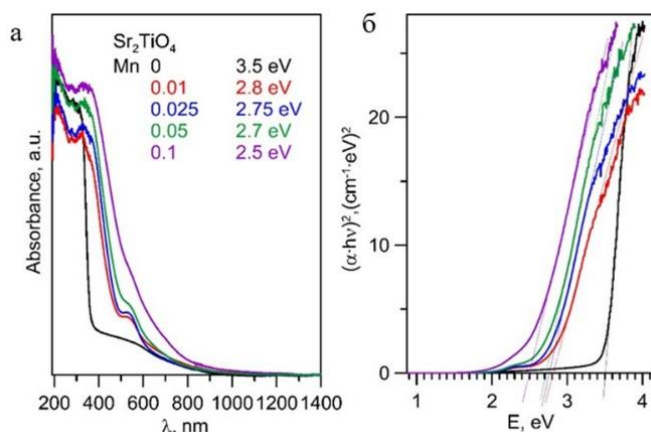


Рис.2. UV-Vis спектры поглощения $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1$) (а) и оценка ширины запрещенной зоны E_g методом Tauc plot (б)

Анализ фотокаталитической активности всех полученных образцов $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ осуществлялся нами в реакции окисления ароматического соединения гидрохинон (HQ) в двух световых диапазонах: длина волны $\lambda_{\text{макс}} = 253$ нм соответствует ультрафиолетовому, $\lambda_{\text{макс}} = 460$ нм – синему свету. Стабильность работы катализаторов была проверена в трех последовательных циклах окисления (Рис. 3).

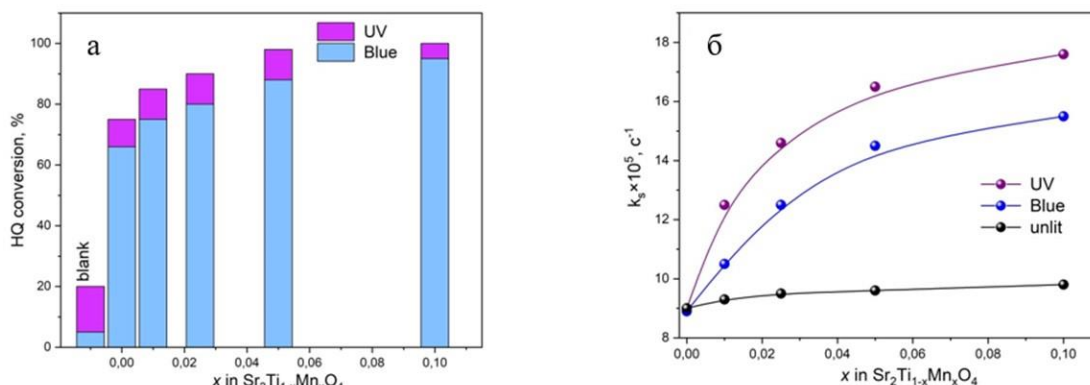


Рис. 3. Зависимости степени конверсии ГХ в течение 4 ч. без катализатора (холостой) и с использованием $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (а) и константы скорости реакции окисления ГХ (б) от концентрации допанта и типа облучения

Все тестируемые образцы показали высокую фотоактивность в обоих световых диапазонах.

1. Eidsvag H. et al. TiO_2 as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 1687.
2. Chen X. B. et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. Iss. 11. P. 6503-6570.
3. Pany S. et al. Titanium-Based Mixed Metal Oxide Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis // *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*. 2017. P. 295-331.
4. Yu J. X. et al. Fluorination over Cr doped layered perovskite Sr_2TiO_4 for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination // *Journal of Energy Chemistry*. 2020. V. 51. P. 30-38.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-20123) и Правительства Свердловской области.



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5 R$

Бастриков Р.М.¹, Шишкин Р.А.², Карташов В.В.^{1,3}, Хорошавцева Н.В.¹

¹УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

romanbastrikov@gmail.com

Многокомпонентные («высокоэнтропийные») системы – это класс материалов, которые характеризуются содержанием не менее пяти компонентов, взятых в равных или почти равных концентрациях, что и приводит к энтропии смешения $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5 R$. Ключевую роль в образовании однофазного твёрдого раствора играет высокая энтропия смешения многокомпонентной системы, при этом полученный раствор может отличаться повышенной прочностью, устойчивостью к коррозии и хорошими физико-механическими свойствами [1-3].

Многокомпонентные керамические материалы, синтезированные в настоящей работе, основаны на матрице из диоксида циркония (ZrO_2), в которую целенаправленно вводили оксиды редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов. Такие составы обеспечивают высокую энтропию смешения ($>1,5R$) и способны формировать однофазные твёрдые растворы, что позволяет отнести полученные системы к классу высокоэнтропийных керамик. Введение в кристаллическую решётку ZrO_2 катионов с существенно различающимися ионными радиусами вызывает сильное локальное искажение структуры, что, в свою очередь, замедляет диффузионные процессы, подавляет рост зёрен и может приводить к повышению механической прочности, термостойкости и химической стабильности материала. Вместе с тем достижение стабильного однофазного состояния керамики требует тщательного подбора компонентного состава, а также оптимизации метода синтеза порошков и условий их спекания.

При разработке многокомпонентного твёрдого раствора на основе ZrO_2 катионы были разделены на три группы с учётом их ионных радиусов и роли в стабилизации структуры: 1) катионы с малыми радиусами (Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Al^{3+}), 2) редкоземельные элементы (РЗЭ: Y^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Sc^{3+}) и 3) традиционные стабилизаторы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{4+} , Hf^{4+}). Ряд исследованных составов, в которых преобладали катионы с малыми ионными радиусами (при содержании до 25 мол. %) и содержалось малое количество или полностью отсутствовали редкоземельные элементы, проявили признаки фазового расслоения. В то же время однофазным оказался состав, в котором катионы первой группы присутствовали в количестве не менее 13 мол. %, второй — не менее 3 мол. %, а остальное приходилось на третью группу. Данный состав образовал устойчивый многокомпонентный однофазный твёрдый раствор на основе ZrO_2 с энтропией смешения $\Delta S_{\text{mix}} = 1,69 R$ и средним ионным радиусом катионов 0,84 Å, совпадающим с радиусом Zr^{4+} (для координационного числа 8), что обеспечило как структурную однородность, так и термодинамическую стабильность.

Целью данной работы является установление закономерностей влияния состава катионов, способа синтеза порошковых материалов и метода консолидации на функциональные свойства полученных керамических материалов на основе многокомпонентного твердого раствора ZrO_2 .

Порошки получали двумя способами: твердофазным синтезом и глицин-нитратным горением. При твердофазном синтезе в качестве прекурсора для ZrO_2 в шихту вводили основной карбонат циркония, который обеспечивал высокую реакционную активность циркония в смеси. После тщательного перемешивания компонентов шихту подвергали высокотемпературному отжигу при 1300 °С, что способствовало полному разложению карбоната циркония и формированию однофазного твёрдого раствора. Помимо твердофазного синтеза для получения многокомпонентных порошков применяли метод глицин-нитратного горения: водные растворы нитратов металлов смешивали с глицином, после чего смесь



нагревали до самовоспламенения. Продуктом реакции являлся рыхлый, высокодисперсный и химически однородный порошок.

Методом гидростатического взвешивания оценена плотность керамических образцов, подверженных различным видам спекания. Наивысшую плотность продемонстрировали образцы, подверженные искровому плазменному спеканию в вакууме при 1600 °С. Значения плотности составили 5,61 и 5,45 г/см³ для образцов, сформированных из порошка после твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения соответственно. При спекании в высокотемпературной печи на воздухе при 1650 °С и выдержке 6 часов значения плотности составили 5,42 г/см³ для образца керамики, сформированного из порошка, полученного глицин-нитратным горением, и 5,39 г/см³ для образца из порошка, синтезированного твердофазным методом. При этом пикнометрическая плотность, соответствующая данному многокомпонентному составу и измеренная на газовом пикнометре при комнатной температуре, составила 5,60 г/см³, а рассчитанная рентгеновская плотность (теоретическая) – 5,78 г/см³. Помимо керамических характеристик оценены оптические свойства и исследована микроструктура однофазного многокомпонентного твердого раствора на основе диоксида циркония.

Необходимо отметить, что метод искрового плазменного спекания обеспечивает получение керамики с плотностью, близкой к теоретической, за счёт интенсивного нагрева и приложения давления, что минимизирует пористость и способствует высокой степени спекания даже при более низкой температуре по сравнению с традиционным методом прессования-спекания.

Изучение функциональных свойств высокоэнтروпийных керамических материалов на основе ZrO₂ представляет большой интерес, поскольку данные системы благодаря сильным искажениям кристаллической решётки обладают значительным потенциалом для практического использования во многих областях, способны обеспечить уникальные комбинации механических, термических, электрофизических и оптических характеристик. Однако поиск конкретных областей практического применения таких материалов пока находится на начальной стадии, поскольку требует дальнейшего накопления и систематизации экспериментальных данных, оптимизации методов синтеза порошков и технологий производства керамики.

1. Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 24–253.

2. Гельчинский Б.Р. и другие. Анализ вероятности получения высокоэнтропийных сплавов в системах Ti-Zr-Hf-V-Nb, Gd-Ti-Zr-Nb-Al и Zr-Hf-V-Nb-Ni // Физическая мезомеханика. 2021. Т. 4. № 24. С. 83–89.

3. Piyush C. V. et all. Recent advances in high-entropy ceramics: synthesis methods, properties, and emerging applications // Ceramics. 2024. № 7. P. 1365-1389. <https://doi.org/10.3390/ceramics7040089>

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2023-0014 и программы «Приоритет-2030»).

СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И СИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННЫХ Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ и Pr³⁺: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Белоусова В.Д.^{1,2}, Ретивов В.М.¹, Дубов В.В.¹, Комендо И.Ю.¹

¹НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
varibelousova@gmail.com

Сложные оксиды со структурой граната (GAGG, GYAGG и другие), легированные ионами редкоземельных элементов, представляют интерес для применения в качестве сцинтилляторов, что объясняется их высоким световым выходом (более 40 000 фот./МэВ), радиационной устойчивостью, химической инертностью. Их преимуществом является возможность широко варьировать и усложнять составы, тем самым управляя



функциональными характеристиками – световыходом, кинетикой сцинтилляций и плотностью. Прозрачная и полупрозрачная керамика на основе данных соединений рассматривается в качестве альтернативы монокристаллам в детекторах ионизирующих излучений благодаря лучшей технологичности производства и химической однородности многокомпонентных составов. Востребованность этих материалов в установках для медицинской диагностики (КТ- и ПЭТ-томографах) и неразрушающего контроля [1] подчеркивает актуальность задач по разработке, совершенствованию и удешевлению технологий их получения. Небольшая ширина запрещённой зоны (менее 5 эВ) силикатных гранатов различных составов также позволяет рассматривать возможное применение данных соединений в качестве сцинтилляторов. Их важным технологическим преимуществом относительно GYAGG и других составов является существенно более низкая температура спекания (<1600 °С по сравнению с >1800 °С).

В работе получали порошки $(\text{Gd,Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{RE}$ (далее GYAGG:RE), и $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SiO}_4)_3:\text{RE}$ (далее LCMSG:RE) активированными ионами $\text{RE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$. Синтез гидроксокарбонатных прекурсоров GYAGG:RE проводили методом совместного осаждения из смесового азотнокислого раствора, содержащего катионы Gd, Y, RE, Al, Ga, путем его одновременной подачи с осадителем (раствором NH_4HCO_3) в реакционную ёмкость при постоянном перемешивании. Данный подход обеспечивает смешение компонентов на ионном уровне и формирование химически и фазово- однородных порошков. После синтеза осадки подвергали промывке, сушке и термической обработке при температурах выше 800 °С, полученные оксидные порошки измельчали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Формование цилиндрических заготовок производили методом одноосного прессования в стальной круглой пресс-форме, далее их подвергали спеканию в трубчатой печи при температуре свыше 1700 °С в атмосфере кислорода [2]. Для достижения высоких оптических характеристик керамику шлифовали и полировали. Полученные керамические образцы имели высокую плотность, превышающую 99% от теоретической (рентгенографической), что было установлено методом погружного гидростатического взвешивания.

Получение порошков $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SiO}_4)_3:\text{RE}$ (LCMSG:RE) проводили по модифицированной золь-гель технологии – добавляли порошки, содержащие Lu, Ca и Mg, в золь SiO_2 , полученный гидролизом тетраэтоксисилана (TEOS), при непрерывном перемешивании с последующим переводом системы в гель и его сушкой. Полученные таким образом прекурсоры подвергали термической обработке при температурах выше 800 °С с последующим измельчением в планетарной мельнице, прессованием и спеканием в кислородной атмосфере при температуре свыше 1300 °С.

Фазовый состав порошков и керамики исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D2 Phaser, микроструктуру анализировали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 7100F. Керамические образцы изучали методами люминесцентной спектроскопии – измеряли спектры и кинетику люминесценции при помощи спектрометров Люмэкс ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА и PicoQuant FluoTime 250. Установили, что все выбранные трёхвалентные ионы-активаторы проявляют люминесцентные свойства в исследованных составах. Это открывает новые возможности для создания функциональных материалов, востребованных в радиационном приборостроении, медицинской томографии и фундаментальных исследованиях.

1. Zhu Y. et al. Scintillation properties of GAGG:Ce ceramic and single crystal // Optical Materials. 2020. V. 105. P. 109964.

2. Dubov V. et al. Customizing the luminescent properties of compositionally disordered ceramics $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Ce})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: From an ultra-fast scintillator to bright, wide-spectrum phosphor // Journal of Applied Physics. 2024. V. 135, № 5. P. 053104.

*Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП
«Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт».
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-73-30014,
<https://rscf.ru/project/25-73-30014/>.*



ВЛИЯНИЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

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

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

ekaterinaberbekova@yandex.ru

В настоящее время, производство каменной керамики из магматических горных пород и функциональных материалов на ее основе – является весьма перспективным направлением. При добыче и переработки горных пород образуется мелкая фракция, так называемые «отходы», которая может использоваться для производства каменной керамики (КК). Химический и минеральный состав породы зависит от его месторождения, но может быть скорректирован без внесения подшихтовочных компонентов. Способы безподшихтовочного модифицирования позволяют улучшить технологические свойства сырья конкретного месторождения как для получения КК, так и базальтовых волокон [1].

Преимуществами функциональных материалов на основе базальтовых волокон с наполнителем в виде измельченных магматических пород - являются: широкая распространенность, доступность и низкая стоимость сырья; высокая совместимость матрицы и наполнителя; безопасность для человека и природы, как сырья, так и способов его переработки; разнообразие химического и минерального состава сырья позволяет получать различные изделия, обладающие высокой химической стойкостью; возможность получения новых функциональных материалов на основе КК и минеральных волокон с различными связующими компонентами.

Целью данной работы являлось планиметрическим методом исследования подтвердить роль калиевого жидкого стекла в процессе спекания. При высокой температуре калий переходит в состав полевошпатных легкоплавких фаз, что улучшает процесс спекания [3]. Эти предположения были подтверждены физико-химическим моделированием протекающих процессов. Моделирование процесса нагрева базальтовых волокон с калиевым жидким стеклом в интервале от 500°C до 1100°C показало, что происходит образование силикатов калия из-за потери связанной воды, а при полной потере воды калий переходит в $KAlSi_3O_8$, а кремний в SiO_2 . С увеличением температуры $KAlSi_3O_8$ переходит в легкоплавкий микроклин, а SiO_2 входит в состав стекловидной фазы, которая также улучшает процесс спекания.

Объектом исследования были выбраны базальтовые минеральные волокна, а в качестве связующего компонента – калиевой жидкое стекло. Химический состав волокон был определен аналитическим центром ФГУП ВНИИФТРИ на спектрометрическом комплексе «Спектр-1», %мас.: SiO_2 – 48.3; TiO_2 – 0.7; Al_2O_3 – 13.5; Fe_2O_3 – 6.3; FeO – 8.6; MgO – 9.5; CaO – 9.7; Na_2O – 2.4; K_2O – 0.8. Минеральный состав был рассчитан методом компьютерного физико-химического моделирования условий образования породы с помощью программно-вычислительного комплекса «СЕЛЕКТОР-С» [2]. Полученный результат (%об.): пироксен-40, плагиоклаз-43, хлорит-4, вулканическое стекло-4, эпидот-2, магнетит-1, биотит-1.

Микрофотографии спеченных образцов минеральных волокон с добавлением и без калиевого жидкого стекла было выполнено планиметрическим методом с помощью поляризационного микроскопа Альтами ПОЛАР-3. В докладе будут представлены результаты исследования образцов с добавлением калиевого жидкого стекла и без в температурном режиме термообработки от 500°C до 1100°C.

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

2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритм, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 187с.

3. Печенкина Е. Н. и др. Получение керамики на основе габбро с калиевым жидким стеклом в качестве связующего компонента // Стекло и керамика. 2021. №9. С.12

Исследование выполнено в рамках коллаборации ARLADNA при комплексе NICA по теме государственного задания ИОХ РАН «Решение актуальных задач с использованием пучков заряженных частиц комплекса NICA» (рег. № 124110600054-0).

**ВАРИАЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК НА КОМБИНИРОВАННЫХ СУБСТРАТАХ****Бетке И.А.^{1,2}, Гареев Т.И.², Зайцев О.В.^{1,2}**¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

betkeigor@gmail.com

Вертикально ориентированные массивы углеродных нанотрубок (УНТ) можно получить методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) на плотноупакованных матрицах каталитических наночастиц. За счёт механического выравнивания в процессе роста такие материалы напоминают «лес» и перспективны для систем теплового управления в микроэлектронике благодаря однонаправленному распространению тепла вдоль оси роста нанотрубок [1].

Цель работы – исследование связи между параметрами каталитических субстратов и пространственных характеристик выращенных на них «лесов» нанотрубок – их высоты и плотности, среднего диаметра трубок.

Каталитические поверхности синтезировались методом магнетронного напыления на гладких металлических и кремниевых основах. В простейшем случае каталитическим слоем выступает тонкая (до 10 нм) плёнка железа. Для проведения каталитического роста нанотрубок плёнка отжигается в присутствии водорода при температуре 700 °С. В результате формируется сетка наночастиц с характерным диаметром 15–20 нм.

Для синтеза в реакционную зону подаётся смесь аргона, водорода и ацетилена. Углерод из ацетилена осаждается и частично растворяется в наночастицах железа. Под действием пространственной и объёмной диффузии формируется кристаллическая решетка гексагонального типа, которая за счёт высокой кривизны нанок капель при определённых условиях по температуре, давлению и составу газовой смеси превращается в трубчатые структуры.

Проведено исследование зависимости параметров синтезированных УНТ от исходной толщины каталитического слоя. Для анализа изображений сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) была написана программа, способная методами машинного зрения детектировать до 90% трубчатых структур и определять их параметры плотности и толщины с точностью, неотличимой от ручной обработки. На рисунке 1 показаны результаты обработки изображений СЭМ для образцов с разной толщиной нанесенной плёнки железа. Установлено, что с увеличением плёнки Fe повышается средний диаметр нанотрубок при сравнительно постоянной плотности «леса».

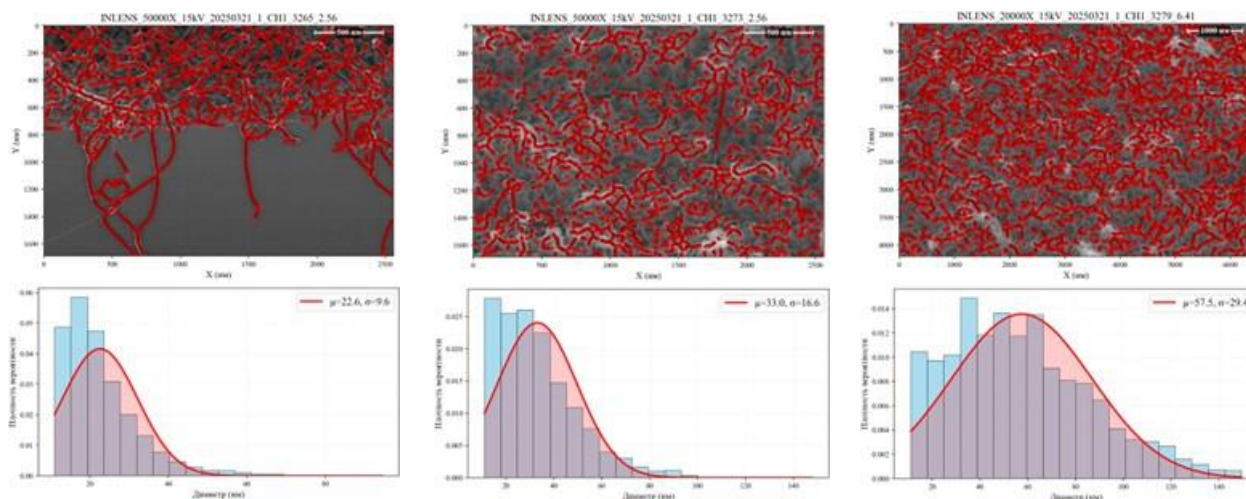


Рис. 1. СЭМ изображения и гистограммы распределения по диаметрам углеродных нанотрубок, выращенных на каталитическом слое Fe толщиной (а) 2 нм (б) 5 нм (в) 10 нм

Для повышения качества каталитической поверхности методом магнетронного напыления были синтезированы более сложные слоистые гетероструктуры. Используются

перемежающиеся слои оксида алюминия и железа, в которых распределение частиц катализатора на рабочей поверхности обеспечивается как исходной толщиной слоя железа и морфологией плёнки оксида алюминия, так и диффузией атомов железа из нижележащих областей через буферный слой оксида алюминия [2].

Между собой сравнивались 3 образца на металлической подложке со следующими соотношениями напылённых слоёв: AlO_x : Fe = 10 нм : 1 нм; Fe : AlO_x : Fe = 5 нм : 10 нм : 1 нм; Fe : AlO_x : Fe = 5 нм : 20 нм : 1 нм, причём в этих обозначениях подложка находится слева, открытая поверхность - справа. На рисунке 2 приведены изображения СЭМ выращенных нанотрубок с гистограммами распределения.

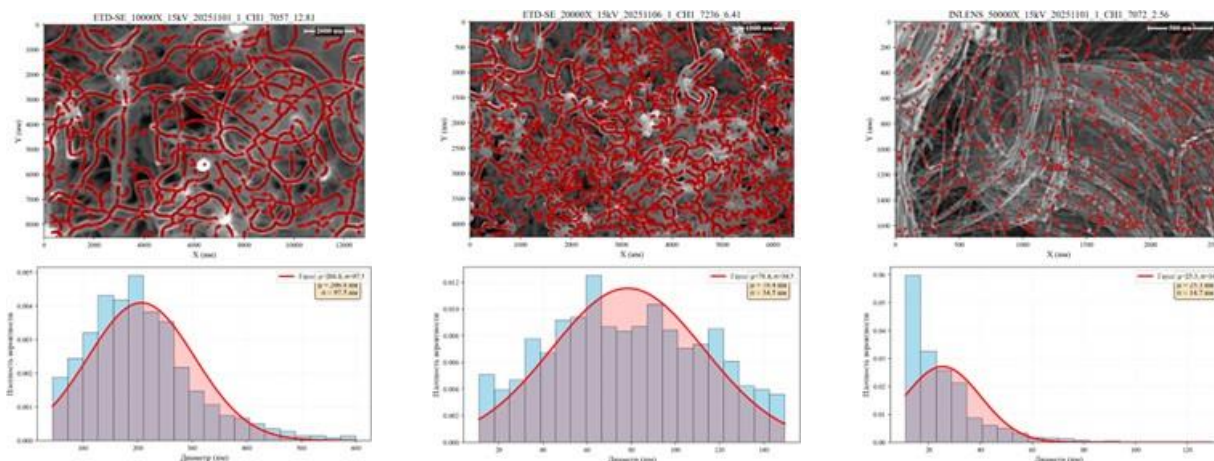


Рис. 2. СЭМ изображения и гистограммы распределения по диаметрам углеродных нанотрубок, выращенных на каталитических гетероструктурах следующего состава: (а) AlO_x : Fe = 10 нм : 1 нм (б) Fe : AlO_x : Fe = 5 нм : 10 нм : 1 нм (в) Fe : AlO_x : Fe = 5 нм : 20 нм : 1 нм

Показано, что добавление буферного слоя AlO_x по сравнению с образцами на рисунке 1 позволяет в 8–10 раз увеличить средний диаметр углеродных нанотрубок и в 4–6 раз увеличить плотность «леса». В то же время дополнительный слой железа под буферным слоем ещё в 2–3 раза увеличивает плотность роста массива, при этом уменьшая средний диаметр в 2 раза. Наконец, увеличение буферного слоя до 20 нм приводит к ещё большему уменьшению среднего диаметра незначительно влияя на плотность расположения нанотрубок.

Необходимо отметить, что главным фактором, влияющим на диаметр углеродных нанотрубок, является кривизна каталитических нанокapель, и тенденция на увеличение диаметра объясняется диффузией атомов железа через барьерный слой, приводящей к увеличению среднего размера и радиуса кривизны капель.

1. Esconjauregui S. et al. Growth of ultrahigh density vertically aligned carbon nanotube forests for interconnects // ACS nano. 2010. Т. 4. №. 12. С. 7431-7436.

2. Nahm M. G. et al. A review: controlled synthesis of vertically aligned carbon nanotubes // Carbon letters. 2011. Т. 12. №. 4. С. 185-193.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ИТ СО РАН (проект №122022800487-2).

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Нерушеву О.А. и к.ф.-м.н. Пильнику А.А. за постановку задачи и помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С–Fe–Co НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ УГЛЕРОДА К ЩЕЛОЧИ

Биндюг Д.В.

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

В настоящее время остаются актуальными исследования, связанные с наноматериалами и их характеристиками. В особенности можно выделить исследование каталитических свойств нанокатализаторов, поскольку их активность заметно превосходит аналоги больших размеров.



На эффективность таких материалов влияют такие параметры, как химический состав металлических частиц, тип и дефектность кристаллической решетки, а также форма, размеры частиц и морфология материала. Среди наиболее распространенных металлов, используемых в качестве катализатора синтеза Фишера-Тропша, выделяют железо и кобальт в силу их высокой каталитической активности и относительно невысокой стоимости [1].

Целью данной работы является получение серии пористых металл-углеродных нанокомпозитов С-Fe-Co на основе ИК-пиролизованного хитозана и изучение зависимости их фазообразования, морфологии и дисперсности от соотношения углерода к щелочи на этапе активации.

Суть метода ИК-пиролиза, с помощью которого были получены образцы, заключается в карбонизации хитозана с образованием углеродной матрицы и восстановлении металла под действием ИК-излучения. С целью увеличения удельной поверхности матрицы был проведен повторный отжиг в присутствии щелочи. Получены образцы с температурой отжига 600 °С, мольными соотношениями С : КОН, равными 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1 и 7 : 1 и исходным содержанием металлов по отношению к массе полимера, равным 5 % с мольным соотношением Fe : Co = 1 : 1.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ подтвердил, что в образцах примерно соблюдается заданное соотношение Fe : Co, т.е. 1 : 1, а также равномерное распределение элементов по объему образцов.

Качественный рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие во всех образцах ОЦК-фазы на основе железа, являющейся твердым раствором Fe-Co с содержанием 52 массовых долей, % Co, и параметром решетки, равным 0,2854 нм. Содержание твердого раствора было определено по зависимости параметра решетки от содержания кобальта в твердом растворе FeCo, основанной на экспериментальных данных [2]. Средний размер ОКР в образцах составил от 6 до 7 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены средние размеры металлических частиц, которые составили от 7 до 8 нм.

Методом Брунера-Эммета-Теллера (БЭТ) была определена удельная площадь поверхности образцов, составившая от 456 до 648 м²/г.

1. Vasilev A.A. et al. Fe-Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis // Chemical Physics Letters. 2019. V. 730. P. 8–13.

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

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА КАЛЬЦИТА MBO₃ (M = Cr, Fe)

Бирюков Я.П.¹, Кузнецов М.С.^{1,2}, Бубнова Р.С.¹

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

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия*
y.p.biryukov@gmail.com

Одной из возможных областей применения боратов переходных металлов является спинтроника, а именно – энергонезависимая память MRAM, центральным звеном которой являются магнитные материалы. Однако даже магнитным материалам, используемым в коммерческих устройствах, присущи некоторые недостатки, например, низкие критические температуры магнитного упорядочения (T_c). В боратах структурного типа (с. т.) кальцита, например, в FeBO₃ T_c – относительно высокая и составляет ~350 К, в твердых растворах Fe_{1-x}M_xBO₃ (M = Al, V, Cr, Ga, In, Mn) – T_c варьируются от 350 (FeBO₃, наибольшая T_c) до 240 К (Fe_{0.5}Cr_{0.5}BO₃, наименьшая T_c) [1, 2]. Немаловажным для таких материалов является и обнаруживаемое в них низкое термическое расширение (ТР) – так, авторами в [3] было впервые исследовано ТР FeBO₃ методами терморентгенографии и мёсбауэровской спектроскопии в интервале температур 93–1173 К, рассчитанные линейные α_l и объемный α_v коэффициенты которого не превышали 10 и $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при 293 К), соответственно.



ТР CrVO_3 до настоящего времени экспериментально не было изучено.

Полученный твердофазным методом синтеза CrVO_3 впервые исследован методом терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, $\text{Cu K}\alpha$) в интервале температур 273–1173 К.

Показано, что, в отличие от FeVO_3 , Cr-аналог стабилен в исследуемом интервале температур, т. е. не испытывает фазовых переходов, твердофазного разложения. Обнаруживается ТР, характерное для боратов с. т. кальцита, а именно – максимальное наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$, минимальное – в плоскости ab , в которой лежат треугольники. Впервые экспериментально показано, что рассчитанные линейные и объемные коэффициенты термического расширения сопоставимы с FeVO_3 , однако, меньше за счет меньшего размера ионов $^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+}$ и, как следствие, более сильных связей Cr–O. Проанализированы зависимости «состав–структура–свойства». Таким образом, можно предположить, что замещение ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} в матрице FeVO_3 должно способствовать проявлению более низкого термического расширения в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_3$, что, помимо проявления магнитоупорядоченного состояния, является дополнительной положительной характеристикой материалов на основе кальцитоподобных $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ для их использования в функциональных устройствах.

1. Muller O. et al. FeVO_3 solid solutions: Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties // Journal of Solid State Chemistry. 1978. V. 23. Issues 1–2. P. 115–128.

2. Vithal M., Jagannathan R. Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ ($x = 0, 0.1$; $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) close to the Tc // Journal of Solid State Chemistry. 1986. V. 63. Issue 1. P. 16–22.

3. Бирюков Я.П. и др. Термическое расширение антиферромагнетиков FeVO_3 и Fe_3VO_6 вблизи температуры Нееля. Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 2041.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-73-00080).

Авторы выражают благодарность доц. М.Г. Кржижановской за терморентгенографический эксперимент (РЦ СПбГУ «РДМИ»).

ТОРФЯНОЙ ПОЧВОУЛУЧШИТЕЛЬ ДЛЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗЕМЕЛЬ НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Пириайнен В.Ю., Боброва Е.М., Коновалова В.А.

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,

Санкт-Петербург, Россия

s235040@stud.spmi.ru

Активное развитие горнодобывающей промышленности приводит к возникновению техногенно нарушенных земель, утрачивающих первоначальную продуктивность и пригодность для хозяйственного использования [1]. Решением данной экологической проблемы является рекультивация земель нарушенных территорий, которая позволяет снизить негативные последствия добывающей деятельности [2]. Применение традиционных методов биологической рекультивации, основанное на покрытии отвальных поверхностей плодородным слоем почвы или потенциально плодородными породами, характеризуется высокой стоимостью. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, нацеленные на разработку экономически эффективных способов восстановления биологической продуктивности почв и формирования растительного слоя на нарушенных горнодобывающей промышленностью землях без применения трудоемких операций.

Мировой рынок органических удобрений, объем которого в 2022 году оценивался примерно в 10,2 млрд долларов США, демонстрирует устойчивый рост с прогнозируемым среднегодовым темпом (CAGR) около 12,5% до 2030 года, что подтверждается данными аналитических отчетов [3]. Особенно высокие темпы роста прогнозируются для сегмента торфяных и гуминовых продуктов, где ключевым трендом выступает переход к гранулированным формам. Гранулирование позволяет создать функциональный композиционный материал на основе торфа с пролонгированным действием, который

обеспечивает доступ питательных веществ почве, ее аэрацию и выступает в качестве разрыхлителя для разного типа почв.

Настоящее исследование направлено на экспериментальную оценку вегетативных свойств гранулированных торфяных почвоулучшителей в условиях различных типов деградированных грунтов, характерных для отвалов горнодобывающих предприятий. Ключевыми компонентами данной композиции является торф (разрыхленный и очищенный от древесных включений) и навоз крупного рогатого скота. Её ценность обусловлена высоким содержанием органического вещества (до 90%), большой емкостью поглощения, а также уникальным составом: около половины органической массы представлено гуминовыми кислотами и углеводным комплексом, служащим энергетическим материалом для почвенных микроорганизмов [1].

Гранулированный торфяной почвоулучшитель рассматривается в качестве ключевого компонента для формирования плодородного слоя на нарушенных землях. Его применение позволяет повысить содержание органического вещества, улучшить структуру и свойства бедных грунтов. Ключевым технологическим преимуществом гранулированной формы являются высокие эксплуатационные характеристики: сыпучесть, прочность, несслеживаемость, что облегчает хранение, транспортировку и механизацию процесса внесения, обеспечивая значительный экономический эффект [2] (рис. 1). Принцип действия основан на пролонгированном эффекте: гранулы создают в почве локальные очаги, которые обеспечивают оптимальное увлажнение, постепенно отдавая влагу корневой системе проростков, что критически важно на начальных этапах рекультивации.



а



б

Рис.1. Образцы торфяного почвоулучшителя, полученные методами экструзии (а) и окатывания (б) [2]

Аналитическое исследование показало, что рекультивация нарушенных территорий горной промышленности с применением гранулированного почвоулучшителя на основе торфа обеспечивает восстановление почвенного плодородия посредством комплексного воздействия. Механизм мелиоративного эффекта заключается в обогащении почвы органическим веществом, биодоступными элементами питания, а также в оптимизации ее физико-водных свойств и стимуляции биологической активности.

1. Петрова Т.А. и др. Виды мелиорантов для рекультивации техногенно нарушенных территорий горной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2021. № 4. С. 100-112.

2. Михайлов А.В. и др. Анализ перспектив использования торфяных почвоулучшителей для рекультивации нарушенных земель // Горная промышленность. 2025; Т. 2. С. 124-130.

3. Organic Fertilizer Market Forecast and Outlook (2025-2035). Режим доступа: Organic Fertilizer Market / Global Market Analysis Report - 2035 (futuremarketinsights.com) (дата обращения: 27.10.2025).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АНИОНЕ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МАЛОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ(III) (Tb, Eu) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Болицкая В.М.^{1,2}, Шмелев М.А.¹, Гоголева Н.В.¹

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

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
veronika.bolitskaya@yandex.ru*

Координационные соединения лантанидов(III) имеют уникальные оптические свойства, что позволяет использовать их для создания новых фотолюминесцентных материалов [1]. Введение карбоксилатных лигандов дает возможность увеличивать структурное разнообразие получаемых комплексов, изменять геометрию окружения металлоцентра, влияя таким

образом на люминесцентные свойства. Кроме этого, 1,10-фенантролин в составе комплексных соединений выступает в роли лиганда-антенны и за счет различных межмолекулярных взаимодействий может стабилизировать кристаллическую структуру, уменьшая кинетические потери излучения.

В результате взаимодействия калиевой соли незамещенной малоновой кислоты или ее замещенных аналогов с нитратом лантанида(III) и избытком 1,10-фенантролина (phen) были получены координационные 1D-полимеры различного строения: $\{[\text{Eu}_2(\text{mal})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{mal})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu(III)}$ (**2**), Tb(III) (**3**)), $\{[\text{Tb}_2(\text{Et}_2\text{mal})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**4**), $[\text{Ln}(\text{cbdc})(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu(III)}$ (**5**), Tb(III) (**6**)), а также островной ионный комплекс $[\text{Tb}_3(\text{cbdc})_4(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot (\text{NO}_3)^- \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (**7**) (рис. 1). В структуре соединения **1** присутствуют димеры, которые связываются между собой хелатно-мостиковыми малонат-анионами, и в итоге в кристалле атомы европия(III) формируют двойную бесконечную цепь. В линейном металлоостове комплексов **2** и **3** металлоцентры связаны мостиковыми анионами диметилмалоновой кислоты. 1D-полимер **4** содержит атомы тербия(III), которые образуют бесконечную зигзагообразную цепь за счет координации μ_3 - и хелатно-мостиковых анионов диэтилмалоновой кислоты. В случае с комплексами 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты была замечена зависимость строения соединения от времени кристаллизации. Через неделю из маточного раствора выделяется островной ионный комплекс **7**, содержащий три неэквивалентных атома Tb(III), связывающихся между собой анионами 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты в линейную структуру. Выдерживание кристаллов **7** под маточным раствором в течении двух недель приводит к кристаллизации 1D-полимеров **5**, **6**, в которых металлоцентры формируют бесконечную зигзагообразную цепь за счет связывания хелатно-мостиковыми анионами cbdc. Также во всех соединениях каждый атом лантанида(III) координирует одну или две молекулы phen.

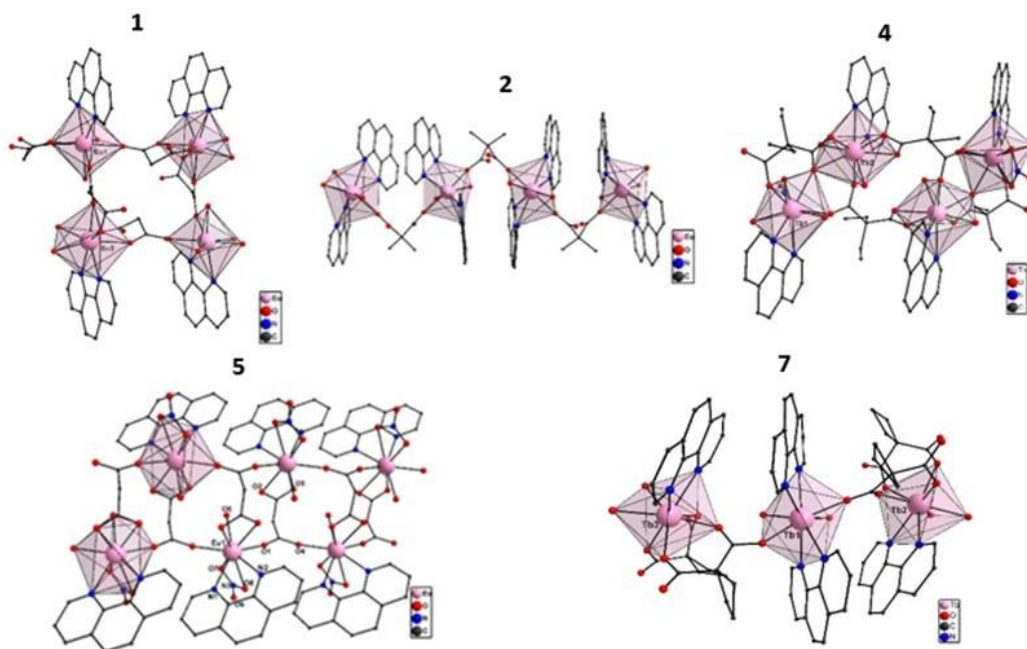


Рис. 1. Строение комплексов 1,2,4,5,7 (сольваты и атомы H не показаны)

Данные соединения проявляют ион-центрированную эмиссию с эффективным переносом энергии с органического лиганда на металлоцентр. Максимальные квантовые выходы люминесценции обнаружены для комплексов Tb(III) **4** и **6**, а также комплекса Eu(III) **1** (табл. 1). Соединения **6** и **7** имеют максимальный и минимальный квантовый выход среди исследованных. Хотя они имеют одинаковые органические лиганды, разница в квантовых выходах может объясняться уменьшением количества молекул координированной воды в комплексе **6**, кроме этого, в полимере **6** происходит стабилизация структуры за счет



межмолекулярных взаимодействий и как следствие снижение кинетических потерь энергии.

Табл. 1. Внешние квантовые выходы для 1, 3, 4, 6, 7 (длина волны возбуждения $\lambda_{ex}=370$ нм)

Комплекс	Квантовый выход, %
1	10
3	1.9
4	10.7
6	16
7	1.4

1. Fan, W. et al. Energy transfer process, luminescence optimizing and various applications of lanthanide complexes // Chem. Synth. 2024. V. 4. P. 12.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН.

SN -ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЗУБОВ: СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА

Болховская Т.Д., Власова М.М., Стасенко К.С., Буланов Е.Н.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

bolkhovskaya_t@unn.ru

Гиперчувствительностью дентина страдает от 15 до 30% взрослого населения, что обусловлено реакцией оголённых дентинных канальцев на термические и химические раздражители [1]. Традиционные средства на основе SnF_2 обеспечивают кратковременное облегчение, однако имеют значительные ограничения: ионы Sn^{2+} нестабильны в полости рта, имеют неприятный вкус и плохо интегрируются со структурами зубной эмали [2]. Гидроксиапатит (НАр) — основной минерал эмали и дентина — служит биосовместимым каркасом для ионного замещения [3]. Встраивание Sn^{2+} в кристаллическую решётку НАр потенциально сочетает реминерализующий эффект с долговременной десенсибилизацией. Однако ионы Sn^{2+} , как упоминалось ранее, отличаются нестабильностью — они легко окисляются и гидролизуются в водной среде [4]. Настоящая работа направлена на стабилизацию Sn^{2+} в процессе синтеза для обеспечения его внедрения в кристаллическую решётку НАр и повышения структурного сходства материала с нативной эмалью.

Sn-замещённый гидроксиапатит (Sn-НАр) состава $(\text{Ca}_9\text{Sn}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ синтезировали методом соосаждения из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Были исследованы три системы растворителей для SnCl_2 :

1. Этанол — среда с низкой полярностью, ограничивающая гидролиз и окисление Sn^{2+} .
2. 0,01 М HCl — водная система, стабилизирующая Sn^{2+} за счёт подкисления.
3. Водные растворы органических кислот (аскорбиновой, лимонной, аминокислотной), использованные в качестве комплексонов для стабилизации Sn^{2+} (мольное отношение 1:1) против окисления и гидролиза [5].

Осаждение проводили при pH 7 с NaOH и последующей термообработкой при 500–900 °С. Структурные характеристики определяли методом рентгеновской дифракции (XRD).

Синтез в этаноле позволил получить образцы с более острыми пиками на дифрактограммах (например, интенсивность 179 против 125), что свидетельствует о более высокой степени кристалличности и меньшем количестве структурных дефектов. Сдвиги пиков подтвердили включение олова в кристаллическую решётку НАр: смещение вправо (например, $31,6^\circ \rightarrow 31,9^\circ$) указывает на замещение ионов Ca^{2+} на Sn^{2+} , тогда как смещение влево (например, $25,9^\circ \rightarrow 25,6^\circ$) может быть связано с деформацией решётки, вызванной разницей в размере ионных радиусов Ca^{2+} и Sn^{2+} . При температурах отжига ниже 600 °С наблюдалось улучшение кристалличности образцов; выше 800 °С появлялись вторичные фазы ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и SnO_2), что указывает на частичное разложение соединения. Использование этанола минимизировало окисление Sn^{2+} и способствовало его равномерному включению в структуру



НАр.

Было установлено, что синтез в кислой среде (0,01 М HCl) также обеспечивает включение ионов Sn^{2+} в кристаллическую решётку НАр, однако сопровождается снижением степени упорядоченности структуры. В рентгенодифракционных спектрах наблюдалось уширение основных пиков относительно чистого НАр и Sn-НАр, синтезированного в этаноле, что указывает на уменьшение размера кристаллитов и увеличение микродеформаций решётки. Это, вероятно, связано с образованием точечных дефектов и катионных вакансий, возникающих вследствие неравномерного распределения Sn^{2+} и локальных искажений кристаллической структуры. Такие изменения потенциально могут повышать биоактивность материала, однако негативно сказываться на его структурной стабильности и степени интеграции с нативной тканью зуба.

Органические кислоты (аскорбиновая, лимонная и аминоексусная) эффективно стабилизировали ионы Sn^{2+} в растворе за счёт комплексообразования, однако избыточная стабильность комплексов препятствовала их интеграции в кристаллическую решётку НАр. В результате затруднялось формирование упорядоченной апатитной фазы, и процесс сопровождался образованием побочных продуктов – преимущественно кальцийортофосфатов и соединений олова, что приводило к формированию двухфазной системы с низкой степенью структурной целостности.

Синтез Sn-НАр в этаноле с последующим отжигом при 600 °С обеспечивает получение структурно стабильного, эмалеподобного материала с равномерно интегрированными ионами Sn^{2+} . Такой материал перспективен для долговременной десенсибилизации зубов. Синтез на основе этанола предпочтителен для применений, требующих высокой кристалличности и структурной точности.

Кислотные системы на основе HCl, несмотря на меньшую структурную упорядоченность, могут быть полезны для получения биоактивных или резорбируемых композиций. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию содержания Sn и оценку биоактивности *in vitro*.

1. Santos P.S. et al. Dentin hypersensitivity and toothache among patients diagnosed with Molar-Incisor Hypomineralization: A systematic review and meta-analysis // Journal of Dentistry. 2024. Vol. 145. P. 104981.

2. El-Damanny H.M. et al. Dentinal Tubule Occlusion and Dentin Permeability Efficacy of Silver Diamine Fluoride Solutions // International Journal of Dental Hygiene. 2024. P. idh.12854.

3. Ivette Guanipa Ortiz M. et al. Remineralizing effect of the association of nano-hydroxyapatite and fluoride in the treatment of initial lesions of the enamel: A systematic review // Journal of Dentistry. 2024. Vol. 145. P. 104973.

4. Wang Q. et al. Towards Highly Stable Sn^{2+} Electrolyte for Aqueous Tin Batteries Using Hydroquinone Antioxidant // Angewandte Chemie International Edition. 2025. Vol. 64. No. 7. P. e202418928.

5. Karim Md.A. et al. Surface Stoichiometric Tuning for High-Efficiency and Light Illumination Stability in Sn-Pb Perovskite Solar Cells by PbBr_2 Wet Surface Treatment // Solar RRL. 2025. Vol. 9. No. 12. P. 2500225.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТРОМБОГЕННЫХ СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЭНДОВАСКУЛЯРНЫХ ЭМБОЛИЗИРУЮЩИХ СПИРАЛЕЙ

Бородин В.П., Докучаева А.А., Мочалова А.Б., Чепелева Е.В.

НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина Минздрава России, Новосибирск, Россия

borodin_v@meshalkin.ru

Эндоваскулярные эмболизующие спирали являются важным инструментом в сосудистой хирургии для малоинвазивной окклюзии сосудов [1]. Конструктивно эндоваскулярная эмболизующая спираль представляет собой комплексное устройство, состоящее из трех основных элементов. Основу составляет рентгеноконтрастный сердечник из платины, вольфрама или хирургической стали, который определяет форму спирали и обеспечивает ее видимость при рентгеноскопическом контроле. На сердечник закрепляются эмболизующие волокна (шелк, полиэстер, полилактид и др.), предназначенные для усиления тромбообразующего эффекта за счет создания шероховатой поверхности,

активирующей процессы свертывания крови [2]. Несмотря на отработанную конструкцию и доказанную клиническую эффективность, широкое внедрение эндоваскулярных спиралей сдерживается рядом существенных ограничений. Ключевыми проблемами являются концентрация производства у ограниченного круга зарубежных компаний и высокая стоимость конечных изделий. В связи с этим разработка отечественных аналогов и поиск технологических решений для снижения себестоимости производства приобретают особую актуальность.

Целью данной работы было исследование способности к адгезии тромбоцитов эмболизирующих конструкций, состоящих из спиралей, изготовленных из хирургической стали в сочетании с различными биосовместимыми полимерными материалами. Волокна крепились между витками спирали за счет силы трения, каждая группа отличалась типом используемого полимерного материала: 1-я группа: спирали с волокнами из натурального шёлка; 2-я группа: спирали с волокнами из полилактида; 3-я группа: спирали с волокнами из полиэстера; 4-я группа: спирали с волокнами из полипропилена; 5-я группа: спирали с волокнами из поливинилхлорида с добавлением полиолефина и сульфата бария; контрольная группа: фрагменты стальной спирали без полимерных волокон.

Оценку адгезии тромбоцитов к поверхности эмболизирующих конструкций проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кровь здоровых доноров забирали в вакутейнеры с 3,8% цитратом натрия. Полученные образцы центрифугировали при 240 g в течение 8 минут при температуре 16 °С. Плазму, отделённую после центрифугирования, инкубировали с образцами спиралей в соотношении 1 мл плазмы на 1 см длины спирали в течение 120 минут при 37°С. Затем образцы фиксировали 2% раствором глutarового альдегида, промывали фосфатно-солевым буфером (рН 7,4) и проводили дегидратацию в ступенчатой серии этанола с возрастающей концентрацией от 30% до 100% с выдержкой по 15 минут на каждой ступени. Завершающим этапом было высушивание образцов при комнатной температуре. Структуру поверхности образцов после контакта с тромбоцитами изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа KYKY-EM6900LV (KYKY Technology Co., Ltd., Китай). Количество адгезированных тромбоцитов на 1 мм² поверхности подсчитывали в 5 случайных полях зрения.

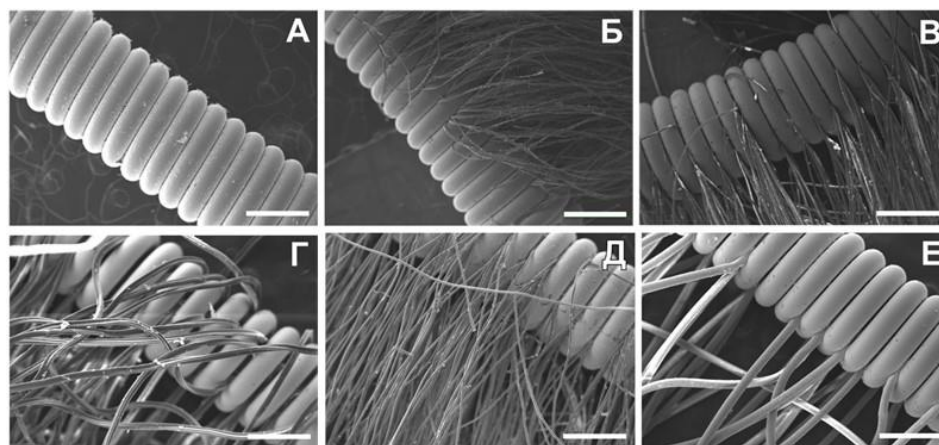


Рис. 1. Снимки СЭМ исследуемых спиралей: А – контрольный образец (без полимерных волокон), Б – спираль с волокнами шелка, В - спираль с волокнами из полилактида, Г - спираль с волокнами из полипропилена, Д - спираль с волокнами из полиэстера, Е - спираль с рентгенконтрастными волокнами из поливинилхлорида с добавлением полиолефина и сульфата бария. Увеличение $\times 50$, шкала 500 мкм

На поверхности контрольного образца наблюдалось неравномерное распределение тромбоцитов с преимущественной адгезией в углублениях между витками ($47,36 \pm 24,39$ ед/мм²), тогда как на выпуклых участках витков тромбоциты практически отсутствовали, что свидетельствует о значительном влиянии микрорельефа поверхности на процесс адгезии (рис. 1А). Наибольшую тромбогенную активность продемонстрировал образец с волокнами из хирургического шёлка ($146,5 \pm 34,07$ ед/мм²), где тромбоциты



концентрировались преимущественно на нитях и в зонах выхода волокон из витков спирали (рис. 1Б). Образцы с полилактидом и полиэстером показали средние значения адгезии тромбоцитов ($78,21 \pm 53,36$ и $78,42 \pm 30,4$ ед/мм² соответственно) (рис. 1В, Д). Спираль с рентгенконтрастными волокнами из поливинилхлорида с добавками продемонстрировали уровень адгезии, сопоставимый с контрольной группой ($40,49 \pm 20,68$ ед/мм²), при этом тромбоциты практически не адгезировали на самих волокнах, но активно осаждались на поверхности спирали и в местах выхода волокон (рис. 1Е). Наименьшую адгезию тромбоцитов зафиксировали на образце с полипропиленовыми нитями ($24,4 \pm 9,96$ ед/мм²) (рис. 1Г). Предположительно, это связано с большой толщиной волокон, вызывающей разжатие витков спирали и уменьшение количества участков, благоприятных для закрепления тромбоцитов.

Сами по себе спирали из хирургической стали обладают низкой тромбогенностью, и, хотя это клинически исследованный, дешевый и удобный для обработки материал, он не подходит для изготовления эмболизирующих эндоваскулярных спиралей без использования вспомогательных материалов. Основной акцент при изготовлении спиралей такого типа приходится на материалы ворсин или покрытий, применяемых в изделии. Выбор полимерных волокон для этого исследования обусловлен их биосовместимостью, изученностью и длительным опытом применения, однако сравнительное исследование этих волокон в качестве тромбообразующих компонентов ранее не проводилось. Примечательно, что адгезия тромбоцитов на шелковых волокнах существенно превышала показатели всех исследованных синтетических материалов, что может быть обусловлено множеством факторов, включая естественное происхождение шелка и электризацию синтетических волокон.

1. Xiao N., Lewandowski R.J. Embolic agents: coils // Semin Intervent Radiol. 2022. Т. 39. №. 1. С. 113–118.

2. Yueqi Z. et al. Endovascular metal devices for the treatment of cerebrovascular diseases // Adv Mater. 2018. Т. 30. №. 52. С. e1805452.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 25-15-00480).

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЁННОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ПОДХОД К ДИЗАЙНУ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Бородин О.А.^{1,2}, Елецкий П.М.^{1,2}, Лебедева М.В.^{1,2}, Мозылева М.А.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

o.borodina@g.nsu.ru

Суперконденсаторы (СК) – это устройства для накопления энергии, занимающие промежуточное положение между конденсаторами и электрохимическими аккумуляторами. Они находят применение в качестве источников питания для электромобилей, гибридного транспорта и устройств микроэлектроники. Для увеличения энергоёмкости в суперконденсаторах используют пористые электроды, наиболее доступным материалом для которых служит активированный уголь (АУ). Перспективным сырьём для производства АУ является растительная биомасса, в частности, плотные и твёрдые материалы, такие как косточки плодов и скорлупа орехов, свойства которых могут наследоваться получаемыми углями. Так, скорлупа кедровых орехов (СКО) – побочный продукт переработки, в больших количествах образующийся в Сибири и на Дальнем Востоке.

Применение неводных электролитов, в т.ч. ионных жидкостей, позволяет расширить рабочий диапазон потенциалов до 2,5–2,7 В по сравнению с водными аналогами. Для электродов, работающих с такими электролитами, критически важны следующие характеристики: удельная поверхность по БЭТ > 1500 м²/г и микро-мезопористая структура с высокой долей поверхности, доступной для ионов электролита [1]. Активация с использованием фосфорной кислоты позволяет получить АУ с необходимой пористой структурой и большим выходом по сравнению с подходами активации с использованием других активирующих агентов, однако удельная поверхность таких АУ, как правило, не



превышает 1500 м²/г по БЭТ [2, 3].

В ходе данного исследования было выявлено, что при повышении температуры сушки смеси Н₃РО₄ и СКО (до 200°С) можно добиться значительного улучшения текстурных характеристик АУ на первом этапе, при этом площадь поверхности активированных углей по БЭТ достигает 2700 м²/г.

Была синтезирована серия образцов АУ путём варьирования температуры активации и соотношения Н₃РО₄ к сырью. Для характеристики образцов использовались методы ПЭМ, РФЭС, рентгенофлуоресцентный и CHNS-анализ. Испытания полученных материалов в качестве электродов для СК в электролите 1 М ВМІМВF₄/ацетонитрил показали, что их ёмкость зависит как от удельной поверхности, так и от распределения пор по размерам, достигая ~125 Ф/г при плотности тока разряда 0,2 А/г. Этот результат существенно превышает значение электроёмкости коммерческого активированного угля, используемого в суперконденсаторах Maxwell (92 Ф/г).

1. Yeletsky P. M., Lebedeva M. V., Yakovlev V. A. // Journal of Energy Storage. 2022. V. 50. P. 1-28
2. Qin L. et.al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V. 866. P. 1-9.
3. Ma W. et.al. // Electrochimica Acta. 2018. V. 266. P. 420-430.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета (проект № FSUS-2025-0014), а также для ФИЦ Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0038).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ NiO-SiO₂-CoO-H₂O

Быстревский И.Д.¹, Храпова Е.К.², Альмяшева О.В.¹

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
bis-ilja2009@yandex.ru

Сегодня все более активно проводится исследования в области особенностей формирования слоистых гидросиликатов, допированных атомами переходных металлов, по причине возможности улучшения или придания новых свойств данным материалам [1, 2]. В частности, введение кобальта в структуру гидросиликата магния повлияло на его магнитные свойства [1], а на основе пластинчатого гидросиликата кобальта был изготовлен катализатор для реакции Фишера–Тропша с высокой активностью. Отдельный интерес представляет введение кобальта в структуру синтетического пекораита Ni₃Si₂O₅(ОН)₄, обладающего потенциалом для получения магнитных нанокомпозитов и анодных материалов ЛИА [3, 4].

В данной работе рассмотрены некоторые аспекты влияния различных параметров синтеза на процесс формирования гидросиликата никеля-кобальта.

В качестве компонентов исходной смеси были использованы смешанные гидроксиды Ni_xCo_{1-x}(ОН)₂, где x = 0,95; 0,75; 0,5. Источником кремния выступали: а) диоксид кремния SiO₂, б) метасиликат натрия Na₂SiO₃·5H₂O, в) метасиликаты смешанного состава Ni_xCo_{1-x}SiO₃

Гидротермальная обработка прекурсоров (ГТО) проводилась в среде 1,5-10% водного р-ра NaOH при температуре 350-400 °С, в течение 24-120ч.

Характеризацию полученных образцов осуществляли комплексом методов физико-химического анализа.

С повышением доли кобальта в исходной смеси кристалличность гидросиликатной фазы снижается, формирующиеся наночастицы преимущественно обладают пластинчатой морфологией. Повышение концентрации NaOH в гидротермальной среде до 10% позволяет получить квазиодномерные частицы, близкие по размерным характеристикам к таковым в случае гидросиликатов с меньшей долей кобальта в составе. Увеличение времени ГТО также приводит к формированию квазиодномерных частиц, однако меньших по длине (рис.1). При этом наблюдается формирование крупных кристаллов ортосиликата кобальта Co₂SiO₄.

Анализ микрофотографий показал, что значения внешнего диаметра синтезированных

нанотубулярных частиц преимущественно составляют 30-35 нм или 50-55 нм.

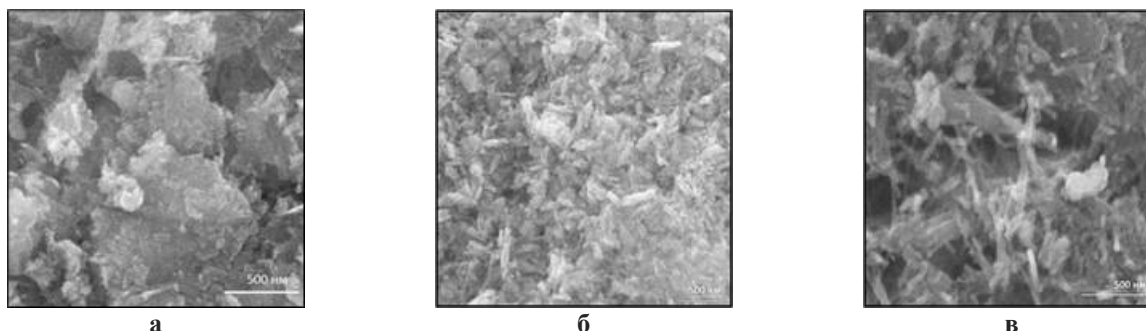


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии синтезированных образцов гидросиликатов:

- а) $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2 + \text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_3$ (ГТО, 350 °С, 48ч, 1.5% NaOH);**
б) $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2 + \text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_3$ (ГТО, 350 °С, 120ч, 1.5% NaOH);
в) $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2 + \text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_3$ (ГТО, 350 °С, 48ч, 10% NaOH)

1. Бельская Н.А. и др. Магнитные свойства наносвистков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и нанокомпозитов на их основе // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 120. № 4. С. 252-259.
2. Корыткова Э.Н. и др. Гидротермальный синтез Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 388-394.
3. Krasilin A.A. et al. Magnetic properties of synthetic $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes // Europhysics Letters. 2016. Vol. 113. Iss. 4. P. 47006.
4. Храпова Е. К. и др. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорганические материалы. 2020. Т.56. № 12. С. 1317-1327.

*Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ «Курчатовский институт»-
ПИЯФ-ИХС (тема № 1024030700042-1-1.4.3).*

*Авторы благодарят инжиниринговый центр СПбГТУ(ТИ) и Даниловича Д.П. за предоставленную
возможность использования приборной базы.*

РАЗРАБОТКА НОВЫХ УФ-ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) СЛОЖНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.²

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

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

dnvasileva_1@edu.hse.ru

В качестве наиболее безопасных и эффективных солнцезащитных компонентов косметики традиционно рассматриваются неорганические УФ-фильтры, в частности, TiO_2 и ZnO . Ключевым недостатком их применения является низкая косметическая приемлемость, вызванная высоким показателем преломления оксидов, из-за чего при нанесении на кожу наблюдается «эффект белил». Подобную проблему может решить уменьшение размера частиц УФ-фильтров, однако было установлено, что наноразмерные формы TiO_2 и ZnO склонны к агрегации, а также обладают высокой фотокаталитической активностью. Таким образом, вектор исследований в этой области в первую очередь направлен на разработку новых безопасных и комфортных в использовании УФ-фильтров. В этом контексте отдельного внимания заслуживают альтернативные материалы на основе церия, например, допированные и недопированные формы диоксида церия (CeO_2), аморфные и кристаллические ортофосфаты церия ($\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CePO_4 , композиты $\text{CePO}_4/\text{CeO}_2$), пирофосфаты церия и титана ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$), а также смеси CePO_4 - CeP_2O_7 . Среди них класс кристаллических двойных ортофосфатов церия(IV) был предложен только в 2022 г., однако для этих соединений уже показаны многообещающие результаты: хорошая биосовместимость и высокий фотопротекторный эффект [1]. Основным препятствием в развитии исследований в этой области является недостаток сведений о представителях данного класса солей. Примечательно, что в отличие от ортофосфатов церия(IV), класс соответствующих



соединений титана(IV) и циркония(IV) – близких химических аналогов церия(IV) – включает в себя большее количество представителей. Еще менее изученным является вопрос о возможности существования ортофосфатов церия(IV) сложного катионного состава – в настоящее время описано только одно соединение, $K_4CeZr(PO_4)_4$ [2]. Существование других подобных соединений представляется возможным, поскольку твердые растворы оксидов церия и титана или циркония достаточно хорошо изучены.

Таким образом, целью работы стала разработка и физико-химический анализ новых кристаллических соединений на основе ортофосфатов церия(IV)-титана(IV) и ортофосфатов церия(IV)-циркония(IV), а также оценка их функциональных свойств в области солнцезащитной косметики.

Синтез кристаллических продуктов был основан на растворении диоксида циркония(IV) или титана(IV) в ортофосфорной кислоте в течение нескольких часов, с последующим добавлением в полученный раствор диоксида церия и перемешиванием до полного растворения. Затем растворы остужали и приливали к ним водные растворы оснований (1–3М NH_4OH , $NaOH$, KOH) при интенсивном перемешивании. Реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при $180^\circ C$ в течение суток. Полученные продукты промывали дистиллированной водой и высушивали при $50^\circ C$.

В результате гидротермальной обработки реакционных смесей на основе систем Ti–Ce во всех случаях наблюдалось формирование неоднородных продуктов, представляющих собой смесь ортофосфатов церия(IV) с фосфатами титана. В случае системы Zr–Ce гидротермальная обработка в средах 1 М $NaOH$, 1 М KOH , 1 М NH_4OH или 3 М NH_4OH также приводила к формированию неоднородных продуктов, содержащих ортофосфаты церия(IV) и фосфаты циркония.

Для системы Zr–Ce с использованием для гелирования 3 М водного раствора KOH наблюдалось образование продукта, дифрактограмма которого была крайне близка дифрактограмме соединения, полученного из реакционной смеси на основе индивидуального Ce^{4+} – $K_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$. Согласно данным РСМА для этого продукта соотношение К:Ce:Zr:Р составило 2:1:1:4.5, что с учетом наличия небольшого количества примеси подтверждает формирование соединения, одновременно содержащего церий и цирконий. Для данного продукта была определена формула и оценены параметры элементарной ячейки: $K_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$: пр. гр. $I4_1/amd$, $a = b = 6.735(1) \text{ \AA}$, $c = 17.490(4) \text{ \AA}$, $V = 793.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Уменьшение объема элементарной ячейки по сравнению с $K_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ косвенно подтверждает частичное замещение Ce^{4+} на Zr^{4+} . Микроструктура нового соединения характеризовалась частицами без ярко-выраженной огранки.

Использование водного раствора $NaOH$ с концентрацией 3М также привело к формированию нового кристаллического продукта. Согласно данным рентгенофазового анализа его состав представлял собой смесь соединения со структурой, аналогичной структуре $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$, и неидентифицируемой примеси. По результатам РСМА соотношение элементов $Na:Zr:Ce:P = 3.6:1:1:4$, что может быть выражено брутто-формулой $Na_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2$. С учетом параметров изоструктурного соединения были оценены параметры элементарной ячейки для $Na_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$: пр. гр. $Imma$, $a = 6.655(1) \text{ \AA}$, $b = 6.658(1) \text{ \AA}$, $c = 17.274(2) \text{ \AA}$, $V = 765.4(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Микроструктура данного продукта характеризовалась частицами в форме усеченных октаэдров.

Определенные в соответствии с международным стандартом ISO 24443 значения солнцезащитного фактора для соединений $K_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $K_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ и $Na_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ составили 2.1, 1.4 и 1.5, соответственно.

Фотокаталитическая активность продуктов была оценена путем регистрации кинетики разложения органического красителя под действием УФ-видимого излучения. В качестве контрольного образца выступал TiO_2 (P25). Показано, что $Na_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ обладал наибольшей фотокаталитической активностью, в то время как $K_2Ce(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ и $K_2Ce_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ демонстрировали фотопротекторный эффект. Этот же эффект наблюдали и при изучении метаболической активности клеток кератиноцитов под

воздействием УФ-облучения в присутствии этих соединений.

1. Kozlova T.O. et al. Amorphous and crystalline cerium(IV) phosphates: biocompatible ROS-scavenging sunscreens // J Mater Chem B. 2022. V. 10. №. 11. P. 1775–1785.
2. Ogorodnyk I.V. et al. A disordered cerium(IV) phosphate with a tunnel structure $K_4CeZr(PO_4)_4$ // Acta Crystallogr C. 2006. V. 62. №. 12. P. i100-i102.

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

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ НА МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВОМ СПЛАВЕ

Вдовенков Ф.А., Фомин П.В., Тараканов П.П., Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

f.vdovenkov@gmail.com

Быстрое экономическое развитие и возросшая человеческая деятельность значительно увеличили концентрацию нитратов в окружающей среде. В литературных источниках сообщается о различных методах удаления нитратов из воды, таких как ионный обмен, обратный осмос и электродиализ [1]. Однако данные методы приводят лишь к концентрированию нитратов. В этой связи, электрохимическое удаление нитратов является эффективным и контролируемым процессом. Данный метод восстановления нитрат-ионов является перспективным способом синтеза аммиака, который в настоящее время производят в основном с помощью процесса Габера-Боша, требующего высокие температуры и давления [2]. Электроды на основе меди проявляют высокую активность в катодном восстановлении нитрат-иона [3]. В то же время и металлы платиновой группы являются электрокатализаторами процесса катодного восстановления NO_3^- -ионов. В настоящей работе с применением нестационарного метода вольтамперометрии изучается процесс катодного восстановления нитрат-ионов на биметаллическом сплаве на основе меди и палладия.

Цель работы: выявить кинетические особенности потенциодинамического электровосстановления нитрат-иона на медно-палладиевом сплаве.

Медно-палладиевый сплав с атомной долей палладия 15% получен непосредственным сплавлением меди и палладия в тиглях в заполненной аргоном вольфрамовой печи. После выдержки металлического расплава при $1450^\circ C$ температуру снижали со скоростью $327^\circ C/ч$ до $1100^\circ C$ и заканчивали процесс изготовления сплава закалкой в воду. Затем к полученному сплаву припаивали медную проволоку и армировали в эпоксидную смолу (рис. 1). Полученный электрод перед электрохимическими исследованиями полировали и очищали от абразивных частиц с использованием ультразвуковой ванны.

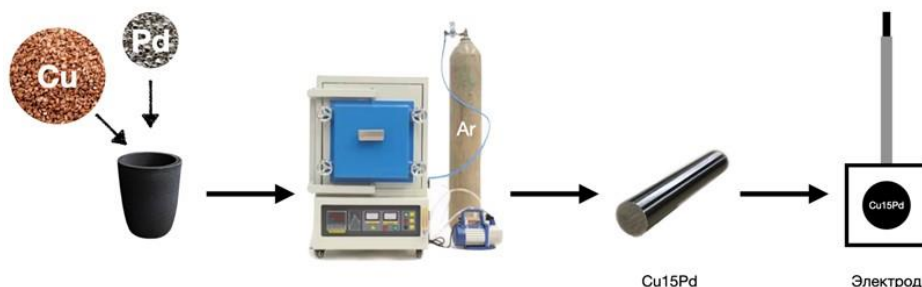


Рис. 1. Схема изготовления медно-палладиевого электрода

Катодное восстановление нитрат-иона на медно-палладиевом сплаве изучали в водном растворе $10\text{ mM } KNO_3 + 0.1\text{ M } Na_2SO_4$. На рис. 2а представлены потенциодинамические кривые медно-палладиевого сплава в растворах $0.1\text{ M } Na_2SO_4$ (кривая 1) и $10\text{ mM } KNO_3 + 0.1\text{ M } Na_2SO_4$ (кривая 2). Видно, что в растворе, содержащем нитрат-ионы, в области потенциалов от -800 до -1200 мВ формируется пик, который, скорее всего, связан с электровосстановлением нитрат-ионов.

Для определения транспортно-кинетического механизма катодного восстановления

нитрат-иона вольтамперограммы регистрировали в широком диапазоне скоростей развертки потенциала от 10 до 100 мВ/с (рис. 2б). Для установления кинетических параметров процесса электровосстановления нитрат-иона значения плотности тока и потенциала пика были проанализированы в критериальных координатах i_p от $v^{0.5}$ (рис. 2в) и E_p от $\ln v$ (рис. 2г), где v – скорость сканирования потенциала. Зависимость i_p от $v^{0.5}$ оказалась линейной, что говорит о наличии диффузионных ограничений процесса электровосстановления нитрат-иона в области потенциалов пика. Потенциал пика E_p с увеличением скорости сканирования потенциала смещается в отрицательную область, что указывает на отсутствие обратимости катодного процесса восстановления нитрат-иона на медно-палладиевом сплаве.

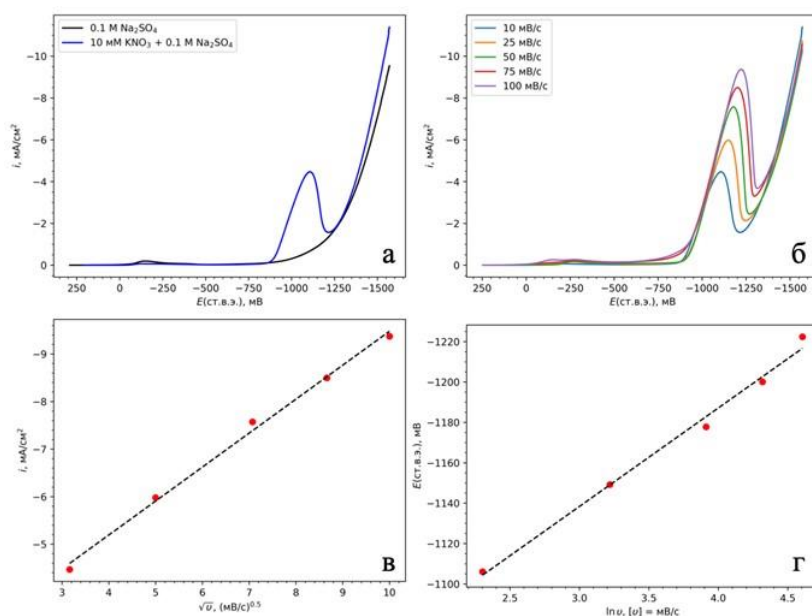


Рис. 2. а – вольтамперограммы в фоновом электролите и в растворе с нитрат-ионами на медно-палладиевом сплаве при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с; б – вольтамперограммы катодного восстановления нитрат-иона при варьировании скорости сканирования потенциала; в – характеристики вольтамперометрического пика электровосстановления нитрат-иона в критериальных координатах i_p от $v^{0.5}$; г – характеристики вольтамперометрического пика электровосстановления нитрат-иона в критериальных координатах E_p от $\ln v$

1. Zhang X. et al. Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 403. P. 126269.
2. Jiang M. et al. Crystalline modulation engineering of Ru nanoclusters for boosting ammonia electrosynthesis from dinitrogen or nitrate // ACS Applied Materials & Interfaces. 2022. V. 14. №. 15. P. 17470-17478.
3. Duca M., Van Der Klugt B., Koper M.T.M. Electrocatalytic reduction of nitrite on transition and coinage metals // Electrochimica Acta. 2012. V. 68. P. 32-43.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ ТЕКСТИЛЬ, ПОКРЫТЫЙ НАНОЧАСТИЦАМИ CeO_2 : АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ТРОПИЧЕСКОМ КЛИМАТЕ

**Веселова В.О.¹, Шейченко Е.Д.^{1,2}, Филиппова А.Д.¹, Во Тхи Хоай Тху³, Ле Тхи Хюе³,
Динь Тхи Тху Чанг³**

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

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

³Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и
технологический центр, Ханой, Вьетнам
ibvarvara@yandex.ru

Нетканые полимерные материалы широко используются в сельскохозяйственной промышленности в качестве агротекстиля. Влажная и теплая среда обеспечивает идеальные условия для роста микроорганизмов, а прямые солнечные лучи также ускоряют деградацию

полимеров [1]. Поэтому существует острая необходимость в разработке подходов, которые защищали бы полимерные текстильные материалы от бактериального и грибкового загрязнения и придавали бы им устойчивость к УФ излучению. Наночастицы (НЧ) CeO_2 обладают хорошими УФ-защитными свойствами, демонстрируют высокую антибактериальную активность по отношению к различным патогенам, не проявляют системной токсичности и полностью биосовместимы [2].

В данной работе НЧ CeO_2 размером ~ 4 нм были нанесены на полипропиленовый текстиль из водно-спиртового золя концентрацией 2,5 г/л при помощи УЗ обработки. Содержание НЧ CeO_2 в образцах было определено методом РСМА и составило $\sim 1,5$ масс.%. Нанесение НЧ CeO_2 привело к повышению прочности текстиля на разрыв (Рис. 1а). Кроме того, обработка ультразвуком высокой мощности привела к частичному сплавлению полипропиленовых волокон (Рис.1в), что также привело к увеличению прочности (Рис.1а).

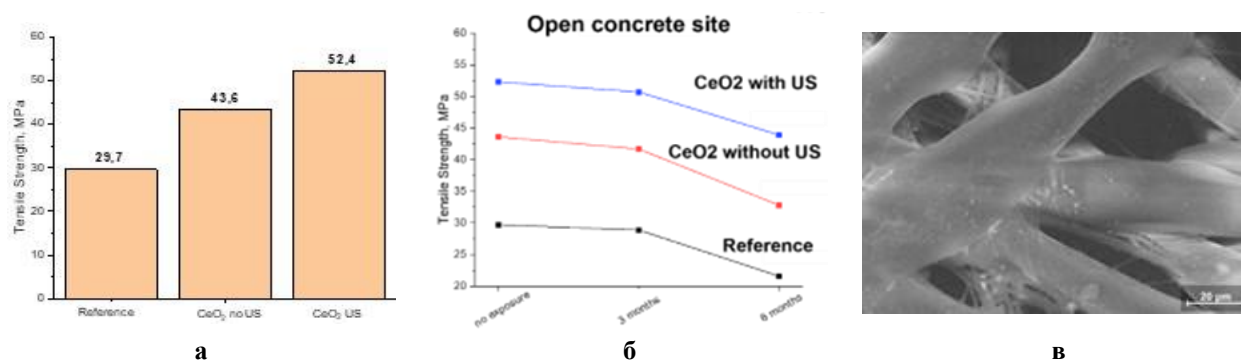


Рис. 1. Прочность на разрыв образцов полипропилена без покрытия НЧ CeO_2 ; покрытых НЧ CeO_2 без использования УЗ, покрытых НЧ CeO_2 под воздействием УЗ мощностью 60 Вт (а) после различных периодов выдержки на открытой испытательной площадке в г. Ханой (б). Микрофотография полипропилена после УЗ обработки мощностью 60 Вт (в)

Антибактериальную активность полученных композитных материалов оценивали с использованием протокола, разработанного на основе ISO 20743 [3]. В первичных тестах покрытие из НЧ CeO_2 обеспечило существенное подавление роста (до 98%) как грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий на поверхности текстиля (Табл.1).

Полевые испытания проводились во Вьетнаме, в пригороде г.Ханой. Образцы текстиля были отобраны после 1, 3 и 6 месяцев экспозиции на климатической испытательной станции. Микроорганизмы из собранных образцов были выделены и подсчитаны в соответствии с процедурой, описанной в [4].

Табл. 1. Результаты лабораторного тестирования антибактериальной активности полученных композитных материалов. Начальное значение КОЕ 0.6×10^5 колоний/образец.

Бактерия	Образец	Колоний/образец, КОЕ, через 24 ч
<i>E. coli</i>	Референс	23.2×10^6 (^a >1000%)
	CeO_2 без US	5.1×10^5 (^a 850%; ^b 2.1%)
	CeO_2 с US	3.8×10^5 (^a 633%; ^b 1.64%)
<i>S. aureus</i>	Референс	24.9×10^6 (^a >1000%)
	CeO_2 без US	4.3×10^5 (^a 716%; ^b 1.73%)
	CeO_2 с US	2.2×10^5 (^a 366%; ^b 0.89%)

^a Отношение среднего значения КОЕ для образца, покрытого CeO_2 , после 24 ч инкубации к среднему значению КОЕ для образца в "нулевой точке" эксперимента.

^b Отношение среднего значения КОЕ для образца, покрытого CeO_2 , к среднему значению КОЕ для референса после 24 часов инкубации.

В контрольных образцах (нетканый материал без покрытия наночастицами CeO_2) наблюдался значительный рост численности микроорганизмов, причем количество колоний на образец увеличивалось на 200–800% с течением времени. Когда нетканый материал был покрыт НЧ CeO_2 , количество колоний было значительно ниже (>99%) по сравнению с контрольным образцом. Важно отметить, что количество микробных колоний на образцах,



покрытых CeO_2 , с течением времени увеличивалось незначительно, что указывает на биостатический эффект таких покрытий и их длительное действие (до 6 месяцев) на рост микроорганизмов в тропическом климате.

Табл. 1. Результаты полевых испытаний образцов полипропилена без покрытия НЧ CeO_2 ; покрытых НЧ CeO_2 без использования УЗ, покрытых НЧ CeO_2 под воздействием УЗ мощностью 60 Вт на климатической испытательной станции в г. Ханой. Приведено усредненное значение КОЕ для трех повторений.

Образец	Длительность экспозиции на климатической испытательной станции		
	1 месяцев	3 месяцев	6 месяцев
Референс	6.9×10^5 (^a 100 %)	8.1×10^5 (^a 117 %)	1.3×10^6 (^a 188 %)
CeO_2 без US	2.7×10^5 (^a 39 %)	3.0×10^5 (^a 43 %, ^b 111 %)	3.9×10^5 (^a 56 %, ^b 144 %)
CeO_2 с US	1.8×10^3 (^a 0.26 %)	2.1×10^3 (^a 0.3 %, ^b 116 %)	3.6×10^3 (^a 0.5 %, ^b 200 %)

^aОтношение среднего значения КОЕ для образца, покрытого CeO_2 , после 1, 3 или 6 месяцев инкубации к среднему значению КОЕ для контрольного образца после 1 месяца эксперимента;

^bОтношение среднего значения КОЕ для образца, покрытого CeO_2 , через 3 или 6 месяцев к среднему значению КОЕ для образца через 1 месяц эксперимента.

Была определена прочность текстиля на разрыв после различных периодов экспозиции (Рис.16). Для образцов нетканого материала, покрытых CeO_2 , значение прочности при растяжении после 6 месяцев испытаний снизилось всего на 16–20% по сравнению с контрольными образцами, что подтверждает защитный эффект НЧ CeO_2 как от микроорганизмов, так и от УФ-излучения.

Таким образом, был создан антибактериальный текстиль с CeO_2 -покрытием, сохраняющим свою эффективность в течение длительного времени (до 6 месяцев). Нанесение покрытия из НЧ CeO_2 улучшает механические характеристики текстиля и замедляет детериорацию материала. Созданный текстиль может быть использован в агропромышленности для эффективного предотвращения заболеваний растений и как более износостойкая альтернатива материалам, применяющимся в настоящее время.

1. Thaysen A.C. et al. The effect of climatic exposure on textile fibres and fabrics // Ann. Appl. Biol. 1939. Т. 26. №. 4. С.750–781.

2. Matussin S.N. et al. CeO_2 and CeO_2 -based nanomaterials for photocatalytic, antioxidant and antimicrobial activities // J. Rare Earths. 2023. Т. 41. С.167–181.

3. Veselova V.O. et al. Prolonged antibacterial action of CuO -coated cotton fabric in tropical climate // Наносистемы: физика, химия, математика. 2024. Т. 15. №. 6. С. 910-920.

4. Veselova V.O. et al. Long-Term Antimicrobial Performance of Textiles Coated with ZnO and TiO_2 Nanoparticles in a Tropical Climate // J. Funct. Biomater. 2022. Т. 13. №. 4. С. 233.

Часть материалов для исследований были подготовлены при поддержке РНФ (№23-73-00028). Полевые испытания проводились при поддержке Программы научно-исследовательских и технологических работ Тропического Центра на 2025-2029 годы (тема ECOLAN T-1.1, задача 8).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ/ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА Fe-O-Zr С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

Веремей И.С.¹, Ковалева С.А.¹, Ридель Н.С.²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

Veramei.sci@gmail.com

Развитие технологий защиты электронной аппаратуры, радиолокационных систем и средств связи от электромагнитного излучения требует создания радиопоглощающих материалов, способных эффективно снижать уровень электромагнитных помех в широком диапазоне частот (от кГц до ГГц), минимизируя отражение и рассеяние. Эффективность подобных материалов определяется механизмами магнитных потерь, обеспечивающим и диссипацию энергии электромагнитного поля, при сохранении термической и диэлектрической стабильности структуры [1]. Среди композитов, объединяющих свойства ферромагнитных и диэлектрических материалов, особый интерес вызывают структуры на



основе Fe-ZrO_2 , сочетающие высокую магнитную проницаемость и термическую стабильность. В то же время известно, что морфология частиц (форма, размер, характер поверхности и распределение) существенно влияет на радиопоглощающие свойства материалов. Морфология определяет характер взаимодействия частиц с электромагнитными волнами, влияя на диэлектрические, магнитные и электрические свойства материала. Предпочтение отдают структуре типа «ядро–оболочка», позволяющей сочетать магнитные свойства железа с изоляционной и стабилизирующей ролью диоксида циркония [2].

Известные методы синтеза композитов включают термическое и внутреннее окисление, электроосаждение и восстановительные реакции с участием металлов-восстановителей (Fe , Zr , Ti и др.). В данной работе реализован альтернативный подход — получение композитов посредством деформационно-стимулированных окислительно-восстановительных реакций в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Zr--Fe}$ в планетарной шаровой мельнице. Такие реакции носят топохимический характер, что определяет зависимость структуры и морфологии продуктов от исходного состояния компонентов смеси.

Цель исследования – изучение структурно-фазовых и морфологических изменений композитов в системе Fe-ZrO_2 , получаемых методом механохимического синтеза в окислительно-восстановительных реакциях.

Механохимический синтез (МХС) проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО–2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Объем барабана 150 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин. В качестве исходных материалов использовали карбонильное железо ПЖК, цирконий М-41 и гематит стандарта API.

Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha_1$, база ICDD PDF-2). Микроструктуру изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии EVO MA-15 (Zeiss, Германия), металлографического микроскопа МИКРО-200 и атомно-силового микроскопа NT-206. Микрорентгеноспектральный анализ смесей проводили с помощью приставки X-Max (Oxford Instruments, Великобритания).

Основная реакция восстановления гематита цирконием описывается уравнением:



Реакция экзотермична и при адиабатических условиях способна привести к нагреву до температуры 3100 К. Использовали следующие схемы:

1. МХС смеси стехиометрического состава 54 % Fe_2O_3 + 46 % Zr . После 2 мин МХС реакция уже завершается с образованием $\alpha\text{-Fe}$ и фаз тетрагонального/моноклинного ZrO_2 с общим количеством ~ 70 мас.%. Реакция протекает с высокой скоростью, что приводит к разбросу порошков и фазовому разделению продуктов на Fe и ZrO_2 . После 4 мин содержание тетрагональной фазы ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) увеличивается до 53 мас.%, однако полученные порошки не являются полностью композитными и характеризуются разной морфологией. Размер частиц 2–50 мкм.

2. МХС смеси стехиометрического состава с добавлением 33 % Fe . Железо значительно снижает скорость окислительно-восстановительной реакции и требуется более длительный период для ее активации из-за термодинамических и кинетических барьеров. Так, МХС реализуется в интервале уже 10–20 мин. На рентгенограммах регистрируется образование ряда диоксида циркония с кубической, тетрагональной и моноклинной решеткой с общим количеством до $\sim 74\%$. Параметр решетки Fe стабилен, а размер кристаллитов уменьшается до 9–10 нм. Образуются композиционные частицы с размером частиц 1–40 мкм, которые характеризуются разной морфологией: слоистой, матричной.

3. МХС смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe/Zr}$ с добавлением 33–65 мас.% Fe . При этом из железа и циркония предварительно механохимически формируют композит $\text{Fe}/x\text{Zr}$ ($x = 20\text{--}50$ мас.%), что обеспечивает более равномерное распределение реагентов и контролируемое протекание реакции. Показано, что при МХС Fe-20Zr цирконий распределяется по поверхности частиц железа и после 4 мин МХС регистрируется лишь 9% Zr , а после 20 мин рентгенографически



не определяется. В композите Fe-50Zr соотношение фаз сохраняется с образованием матричной структуры. Кристаллиты α -Fe фрагментируются от 160 до 13 нм, а размер частиц механокомпозитов составляет 0,5–3 мкм.

В реакциях восстановления Fe/xZr с Fe_2O_3 синтез реализуется в интервале 4–20 мин механической активации с постепенным формированием композиционных частиц Fe/ZrO₂ с матричной структурой к 20 мин МХС. При этом скорость реакции определяется содержанием циркония в механокомпозите, что также оказывает влияние на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз оксида циркония в продукте. При содержании $x = 20\%$ Zr реакция не идет до конца и при 20 мин МХС сохраняется не прореагировавший компонент гематит. Повышение концентрации циркония приводит к увеличению выхода продукта и увеличению содержания тетрагональной фазы ZrO₂. Также возможно формирование фазы магнетита. Размер частиц композита варьируется от 1–40 мкм. Использование механокомпозита в качестве восстановителя обеспечивает более равномерное формирование структуры композиционных частиц и распределение оксидов. Для завершения реакций в частично прореагировавших порошках может быть использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Так, например, последующий СВС порошков состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}/20\text{Zr}$ после 4 мин МХС приводит к снижению интенсивности реакции горения и переходу её в тлеющий режим, характеризующийся протеканием по поверхности частиц. При этом формируется микроструктура композиционных частиц типа «ядро–оболочка», где оболочка представлена оксидом циркония, а размер металлического ядра составляет 1–8 мкм.

Таким образом, механохимический синтез в системе Fe–O–Zr с использованием механокомпозита Fe/Zr в качестве восстановителя позволяет получать композиты с контролируемой морфологией, объединяющие ферромагнитную и диэлектрическую фазы. В стехиометрических смесях наблюдается полное восстановление гематита с последующим фазовым разделением Fe и ZrO₂, тогда как разбавление железом требует увеличения времени обработки для завершения реакции. Использование в качестве восстановителя механокомпозитов Fe/xZr позволяет контролировать скорость реакций и морфологию композиционных наноструктурированных порошков частиц Fe/ZrO₂. Полученные материалы перспективны для радиопоглощающих приложений.

1. Hao H. Synthesis of hollow core-shell $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ nanospheres with excellent microwave absorption properties // RSC Advances. 2022. Т. 12. С. 10573-10583.

2. Javid M. In-situ fabrication of Fe@ZrO₂ nanochains for the heat-resistant electromagnetic-wave absorber // Materials Letters. 2019. Т. 242. С. 199-202.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект №T25ИНДА-009).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА С УЛУЧШЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Верещагина К.В.

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

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

vereshagina.k5@yandex.ru

Нанокристаллические материалы на основе перовскитоподобного мультиферроика ортоферрита висмута (BiFeO_3) по ряду своих свойств являются перспективными для магнитоэлектроники, магнито- и фотокатализа.

Соединение BiFeO_3 обладает высокими температурами перехода в магнитоупорядоченное ($T_N = 370^\circ\text{C}$) и сегнетоэлектрическое состояние ($T_C = 830^\circ\text{C}$), что позволяет использовать его при комнатной температуре и выше [1, 2]. Кроме того, он является полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.1–2.8 эВ, лежащей в области видимого света [2]. Магнитоэлектрический эффект в объемных материалах подавляется магнитной спиновой циклоидой с периодом $\lambda_c = 62$ нм [1]. В нанокристаллах со средними размерами



менее λ_c происходит ее неполная компенсация, при сохранении основных свойств, что приводит к значительному увеличению намагниченности [3]. Нахождение условий синтеза, обеспечивающих получение BiFeO_3 с улучшенными функциональными характеристиками, является актуальной задачей.

В работе синтезирован нанокристаллический материал на основе BiFeO_3 со средними размерами кристаллитов 40 нм, т.е. менее λ_c , и изучены особенности его образования. Синтез проводился методом растворного горения, преимущество которого заключается в возможности получения кристаллов с малым размером при достаточно высоких температурах, т.к. быстрое протекание процесса препятствует рекристаллизационному росту [4]. В качестве реагентов были использованы кристаллогидраты железа и висмута, а также винная кислота в качестве органического топлива. Методика синтеза аналогичных материалов описана в [5].

Характеризация материала выполнена методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Магнитные свойства исследованы методами мёссбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии. Фотокаталитические характеристики оценивались по степени фотодеградациии красителя метиловый фиолетовый (MV) и анализу спектров диффузного отражения.

Определено, что BiFeO_3 формируется непосредственно в процессе горения исходной композиции и при последующих обжигах его количество увеличивается. После обжига при 650 °C получен материал с высоким выходом целевого продукта. Установлено, что при комнатной температуре он обладает магнитным порядком и повышенным магнитным моментом, превышающим значения, ранее описанные в литературе для аналогичных материалов, полученных другими методами. Определено, что в присутствии синтезированных наночастиц за 180 минут достигается 75%-ная деградация красителя, что позволяет рассматривать данный материал в качестве эффективного фотокатализатора в видимом диапазоне.

В докладе обсуждаются особенности условий синтеза нанокристаллического ортоферрита висмута, влияние примесных структур на формирование целевого продукта, а также факторы, определяющие повышение намагниченности материала и возможности целенаправленного изменения функциональных свойств BiFeO_3 за счёт варьирования условий синтеза.

1. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211-1225.

2. Wu J. et al. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures // Progress in Materials Science. 2016. V. 84. P. 335-402.

3. Gervits N.E. The size effect of BiFeO_3 nanocrystals on the spatial spin modulated structure // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. № 37. P. 25526-25536.

4. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2008. V. 12. Is. 3-4. P. 44-50

5. Sushmita Ghosh, Subrata Dasgupta, Amarnath Sen, Himadri S. Maiti. // Journal of American Ceramic Society. 2007. V. 88. P. 1349-1352.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за характеристику материала и научную дискуссию.

КОМПЛЕКСЫ Co(II,III) И Cu(II) НА ОСНОВЕ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ АЦИЛГИДРАЗОНОВ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Владимирова А.Е.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.^{1,2}, Гоголева Н.В.², Кискин М.А.², Еременко И.Л.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
alex.vl2634@gmail.com, matanconst@igic.ras.ru

В последнее время ученые в области медицинской химии проявляют интерес к комплексным соединениям для использования их в качестве лекарственных препаратов.

Координационные соединения обладают различными механизмами фармакологического действия в зависимости от природы металла, его степени окисления, геометрии координационного окружения, а также от типа координированных лигандов [1].

Кобальт(II,III) и медь(II) являются важными микроэлементами, необходимыми для нормального функционирования организма. Они участвуют в ряде биологических процессов, что позволяет применять их в координационной химии для синтеза биоактивных соединений [2, 3]. Перспективными лигандами для синтеза лекарственных комплексов являются замещенные ацилгидразоны, обладающие доказанной биологической активностью [4].

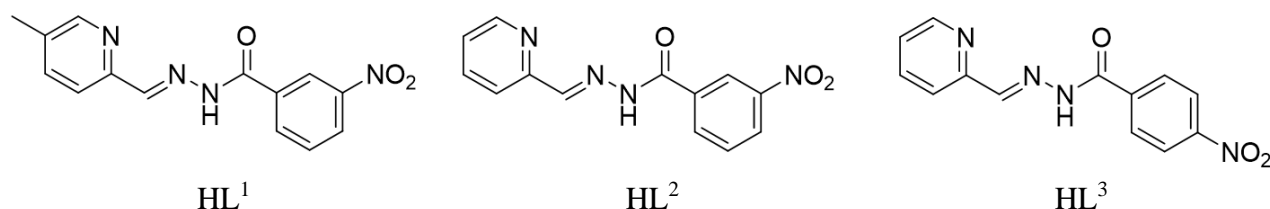


Рис. 1. Строение ацилгидразонов, используемых в работе

В рамках данной работы была получена серия соединений 3d-металлов (Co(II,III), Cu(II)) с пиридинсодержащими ацилгидразонами, проявляющими себя как тридентатные хелатирующие лиганды (рис. 1). Строение выделенных комплексов установлено при помощи монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Варьирование неорганических солей металлов, ацилгидразонов или растворителей оказывает значительное влияние на строение полученных координационных соединений. Использование нитрата кобальта(II) в качестве исходной соли, независимо от ацилгидразона, приводило к образованию комплексов схожего строения $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}_2)](\text{NO}_3)$ или $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^3)_2]$ с соотношением Co:L = 1:2. С перхлоратом кобальта(II) был получен комплекс схожего строения $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$. В случае хлорида кобальта(II) возможно образование как комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)_2]\text{Cl}$, так и смешановалентного $-\text{[Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4] \cdot 3\text{DMF}$. Использование ацетата меди(II) приводило к образованию биядерных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2]$ с мостиковыми ацетат-анионами, в то время как нитрат меди(II) в условиях соотношения 1:1 способствовал формированию мооядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{Solv})(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]$ с координированным нитрат-анионом (где Solv = EtOH или MeOH), а при соотношении 1:2 – катионного комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)](\text{NO}_3) \cdot 2\text{EtOH}$; в случае перхлората меди(II) был получен мооядерный комплекс с некоординированными анионами $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2][\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$.

Устойчивые на воздухе соединения и соответствующие ацилгидразоны были исследованы на биологическую активность. Противораковую активность $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (1), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4] \cdot 3\text{DMF}$ (2), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}(\text{EtOH})(\text{L}^3)(\text{NO}_3)]$ (4) *in vitro* оценивали с помощью МТТ-анализа на трех клеточных линиях: HeLa (рак шейки матки), A549 (немелкоклеточный рак легкого) и нормальной линии клеток Vero (эпителиальные клетки почки африканской зеленой мартышки). Смешанновалентный комплекс 2 продемонстрировал выраженную цитотоксическую активность, показав значения IC_{50} ниже 8 мкМ в трёх исследованных клеточных линиях. Для комплекса 4 методом серийных разведений были выполнены испытания на клинических изолятах грамположительных бактерий: *S. aureus*, *S. pneumoniae*, *E. faecalis*, *B. cereus*; грамотрицательных бактерий: *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. typhimurium*, *K. pneumoniae*; грибах вида *C. albicans*. Обнаружено, что данное соединение и ацилгидразон HL³ проявляли схожую активность в отношении грамотрицательных штаммов. В отношении грамположительных комплекс 4 проявлял активность, в 2-4 раза превышающую активность свободного ацилгидразона, причем в отношении *S. pneumoniae* комплекс проявил достаточную эффективность (минимальная подавляющая концентрация 8 мг/л).

1. Chylewska A., Biedulska M., Sumczynski P., Makowski M. Metallopharmaceuticals in Therapy - A New Horizon for Scientific Research // Curr. Med. Chem. 2018. T. 25. №. 15. С.1729-1791.



2. Genchi G., Lauria G., Catalano A., Carocci A., Sinicropi M.S. Prevalence of Cobalt in the Environment and Its Role in Biological Processes // *Biology*. 2023. Т. 12. №. 10. С.1335.
3. Charkiewicz A.E. Is Copper Still Safe for Us? What Do We Know and What Are the Latest Literature Statements? // *Curr. Issues Mol. Biol.* 2024. Т. 46. №. 8. С.8441-8463.
4. Socea L.-I., Barbuceanu S.-F., Pahontu E.M., Dumitru A.-C., Nitulescu G.M., Sfetea R.C., Apostol T.-V. Acylhydrazones and their biological activity: a review // *Molecules*. 2022. Т. 27. №. 24. С. 8719.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ТАНТАЛОМ, МЕТОДОМ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Власов С.А.^{1,2}, Гонгола М.И.¹, Попов М.П.^{1,2}, Немудрый А.П.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, НГУ, Новосибирск, Россия*
s.vlasov1@g.nsu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) считаются перспективными устройствами для выработки электроэнергии благодаря своей высокой эффективности преобразования химической энергии в электрическую, низкому уровню выбросов и бесшумной работе, однако экономическая конкурентоспособность и срок службы системы ТОТЭ все еще ниже, чем у существующих коммерческих электростанций. Срок службы ТОТЭ в значительной степени зависит от химической и термической совместимости электрода и электролита. Снижение рабочей температуры до 500 – 600 °С является многообещающей стратегией повышения эксплуатационной долговечности, а также уменьшения стоимости системы ТОТЭ [1]. Тем не менее, низкотемпературные ТОТЭ сталкиваются с серьезными проблемами, связанными с пониженной каталитической активностью электрода, в частности, высокое перенапряжение реакции восстановления кислорода на катоде. Для его преодоления требуется большая энергия активации по сравнению с реакцией окисления на аноде, что приводит к значительным потерям мощности и снижению производительности топливного элемента [1,2].

Идеальный катодный материал должен соответствовать следующим требованиям: 1) высокая ионная и электронная проводимость, 2) высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода при рабочих температурах ТОТЭ, 3) коэффициент термического расширения, соответствующий материалу электролита.

Популярными катодными материалами в системах ТОТЭ являются оксиды со смешанной ион – электронной проводимостью (СИЭП-оксиды) со структурой перовскита на основе кобальта, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), поскольку они обладают высокой смешанной проводимостью и более высокой концентрацией кислородных вакансий ввиду наличия восстанавливаемых ионов и низкой прочности связи между кислородом в структуре и переходным металлом по сравнению с традиционным катодным материалом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [2]. Однако присутствие кобальта приводит к более высокому несоответствию коэффициента термического расширения с материалами электролитов. В институте химии твердого тела и механохимии СО РАН была разработана стратегия допирования СИЭП-оксидов высокозарядными катионами V^{5+} (Ta^{5+} , Nb^{5+}) [3] – инструмент для тонкой настройки их функциональных параметров [4]. Данная работа посвящена изучению катодного материала на основе LSC, допированного танталом, методом квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) [5]. Метод КРВК позволяет количественно оценить влияние допирования как на диапазон изменения кислородной нестехиометрии $\Delta\delta$, так и на характер термодинамических функций (энтальпию и энтропию), описывающих изучаемый СИЭП-оксид.

1. Zhang W., Hu Y. H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction // *Catalysis Today*. 2023. Т. 409. С.71-86.
2. Mehdi A. M. et al. Improving the durability of cobaltite cathode of solid oxide fuel cells—a review // *RSC*



advances. 2023. Т. 13. №. 36. С. 25029-25053.

3. Chizhik S. A. et al. The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. Т. 23. №. 2. С. 1072-1081.

4. Chizhik S. A. et al. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite // Chemical Engineering Journal. 2022. Т. 450. С. 137970.

5. Starkov I. et al. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - pO_2 - T ” diagrams for MIEC oxides // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Т. 16. №. 12. С. 5527-5535.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П,
<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Волкова С.В.¹, Федоренко Н.Ю.², Белоусова О.Л.², Кудряшова Ю.С.², Хамова Т.В.²,
Николаев А.М.², Абиев Р.Ш.^{1,2}**

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

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
fedorenkonu@ya.ru*

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2 , ЧСДЦ) обладает высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью, коррозионной стойкостью. ЧСДЦ представляет собой двухфазный материал, в котором «линзовидные» частицы $t\text{-ZrO}_2$ равномерно распределены в матрице из $c\text{-ZrO}_2$ [1]. Использование жидкофазных методов синтеза позволяет контролировать процессы образования частиц ксерогеля и в дальнейшем развитие микроструктуры и фазового состава керамики. Метод совместного осаждения гидроксидов обеспечивает равномерное распределение компонентов смеси в растворе, что имеет важное значение при синтезе наноразмерных частиц заданного состава. Применение микровихревого струйного аппарата со встречными закрученными потоками (мВСА-ВЗП) может улучшить качество микросмешения до 2400 раз, чем при перемешивании магнитной мешалкой [2].

Целью работы является синтез методом совместного осаждения гидроксидов на лабораторной установке с магнитной мешалкой и в мВСА-ВЗП ксерогелей и порошков состава 95.5 мол.% ZrO_2 –4.5 мол.% Y_2O_3 и исследование свойств полученных материалов.

Синтез ксерогелей и порошков методом совместного осаждения гидроксидов на лабораторной установке с магнитной мешалкой и в мВСА-ВЗП, а также способ получения керамики, подробно описаны в [2, 3]. При синтезе ксерогелей в микрореакторе в данной работе варьировали объемы подаваемых реагентов (0.5 и 0.9 л) и скорости их подачи в рабочую камеру (0.5, 3.5 л/мин).

С помощью низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии изучены текстурные характеристики ксерогелей. Строгой закономерности между режимом проведения синтеза и величиной площади удельной поверхности не зафиксировано. Методом рентгенофазового анализа установлено, что порошки, полученные обжигом ксерогелей при 600°C, представляют собой псевдокубический твердый раствор $t'\text{-ZrO}_2$. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1300°C приводит к формированию кубической и тетрагональной фаз с преобладанием $c\text{-ZrO}_2$.

Применение микрореактора позволяет значительно улучшить качество микросмешения реагентов на ионно-молекулярном уровне. Поверхность частиц ксерогелей, полученных в микрореакторе, обладает большей избыточной энергией по сравнению с соосажденным ксерогелем. Начало процесса кристаллизации твердого раствора диоксида циркония происходит уже в ксерогеле, что способствует формированию в дальнейшем двухфазной керамики.



1. Жигачев А.О. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония // Под общ. ред. Головина Ю.И. М: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
2. Федоренко Н.Ю. и др. Влияние условий синтеза на свойства порошков и керамики на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия // Физика и химия стекла. 2025. Т. 51. № 1. С. 134–144.
3. Fedorenko N.Yu. et al. Relationship among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. V. 48, № 5. P. 6245–6249.

Работа выполнена в рамках темы НИР филиала НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – ИХС
№ 1023033000122-7-1.4.3.

СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Na}_2\text{BaR}_4\text{F}_{16}$ (ГДЕ $\text{R}=\text{Ho-Lu, Y}$)

Волчек А.А.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
angelina.vol4ek@yandex.ru

Для бинарных систем NaF-RF_3 и $\text{BaF}_2\text{-RF}_3$ (где R редкоземельные элементы (РЗЭ)) характерно упорядочивание фаз с образованием соединений, как правило, с узкими областями гомогенности [1]. При прослеживании фазовых состояний в ряду от La до Lu наблюдаются неодинаковость в фазовых состояниях, связанная с изменением в ионных радиусах редкоземельных элементов. В литературе известна одна трехкомпонентная система $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ [2] и поэтому она не может отражать фазовые равновесия для всего ряда РЗЭ. При уменьшении или увеличении ионных радиусов РЗЭ ожидается изменение областей фазовых равновесий. В системе $\text{NaF-BaF}_2\text{-YF}_3$ впервые была обнаружена моноклинная фаза $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ [3]. В системе $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ данная фаза не обнаружена.

Целью исследования является определение области существования фазы $\text{Na}_2\text{BaR}_4\text{F}_{16}$ в ряду редкоземельных элементов от Gd до Lu, Y.

Образцы были синтезированы методом твердофазного спекания порошков NaF, BaF_2 и RF_3 , где $\text{R}=\text{Gd-Lu, Y}$, при стехиометрическом смешивании. Исходные порошки упаковывали в никелевые капилляры и помещали в никелевый контейнер. Для предотвращения пирогидролиза образцов была создана фторирующая атмосфера из HF. Для её создания внутрь никелевого контейнера помещали $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$, который при температуре 224 °C разлагался до BaF_2 и HF. Спекание проводили при 780 °C в течение 168 ч с последующей закалкой образцов в жидком азоте.

По результатам рентгенофазового анализа фаза $\text{Na}_2\text{BaR}_4\text{F}_{16}$ (моноклинная сингония, пр. группа C2/m) существует от Ho до Lu (рис.1). Наблюдается линейное изменение параметров кристаллической решетки от ионного радиуса РЗЭ (табл. 1).

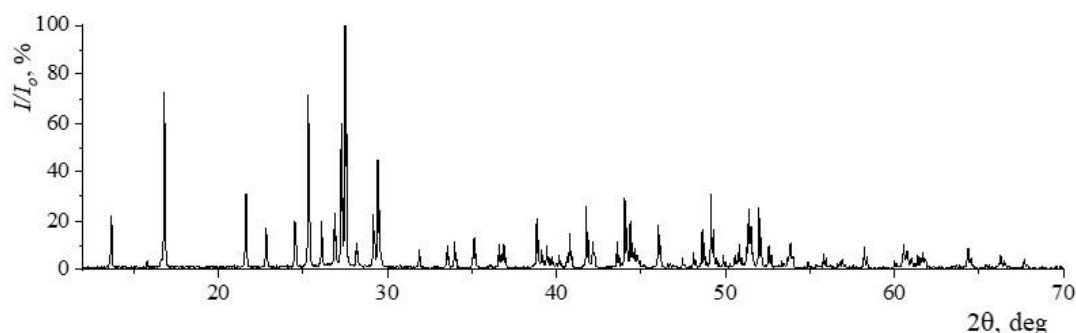


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$

Табл. 1. Кристаллографические параметры фаз $\text{Na}_2\text{BaR}_4\text{F}_{16}$

Соединение	Ионный радиус (КЧ=8) [4]	Кристаллографические параметры			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$
$\text{Na}_2\text{BaHo}_4\text{F}_{16}$	1.155	12.198(1)	8.262(1)	7.099(1)	119.91(1)
$\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$	1.159	12.189(1)	8.243(1)	7.083(1)	119.91(1)
$\text{Na}_2\text{BaEr}_4\text{F}_{16}$	1.144	12.175(1)	8.224(1)	7.067(1)	119.92(1)
$\text{Na}_2\text{BaTm}_4\text{F}_{16}$	1.134	12.158(1)	8.191(1)	7.038(1)	119.91(1)
$\text{Na}_2\text{BaYb}_4\text{F}_{16}$	1.125	12.135(1)	8.161(1)	7.012(1)	119.93(1)
$\text{Na}_2\text{BaLu}_4\text{F}_{16}$	1.117	12.122(1)	8.132(1)	6.990(1)	119.95(1)

Фаза $\text{Na}_2\text{BaR}_4\text{F}_{16}$ существует в ряду редкоземельных элементов от Ho до Lu, Y.

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans. 2000. 521 p
2. Павлова Л.Н. и др Упорядочение гетеровалентного твердого раствора флюоритовой структуры в системе $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ // Кристаллография. 1993, 38(2), 221–224.
3. Волчек А.А. и др. Новая матрица $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ для ап-конверсионных люминофоров // Оптика и спектроскопия. 2025. 133(3). 281-286.
4. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32, 751.

ПОРИСТЫЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

Вялова В.А., Голубева О.Ю.

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

В настоящее время актуальным остается вопрос разработки биоматериалов, способных сочетать в себе высокую механическую прочность, структурную схожесть с естественной костной тканью, экологичное производство и биосовместимость [1]. Исследование пористых геополимеров для трансплантации костной ткани, несмотря на весь потенциал, остается практически не изученным. Геополимеры представляют собой аморфные или полукристаллические материалы, которые состоят из полимерных плоских и объемных алюмосиликатных сетей. Общая формула геополимеров представляет собой:



где М – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$ [2].

Геополимерные матрицы, представляющие собой неорганические полимеры, синтезируют путем щелочной или кислотной активации алюмосиликатного сырья с добавлением порообразователя. Пористые геополимеры являются перспективной альтернативой традиционным системам на основе биокерамики и полимеров благодаря возможностям варьирования таких показателей как количество и размер пор, и как следствие изменение прочности. Пористые геополимеры по своему строению приближены к естественной структуре кости. Формирование на своей поверхности слоя гидроксиапатита, что является особенностью данного материала, делает его потенциально биологически активным и подходящим для включения в костную ткань.

Для получения пористых геополимеров были проведены эксперименты с варьированием содержания 37% H_2O_2 в качестве порообразователя в диапазоне 1,5 – 6 % масс. В качестве основного компонента был использован метакаолинит КР-1, отличающийся своей экологичностью и экономичностью, который был полимеризован при помощи щелочной активации. Для стабилизации пор использовался раствор тритона Х-100 с концентрацией 1%.

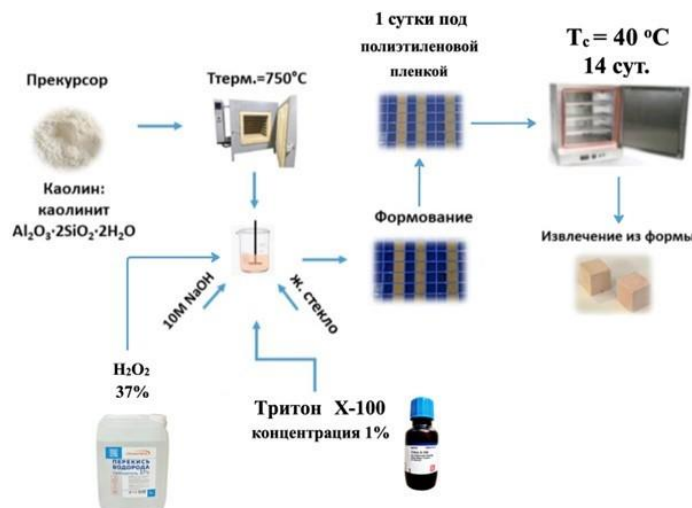


Рис. 1. Схематичное изображение технологии получения пористых геополимерных матриц

После проведения экспериментов по получению пористых геополимеров с различным содержанием порообразователя образцы были изучены при помощи сканирующей электронной микроскопии, результаты представлены на рис. 2.

Исходя из представленных на рис. 2 СЭМ-изображений, можем сделать вывод о том, что изменение содержания порообразователя напрямую влияет на морфологию образцов. Было выявлено, что варьирование количества порообразователя приводит к формированию различной пористой структуры, при увеличении концентрации наблюдается расширение пор до макропор.

В результате эксперимента были получены пористые геополимерные материалы на основе метакеолинита с различным содержанием порообразователя. Было установлено, что увеличение концентрации H_2O_2 приводит к росту объёма и диаметра пор, в том числе к формированию макропористых структур, что напрямую влияет на физико-механические свойства образцов. Несмотря на морфологическое сходство образцов с архитектурой костной ткани, выявлено, что чрезмерное увеличение диаметра пор снижает совместимость с костной структурой, однако геополимерные материалы являются потенциально применимыми в области разработки биоматериалов. В дальнейшем необходимо провести дополнительные эксперименты с более точным варьированием концентрации порообразователя и условий синтеза.

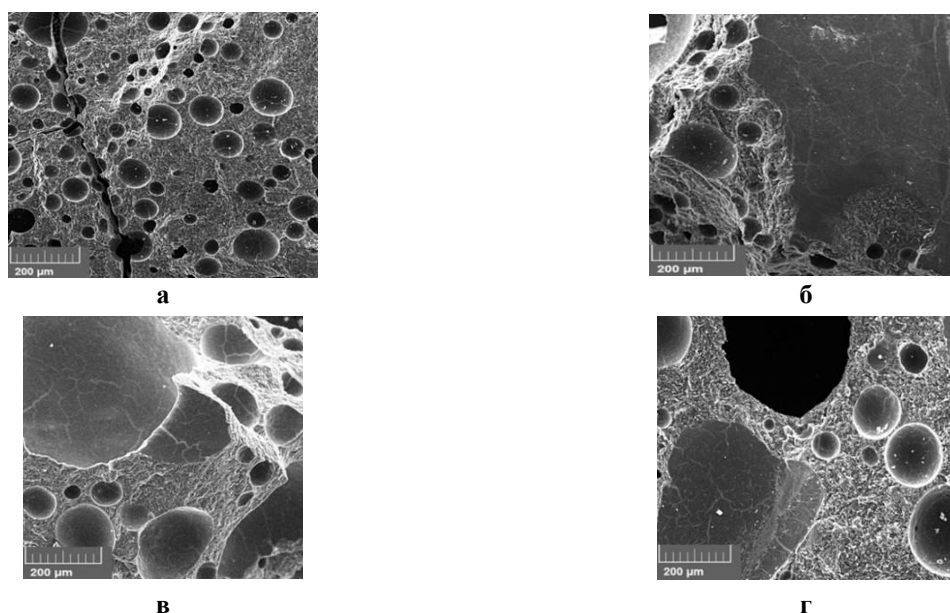


Рис. 2. Результаты СЭМ образцов пористых геополимеров из метакеолинита с содержанием H_2O_2 : (а) 1,5%, (б) 3%, (в) 4,5%, (г) 6%

1. Ricciotti L., et al. Geopolymer Materials for Bone Tissue Applications: Recent Advances and Future Perspectives // *Polymers* 2023. 15(5), 1087.
2. Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Saint-Quentin: Institut Géopolymère. 2011.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>).

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РТСО/С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Гаврилова А.А.¹, Невельская А.К.^{1,2}, Коханов А.А.¹, Беленов С.В.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

agavrilo@sfnedu.ru

Платиносодержащие катализаторы являются одними из ключевых компонентов низкотемпературных топливных элементов [1]. В настоящее время разрабатываются различные подходы повышения активности и стабильности электрокатализаторов, так как это

позволяет улучшить производительность устройств. Одними из таких подходов являются легирование наночастиц платины различными d-металлами (Co, Ni, Cu и др.) [2], а также оптимизация состава и структур катализаторов, что позволяет улучшить функциональные характеристики материалов. Благодаря высокой каталитической активности в реакции восстановления кислорода и выдающейся стабильности PtCo/C катализаторы считаются наиболее перспективными материалами для применения в топливных элементах с протонообменной мембраной [3].

При синтезе биметаллических катализаторов важно достичь малого среднего размера наночастиц, равномерного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя, высокой степени легирования компонентов, а также высокой электрохимически активной площади поверхности. Одним из наиболее простых и хорошо масштабируемых способов синтеза электрокатализаторов с биметаллическими наночастицами является высокотемпературный синтез в восстановительной атмосфере, где в качестве материала-основы используют полученные ранее наночастицы платины на углеродном носителе [4].

В рамках данного исследования были получены PtCo/C катализаторы с использованием Pt/C материалов с равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя (содержание платины от 10 до 40 % масс.).

Полученный ряд биметаллических материалов характеризуется средним размером частиц от 2,2 до 6,6 нм, а также снижением равномерности распределения наночастиц, что связано с увеличением загрузки металлов и особенностями высокотемпературного синтеза (рисунок 1).

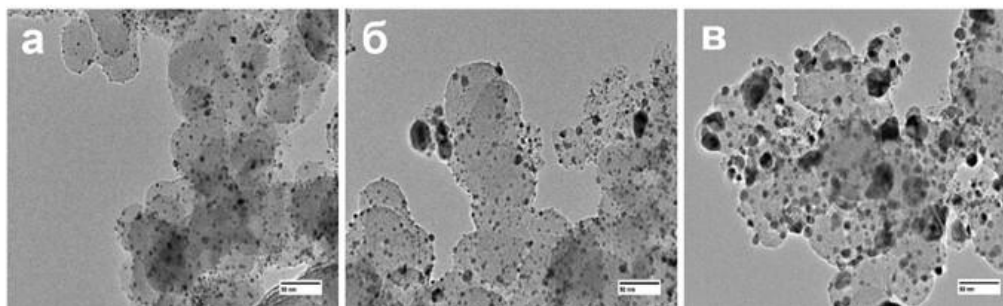


Рис. 1. Изображения просвечивающей электронной микроскопии полученных материалов: а) PtCo/C-10, б) PtCo/C-20, в) PtCo/C-40

Синтезированные PtCo/C электрокатализаторы обладают более высокими функциональными характеристиками по сравнению с коммерческими платиносодержащими аналогами. Так, наибольшей электрохимически активной площадью поверхности до $70 \text{ м}^2/\text{г}$ и масс-активностью в реакции восстановления кислорода до 1500 А/г(Pt) при потенциале $0,9 \text{ В}$ обладает PtCo/C катализатор с загрузкой платины около 20 %. Использование данного материала на катоде позволило увеличить мощность в мембранно-электродном блоке до 650 мВт/см^2 .

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности применения высокотемпературного синтеза – простого и технологичного – для получения высокоэффективных PtCo/C катализаторов с пониженным содержанием платины.

1. Zhang X. et al. Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs // RSC Adv. 2021. V. 11. №. 22. P.13316-13328.
2. Xiao F. et al. Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells // Advanced Materials. 2021. V. 33. P. 2006292.
3. Xu G. et al. Strategies for improving stability of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction // Advanced Sensor and Energy Materials. 2023. V. 2. P. 100058.
4. Zhang Y. et al. High-Loading Platinum-Cobalt Intermetallic Compounds with Enhanced Oxygen Reduction Activity in Membrane Electrode Assemblies // Next Nanotechnology. 2024. V. 5. P. 100065.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №24-79-00279).
Место реализации проекта — Южный федеральный университет.*

Автор выражает благодарность к.х.н. Невельской А.К. и к.х.н. Беленову С.В. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.



**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ НА
ФОРМИРОВАНИЕ СТЕРЖНЕПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ**

Гагарина А.Ю.¹, Спивак Ю.М.¹, Агликов А.С.²

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

²НОЦ Инфохимии, Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

Пористый кремний (ПК) привлекает особый интерес как перспективный материал для развивающихся направлений сенсорики, энергетики и оптоэлектроники, поскольку обладает рядом уникальных физико-химических свойств, а также совместим с современными технологическими процессами полупроводниковой кремниевой электроники [1].

Одной из важных задач с точки зрения создания новых функциональных наноматериалов на базе ПК является функционализация структур на основе ПК различными материалами. Функционализацию осуществляют с применением обширного спектра материалов, таких как металлы, неметаллы, органические молекулы, коллоидные квантовые точки и магнитные наночастицы. Практическое применение таких наноструктур охватывает широкий ряд устройств, включая источники сигнала в видимой области электромагнитного излучения для фото- и электролюминесцентных элементов, используемых в инфокоммуникационных системах оптической связи. В зависимости от уровня пористости и величины эффективного показателя преломления, на основе этих структур возможно создание как полупроводниковых, так и диэлектрических слоёв, применяемых в приборах и интегральных схемах [2]. В частности, они используются для изготовления планарных световодов, оптических резонансных сенсоров, подложек для анализа методом поверхностно-усиленного рамановского рассеяния [3], а также фильтров, работающих в оптическом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах.

Однако функционализация слоев ПК является нетривиальной задачей. Проблема глубокой функционализации слоев ПК обусловлена совокупностью физических и химических факторов, связанных со структурой самого материала. Во-первых, в большинстве случаев слои ПК представляют собой систему извилистых каналов и пор сложной геометрической формы, поэтому по мере осаждения материала на стенки эффективный диаметр пор уменьшается, а их извилистость увеличивается, что существенно замедляет диффузию материала-гостя вглубь. Во-вторых, существенная роль капиллярных эффектов. И, как следствие, большинство существующих способов функционализации ПК отличается сложностью в реализации и позволяет распределить материал-гость в пористой матрице на глубине, не превышающей 10 мкм [4].

Одним из подходов для решения данной проблемы является модификация морфологии ПК и переход от слоев к стержнеподобной структуре.

Наноструктурированные стержни пористого кремния (НСПК) представляют собой массив упорядоченных стержней с контролируемой пористостью и геометрией пор. Функционализация НСПК материалом-гостем облегчается за счет формирования вертикальных каналов, обеспечивающих свободный доступ и равномерное распределение материала-гостя по всей пористой структуре.

Табл.1. Параметры пластин монокристаллического кремния

№ п/п	Тип пластины	Удельное сопротивление, Ом·см	Кристаллографическая ориентация
1	КДБ	0,8-1,2	111
2	КДБ	10	111
3	КЭФ	0,14-0,26	111
4	КЭФ	4,5	111



В рамках данной работы НСПК были получены двухстадийным методом модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления (МАЕСЕ) монокристаллических пластин кремния [5]. Параметры использованных монокристаллических пластин представлены в таблице 1.

На первом этапе МАЕСЕ осуществлялось электрохимическое травление кремниевых пластин в водно-спиртовом растворе фтороводородной кислоты с 0,001 М AgNO₃ при плотности тока анодирования 15 мА/см² в гальваностатическом режиме. При этом одновременно с формированием пористого слоя происходило осаждение наночастиц серебра на поверхности пластины. На втором этапе МАЕСЕ осуществлялось электрохимическое травление сформированного композита ПК/Ag в водно-спиртовом растворе фтороводородной кислоты при плотности тока анодирования 180 мА/см². Затем образцы были обработаны 20 % раствором HNO₃ для удаления серебра.

Исследование морфологии НСПК осуществлялось методами сканирующей электронной микроскопии на приборе марки Tescan Vega3. Было оценено влияние типа и концентрации легирующей примеси на морфологию формирующихся стержнеподобных структур.

1. Kang R.H. et al. Recent advances of macrostructural porous silicon for biomedical applications // ACS applied materials & interfaces. 2025. V. 17. № 4. P. 5609-5626.

2. Spivak Y.M. et al. Dielectric relaxation in por-si layers at low frequencies // Phys. Chem. Asp. Study Clust. Nanostruct. Nanomater. 2020. V. 12. P. 170-179.

3. Khinevich N. et al. Porous silicon-A versatile platform for mass-production of ultrasensitive SERS-active substrates // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 323. P. 111204.

4. Chan S. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering of Small Molecules from Silver-Coated Silicon Nanopores // Adv. Mater. 2003. V. 15. №19. P. 1595-1598.

5. Гагарина А.Ю. и др. Синтез массивов наноструктурированных пористых кремниевых стержней в кремнии электронного типа электропроводности с кристаллографической ориентацией (111) // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. № 2. С. 271-280.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ИНТИМНОЙ МИКРОБИОТЫ ЖЕНЩИНЫ

Галетлале П.Б., Карсакова А.А., Пищальникова С.В.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

pearlgaletlale@gmail.com

В физиологическом состоянии микробиота влагалища половозрелых женщин характеризуется преобладанием представителей рода *Lactobacillus*, преимущественно видов *L. crispatus*, *L. iners*, *L. jensenii* и *L. gasseri*. [1].

Наряду с лактобактериями, в микробиоте влагалища могут присутствовать факультативно-патогенные микроорганизмы, такие как *Staphylococcus haemolyticus* и *Escherichia coli*. *Staphylococcus haemolyticus* представитель коагулазонегативных стафилококков, обладающий выраженной устойчивостью к антибиотикам и потенциальной патогенностью. *E. Coli* обитатель кишечника, способный при попадании во влагалище и матку вызывать воспаление, требующее антибактериальной терапии [2]. Определение точной видовой принадлежности бактерий влагалища имеет важное клиническое значение, однако из-за филогенетического родства внутри родов *Lactobacillus* и *Staphylococcus* традиционные методы идентификации могут быть недостаточно точными [3].

В связи с этим возрастает актуальность применения молекулярно-генетических методов, в частности, рестрикционного анализа амплифицированного гена 16S рПНК (ARDRA) и ПЦР с видоспецифичными праймерами. ARDRA представляет собой методику, основанную на амплификации фрагментов гена 16S рПНК с последующим расщеплением ампликона рестриктазами. Полученные рестрикты разделяют электрофорезом, и сравнение профилей позволяет провести дифференциацию между близкородственными видами. Данный подход особенно полезен при анализе трудно культивируемых микроорганизмов.

Дополнительную точность идентификации обеспечивает ПЦР с видоспецифичными праймерами, которая позволяет избирательно амплифицировать ДНК определённого вида за



счёт уникальности его нуклеотидной последовательности. Таким образом, методика ПЦР с использованием видоспецифичных праймеров может использоваться как дополнительный или верификационный инструмент при идентификации представителей микробиоты.

Цель работы: Использование метода ARDRA и полимеразной цепной реакции с видоспецифичными праймерами для идентификации бактерий рода *Lactobacillus*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus haemolyticus*.

В качестве объектов исследования *in silico* были взяты последовательности нуклеотидов ДНК бактерий из баз данных для культур бактерий. Последовательности нуклеотидов бактерий рода *Lactobacillus*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus haemolyticus* были получены с использованием баз данных GenBank. Чистые культуры бактерий были получены из отдела бактериологических исследований клинко-диагностической лаборатории Красноярского краевого клинического центра охраны материнства и детства (г. Красноярск).

Выделение бактериальной ДНК проводилось при помощи набора реагентов SILICA uni. С использованием реагентов от компании SibEnzyme, пары праймеров 8F–1492R и выделенной ДНК из предоставленных образцов были получены ПЦР-продукты гена 16S рНК длиной около 1500 пар нуклеотидов. Полученные ампликоны были исследованы методом амплифицированного рестрикционного анализа рибосомной ДНК (ARDRA) с использованием рестриктаз BstUI, HaeIII, HhaI, HpaII, MseI и TaqI компании SibEnzyme.

Идентифицирование бактерий рода *Lactobacillus*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus haemolyticus*. представляет ступенчатую последовательность операций. Сначала проводился анализ *in silico* последовательностей нуклеотидов из баз данных с получением ампликонов 8F–1492R, 23F–1350R, 23F–1476R, 338F–510R и последующей их виртуальной рестрикцией для получения шаблонных электрофореграмм. Затем выделение ДНК из бактерий, получение ампликонов гена 16S рНК, и их практическая рестрикция с помощью рестриктаз BstUI, HaeIII, HhaI, HpaII, MseI и TaqI. Далее проводился сравнительный анализ теоретических и практических картин электрофоретического разделения рестриктов бактерий для идентификации до вида.

1. S. Lebeer, et al. A citizen-science-enabled catalogue of the vaginal microbiome and associated factors // Nature Microbiology. 2023. V. 8. P. 2183-2195.

2. Gaibani P. Genomic characterization of a high pathogenic *Escherichia coli* causing bacterial meningitis in a newborn in Italy, 2022 // International Journal of Infectious Diseases. 2025. V. 152.

3. Tinto A.R. et al. Whole Genome Sequencing of Multidrug-Resistant *Staphylococcus haemolyticus* circulating in pregnant individuals in Brazil // International Journal of Infectious Diseases. 2025. Vol. 152.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЯ $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$

Гатина Э.Н.¹, Осминина А.А.², Жидоморова К.А.²

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
gatina.en@iscras.ru

Поиск новых способов модифицирования структуры слоистых гидросиликатов различными элементами является важным условием создания функциональных материалов. В данной работе представлено исследование влияния титансодержащего компонента в виде геля $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ на образование наночастиц в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NaOH).

Для получения гидросиликатных наночастиц различной морфологии был использован гидротермальный синтез, позволяющий в одну стадию получать необходимое соединение [1] и получать нанотрубки со структурой хризотила с титансодержащим компонентом в их внутреннем канале [2]. В качестве исходного компонента для синтеза были взяты оксид и гидроксид магния. В качестве кремний- и титансодержащей добавки гель $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ содержащие 6 и 40 % мол. титана, полученный гидролизом в водно-аммиачной атмосфере смеси тетраэтоксисилана (ТЭОС) с тетрабутоксититаном (ТБТ). Исходные компоненты

взяты в расчете на формулу гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Фазовый состав образцов после синтеза определяли по порошковым рентгеновским дифрактограммам. Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программы DifWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2. Форму и размеры наночастиц фиксировали с помощью ПЭМ на микроскопе JEOL-2100F. Термостойкость наночастиц исследовали с помощью термического анализа (STA 429 CD «NETZSCH»).

По результатам элементного анализа синтезированные гидротермальным методом образцы показали соотношение $Mg:Si = 1.53$ в образце, полученном в смеси 0.4 г $MgO + 0.43$ г 6% мол. $SiO_2 \cdot TiO_2$, а в смеси 0.4 г $Mg(OH)_2 + 0.298$ г 6 % мол. $SiO_2 \cdot TiO_2$ значение уменьшается (соотношение $Mg:Si = 1.34$) и в продуктах синтеза много гидроксида магния, слои которого видны на снимках. В образцах нанотрубок зафиксировано заполнение титансодержащими компонентами. У многостенных нанотрубок наблюдается темный слой на внутренней стенке наноканала, что, по-видимому, может говорить о связи кремниекислородной тетраэдрической сетки хризотилоподобной нанотрубки с титаноксидным компонентом.

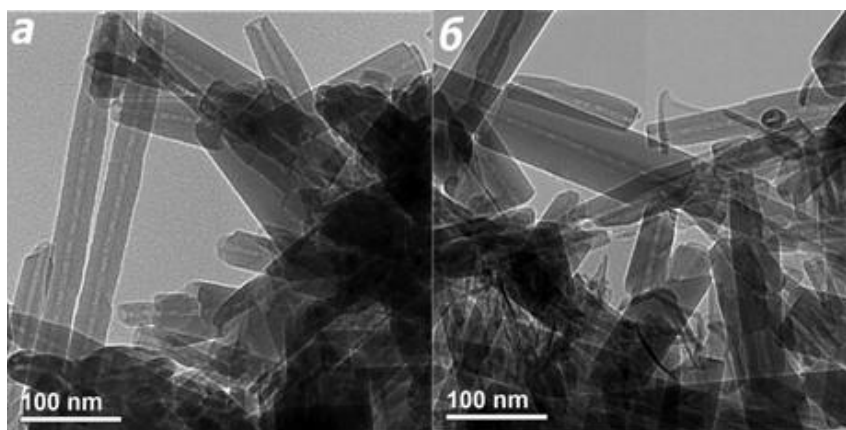


Рис. 1. Микроснимки образцов гидросиликатных наночастиц, синтезированных с использованием $SiO_2 \cdot TiO_2$ с оксидом магния (а) и гидроксидом магния (б)

1. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on $(Mg,Fe,Co,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53–60.

2. Gatina E.N., Maslennikova T.P. Formation of chrysotile nanotubes with titania in the internal channel // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2024. 15 (3). P. 380–387.

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

СООТНОШЕНИЕ ТРУБЧАТОЙ И ПЛАСТИНЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ В ОБРАЗЦАХ СИСТЕМЫ $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$

Гатина Э.Н.¹, Осминина А.А.²

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

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

gatina.en@iscras.ru

При добавлении титансодержащих компонентов в систему оксидов $MgO-SiO_2-H_2O$ в гидротермальных условиях можно получить наночастицы пластинчатой и тубулярной морфологии (цилиндры и конусы), структура которых будет отличаться от структуры и морфологии нанотрубок, полученных в рассматриваемой системе [1]. В исследовании [2] изучено взаимодействие природного хризотила с трихлоридом титана в водной и органической средах. В результате реакции образуется аморфный титансодержащий силикат.

В данной работе в рабочую систему $MgO-SiO_2-H_2O$ вводились диоксида титана, фторида титана, титана магния и натрия, титансодержащий форстерит. Синтез проводился в гидротермальных условиях при различных температурах и соотношении прекурсоров. Титансодержащая добавка позволила получить нанотрубки со структурой хризотила.

Структура, морфология и термические свойства полученных титноосодержащих наночастиц были изучены с помощью рентгенофазового анализа, комплексного термического анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

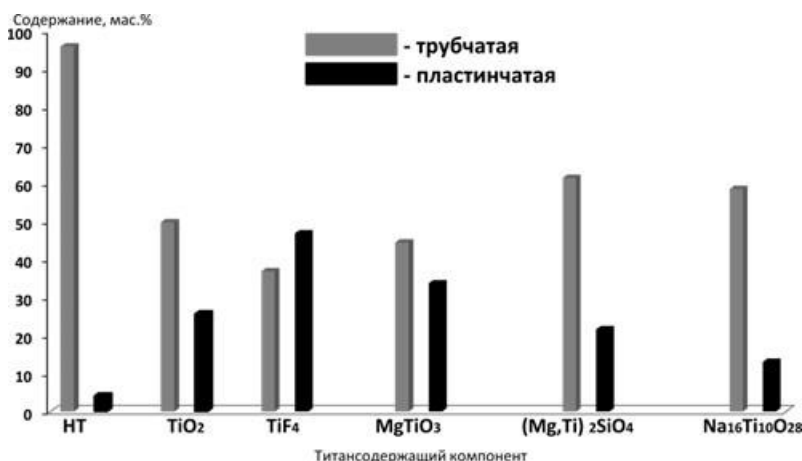


Рис. 1. Соотношение трубчатой и пластинчатых фаз в продуктах синтеза при одинаковом добавлении титаносодержащих компонентов при 350°C

Согласно данным РФА, титаносодержащие образцы системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ после синтеза при $t \leq 400^\circ\text{C}$ имеют трубчатые фазы и примесные частицы метатитанат магния, следы анатаза и дититаната магния (количество возрастает с увеличением % содержания TiO_2). Наблюдается рост интенсивности рефлекса (002). Это повышение межплоскостного расстояния свидетельствует об изменении кристаллической структуры нанотрубок. EDX-спектры образцов, полученных от единичных нанотрубок и пластин, указывает на наличие титана в структуре. С добавлением титаносодержащей добавки увеличивается доля пластинчатых форм.

1. Maslennikova T.P. et al. Effect of temperature on the synthesis of nanoparticles with different morphology in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ under hydrothermal conditions // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42(6). P. 627–630.

2. Cozak D. et al. The reaction of chrysotile asbestos with titanium (III) chloride. Characterization of the reaction // Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 2753-2760.

*Работа выполнена в рамках государственного задания филиала
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.*

РАЗРАБОТКА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ

Герцен М.М., Переломов Л.В., Каледин Ю.В., Александров Н.С.,
Муренцева В.А., Дендебер В.В.

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия
mani.gertsen@gmail.com

В настоящее время актуальна проблема ремедиации водных и почвенных экосистем от неорганических и органических поллютантов. Для удаления как следовых количеств, так и высоких концентраций загрязняющих веществ наиболее эффективны сорбционные методы, сочетающие высокую селективность к целевым соединениям с достаточной производительностью. Природные глинистые минералы широко используются в различных природоохранных технологиях [1]. Однако их существенным недостатком является недостаточная сорбционная емкость [2]. Поэтому для повышения эффективности глинистых минералов применяют различные модификаторы: поверхностно-активные вещества, гидроксокомплексы неорганических катионов, наночастицы активных металлов [3]. Данные методы позволяют получать недорогие сорбенты с улучшенными сорбционными свойствами. Целью исследования являлась разработка способа модификации природных глинистых минералов и изучение их сорбционной способности по отношению к неорганическим



(катионы тяжелых металлов) и органическим (антибиотики) поллютантам.

В работе использовали 2 глинистых минерала: каолинит мокрого обогащения (АО «Веско», Донецкая область), бентонит Саригюхского месторождения (BentoGroupMinerals, Москва, Россия). Модельные токсиканты – окситетрациклина гидрохлорид (подгруппа тетрациклинов (0,3 – 15 мМ)), Pb^{2+} ($Pb(NO_3)$ (0,1 мМ – 10 мМ)). Центрифугат равновесного раствора антибиотика после фильтрования анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе SHIMADZU Prominence 20 LC с детектором DAD (диодная матрица) (Shimadzu, Япония) согласно European Pharmacopeia; содержание катионов свинца в жидкой фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией проб на спектрометре Analytik Jena ContrAA® 800 F (Analytik Jena AG, Йена, Германия). Для обработки экспериментальных данных процессов адсорбции в рамках модели Ленгмюра использовали уравнение (1).

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C_p}{(1 + K_L C_p)} \quad (1)$$

где A – количество поглощенного поллютанта, мг/г; A_{∞} – величина максимальной адсорбции, ммоль/г; K_L – константа Ленгмюра, л/ммоль; C_p – концентрация поллютанта в равновесном растворе, ммоль/л.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Табл. 1. Сорбционная способность глинистых минералов по отношению к неорганическим и органическим поллютантам

Сорбент	Pb^{2+}		
	R	A_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль
Бентонит	0,99	$1,02 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,04$
Органоглина с алкилполиглюкозидом	0,99	$1,21 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$
Сорбент	Окситетрациклин		
	R	A_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль
Бентонит	0,98	$0,883 \pm 0,007$	$3,2 \pm 0,2$
Каолинит	0,99	$0,726 \pm 0,006$	$0,19 \pm 0,03$

Органоглина, модифицированная алкилполиглюкозидом, демонстрирует повышенную сорбционную способность по отношению к катионам Pb^{2+} ($A_{\infty} = 1,21 \pm 0,05$ ммоль/г) и значительно выше константу равновесия K_L ($2,10 \pm 0,05$ л/ммоль) по сравнению с природным бентонитом ($A_{\infty} = 1,02 \pm 0,03$ ммоль/г, K_L $0,80 \pm 0,04$ л/ммоль), что указывает на улучшение адсорбционных свойств благодаря органическому модификатору.

Для окситетрациклина природные глинистые минералы проявляют различную степень связывания: бентонит обладает более высокой сорбционной емкостью ($0,883 \pm 0,007$ ммоль/г) и константой равновесия ($3,2 \pm 0,2$ л/ммоль), чем каолинит ($A_{\infty} = 0,726 \pm 0,006$ ммоль/г, K_L $0,19 \pm 0,03$ л/ммоль). Различия в сорбционной способности каолинита и бентонита связаны с их структурными особенностями. Бентонит обладает слоистой структурой с развитой поверхностью и высокой удельной площадью, что обеспечивает большее количество активных сорбционных центров и более эффективное взаимодействие с молекулами окситетрациклина.

1. Aboudi Mana S.C. et al. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals // *Geology, Ecology, and Landscapes*. 2017. Vol. 1. Iss. 3. P. 155-161.

2. Alshameri A. et al. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 185. P. 149-161.

3. Barakan S. et al. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 2572-2599.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 25-17-20037), проводимого совместно с органами власти субъекта Российской Федерации (Тульская область).



ТОНКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЫ НА ОСНОВЕ GO/RGO ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.

*НОЦ Инфохимии, Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия
glazkova_darya@niuitmo.ru*

Уникальные свойства графена, представляющего собой гексагональный двумерный аллотроп углерода, стали катализатором для масштабных исследований в нанотехнологической сфере [1]. Важную роль играют и его производные – оксид (GO) и восстановленный оксид графена (rGO). Несмотря на наследование слоистой морфологии, эти материалы отличаются по количеству присоединённых кислородных групп (=O, -OH, -O-, -COOH) и наличию дефектов в структуре, что напрямую влияет на их свойства и потенциальное использование [2, 3].

В данной работе предлагается новый подход к получению крупных хлопьев GO путём модификации классического метода Хаммерса [4] с использованием дешевого графитового стержня. Далее проводилось восстановление синтезированного оксида графена до rGO с применением трёх различных реагентов: NaBH_4 , $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ и NH_2OH . Это было сделано для подбора оптимального восстановителя, что необходимо для последующего предсказания свойств материалов на основе степени их восстановления. Образцы были охарактеризованы с использованием методов динамического рассеяния света (DLS), рентгенофазового метода анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), термогравиметрии (TG) и атомно-силовой микроскопии (AFM) которые подтвердили формирование хлопьев GO/rGO. Для формирования тонких проводящих покрытий, пригодных для электрохимического применения, полученные материалы осаждали на кремниевые пластины на границе раздела гексан–вода, используя технику подъёмного столика, а также метод трафаретного нанесения.

В будущем планируется продолжать работу над созданием и усовершенствованием ион-селективных мембран, что станет важным шагом в разработке новых портативных мягких устройств быстрого детектирования.

1. Lavin-Lopez M. D. P. и др. Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Т. 55. № 50. С. 12836-12847.
2. Pang K. и др. Highly conductive graphene film with high-temperature stability for electromagnetic interference shielding // Carbon N. Y. 2021. Т. 179. С. 202-208.
3. Jo G. et al. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 11.
4. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РОСТ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТРИС-(8-ГИДРОКСИХИНОЛИНАТА) АЛЮМИНИЯ

Гордеев К.М., Коптяев А.И.

*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
kgor@ipmras.ru*

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост интереса к органической электронике, в частности, к технологии органических светоизлучающих диодов (OLED). Несмотря на появление новых сложных органических соединений, *трис*-(8-гидроксихинолинато) алюминий (AlQ_3) продолжает оставаться эталонным материалом благодаря своей стабильности, способности к формированию тонких аморфных слоёв и сбалансированным электронным свойствам. AlQ_3 эффективно выполняет роль как электроно-транспортного слоя, так и центров рекомбинации и люминесценции, излучая в зеленой области спектра.

AlQ_3 – октаэдрически координированный хелатный комплекс, в котором атом алюминия образует бидентантные связи с тремя лигандами 8-гидроксихинолина. Для молекулы AlQ_3 существуют два стереоизомера – меридиональный (meridional, mer-) и фациальный (facial, fac-). Каждый изомер характеризуется собственным, и весьма большим, значением дипольного момента: ~ 5 Дебая для mer-изомера и ~ 7 Дебая для fac-изомера [1].

Поскольку малые молекулы при термовакuumном осаждении подвижны на поверхности подложки, воздействие на них статическим электрическим полем может привести к изменению итоговой морфологии тонкой плёнки, в результате чего изменится и транспорт носителей заряда. В работе [2] был рассмотрен фталоцианин свинца ($PbPc$) – симметричная конической формы молекула, обладающая очень слабым дипольным моментом – 0.06 Дебай, направленным вдоль молекулярной оси, то есть от макроцикла к выступающему центральному атому свинца. Любопытно, что даже в этом случае происходит формирование упорядоченной структуры (кристаллов) в тонких плёнках $PbPc$, выращенных в вакууме под воздействием постоянного электрического поля между металлическими контактами. В нашей предыдущей работе [3] изучалась морфология тонких плёнок AlQ_3 , нанесённых методом термовакuumного осаждения в зависимости от температуры подложки (T_g) и обнаружено, что при $T_g > 100^\circ C$ на сплошном подслое формируются дендритные объекты размером в несколько микрон и появляются рефлексy на дифрактограммах, а при меньших температурах ($T_g = +25 \dots -20^\circ C$) плёнки аморфны и имеют обычную мелкозернистую структуру.

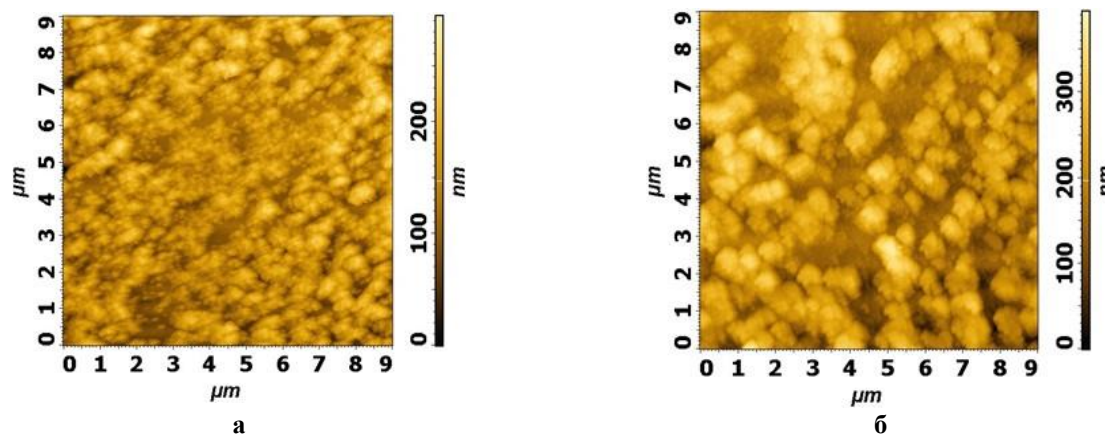


Рис. 1. АСМ изображения плёнок AlQ_3 без электрического поля (а) и в поле (б) номинальной толщиной около 30 нм

В данной работе, мы изучали рост тонких пленок AlQ_3 в похожих условиях, что и в [2,3]: использовался температурный диапазон от $80^\circ C$ до $-35^\circ C$, и примерно такие же скорости осаждения (около 0.06 нм/с). Показано, что приложение параллельного постоянного электрического поля с напряжённостью около 4 кВ/мм изменяет морфологию молекулярного слоя на холодной подложке ($-35^\circ C$) – Рис. 1. Можно заметить, что у плёнок AlQ_3 осаждённых в присутствии поля нет пустых областей, то есть вся площадь подложки занята веществом, в отличие от плёнок, осаждённых без поля. Размерами и формой отличаются и крупные объекты (агломераты), что может говорить о разной упаковке молекул внутри них.

Предположение о том, что плёнка, полученная с приложением поля имеет сплошную структуру подтверждается и значениями удельной проводимости (σ) – Табл. 1. Сравнивая между собой эти значения, можно увидеть, что эффект электрического поля по амплитуде вполне сравним с температурным, а при осаждении на холодную подложку ($T_g = -35^\circ C$) при $\vec{E} = 4$ кВ/мм проводимость выросла примерно на порядок.

Табл. 1. Значения удельной проводимости плёнок при разных условиях осаждения

Температура подложки T_g , $^\circ C$	σ ($\vec{E} = 4$ кВ/мм), См/м	σ ($\vec{E} = 0$), См/м
-35	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$
25	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$
80	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$



В докладе приводятся экспериментальные данные по электронным спектрам поглощения, поверхностному рельефу, картинам рентгеновской дифракции и электрическим свойствам тонких слоёв AlQ_3 , выращенных в вакууме без полевого воздействия и в присутствии электрического поля, сравниваются характеристики прототипов устройств на их основе. Делаются выводы о перспективах применения электромагнитных полей в зоне роста при термовакuumном осаждении молекул, обладающих большими дипольными или магнитными моментами.

1. Martin R.L. et al. Molecular and solid-state properties of tris- (8-hydroxyquinolate)-aluminum // Physical Review B. 2000. V. 61. №. 23. P. 15804 – 15811.

2. Sakai M. et al. Visible effects of static electric field on physical vapor growth of lead phthalocyanine crystals // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. № 5. P. 054309.

3. Коптяев А.И., Пахомов Г.Л. Получение тонких пленок AlQ_3 с детектируемой кристалличностью без постпроцессинга // Перспективные материалы. 2025. № 10. С. 5-12.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №24-23-00414).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Григорьева А.К., Норберт К.Р., Яковлев А.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

avyakovlev96@yandex.ru

Алюмокремниевые системы широко применяются в каталитической переработке нефтепродуктов, обеспечивая прочную пористую структуру носителей катализаторов и их высокую кислотную функцию, что имеет ключевое значение для реакций крекинга и изомеризации [1]. Как известно, изменение соотношения Si/Al в составе катализаторов позволяет регулировать их текстурные характеристики, кислотно-основные свойства и, как следствие, каталитическую активность, селективность и устойчивость к дезактивации [2].

Перспективными соединениями для синтеза алюмосиликатных носителей катализаторов являются коллоидные кремнезоли, выступающие не только в качестве источника кремния, но и эффективного связующего компонента. Введение кремнезоля в состав шихты, основным связующим которой является гидроксид алюминия, позволяет оптимизировать рецептуру композита, открывая возможности для оптимизации технологических и экономических параметров синтеза.

Целью данной работы являлся синтез алюмосиликатных носителей на основе бемита и коллоидного кремнезема с варьированием содержания SiO_2 и изучение их структурно-механических свойств. Актуальность выбранного исследования обусловлена как недостаточной изученностью процессов структурообразования в подобных системах, так и практической потребностью в разработке эффективных отечественных катализаторов процессов гидроочистки и гидрокрекинга.

В рамках проведённой работы методом экструзионного формования было приготовлено две серии алюмосиликатных носителей с использованием в качестве сырья бемита сульфатного осаждения и кремнезоля Nanosil 40. Синтезированные гранулы подвергались термической обработке при $550^\circ C$ в течение 3 ч.

Определение структурно-прочностных свойств серии образцов, полученных при последовательном увеличении доли вносимого с кремнеземом SiO_2 , показало, что концентрацией диоксида кремния, обеспечивающей оптимальное сочетание влагоёмкости ($0,59 \text{ см}^3/\text{г}$) и механической прочности ($2,5 \text{ МПа}$), является 20% мас. Применение азотной кислоты для нейтрализации щелочного кремнезоля и пептизации гидроксида алюминия значительно повысило прочность второй серии носителей, но закономерно привело к снижению их влагоёмкости ($9,2 \text{ МПа}$ и $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно при величине пептизационного эквивалента $0,02 \text{ г HNO}_3/\text{г Al}_2\text{O}_3$).

Пористая структура носителей, исследованная методом азотной порометрии,



характеризуется широким распределением мезопор (4–20 нм) с выраженным преобладанием пор диаметром 4–8 нм. Данная структура представляется перспективной для использования в качестве носителя катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга, поскольку обеспечивает эффективный доступ молекул тяжелого сырья к активным центрам и способствует снижению диффузионных ограничений. Таким образом, показано, что применение коллоидного кремнезоля позволяет синтезировать алюмосиликатные носители гидрогенизационных процессов с оптимальным сочетанием структурно-механических характеристик.

1. Дик П.П. и др. Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // Катализ в промышленности. 2014. Т. 6. № 3. С. 49-58.

2. Jiang C. et al. Effect of initial Si/Al ratios on the performance of low crystallinity H β -x zeolite supported NiMo carbide catalysts for aromatics hydrogenation // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. DOI: 10.1039/C9CY00885C.

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА И УЧЕТ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПАКТИРОВАННЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Губин В.Ю., Вахрушин Д.В., Морозов Н.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
classic_fond@mail.ru

В последние годы наблюдается повышенное внимание к материалам, используемым в теплоотводящих системах. Теплопроводность у новых функциональных и конструкционных материалов с заданными тепловыми свойствами имеет фундаментальное значение при проектировании оборудования с интенсивным тепловыделением в нефтегазовой промышленности, аэрокосмической техники и в теплоэнергетике, включая атомную. Для создания и исследования углеродных материалов с высоким коэффициентом теплопроводности необходимы разработки нового оборудования для исследования тепловых характеристик [1–3]. Поэтому цель работы заключалась в разработке прибора и подходов для измерения теплопроводности новых углеродных материалов при комнатной температуре, а также оценке тепловых потерь при его работе.

В ходе работы был разработан прибор, который позволяет измерять теплопроводность углеродных материалов в стационарном режиме (закон Фурье: $q = -\lambda \cdot \nabla T$). Устройство представлено тремя блоками: нагревательным, где происходит постоянный нагрев одной из частей образца, охлаждаемым – постоянное охлаждение, и сам блок с исследуемым материалом, в котором создается температурный градиент, с регистрацией температур вдоль образца. Исследуемый образец представляет собой прямоугольный параллелепипед с размерами 40x40x300 мм. Стационарный тепловой поток проходит через сечение 40x40 мм. Все блоки находятся в теплоизолирующем материале, для нивелирования потерь в окружающую среду. Для управления прибором и расчета коэффициента теплопроводности было разработано собственное программное обеспечение. Также было проведено моделирование процессов переноса тепла для оценки потерь через теплоизоляцию и температурные датчики с использованием чистых металлов (алюминия и меди) с известным коэффициентом теплопроводности.

С помощью данного прибора были исследованы новые компактированных мультиграфеновые материалы (КМГМ) с высокими показателями теплопроводности и показано их превосходство над металлами. Standard КМГМ значительно выше по теплопроводности ($\lambda = 342$ Вт/(м·К)) и ниже весу ($\rho = 1.8$ г/см³), чем алюминий ($\lambda = 238$ Вт/(м·К), $\rho = 2.7$ г/см³). Soft КМГМ обладают превосходной теплопроводностью ($\lambda = 491$ Вт/(м·К)), которая выше меди ($\lambda = 393$ Вт/(м·К)), и в 5 раз меньшим весом.

1. Zheng Q. et al. Advances in thermal conductivity for energy applications: a review//Prog. Energy. 2021. V. 3. № 1.

2. He H. et al. Big-MEMS for high thermal conductivity measurement // Rev. Sci. Instrum. 2025. V 96. № 2.

3. Yeon S. et al. Analysis of heat flow in modified transient plane source (MTPS) measurements of the thermal effusivity and thermal conductivity of materials // Rev. Sci. Instrum. 2024. V. 95. № 3.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
ОБРАБОТКИ ГЕОПОЛИМЕРОВ

Дилабирова А.Р., Алексеев А.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.

Филиал ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
aida.dilabirova@bk.ru

Цеолиты – это минералы класса алюмосиликатов с каркасной пористой структурой. Особое значение цеолиты имеют для промышленных каталитических процессов [1–2], так как они являются катализаторами целого ряда важнейших процессов – каталитического крекинга, гидрокрекинга, конверсии спиртов в углеводороды и др. Геополимеры получают путем щелочной или кислотной активации алюмосиликатного сырья.

Целью работы являлось изучение возможности получения объемных цеолитов путем гидротермальной кристаллизации геополимеров на основе природного каолина.

Синтез образцов включал следующие стадии: термоактивация исходного каолина при 750 °С в течение 2 ч; смешение полученного материала с раствором щелочного активатора заданного состава при массовой доле твердой фазы для метакаолина 40%; формование полученной смеси и отверждение образцов при температуре 25 °С в эксикаторе над насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, время отверждения для всех образцов составляло 5 сут.; сушка отвержденных образцов при температуре 60 °С в течение 2 сут. Щелочной активатор был получен путем смешения растворов жидкого стекла и гидроксида натрия. Массовая доля жидкого стекла в составе щелочного активатора варьировали от 0 до 90 мас. % с шагом в 10%. Для отверждения образцов были использованы кубические силиконовые формы. Отвержденные образцы были обработаны в гидротермальных условиях при температуре 140 °С в среде раствора 1М NaOH. Продолжительность синтеза составляла 24 ч. Полученные образцы были промыты дистиллированной водой до $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ и высушены при температуре 60 °С в течение 2 сут.

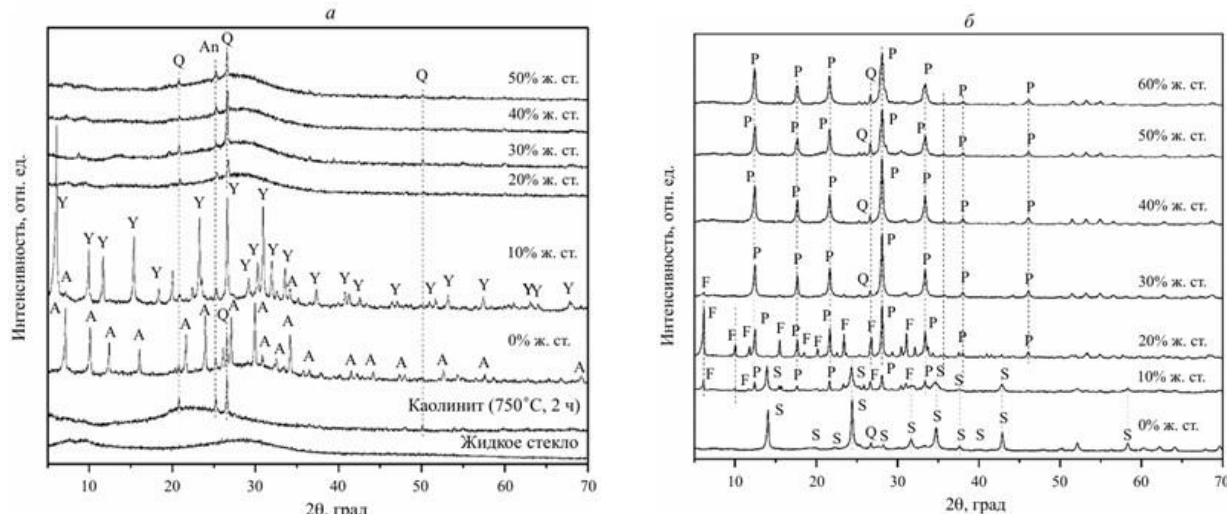


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а – исходных геополимеров, метакаолина и жидкого стекла; б – образцов после гидротермальной обработки в среде NaOH 1М, 24 ч, 140 °С (Q – кварц; An – анатаз; Y – цеолит NaY; A – цеолит NaA; F – Na-фожазит; S – Na-содалит; P – цеолит Na-P; Q – кварц)

На рис. 1а приведены дифрактограммы исходных материалов – жидкого стекла и каолинита после термообработки, а также геополимеров, полученных при различных количествах добавок жидкого стекла. В условиях исключительно щелочной активации, без и с добавкой жидкого стекла в количестве 10% в системе кристаллизуются цеолиты структурного типа А и Y. При увеличении содержания жидкого стекла в составе щелочного активатора до 20% и выше образуются геополимеры.

Таким образом, показана возможность получения объемных цеолитов различных структурных типов путем и гидротермальной обработки геополимеров, полученных путем щелочной активации каолинитов, и щелочной активацией природного сырья без

дополнительной термообработки. Полученные материалы могут быть перспективными для дальнейшего использования в катализе, адсорбции, а также в процессах разделения газов.

1. Pérez-Botella E., Valencia S, Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 17647-17695.

2. Cataldo E. et al. Application of Zeolites in Agriculture and Other Potential Uses: A Review // Agronomy. 2021. V. 11. No 8.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 25-19 00076).

РАЗРАБОТКА НАНОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Дубинич В.Н.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

dubinich1999@mail.ru

Наносорбенты представляют собой наноматериалы с повышенной поверхностной активностью и специфичностью к определенным веществам. Они обладают высокой адсорбционной емкостью и могут эффективно улавливать металлы из водных растворов. Кроме того, наносорбенты могут быть подвержены регенерации, то есть могут быть использованы повторно после извлечения металлов, что позволяет уменьшить количество отходов и снизить экологическую нагрузку. Эти качества обеспечивают значительное преимущество сорбентов перед другими методами извлечения [1–3].

Объектом исследований является сополимер целлюлозы и глицидилметакрилата, модифицированный этилендиамином.

Наносорбент был получен в два этапа:

1. Синтез сополимера – к ТЕМПО-окисленной нанофибриллярной целлюлозе (НФЦ), добавляют 200 мл воды, 1 г катализатора церий-аммоний нитрата и 15 грамм глицидилметакрилата (ГМА). Смесь активно перемешивают и оставляют реакцию протекать при комнатной температуре. Реакция протекает до изменения цвета и консистенции смеси. После реакции промывают образовавшуюся смесь водой и центрифугируют.

2. Реакция аминирования – измельчают навеску сополимера на шаровой мельнице, прибавляют этилендиамин в соотношении 1:10 мольн., оставляют реакцию протекать 24 часа при постоянном перемешивании.

Наиболее вероятным механизмом реакции является вариант, предложенный в работе [4]:



Где R – это:

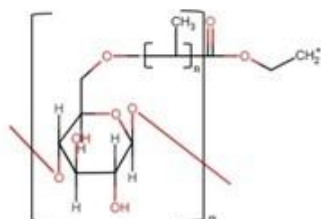


Рис. 1. Механизм реакции сополимера целлюлозы и глицидилметакрилата с этилендиамином

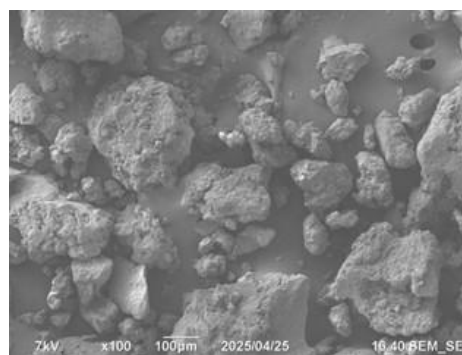


Рис. 2. Поверхность модифицированного сополимера при стократном увеличении

Важным аспектом при изучении новых материалов является определение структуры и состава получаемого полимера. Помимо проведения химических реакций, определяющих качественное и количественное наличие функциональных групп, широко применяют методы ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Структура полученного модифицированного сополимера показана на изображениях, полученных на сканирующем электронном микроскопе.

ИК-спектр показывает ярко выраженный пик около 3400, 2900, 1100, 1730 и 1600 см^{-1} , а также общий пик в районе 900-700 см^{-1} .

Более размытый, увеличенный пик в правой части спектра модифицированного сополимера относится к колебаниям N-H-растяжения, N-H-изгиба и C-N-растяжения, которые возникают из-за этилендиамина, связанного с ПГМА-привитой целлюлозой. Эти результаты подтверждают наличие функциональных аминов в сополимере целлюлозы и ПГМА.

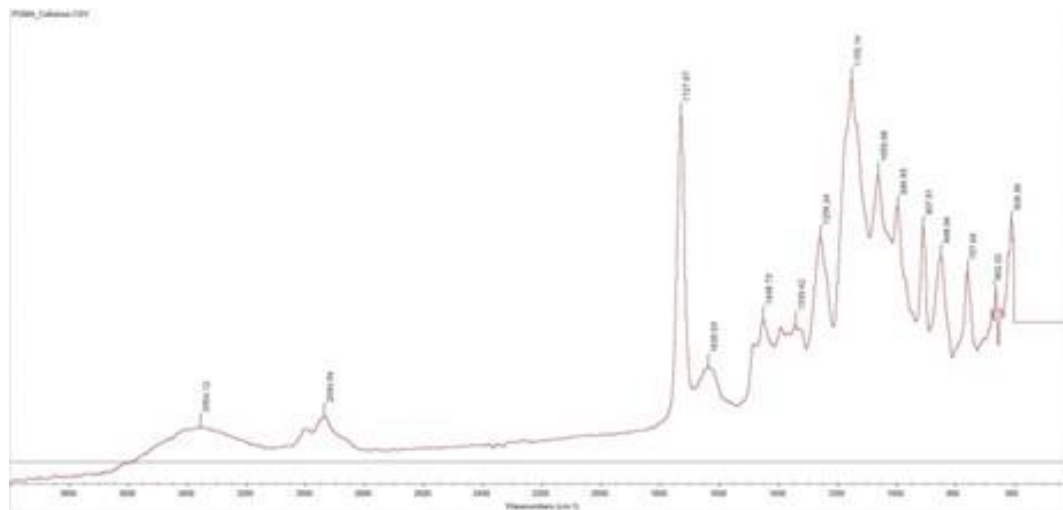


Рис. 3. ИК-спектр сополимера НФЦ- ГМА

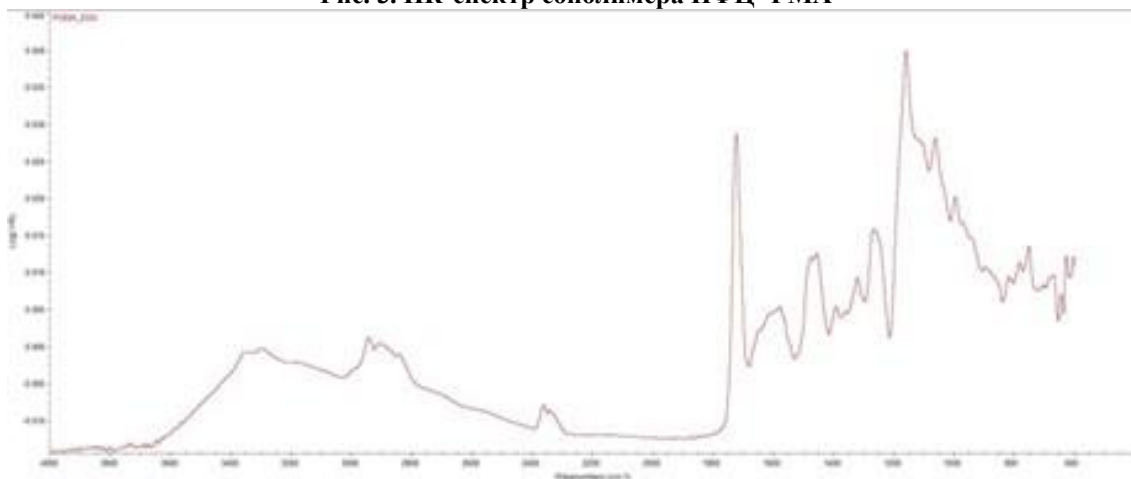


Рис. 4. ИК-спектр сополимера НФЦ- ГМА, модифицированного этилендиамином

В работе проведен анализ структуры полученного сополимера, модифицированного функциональными аминогруппами. Структура образцов на снимках, полученных на сканирующем электронном микроскопе, соответствует представленным в научной литературе, что также доказывает успешное протекание всех используемых реакций.

Проведено сравнение ИК-спектров сополимера целлюлозы и глицидилметакрилата и модифицированного этилендиамином образца. В результате сравнения качественно подтверждено, что в образце присутствуют аминогруппы, а также подтверждается механизм связывания аминов через эпоксидное звено ПГМА.

1. Khairiah K. et al. Carboxymethyl cellulose nanoadsorbent for remediation of polluted water // Journal of ecological engineering. 2023. V. 24. №. 1. P. 152-155.
2. Alinezhad H., Zabihi M., Kahfroushan D. Design and fabrication the novel polymeric magnetic boehmite nanocomposite (boehmite@ Fe₃O₄@ PLA@ SiO₂) for the remarkable competitive adsorption of methylene blue and mercury ions // Journal of physics and chemistry of solids. 2020. V. 144. P. 109515.
3. Rocky M. M. H. et al. Cellulose-based materials for scavenging toxic and precious metals from water and wastewater: A review // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 472. P. 144677.
4. Anirudhan T. S., Senan P. Adsorptive characteristics of chromium (VI) ions from aqueous phase by iron (III) coordinated amino-functionalized poly (glycidyl methacrylate)-grafted cellulose: equilibrium kinetics and thermodynamic study // Separation Science and Technology. 2011. V. 46. №. 9. P. 1430-1442.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ФТОРГИПСА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Думова Т.Б., Чаплыгина О.В., Жжонных А.М., Новиков Н.С.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия.

Doumova.t@mail.ru

В работе исследована возможность получения гипсовых вяжущих на основе фторгипса – побочного продукта производства плавиковой кислоты. Ежегодно в мире производится более 200 миллионов тонн фторгипса, большая часть которого не подвергается переработке и складывается на шламохранилищах [1]. Превращение техногенных отходов в востребованные материалы является критически важной задачей для снижения загрязнения окружающей среды.

Существует принципиальное отличие в составах природных и техногенных гипсовых материалов. Гипсовые вяжущие материалы на основе природного сырья состоят из полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) с примесью ангидрита (CaSO_4). Техногенный гипс, например, фторгипс, представляет собой многофазный материал на основе ангидрита и двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Отличительной особенностью техногенного гипса является содержание в его составе примесей, качественный и количественный состав которых формируется исходным перерабатываем сырьем и технологией производства. Последнее требует изучения характеристик примесей: экологичности и стабильности их состава.

Цель работы заключается в определении оптимальных условий термической обработки фторгипса для получения строительного гипса и оценке влияния химических добавок на его прочностные характеристики. Для изучения свойств сырья был проведен сравнительный анализ вяжущих, изготовленных из нейтрализованного фторгипса (НФ) и товарного строительного гипса Г-5. В исследовании были применены рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), синхронный термический анализ с анализом отходящих газов. В ходе исследования была установлена зависимость между температурой термической обработки (обжига) исходного сырья и степенью его дегидратации. Для улучшения механических свойств в состав вводили суперпластификатор СБВ-500 (товарная марка; представляет собой комплексную добавку для гипса, включающую поликарбоксилатный гиперпластификатор). Прочностные характеристики полученных образцов определялись стандартными методами и сравнивались с показателями товарного строительного гипса марки Г5.

В ходе исследования было выявлено, что при нагреве свежееотобранных проб фторгипса в диапазоне 325°C – 475°C происходит выделение фтористого водорода (HF), крайне токсичного и коррозионно активного газа, что требует контроля при термообработке свежих проб. Однако, как нами установлено, этот эффект исчезает уже через 5 месяцев хранения сырья в нормальных условиях.

Установлено, что максимальное количество полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) в количестве 62.5% (остальное – примеси, в том числе ангидрид в составе исходного продукта до обжига) образуется при температуре обжига 134.6°C (рис. 1).

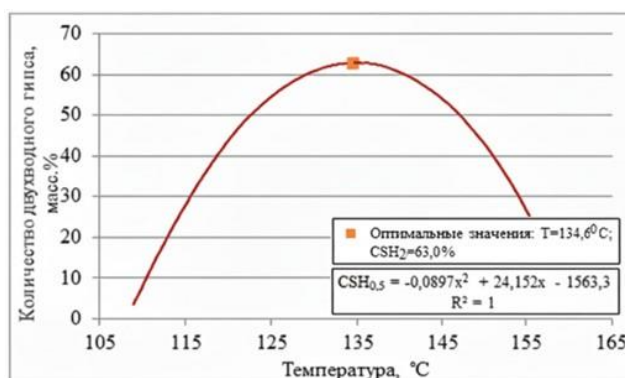


Рис. 1. Изменение содержания двуводного гипса в зависимости от температуры



Для определения прочности были изготовлены пробы из предварительно обожженного при различных температурах (135 и 150°C) и измельченного фторгипса. Ввиду низкой активности вяжущего, обусловленной высоким содержанием ангидрита в процессе формования вводили химическую добавку – суперпластификатор СВВ-500. Результаты испытаний образцов из фторгипса и, для сравнения, из товарного строительного гипса марки Г-5 представлены в таблице 1. Образцы для испытания на прочность изготавливались из теста нормальной густоты (НГ).

Табл. 1. Результаты испытаний образцов

Температура обжига, °С	Наличие добавки	НГ	Сроки схватывания	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа		Марка по прочност и
					на изгиб	на сжатие	
135	-	0,52	6/7	1559	2,0	3,2	Г-3
	СВВ-500	0,41	8/11	1639	3,6	10,4	Г-7
150	-	0,53	3/4	1523	2,8	4,1	Г-4
	СВВ-500	0,40	6/7	1777	5,5	12,4	Г-10
Товарный строительный гипс марки Г5							
-	-	0,65	4/6	1367	3,2	5,2	Г-5

Прочность образцов, изготовленных из фторгипса без добавок, оказалась ниже, чем у товарного строительного гипса, что обусловлено пониженным содержанием активного вяжущего компонента ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$), почти в два раза ниже (43–47%), чем в товарном гипсе Г–5 (87,7%). Введение суперпластификатора СВВ-500 позволило повысить прочностные характеристики за счет снижения водопотребности смеси. При температуре обжига 135°C–150°C с использованием добавки была достигнута прочность на сжатие 10,4–12,4 МПа, соответствующая маркам гипса Г–7 и Г–10.

В результате исследования установлена принципиальная возможность получения строительного гипса востребованных марок в строительной отрасли (не ниже Г–5) из низкокачественного сырья с высоким содержанием ангидрита.

1. Rakhadilov B., Kengesbekov A., Kylyshkanov M., et al. Environmental Benefits of Fluorogypsum Reuse in the Production of Construction Materials //Buildings. 2024. Т. 14. №. 11. С.3618.

Работа выполнена в рамках государственного задания по науке ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Назирову Р.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ 1,3,3-ТРИМЕТИЛ-8`-МЕТОКСИ-СПИРО[ИНДОЛИН-2,2`-2Н-ХРОМЕНА]

Ефимов Ф.М., Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

efimovfm@gmail.com

Спиропираны – это органические соединения, обладающие фотохромными свойствами. Они используются в создании систем доставки лекарств, механочувствительных материалов и фотоуправляемых молекулярных фотоманитов, также применяются в качестве флуоресцентных зондов и маркеров для биовизуализации. Это открывает возможность их широкого практического использования в медицинской и технологической областях, молекулярной электронике и фотонике.

В работе изучался процесс равновесного парообразования спиропирана индолинового ряда 1,3,3-триметил-8`-метокси-спиро[индолин-2,2`-2Н-хромена] (рис. 1) методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии. Исследование проводилось на магнитном масс-спектрометре МИ1201 в режиме ионизации электронами в температурном диапазоне от 322 до 360 К.

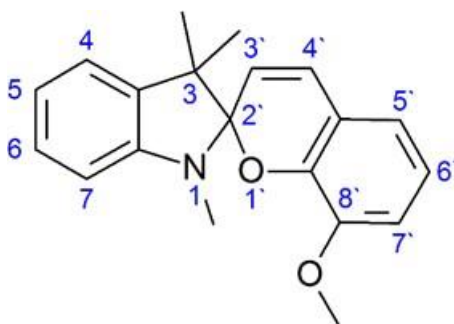


Рис. 1. Структурная формула

В масс-спектре (рис. 2) зарегистрированы основные ионы с $m/z = 159$, 292 и 307. Пик с $m/z = 307$ соответствует молекулярному иону M^+ , $m/z = 292$ – $(M-CH_3)^+$, а ион с $m/z = 159$ получается в результате разрыва молекулы по спиро-атому углерода с отрывом 8'-метокси-2Н-1-бензопирана.

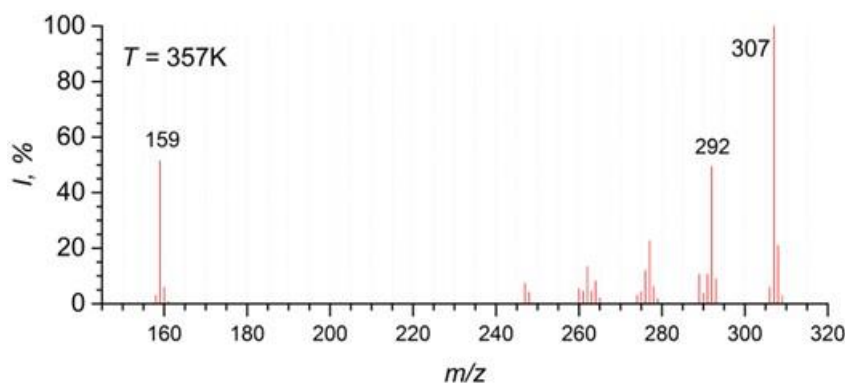


Рис. 2. Масс-спектр

Для определения молекулярных предшественников были измерены кривые эффективности ионизации (КЭИ) (рис. 3) и температурные зависимости ионных токов, представленные в виде зависимости $\ln(IT) = f(10^3/T)$ (рис. 4). Отсутствие изломов на КЭИ и близкие величины коэффициентов угловых наклонов температурных зависимостей свидетельствуют, что все упомянутые ионы образуются из единого молекулярного предшественника.

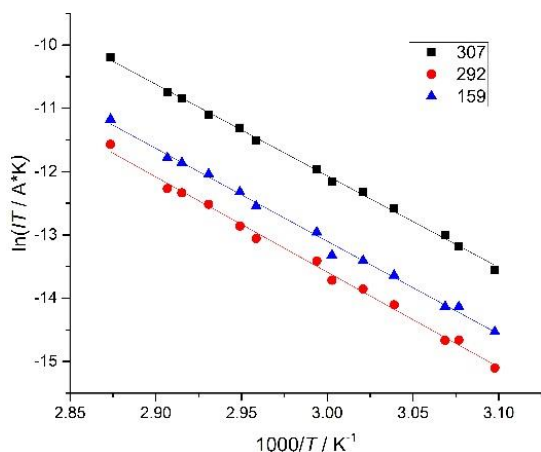


Рис. 3 Температурные зависимости ионных токов

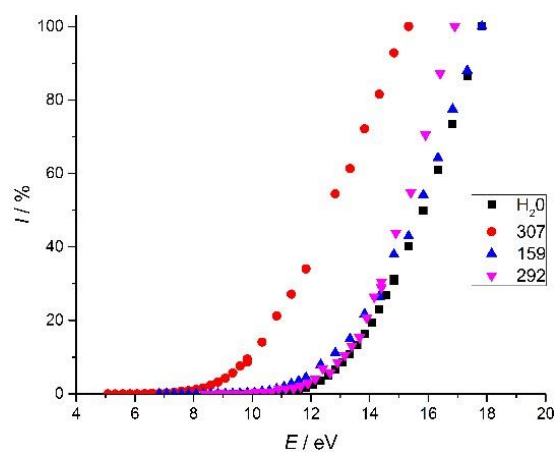


Рис. 4 Кривые эффективности ионизации

Над твердым веществом при $T = 348$ К методом Кнудсена определено давление насыщенного пара, которое в сочетании с масс-спектрометрическими данными позволяет рекомендовать уравнение (1) температурной зависимости давления.

$$\ln(p, \text{Па}) = (-14,593 \pm 0,191) \cdot 1000/T + (38,246 \pm 0,570) \text{ (кр.)}, \Delta T = 322-348 \text{ К} \quad (1)$$

В одной из загрузок измерения были начаты при температуре 360 К, соответствующей жидкому состоянию. Было выполнено охлаждение и повторный нагрев в интервале



330-360 К. Эти данные хорошо описываются линейной зависимостью с более низким наклоном, чем для твердого состояния. Предполагается, что при охлаждении вещество не закристаллизовалось, а находилось в метастабильном состоянии переохлажденной жидкости. Косвенно это подтверждается согласием в пределах погрешностей измерений величин энтальпии плавления, определенных из разности угловых коэффициентов ($27,2 \pm 4,0$ кДж·моль⁻¹) и по данным термического анализа ($31,6 \pm 1,0$ кДж·моль⁻¹). Исходя из этой гипотезы, рекомендовано уравнение (2) давления над жидким и переохлажденным жидким веществом.

$$\ln(p, \text{Па}) = (-11,320 \pm 0,093) \cdot 1000/T + (29,062 \pm 0,270) \text{ (ж.)}, \Delta T = 330-360 \text{ К} \quad (2)$$

Зависимости давлений пара также показаны на рис. 5.

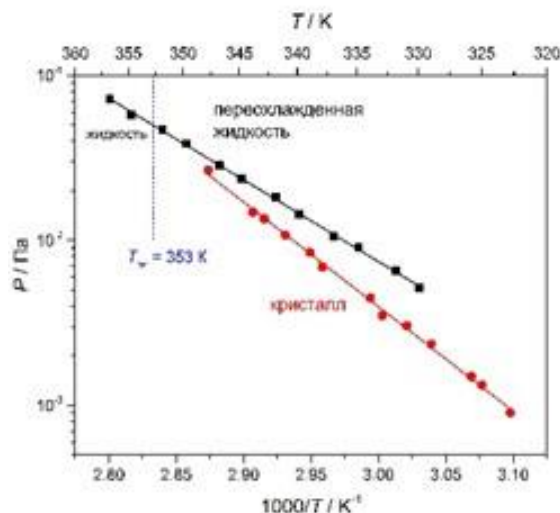


Рис. 5 Зависимость давления от обратной температуры

Энтальпии сублимации и испарения, найденные из угловых коэффициентов уравнений (1) и (2), составили соответственно 121 ± 2 кДж·моль⁻¹ (334 К) и 94 ± 1 кДж·моль⁻¹ (346 К); в скобках дана средняя температура. Пересчет этих величин к температуре 298,15 К выполнен по методу Экри и Чикоса [1]. Полученные значения $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ К})$, равные $123,4 \pm 2,6$ кДж·моль⁻¹ и $127,8 \pm 3,1$ кДж·моль⁻¹, согласуются в пределах погрешностей.

1. Acree W., Chickos J.S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2010 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. 39. 043101

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ИСХОДНЫМИ АЦИЛГИДРАЗОНАМИ

Жирнова К.Р.^{1,2}, Матюхина А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.^{1,2}, Еременко И.Л.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@igic.ras.ru

На сегодняшний день существует потребность медицины в эффективных и безопасных препаратах для биовизуализации. Одними из активно-исследуемых объектов для данного применения выступают соединения лантанидов [1]. В качестве лигандов для синтеза координационных соединений лантанидов широко используются основания Шиффа, в частности, ацилгидразоны, что связано с наличием у них люминесцентных свойств в сочетании с их способностью выступать в роли N,O-донорных хелатирующих лигандов. Координационные соединения трехвалентных лантанидов с ацилгидразонами, помимо способности к люминесценции, характеризуются простотой синтеза, что позволяет им найти

свое применение в медицине и области создания датчиков [2].

В данной работе были получены и исследованы люминесцентные свойства двух ацилгидразонов на основе 5-метилпиридин-2-карбальдегида, а именно N-((5-метилпиридин-2-ил)метилден)-3-нитробензгидразидом (HL^1) и N-((5-метилпиридин-2-ил)метилден)-1-тозиламиногидразидом (HL^2) (рис. 1).



Рис. 1. Синтез HL^1 и HL^2

В ходе работы были синтезированы координационные соединения на основе нитратов тербия(III) и европия(III), а также ацетата европия(III) с данными ацилгидразонами – $[Tb(L^1)_3] \cdot MeOH$ (1), $[Eu(L^1)_3] \cdot MeOH \cdot 0.75H_2O$ (2) и $[Eu(L^2)_2(OAc)(MeOH)] \cdot 0.75MeOH$ (3) соответственно (рис.2), а также были исследованы их люминесцентные свойства.

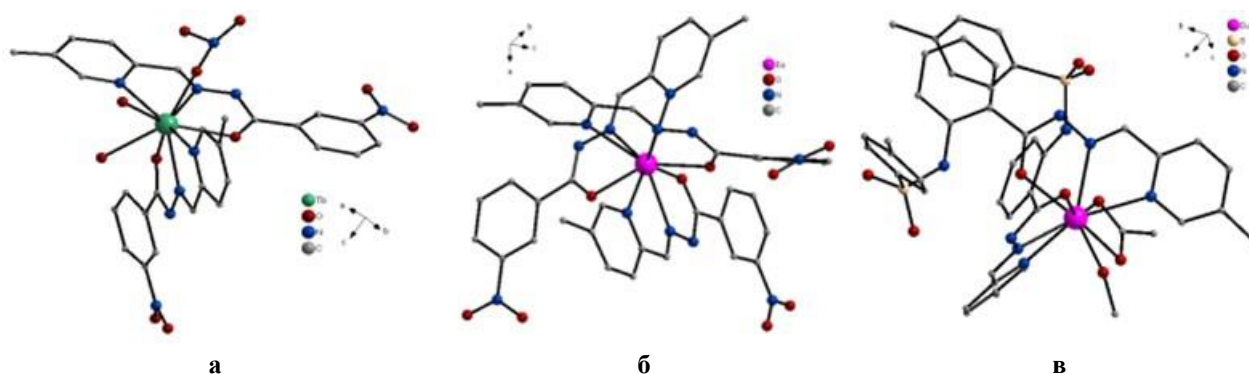


Рис. 2. Структура соединений 1(а), 2(б) и 3(в), атомы водорода не показаны

1. Alexander C. et al. Luminescent Lanthanides in Biorelated Applications: From Molecules to Nanoparticles and Diagnostic Probes to Therapeutics. // Chem Rev. 2025 V. 125. № 4. P. 2269-2370.

2. Armelao L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 5–6. P. 487.

ПРОТОНИРОВАННЫЕ ГИДРАТИРОВАННЫЕ ФОРМЫ СЛОИСТОГО НИОБАТА $RbNdNb_2O_7$: ПОЛУЧЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Журавлев И.А., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st128854@student.spbu.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды являются перспективными гетерогенными фотокатализаторами процессов генерации водорода и очистки водных сред от органических загрязнителей. Одной из их уникальных особенностей является наличие химически активного межслоевого пространства, способного участвовать в реакциях ионного обмена и интеркаляции [1]. В частности, на основе исходных слоистых перовскитоподобных оксидов, содержащих в межслоевом пространстве щелочные катионы, в водных растворах кислот могут быть получены их так называемые протонированные формы. Последние



представляют интерес для использования в гетерогенном фотокатализе как сами по себе, так и в качестве прекурсоров для получения гибридных неорганно-органических материалов, перовскитных нанослоёв и композитов на их основе. Повышенная фотокаталитическая активность протонированных слоистых перовскитоподобных оксидов и их производных связывается с вероятным функционированием их межслоевого пространства как дополнительной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе наряду с внешней поверхностью кристаллов [1]. При этом важным параметром, влияющим на реакционную способность и фотокаталитическую активность подобных материалов, является количество и характер связывания межслоевых молекул воды. В частности, ранее в нашей научной группе на основе ниобатов $A'A_2Nb_3O_{10}$ ($A' = K, Rb, Cs$; $A = Ca, Sr, Pb$) было получено и охарактеризовано несколько протонированных гидратированных форм состава $HA_2Nb_3O_{10} \cdot xH_2O$ (так называемые α -, β - и γ -формы) [2, 3], существенно различающихся по химической и фотокаталитической активности.

Настоящий доклад посвящён получению и исследованию физико-химических свойств различных протонированных гидратированных форм другого родственного ниобата $RbNdNb_2O_7$. Синтез исходного щелочного ниобата осуществлялся по высокотемпературной твердофазной технологии, а его протонированных гидратированных форм – путём ионного обмена в растворе азотной кислоты (α -форма), а также последующей гидротермальной обработки водой в лабораторных автоклавах (β -форма) и термической пост-обработки (γ -форма). Реакционная способность полученных соединений исследовалась в процессах интеркаляции *n*-бутиламина и графтинга метанола, а фотокаталитическая активность – в реакции получения водорода из водно-метанольного раствора. Соединения были охарактеризованы с использованием методов порошкового рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, энергодисперсионного рентгеновского и CHN-анализа. Было установлено, что α -форма ниобата содержит слабосвязанную межслоевую воду, легко вступает в реакции интеркаляции и графтинга органических соединений, а также проявляет относительно высокую фотокаталитическую активность. Напротив, интеркалированные молекулы воды в β -форме оказываются прочно связанными в межслоевом пространстве, а сам ниобат является химически инертным по отношению к реакциям с органическими веществами, а также демонстрирует пониженную фотокаталитическую активность. Дегидратированная форма ниобата (γ -форма) также практически не вступает в реакции интеркаляции и графтинга в безводной среде, однако в присутствии воды претерпевает гидратацию, приводящую к повышению химической и фотокаталитической активности. Таким образом, на примере ниобата $RbNdNb_2O_7$ была показана возможность получения трёх различных протонированных гидратированных форм, характер влияния межслоевой воды на физико-химические свойства которых согласуется с описанным ранее для родственных ниобатов $A'A_2Nb_3O_{10}$.

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85. № 3. P.248-279.

2. Shelyapina M.G. et al. 1H NMR study of the $HCa_2Nb_3O_{10}$ photocatalyst with different hydration levels // Molecules. 2021. Vol. 26(19). № 5943.

3. Kurnosenko S.A. et al. Optimization of methods for synthesis and protonation of layered perovskite-structured photocatalysts $APb_2Nb_3O_{10}$ ($A = Rb, Cs$) // Glass physics and chemistry. 2023. Vol. 49. № 2. P.160-166.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-73-10110-П) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Зайцева Э.А.

Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

ezaitseva@sfedu.ru

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной играют ключевую роль в развитии водородной энергетики [1, 2]. Для повышения их мощностных характеристик необходимы Pt/C электрокатализаторы с оптимальной площадью электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода (РВК). Pt/C катализаторы представляют собой наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов, распределенных по углеродному носителю (УН). Платина обеспечивает каталитическую активность, а УН увеличивает площадь поверхности, улучшает дисперсию платины и формирует пористый электропроводный слой, облегчающий перенос электронов и массоперенос реагентов/продукта реакции [2]. Используемый УН должен быть стабильным в широком диапазоне температур и напряжений, а НЧ должны быть крепко закреплены на его поверхности. Именно УН приписывают контроль за стабильностью катализаторов. Его основными характеристиками являются стабильность, пористость, удельная площадь поверхности, смачиваемость и степень графитизации, которые могут оказывать влияние как на процесс синтеза, так и на конечные характеристики катализаторов. Несмотря на широкое использование доступных коммерческих УН (Vulcan XC72, Ketjenblack, ECS) [3] и их модифицированных аналогов [4], отсутствуют четкие рекомендации по выбору оптимального. Таким образом, цель данной работы – провести сравнительный анализ возможности применения различных актуальных УН для создания высокоактивных и стабильных Pt/C электрокатализаторов. В качестве исследуемых носителей были взяты Vulcan XC72 (V), ECS-002402 (PJ), Ketjenblack EC-300J (KB) и его аналог, допированный N (KB_N).

Для проведения сравнительного исследования Pt/C электрокатализаторы на разных УН были синтезированы с помощью лимоннокислотного метода. Данный метод был выбран для снижения влияния химии поверхности носителя и его микроструктуры на кинетику фазообразования платины. Дополнительно исследовали изменение структурно-морфологических характеристик материалов с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии для выявления преобладающего механизма деградации катализатора. На рисунке 1а представлены кривые зависимости потенциала индикаторного электрода, погруженного в реакционную среду, тождественно равного Red/Ox потенциалу реакционной системы, от времени при разных вариациях синтеза.

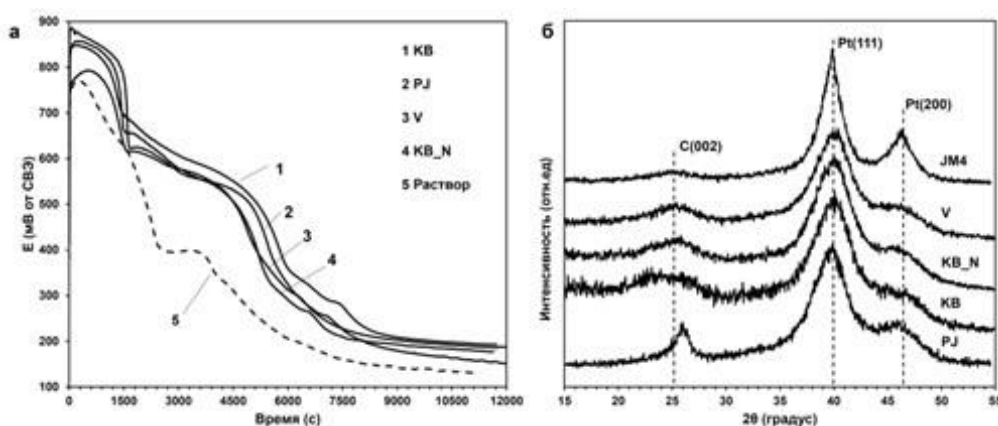


Рис. 1. а) Изменение редокс потенциала реакционной среды для синтезов Pt/C материалов, б) Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов

Проведение синтеза в углеродной суспензии несколько замедляет снижение потенциала среды, но не меняет общий характер E,t-зависимостей в растворе и суспензии. Это указывает на преимущественно гомогенную нуклеацию наночастиц и их последующую сорбцию

углеродным носителем. Замедление превращения, наблюдаемое в углеродной суспензии, скорее всего связано с уменьшением объемной концентрации лимонной кислоты и промежуточных продуктов ее окисления вследствие их сорбции углеродом. Средний размер кристаллитов Pt, определенный по рентгеновским дифрактограммам, для всех синтезированных материалов оказался близок – около 2.0 ± 0.1 нм (Рис. 16).

Методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой были определены площадь активной поверхности и каталитическая активность в реакции восстановления кислорода (Рис. 2). Несмотря на близкий размер кристаллитов платины, значения ЭХАП материалов увеличиваются в ряду $V < PJ < KB = KB_N$ (Рис. 2а). Примерно в том же ряду меняется масс-активность в РВК синтезированных материалов (Рис. 2б, в). Это указывает на разную степень агрегации наночастиц в катализаторах на разных УН, где минимальная степень агрегации присуща материалам KB и KB_N. Важно отметить, что образец KB_N продемонстрировал значения ЭХАП - $72 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$ и масс-активность в РВК - $398 \text{ мА}/\text{г(Pt)}$, что превосходит аналогичные характеристики коммерческого аналога HiSPEC4000 (Johnson Matthey) ($58 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$ и $276 \text{ А}/\text{г(Pt)}$).

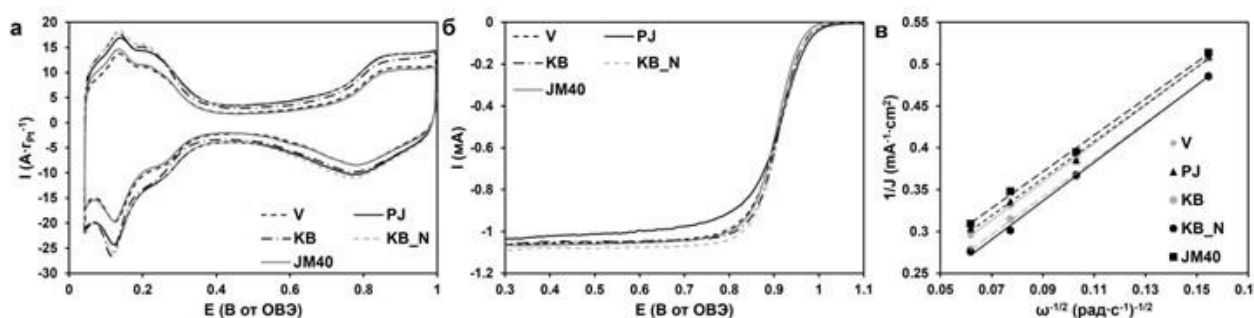


Рис. 2. а) Циклические вольтамперограммы Pt/C электрокатализаторов, б) Линейные вольтамперограммы при скорости вращения ВДЭ 1600 об/мин, в) Зависимость в координатах Коутецкого-Левича при 0.9 В

Дополнительно было проведено ускоренное стресс-тестирование в течение 10000 циклов в диапазоне потенциалов 0.4 и 1.0 В с 3х секундной задержкой крайних потенциалов, что соответствует процессам кратковременного запуска/выключения топливного элемента. Наибольшей деградацией характеризуется материал V, в котором изначально была наиболее выражена агрегация частиц и которых характеризовался наименьшими ЭХАП и активностью в РВК. Электрокатализаторы PJ, KB, KB_N характеризуются сопоставимой степенью деградации около 30-35% в сравнении с аналогом HiSPEC4000 (34%). При этом данные материалы характеризуются большими значениями ЭХАП и масс-активности как до, так и после стресс-тестирования, что делает их перспективными для топливных элементов с протонообменной мембраной.

Следующим этапом работы заключается в тестировании перспективных катализаторов в составе мембранно-электродных блоков и поиск новых перспективных отечественных углеродных носителей для создания высокоэффективных катализаторов.

1. Banham D., Ye S., Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: an Industrial Perspective // ACSEnergy Lett. 2017. Т. 2, С.629-638.
2. Wang X. X., Swihart M. T., Wu G., Achievements, Challenges and Perspectives on Cathode Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Transportation // Nat. Catal. 2019. Т. 2. С.578–589.
3. Guterman V., Paperzh K., Kantsypa I. и др. Kinetics of platinum nanoparticles nucleation in polyol synthesis over a wide pH range and properties of Pt/C catalysts // Front. Chem. Sci. Eng. 2025. Т. 19. №. 51.
4. Paperzh K., Bayan Y., Gerasimov E., Pankov I. и др. High-performance electrocatalyst for PEMFC cathode: Combination of ultra-small platinum nanoparticles and N-doped carbon support // Carbon Trends. 2024. Т. 16

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (Приоритет 2030).

Автор выражает благодарность профессору В.Е. Гутерману и м.н.с. К.О. Папержу за помощь в выполнении исследования.



СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{KGd}_2\text{F}_7\text{:Eu}$

Захарова А.С.

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

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

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Anyazakharova2606@mail.ru

В последнее время антистоксовы люминофоры на основе неорганических фторидных матриц пользуются особым вниманием из-за возможности их применения в защитной маркировке, биомедицинских технологиях, нанотермометрии *in vivo*, солнечных батареях и сортировке пластиковых отходов. Среди фторидных антистоксовых люминофоров наиболее широко изучены люминофоры на основе матриц NaYF_4 , NaGdF_4 и SrF_2 . Материалы на основе калий-содержащих систем изучены в значительно меньшей степени вследствие высокой гигроскопичности исходного реактива для синтеза, фторида калия, и сложности в воспроизведении результатов по световыходу люминесценции. Однако, они рассматриваются как высокоэффективные люминофоры за счет пониженной энергии фононов матрицы из-за более тяжелого иона калия в составе.

Особенно интересно изучение люминофоров на основе твердого раствора KGd_2F_7 с кубической и тетрагональной кристаллическими структурами. Тетрагональная фаза образуется в ходе фазового перехода из более высокосимметричной кубической, и за счет понижения симметрии ожидается повышение энергетического выхода люминесценции. Однако люминофоры на основе данной матрицы до сих пор мало исследованы, в связи с чем изучение их структурных и оптических свойств применительно к фотонике представляет особенный интерес.

В связи с вышеизложенным, целью исследования являлась разработка методики синтеза матрицы KGd_2F_7 с тетрагональной кристаллической решеткой, детальное изучение ее структурных характеристик для дальнейшего легирования ионами Eu^{3+} и анализ люминесцентных характеристик.

Твердый раствор KGd_2F_7 был получен в ходе оптимизированного синтеза методом соосаждения из водных растворов с последующей термообработкой при 620°C . На дифрактограммах образцов различимы рефлексы, характерные для тетрагональной фазы с пространственной группой $P4/mmm$ (рис.1), а результаты РСМА подтвердили номинальный состав.

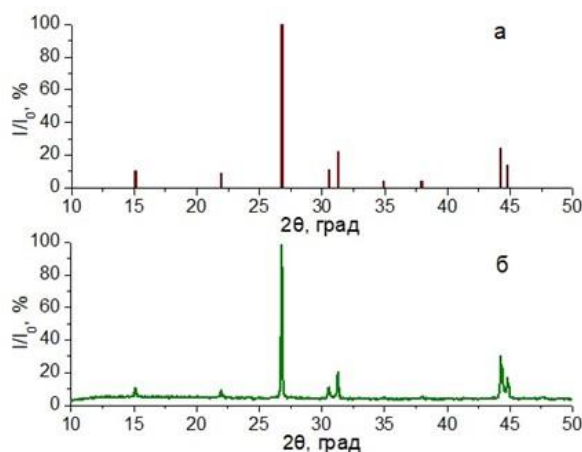


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{K}_{0,33}\text{Gd}_{0,67}\text{F}_{2,33}$ с тетрагональной кристаллической решёткой из статьи [1] (а), рентгенограмма синтезированного порошка KGd_2F_7 (б)

Стоксовы люминофоры $\text{KGd}_2\text{F}_7\text{:Eu}$ (5 мол.%) с кубической и тетрагональной кристаллическими структурами были синтезированы по аналогичной методике. На спектрах люминесценции образцов наблюдаются максимумы в красной (614 нм) и оранжевой (595 нм) областях спектра. По полученным данным были сделаны выводы о различиях в



симметричности кристаллических решеток образцов и о точечной группе симметрии иона европия.

Таким образом, полученные результаты подробно характеризуют структуру твердых растворов KGd_2F_7 и стоксовых люминофоров на основе данных матриц, что подтверждает их высококачественные функциональные свойства.

1. Gredin P., Labeguerie J., Pierrard A., et al. Synthesis and structural characterization of $\text{K}_{0,33}\text{Gd}_{0,67}\text{F}_{2,33}$ (KGd_2F_7) and $\text{K}_{0,31}\text{Gd}_{0,69}\text{F}_{1,84}\text{O}_{0,27}$ // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 1221-1228.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям, директору ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, академику РАН, д.х.н., профессору Иванову В.К. и в.н.с., к.х.н. Кузнецову С.В. за внесенный вклад в данную работу.

ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ As_2S_3 И Au

Зедоми Т.Э.¹, Котова Л.В.¹, Федоров Д.Л.², Комарова О.С.², Бурункова Ю.Э.³, Тарасов В.Е.³,
Кочерешко В.П.¹

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

²*Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д.Ф. Устинова,
Санкт-Петербург, Россия*

³*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
t.zedomi@mail.ioffe.ru*

Особый интерес вызывают халькогенидные стеклообразные полупроводники, такие как As_2S_3 , благодаря их фотоиндуцированным свойствам, которые могут найти применение в оптоэлектронике, голографии и устройствах с регулируемыми оптическими характеристиками [1]. Однако использование халькогенидов в виде стекол или тонких пленок на жестких подложках ограничивается невозможностью получения изделий любой формы. Включение этих материалов в гибкую полимерную матрицу не только позволяет разрабатывать вещества с требуемыми физическими и химическими параметрами, но и дает возможность производить изделия произвольной формы.

Исследовались плёнки полимерного нанокомпозиата, полученные путём растворения стекла As_2S_3 (0,1 г) в смеси диэтиламина (3 мл) с низкомолекулярными гидроксиламидами (4 масс. %). К полученному раствору добавлялись наночастицы золота, а также жидкие акриловые мономеры (2-феноксипропилакрилат (PEA) и диуретан диметакрилат (UDMA)). В раствор вводился инициатор полимеризации – бис(циклопентадиенил)бис(2,6-дифтор-3-(1-пиррил)фенил)титан ($\text{Ir}g784$). Смесь мономеров служила матрицей, в которой равномерно распределялись наночастицы. Полученная композиция подвергалась фотополимеризации с помощью УФ-лампы [2].

С помощью спектрографа с ПЗС-детектором измерялись спектры пропускания образцов в области энергий 1.5-3.0 эВ: после изготовления, после отжига при 140°C в течение 1 часа, а также после лазерного облучения ($\lambda = 532$ нм, мощность 20 Вт/см²).

При сравнении аналогичной полимерной композиции без нанодобавок и нанокомпозиатов выяснилось, что последние обладают повышенной устойчивостью к тепловым воздействиям. Кроме того, нанокомпозиаты демонстрируют лучшие характеристики пропускания в диапазоне длин волн от 550 до 800 нм.

Основные результаты демонстрируют тенденции, противоположные тем, что наблюдаются в объемных пленках As_2S_3 [3]: после термоотжига край поглощения смещается в длинноволновую область (до 2.48 эВ) с ростом поглощения (термозатемнение), а после лазерного облучения – в обратную сторону, к коротким волнам (до 2.75 эВ), с уменьшением поглощения. Эти эффекты усиливаются добавлением Au: в образцах без Au термоиндуцированный сдвиг составлял около 400 мэВ, фотоиндуцированный – около 40 мэВ, что можно наблюдать (рисунок 1а); с Au термоиндуцированные изменения были менее выражены, однако фотоиндуцированный сдвиг возвращал край поглощения практически в

первоначальное положение (рисунок 1б). Данные эффекты сохраняются в течение длительного времени.

Для оценки ширины хвоста неупорядоченных состояний использовалось правило Урбаха [4]. Согласно этому правилу, коэффициент поглощения света вблизи края поглощения в частично упорядоченных веществах описывается экспоненциальной зависимостью:

$$\alpha(\omega) = a_0 \exp(E_0 - \hbar\omega/E_U)$$

$\alpha(\omega)$ – коэффициент оптического поглощения, E_U – величина размытия края поглощения, E_0 – энергия края поглощения.

Размытие Урбаховского края увеличивалось после отжига и уменьшалось после облучения. Для композиции As_2S_3 с добавлением золота возрастание составило с 0,612 эВ до 0,810 эВ. Для композиции без золота размытие края поглощения составляло 0,674 эВ до отжига и 0,727 эВ после отжига.

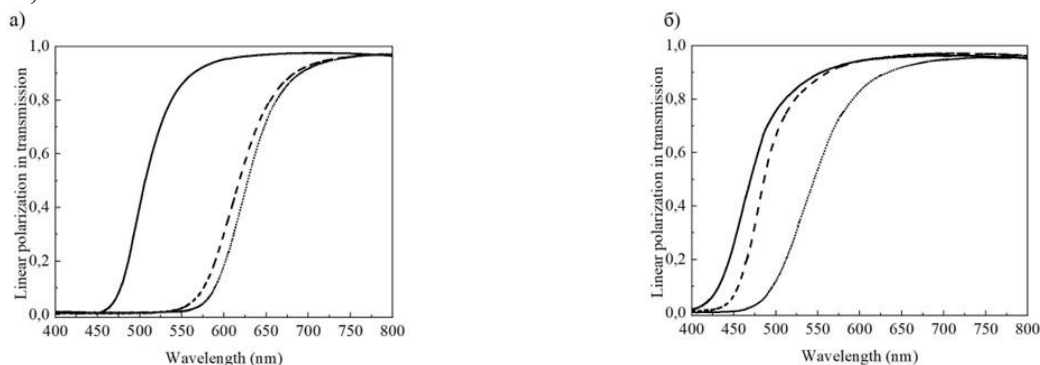


Рис. 1. Спектры пропускания образцов As_2S_3 , не содержащий частиц Au (а), $\text{As}_2\text{S}_3+\text{Au}$ (б). Сплошные кривые – до всех воздействий; штриховые линии – после отжига в течение 1 ч при температуре 140°C; Пунктирные кривые – после облучения с энергией кванта 2.32 эВ и плотностью мощности 20 Вт/см²

As_2S_3 обладает аморфной структурой, характеризующейся наличием различных дефектов [5]. Введение наночастиц золота расширяет диапазон возможных метастабильных конфигураций в нанокластерах композиции $\text{As}_2\text{S}_3+\text{Au}$. Наблюдаемые эффекты обусловлены структурной нестабильностью As_2S_3 , которая проявляется в перестройке химических связей, образовании дефектов и метастабильных переходах. В нанокристаллических системах эти процессы усиливаются благодаря эффекту квантования размеров и возникающим механическим напряжениям.

Термический отжиг способствует релаксации системы в более низкоэнергетические состояния, одновременно увеличивая степень неупорядоченности. В свою очередь, облучение индуцирует дополнительные структурные трансформации. Анализ Урбаховского края поглощения подтверждает усиление неупорядоченности под влиянием отжига и ее снижение при облучении.

Исследование выявляет потенциал полимерных нанокомпозитов $\text{As}_2\text{S}_3+\text{Au}$ для оптоэлектроники, оптической памяти и сенсорных систем благодаря обратимым модификациям оптических свойств под влиянием тепла и света. Возможные области применения охватывают переключающие элементы, устройства хранения данных и датчики, где метастабильные переходы могут использоваться для записи информации или регистрации внешних стимулов.

Основные результаты работы опубликованы: Зедоми Т.Э., Котова Л.В., Федоров Д.Л., Комарова О.С., Бурункова Ю.Э., Тарасов В.Е., Кочерешко В.П. // ФТТ. 2025. вып. 10, с. 1989.

1. Zakery A., Elliott S.R. Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Applications, Springer. 2007. 201 pp.
2. Бурункова Ю.Э. и др. Жидкая композиция для фотополимеризационно-способной пленки для оптической записи, состав и способ получения // Патент России № 2747130С1. 28.04.2021 Бюл. № 13.
3. Tanaka K. Photo-induced dynamical changes in amorphous As_2S_3 films // Solid State Communications. 1980. V. 34. Is. 3. P. 201-204.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: МИР, 1974. 474 с.
5. Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. М.: Металлургия, 1991. 404 с.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СЛОЯ ИЗ СЕРЕБРА И
ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В
КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ БИОСЕНСОРА**

Иванова Ю.В.¹, Фадейкина И.Н.^{1,2}, Андреев Е.В.²

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

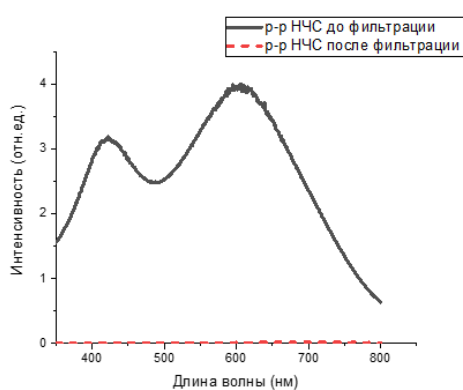
²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

yliaivanova003@gmail.com

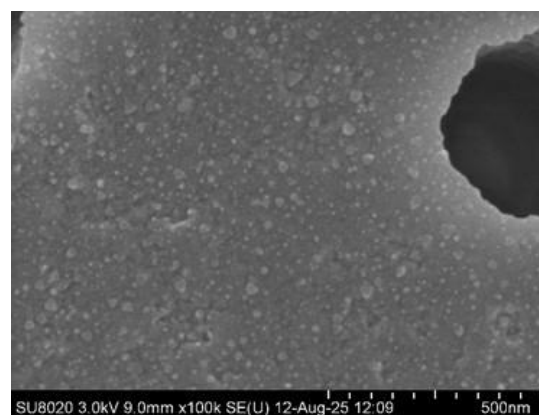
Перспективным направлением в нанотехнологии является создание новых композитных материалов. Наночастицы плазмонных металлов, таких как серебро (НЧС) и золото, широко применяются в биосенсорике [1]. Иммунизация таких наночастиц на поверхности трековых мембран (ТМ) позволяет создавать гибридные подложки для биосенсоров, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Подобные сенсоры способны не только детектировать целевой аналит, но и совмещать этот процесс с фильтрацией примесей и концентрированием пробы непосредственно на своей поверхности.

В работе использовались треугольные НЧС, которые имеют больший коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния света по сравнению со сферическими. Синтез проводили на основе методики из работы [1]. Для этого к 0.5 мл 0.01 М раствора AgNO_3 приливали 4.1 мл деионизованной воды, а затем при интенсивном перемешивании добавляли 2.3 мл 1% раствора цитрата натрия, 0.6 мл 2% раствора поливинилпирролидона и 1.2 мл 3% раствора H_2O_2 . К полученному бесцветному раствору быстро добавляли 1 мл свежеприготовленного 0.035 М раствора NaBH_4 . В течение 30 мин наблюдали изменение окраски раствора с желтой на синюю, что соответствует формированию треугольных наночастиц. Очистку наночастиц проводили центрифугированием в три стадии. Продолжительность каждой составляла 12 минут при скорости вращения 11000 об/мин.

Для создания гибридных подложек использовали полиэтилентерефталатные ТМ ($d=0.4$ мкм, $h=19$ мкм, плотность пор $2.7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$) изготовленные в Объединенном институте ядерных исследований [2]. ТМ предварительно модифицировали 0.1 % раствором полиэтиленimina в течении 30 минут. Далее раствор треугольных НЧС осадили на модифицированные ТМ путем фильтрации.



а



б

Рис. 1. Спектры поглощения треугольных НЧС до и после фильтрации (а); Микрофотография ТМ с осажденными треугольными НЧС и напыленным слоем золота, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (б)

На рисунке 1А наблюдаются характерные пики плазмонного резонанса, соответствующие наличию в системе сферических и треугольных НЧС. Высокая интенсивность пиков свидетельствует о значительной концентрации треугольных НЧС в растворе. После фильтрации пики плазмонного резонанса НЧС практически исчезли. Это означает, что большая часть наночастиц из раствора осадилась на ТМ.

На микрофотографии 1Б наблюдается высокая степень покрытия поверхности ТМ наночастицами, без значительных агломератов и незаполненных участков. Равномерное

распределение свидетельствует об эффективности метода иммобилизации и отсутствии коагуляции наночастиц в процессе осаждения.

Для улучшения стабильности сенсорной подложки в биологических и буферных системах, на осажденный слой НЧС нанесли магнетронным напылением золотое покрытие толщиной 1 нм.

Для оценки эффекта ГКР света на ТМ с иммобилизованными треугольными НЧ серебра и напыленным слоем золота наносили 2 мкл спиртового раствора 10^{-4} М 4-аминотиофенола (4-АТФ), как тестового вещества и после испарения растворителя снимались спектры КР. Спектры КР света снимали при длине волны лазера 532 нм.

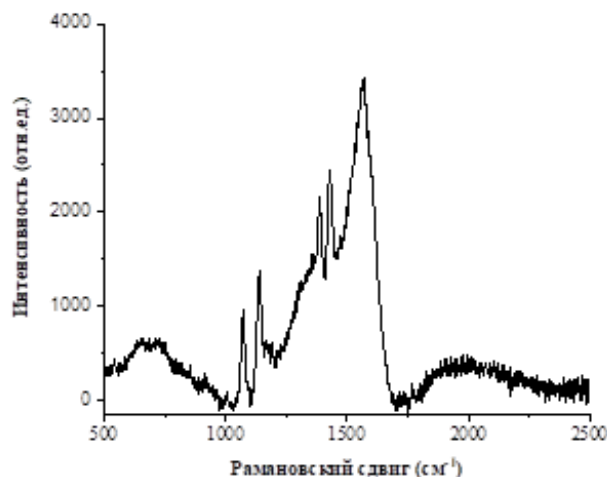


Рис. 2. КР-спектры 4-АТФ на трековых мембранах с треугольными НЧС, покрытыми золотой оболочкой

Комбинация наночастиц серебра треугольной формы с напыленным слоем золота и трековой мембраны позволили создать композитный материал, способный проявлять эффект ГКР света. Напыленный слой золота снижает интенсивность сигнала по сравнению с треугольными наночастицами, но позволяет сделать сенсорную подложку более стабильной.

1. Фадейкина И.Н. и др. Синтез наночастиц серебра для получения гибридных трековых мембран и их дальнейшего использования в качестве сенсорных материалов // ЖПХ. 2024. Т. 97, № 3. С. 244-250.

2. Apel P. Y. Fabrication of functional micro- and nanoporous materials from polymers modified by swift heavy ions // Radiation Physics and Chemistry. 2018. V 159. P 25-34.

ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ L-ГИСТИДИНА

Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Коробов М.А., Ефимов Ф.М.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
transf37rus@mail.ru*

Аминокислоты являются строительными элементами белков и играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Помимо биологического значения, аминокислоты являются прекурсорами для создания функциональных нелинейно-оптических материалов, которые используются для высокоскоростной передачи данных, оптических вычислений, а также в медицинской визуализации и спектроскопии.

В работе проводилось изучение L-гистидина (рис. 1) методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии (КЭМС) и определялись термодинамические параметры, такие как энтальпия сублимации и давление насыщенного пара. Эти параметры до сих пор в литературе отсутствовали в связи с низкой термической устойчивостью данной аминокислоты. КЭМС обладая высокой чувствительностью, позволяет проводить исследования при низких температурах, при которых разложение пренебрежимо мало. Контроль стабильности препарата осуществлялся визуально и с помощью ИК спектроскопии.

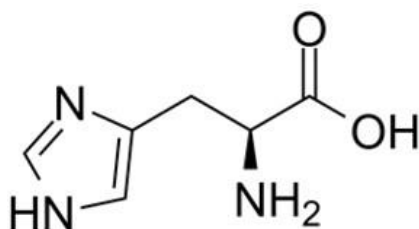


Рис. 1. Структурная формула L-гистидина

Исследование проводилось на магнитном масс-спектрометре МИ1201, объединенном с ячейкой Кнудсена, в температурном диапазоне 448–480 К в режиме ионизации электронами.

В масс-спектре (рис. 2) обнаружены пики с $m/z = 81, 82$ и 110 . Они могут быть отнесены к ионам R^+ , HR^+ и $(M-COOH)^+$, соответственно, где R – радикал аминокислоты, а M – молекула мономера. Молекулярный ион M^+ ($m/z = 155$) присутствует в масс-спектре в небольшом количестве ($<3\%$ от доминирующего HR^+). Полученный нами масс-спектр хорошо согласуется с литературными данными [1]. Интересной особенностью данного масс-спектра является то, что в нем присутствует ион, не характерный для большинства аминокислот (HR^+). Его образование, по-видимому, обусловлено наличием имидазольного фрагмента в боковой цепи L-гистидина.

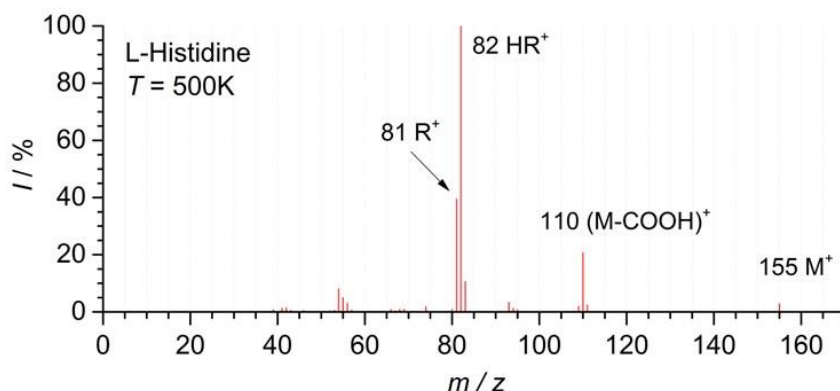


Рис. 2. Масс-спектр L-гистидина

Для основных ионов измерены температурные зависимости ионных токов в виде $\ln(IT) = f(10^3/T)$ и кривые эффективности ионизации (КЭИ) (рис. 3). Отсутствие изломов на КЭИ и близость наклонов температурных зависимостей подтверждает, что все ионы образованы из единого молекулярного предшественника (мономерных молекул).

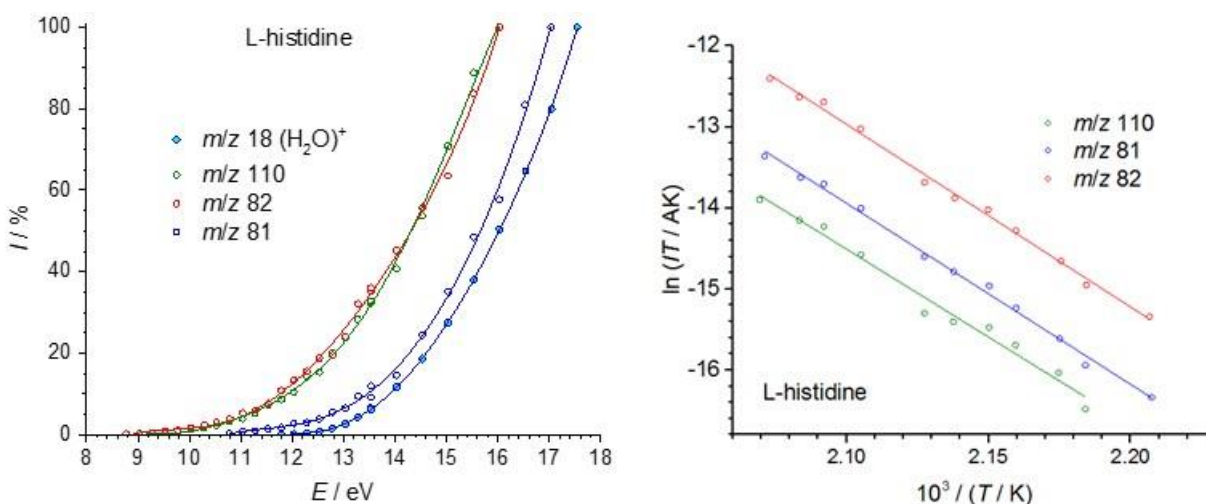


Рис. 3. Кривые эффективности ионизации и температурные зависимости ионных токов

$$\ln(I_{110}T) = -(21710 \pm 1020)/T + (31,08 \pm 2,18); \ln(I_{81}T) = -(22350 \pm 480)/T + (33,00 \pm 1,03);$$

$$\ln(I_{82}T) = -(22550 \pm 480)/T + (34,39 \pm 1,03)$$



Давление насыщенного пара определялось методом сравнения ионных токов по основному масс-спектрометрическому уравнению $p = p_{st} \frac{\sigma_{st}^I}{\sigma^I}$. Индекс «st» относится к стандартному веществу с известным давлением пара, в качестве которого использован L-метионин. Данные по давлению могут быть описаны уравнением $\ln(p, \text{Па}) = -(21983 \pm 292)/T + (42,411 \pm 0,602)$ в температурном диапазоне 448–480 К. Давления гистидина оказались ниже, чем у других, ранее исследованных нами аминокислот.

Значения энтальпий сублимации, полученные по методикам II и III законов термодинамики, представлены в табл. 1. Термодинамические функции, использованные в расчетах, взяты из литературы [2] для кристалла и рассчитаны нами для газообразного состояния в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор по молекулярным параметрам, рассчитанным методом B3LYP. Величины $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ К})$, полученные независимыми методами согласуются между собой, а так же со значением Дорофеевой и Рыжовой [3], найденным комбинацией энтальпий образования L-гистидина в кристаллическом и газообразном состоянии.

Табл. 1. Энтальпия сублимации, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$, кДж·моль⁻¹, диапазон температур ΔT , К и средняя гармоническая температура T_{hm} , К

ΔT	T_{hm}	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T_{\text{hm}})$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ К})$	
		II закон	III закон	III закон
448–480	465	183 ± 2	185 ± 3	184 ± 4
				$177,3 \pm 4,0$ [3]

1. Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 // National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD. 2024. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (Дата обращения 10.10.2025).

2. Pokorný V et al. Heat Capacities of L-Histidine, L-Phenylalanine, L-Proline, L-Tryptophan and L-Tyrosine // Molecules. 2021. V. 26. 4298.

3. Dorofeeva O. V., Ryzhova O. N. Gas-phase enthalpies of formation and enthalpies of sublimation of amino acids based on isodesmic reaction calculations // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 3490–3502.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00080).

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕРМОПЛАСТОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ КАК КЛЮЧ К РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Карташян М.А.^{1,2}, Ерохин К.С.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
kartashyanma@ioc.ac.ru

Аддитивные технологии – мощный инструмент современной химии, находящий множество применений [1]. Важное место в аддитивных технологиях занимает метод послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM) благодаря удобству, широкому ассортименту материалов и доступности 3D-принтеров. Однако часто барьером для успешной интеграции напечатанных изделий в различные этапы химического синтеза выступает ограниченная устойчивость термопластов к некоторым веществам, что особенно актуально при разработке устройств для органического синтеза с участием неводных сред.

Часто материалы, использующиеся в 3D-печати методом FDM, частично или полностью неустойчивы к агрессивным органическим растворителям [2]. Однако данный «недостаток» может быть использован в качестве основы стратегии при разработке каталитических структур.

Целью данной работы являлась разработка методологии изготовления каталитических структур с использованием распространенных в FDM-печати термопластов. Для этого были напечатаны картриджи (оболочки магнитных якорьков), которые далее подвергались химической модификации (Рис.1). Для изучения были выбраны классические материалы для 3D-печати методом FDM (PLA, PETG, ABS). Химическая модификация заключалась в погружении картриджа в коллоидную систему, состоящую из органического растворителя и

иодида меди (I). Ранее было показано, что данные материалы проявляют умеренную устойчивость в ДМФА, поэтому он и был использован для модификации.

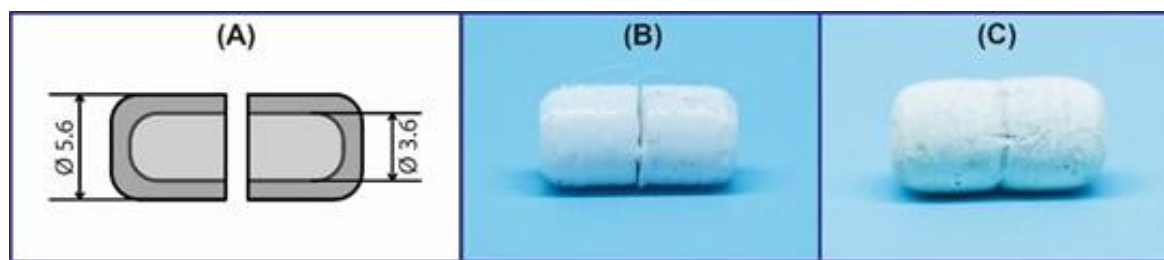


Рис.1. Оболочка для магнитных якорьков, напечатанная на 3D-принтере: (А) дизайн; (В) оболочка, напечатанная из PETG; (В) оболочка из PETG после погружения в систему CuI/ДМФА

Анализ с помощью комплекса физико-химических методов (масс-спектрометрия высокого разрешения (ESI-MS), сканирующая электронная микроскопия (SEM) и энергодисперсионная спектроскопия (EDX)) позволил установить, что оптимальным материалом для изготовления каталитического картриджа среди рассмотренных является PETG. Так, согласно данным ESI-MS он частично растворяется в ДМФА, при этом практически не растворяется в ДМСО, что позволяет эффективно использовать первый растворитель в качестве среды для модификации, а второй в качестве среды для проведения реакции, в которой картридж будет устойчив. В свою очередь, анализ изображений SEM демонстрирует, что в случае PETG наблюдается более развитая поверхность, которая более эффективно адсорбирует частицы CuI, в отличие от PLA (Рис.2). Более высокое содержание иодида меди (I) в PETG-картридже также подтверждает EDX. Картридж на основе ABS проявил крайне низкую устойчивость к подобранной системе.

Эффективность полученных каталитических картриджей оценивалась в реакции азид-алкинового циклоприсоединения с участием ацетилена, показав хорошие выходы и рециклируемость (Схема 1). Также для анализа пределов применимости полученных катализаторов был проварьирован ряд субстратов в данной реакции. Был получен и охарактеризован ряд целевых триазолов с хорошими выходами.

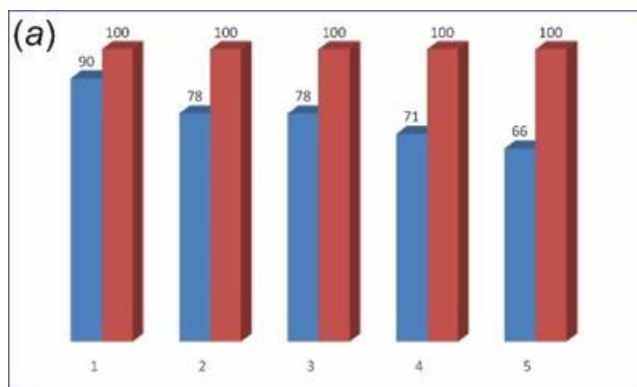


Схема 1. Рециклизация каталитических картриджей из PETG. Красные столбцы – конверсия, синие столбцы – выход реакции

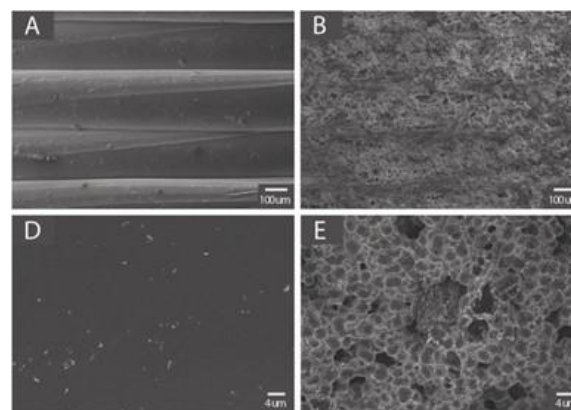


Рис.2. SEM-изображения оболочки PETG. А, D – до модификации; В, Е – после модификации

1. Alimi O. A., Meijboom R. Current and future trends of additive manufacturing for chemistry applications: a review // J. Mater. Sci. 2021. Т. 56. №. 30. С. 16824-16850.
2. Erokhin K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Revealing interactions of layered polymeric materials at solid-liquid interface for building solvent compatibility charts for 3D printing applications //Scientific Reports. 2019. Т. 9. №. 1. С. 20177.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-73-10165).
Автор выражает благодарность Ивановой Н.М. за проведение микроскопических исследований и помощь в интерпретации полученных результатов.*



**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

Кирсанова С.Р.¹, Белоусова О.Л.², Федоренко Н.Ю.², Кудряшова Ю.С.², Хамова Т.В.²,
Николаев А.М.², Абиев Р.Ш.^{1,2}

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

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
fedorenkonu@ya.ru*

Состав и морфология ксерогелей и порошков-прекурсоров определяют свойства итоговой керамики. Стабилизация высокотемпературных тетрагональной ($t-ZrO_2$) и кубической ($c-ZrO_2$) фаз диоксида циркония, ведением оксидов редкоземельных элементов, таких как иттербий (Yb_2O_3), иттрий (Y_2O_3) и других, позволяет получать керамику с высокими значениями физико-механических характеристик. Важную роль играет и разработка метода синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков, обеспечивающего требуемую морфологию и дисперсность.

Целью данной работы является жидкофазный синтез ксерогелей и порошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Yb_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$, получение керамики на их основе и изучение физико-химических свойств материалов.

Синтез ксерогелей осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов на лабораторной установке с мешалкой и в микрореакторе со встречными закрученными потоками (мВСА-ВЗП) [1, 2]. Осадки отфильтровывали, замораживали при $-25^\circ C$ (24 ч) и затем сушили при $120^\circ C$ (2 ч). Порошки получали обжигом высушенных ксерогелей при $600^\circ C$ (1 ч) в муфельной печи на воздухе. Компакты формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме при давлении ~ 260 МПа и спекали на платиновых подложках в печи SNOL 6.7/1300 при $1300^\circ C$ в воздушной среде с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Ксерогели, синтезированные в мВСА-ВЗП, характеризуются меньшей удельной поверхности и большей гидратированностью по сравнению с соосажденными. Они представляют собой агрегаты неправильной формы размером до 60 мкм. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что порошки представляют собой псевдокубический твердый раствор $t'-ZrO_2$. Спекание порошковых компактов при $1300^\circ C$ приводит к формированию твердого раствора $t+c-ZrO_2$ в керамике.

1. Fedorenko N.Yu. et al. // *Ceramics International*. 2022. V. 48, № 5. P. 6245–6249.

2. Федоренко Н.Ю. и др. // *Физика и химия стекла*. 2025. Т. 51. № 1. С. 134–144

*Работа выполнена в рамках темы НИР филиала НИЦ «Курчатовский институт» –
ПИЯФ – ИХС № 1023033000122-7-1.4.3.*

**БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО
ГИДРОГЕЛЯ И БИОФУНГИЦИДА «ТРИХОДЕРМИН, СП» ДЛЯ СНИЖЕНИЯ
РАЗВИТИЯ БОЛЕЗНЕЙ ПШЕНИЦЫ**

Крылач И.В.¹, Олехнович Р.О.^{1,2}, Успенская М.В.^{2,3}, Колесников Л.Е.⁴, Колесникова Ю.Р.⁵

¹*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

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

³*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

⁴*Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Санкт-Петербург, Россия*

⁵*Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия*

irina-krylach93@mail.ru

Обеспечение продовольственной безопасности при производстве продукции растениеводства требует разработки новых ресурсосберегающих способов оздоровления



фитосанитарного состояния агробиocenозов. Перспективным направлением в защите растений является применение биологических препаратов на основе микроорганизмов – продуцентов биологически активных веществ. Биофунгициды практически не обладают фитотоксичностью, отличаются высокой избирательностью действия и безопасны для здоровья человека и животных.

Особый интерес представляют биофунгициды на основе штаммов грибов-антагонистов *Trichoderma harzianum* Rifai, которые обладают широким спектром действия в отношении различных болезней сельскохозяйственных культур и, в том числе пшеницы. Однако чувствительность *T. harzianum* к абиотическим факторам среды ограничивает эффективность её применения в полевых условиях. Перспективным решением данной проблемы может стать применение акрилового гидрогеля, формирующего защитный слой вокруг инфекционных структур *T. harzianum*. Гидрогель защищает конидии и мицелий гриба от ультрафиолетового излучения, резких перепадов температур и высыхания, повышая их жизнеспособность и обеспечивая контролируемое высвобождение в почву жизнеспособных клеток *T. harzianum*.

Целью данной работы является анализ влияния акриловых гидрогелей, модифицированных *T. Harzianum*, на пораженность сортов мягкой пшеницы «Ленинградская 6, к-64900» и «Ленинградская 97, к-62935» возбудителями корневой гнили *Bipolaris sorokiniana* (Sacc.) Shoem., мучнистой росы *Blumeria graminis* (DC.) Speer f. sp. tritici Marchal. и бурой ржавчины *Puccinia triticea* Erikss. Для этого в настоящей работе методом свободно-радикальной полимеризации были получены образцы акриловых гидрогелей (АГ) на основе акриловой кислоты, нейтрализованной 8 н раствором гидроксида калия (степень нейтрализации 80%) и акриламида. В качестве наполнителя использовался биофунгицид «Триходермин» (5,7 и 10 мас. %), содержащий споры *Trichoderma harzianum* в концентрации $2 \cdot 10^9$ КОЕ/г.

Варианты опыта включали необработанные семена пшеницы (контроль), порошок «Триходермин», контрольный образец акрилового гидрогеля и АГ, модифицированные биофунгицидом «Триходермин». Все образцы были внесены одновременно с посевом пшеницы. Объем выборки для каждого варианта опыта составил 15 растений.

Исследования проведены на опытном поле научно-производственной базы «Пушкинские и Павловские лаборатории ВИР». Полевые опыты были заложены в трехкратной повторности. Площадь опытной делянки для одного варианта опыта составила 1,0 м², размещение делянок систематическое.

Оценку степени поражения пшеницы корневой гнилью определяли в фазы кущения и колошения-цветения по методике [1]. Развитие корневой гнили R_r по определяли по формуле и выражали в процентах:

$$R_r = \frac{\sum(n \cdot b)}{3N} \cdot 100, \quad (1)$$

где n – число растений с одинаковым баллом поражения b ; N – общее число растений в пробе.

Интенсивность поражения флаговых и предфлаговых листьев пшеницы мучнистой росой учитывали по условной степени поражения растений [2]. Поражение флаговых и предфлаговых листьев пшеницы возбудителем бурой ржавчины учитывали по шкале Петерсона [3].

По результатам исследования установлено, что доминирующим заболеванием для обоих сортов пшеницы является гельминтоспориозная корневая гниль, развитие которой превышает 80% для необработанных семян пшеницы (рис. 1). Эффективность применения биофунгицида «Триходермин» выявлена только у сорт мягкой пшеницы «Ленинградская 6». Интенсивность развития корневой гнили снизилась на 30%. Применение акрилового гидрогеля привело к снижению развития корневой гнили на 53% для сорта «Ленинградская 6» и на 27 % для сорта «Ленинградская 97». Этот эффект, по-видимому, обусловлен способностью акрилового гидрогеля поглощать и удерживать большие объемы воды, тем самым устраняя основную причину появления корневых гнилей – переувлажнение почвы.

Однако, наибольшая эффективность в подавлении корневых гнилей отмечена при использовании акриловых гидрогелей, модифицированных *Trichoderma harzianum* (до 70%), что указывает на синергетическое взаимодействие между гидрогелем и биофунгицидом.

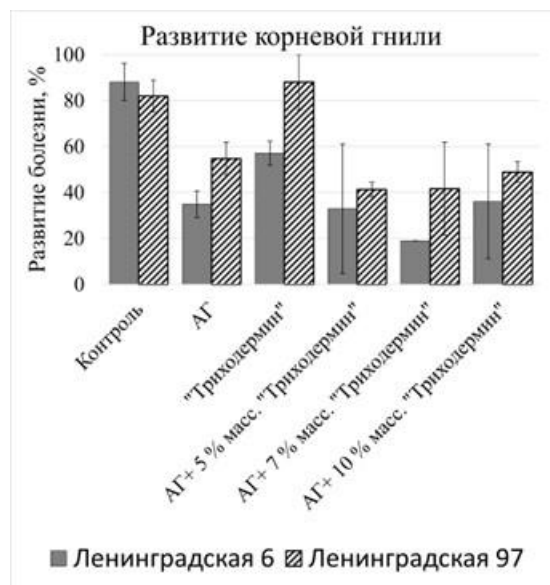


Рис. 1. Влияние акрилового гидрогеля, биофунгицида «Триходермин» и акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» (5, 7, 10 мас. %) на заболеваемость мягкой пшеницы сортов «Ленинградская 6» и «Ленинградская 97» корневой гнилью

Интенсивность развития мучнистой росы снизилась для всех вариантах опыта, но наибольшую эффективность показал контрольный образец акрилового гидрогеля. Интенсивность развития мучнистой росы у сорта «Ленинградская 6» снизилось на 21 %, у сорта «Ленинградская 97» - на 15%. Это может быть связано с присутствием калия в гидрогеле, который повышает устойчивость растений к мучнистой росе. А также способностью акрилового гидрогеля регулировать водный режим, что способствует снижению стресса и повышению сопротивляемости болезням [4]. Также стоит отметить, что сорт пшеницы «Ленинградская 6» показал более высокую устойчивость к мучнистой росе при применении *Trichoderma harzianum*, иммобилизованной в акриловый гидрогель, по сравнению со свободной (порошковой) формой биофунгицида.

Наибольшая эффективность в борьбе с бурой ржавчиной была зарегистрирована при применении акриловых гидрогелей, модифицированных *Trichoderma harzianum*. У обоих сортов пшеницы развитие заболевания сократилось на 14 %.

Таким образом, показана эффективность применения акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин», для повышения устойчивости пшеницы к болезням. Подобраны условия получения полимерной системы, которая не только способствует удержанию влаги, но и сохранению жизнеспособности биофунгицида. При этом установлено, что защитный эффект усиливается с увеличением концентрации биофунгицида в гидрогеле. Отмечено, что сорт мягкой пшеницы «Ленинградская 6» обладал большей отзывчивостью на применение вышеперечисленных средств защиты растений, чем сорт «Ленинградская 97».

1. Попов Ю. В. Метод оценки развития корневых гнилей зерновых культур // Защита и карантин растений. 2011. №. 8. С. 45-47.

2. Гешеле Э.Э. Методическое руководство по фитопатологической оценке зерновых культур. Одесса. 1971. 179 с.

3. Peterson R.F. et al. A diagrammatic scale for estimating rust intensity on leaves and stems of cereals // Canadian journal of research. 1948. V. 26. № 5. P. 496-500.

4. Колесников Л. Е. и др. Повышение урожайности зерновых культур и снижение вредоносности возбудителей болезней при использовании акрилового гидрогеля и белкового стимулятора роста // Российская сельскохозяйственная наука. 2021. №. 3. С. 33-40.



ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВОГО КОМПОЗИТА

Коваль А.Р.^{1,2}, Долгин А.С.¹

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

anastasia.koval8@inbox.ru

Композиты на основе синтетического алмаза перспективны благодаря уникальному сочетанию высокой теплопроводности, твердости, износостойкости и электросопротивления. Ключевым фактором их эффективности является прочное сцепление между алмазным наполнителем и матрицей, что в полной мере реализовано в системе алмаз-карбид кремния-кремний (алмаз-SiC-Si). Для дальнейшего улучшения физико-механических характеристик таких композитов перспективно введение детонационных наноалмазов (ДНА), которые повышают микротвердость, износостойкость и антифрикционные свойства.

В данном исследовании изучалось влияние ДНА на структуру и свойства алмаз-SiC-Si композита. Образцы были получены из смеси алмазных порошков (АСМ 28/20 мкм и АС160 250/200 мкм) с добавкой ДНА методом гидростатического прессования с последующим силицированием в вакууме при 1550°C.

Для полученных образцов были определены плотность (ГОСТ 2409–95), продольная скорость звука и модуль Юнга резонансным методом. Результаты измерений физико-механических свойств представлены в таблице 1.

Табл. 1. Сравнение свойств образцов с добавлением детонационных наноалмазов и без

Добавка	Кол-во добавки, масс. %	Плотность, г/см ³	Продольная скорость звука, м/с	Модуль Юнга, ГПа
-	0	3,33	14187	671
ДНА // PyC	0,1	3,53	15000	796
	1	3,34	14814	733
	2,5	3,51	14639	753
	5	3,47	14756	756
	10	3,23	14360	665

По результатам проделанной работы удалось оценить влияние нанодобавок углерода на механические свойства композиционного алмаз-карбид кремниевого материала. Как видно из полученных данных, ввод нанодобавок углерода в композит приводит к улучшению физико-механических свойств за счет образования мелкозернистого карбида кремния. Среди образцов с ДНА лучшие механические свойства показал образец с добавкой 0,1 масс.%, а именно скорость звука – 15000 м/с и модуль упругости – 795 ГПа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 25-13-00419).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АНОДА ПОМ-ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Кожокар Е.Л., Астравух Я.В., Павлец А.С., Литвинцева А.А.,
Могучих Е.А., Алексеенко А.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

ekaterina.kozhokar01@mail.ru

Электролизеры с протонообменной мембраной (ПОМ) являются наиболее важной технологией для производства чистого водорода, который требуется в качестве топлива для топливных элементов [1]. К сожалению, PEM-электролизеры не могут работать без катализаторов из-за высокого перенапряжения анодной реакции — реакции выделения кислорода (OER). В качестве анодных катализаторов чаще всего используется иридиевая



чернь Ir-black. Высокое содержание иридия в таких материалах препятствует широкому применению ПОМ-электролизеров. Одним из решений этой проблемы может быть легирование иридия платиной, что позволяет повысить не только активность, но и стабильность катализаторов в OER [2].

В настоящем исследовании была получена серия катализаторов на основе биметаллических наночастиц сплава IrPt с использованием разных типов восстановителей. В качестве восстановителей использовались этанол и боргидрид натрия. Также было изучено влияние носителя на функциональные характеристики материалов.

Проведенное исследование демонстрирует существенное влияние природы восстановителя на состав и электрохимические свойства иридийсодержащих электрокатализаторов. Установлено, что введение боргидрида натрия в качестве дополнительного восстановителя наряду с этанолом в материале IrPt-BG позволяет увеличить выход целевого продукта по сравнению с катализатором, где в качестве восстановителя использовался только этанол (IrPt) (табл. 1). По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) использование боргидрида натрия также позволило провести более полное восстановление Ir, получив фактические значения содержания Ir близкое к теоретическому (IrPt-BG). Использование углеродного носителя в комплексе с использованием боргидрида натрия не привело к значительным изменениям состава и выхода катализатора IrPt/C-BG.

Табл. 1. Состав и выход IrPt электрокатализаторов

Образец	Выход продукта, %	Массовая доля МПГ, %	Состав	
			Теоретический	РФА
IrPt/C-BG	97	56.8	Ir80Pt20	Ir79Pt21
IrPt-BG	96	100		Ir83Pt17
IrPt	71	100		Ir59Pt41

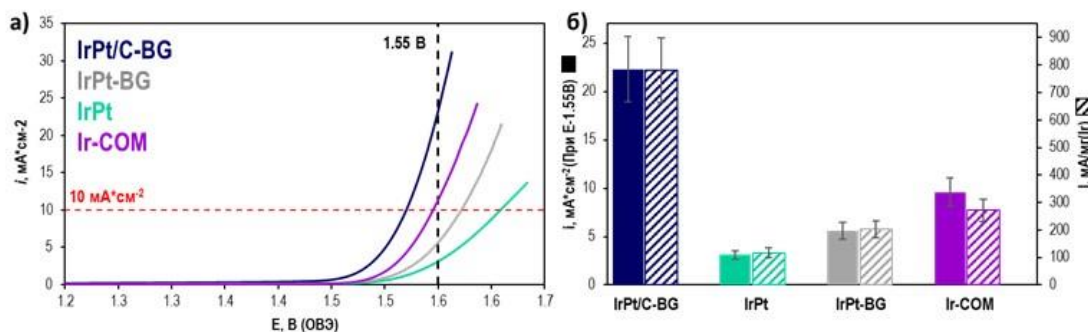


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые в OER (а). Гистограммы показателей активностей плотности тока при $E=1.55\text{В}$ и масс. активности с учётом массы Ir (б)

Электрохимическое поведение синтезированных образцов было исследовано с использованием трехэлектродной жидкостной ячейки (рис. 1). Активность катализаторов оценивали величиной тока при потенциале 1.55В, а также перенапряжением при плотности тока 10 mA/cm^2 . Использование боргидрида натрия значительно улучшило функциональные характеристики материалов, повысив удельную и массовую активности IrPt-BG в 2 раза по сравнению с материалом, синтезированным в этаноле (рис. 1 б). Использование углеродного носителя в материале IrPt/C-BG способствовало увеличению удельной активности в 4 раза превышающую показатели IrPt-катализатора (IrPt-BG) и в 2.3 раза - коммерческого аналога.

Результаты исследования демонстрируют, что природа растворителя и применение углеродного носителя оказывают существенное влияние как на структурные, так и на электрохимические характеристики катализаторов.

1. Böhm H. et al. Estimating future costs of power-to-gas – a component-based approach for technological learning // Int J Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. Iss. 59. P. 30789-30805.

2. Zhang T. et al. Ir-Pd Nanoalloys with Enhanced Surface-Microstructure-Sensitive Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction in Acidic and Alkaline Media // Science China Materials. 2018. Vol. 61. Iss. 7. P. 926-938.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-79-00280, реализуемого в Южном федеральном университете.



ПОРИСТЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ КАРКАСЫ ИЗ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОГО ОСТЕОГЕНЕЗА

Комаров А.А., Дудаев А.Е., Кесслер Е.И.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

komarovart911@gmail.com

В работе представлено исследование по разработке пористых биополимерных каркасов, пригодных для тканевой инженерии костной ткани, из биоразлагаемых поли-3-гидроксibuтирата (ПЗГБ) и его сополимера поли-3-гидроксibuтирата-со-3-гидроксивалетрата (ПЗГБ/ЗГВ) методом литья из раствора и выщелачивания. Исследованы влияние размера частиц и типа порообразователя (NaCl, C₁₂H₂₂O₁₁) на физико-химические и биологические свойства. Показано, что каркасы из ПЗГБ и C₁₂H₂₂O₁₁ в качестве порообразователя демонстрируют бóльшую влагопоглощающую способность, а из ПЗГБ/ЗГВ и NaCl увеличивают гидрофильность поверхности. Анализ снимков адгезированных и пролиферирующих на каркасах клеток, полученных флуоресцентной микроскопией, показал, что оптимальный рост и развитие первичных мезенхимальных стволовых клеток (МСК) человека поддерживают каркасы из порообразователей фракции 80–100 мкм и основного полимера – ПЗГБ.

Методика работы заключалась в растворение ПЗГБ и ПЗГБ/ЗГВ в хлороформе при 50°C с получением 10%-ных растворов биополимеров. Полученные растворы охлаждали до комнатной температуры. Затем вносили 15% по массе биополимера NaCl или сахарозы (фракции 40–63 мкм и 80–100 мкм). Скаффолды были сформированы путем отливки 40 мл раствора в чашки Петри (d = 6 см) и последующим высушиванием в вытяжном шкафу. Выщелачивание производилось погружением образцов в дистиллированную воду при 75°C. Смена дистиллированной воды происходила каждый час. Выщелаченные образцы сушились 24 ч при 60°C. Окончательный этап подготовки характеризовался нарезкой на фрагменты 1 см² (для анализа влагопоглощения) и на полоски 1×5 см (для анализа гидрофильности). Измерения массы производились спустя 1 час и спустя 7 суток нахождения в воде.

Для получения данных об адгезии и пролиферации, на каркасы высаживали МСК человека, культивирование проводили в стерильных условиях во влажной атмосфере: при 5% CO₂. Использовалась модифицированная среда DMEM с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки и антибиотика/антимикотика. Клетки высевали на предварительно стерилизованные образцы плотностью 5•10⁵ клеток/каркас и культивировали в течение 72 часов. После инкубации образцы промывали фосфатно-солевым буфером, а клетки фиксировали 4%-ным раствором параформальдегида. Клеточные мембраны пермеабелизовали 0,2%-ным раствором тритона-X. Ядра визуализировали с помощью DAPI. Клетки визуализировали с помощью флуоресцентного микроскопа Leica DM6000 B TL (BF) + Fluo с соответствующим программным обеспечением LAS V 4.13.

Табл. 1. Варианты полученных образцов

№	Образец	Порообразователь
1	ПЗГБ/ЗГВ	NaCl 80–100 мкм
2	ПЗГБ	NaCl 80–100 мкм
3	ПЗГБ + ПЗГБ/ЗГВ (50:50)	NaCl 80–100 мкм
4	ПЗГБ/ЗГВ	NaCl 40–63 мкм
5	ПЗГБ	NaCl 40–63 мкм
6	ПЗГБ + ПЗГБ/ЗГВ (50:50)	NaCl 40–63 мкм
7	ПЗГБ/ЗГВ	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 80–100 мкм
8	ПЗГБ	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 80–100 мкм
9	ПЗГБ + ПЗГБ/ЗГВ (50:50)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 80–100 мкм
10	ПЗГБ/ЗГВ	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 40–63 мкм
11	ПЗГБ	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 40–63 мкм
12	ПЗГБ + ПЗГБ/ЗГВ (50:50)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 40–63 мкм

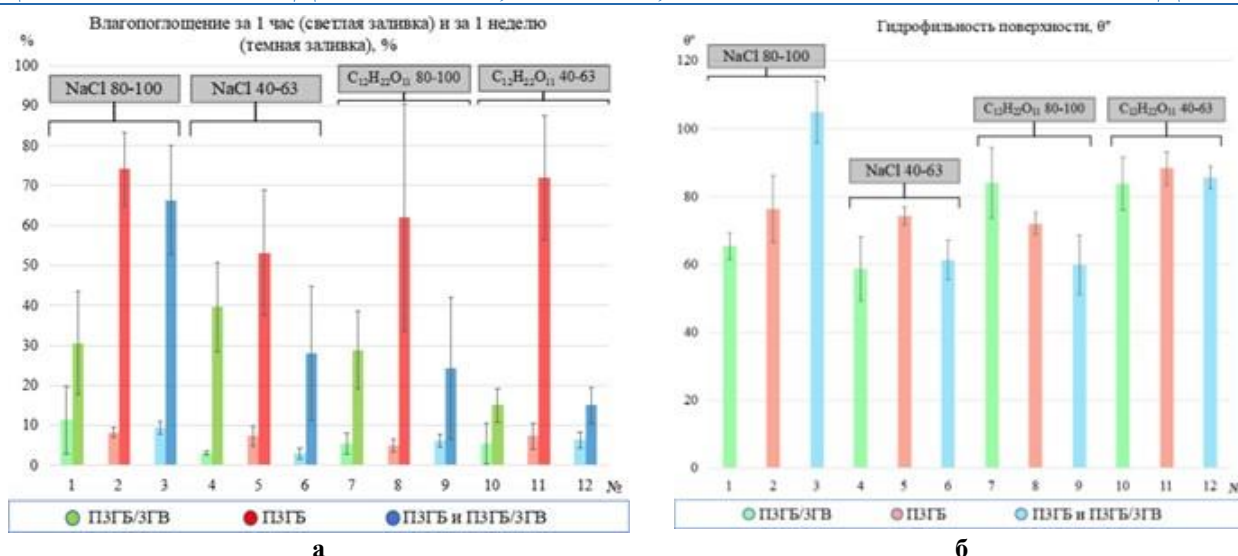
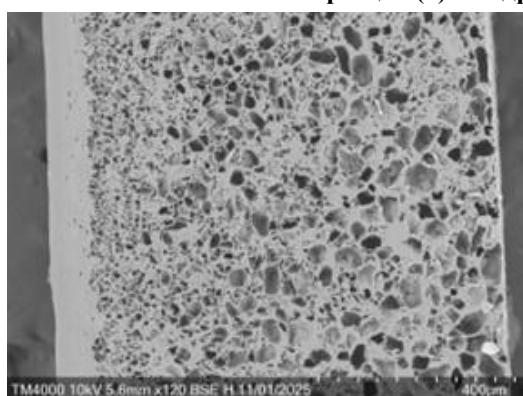
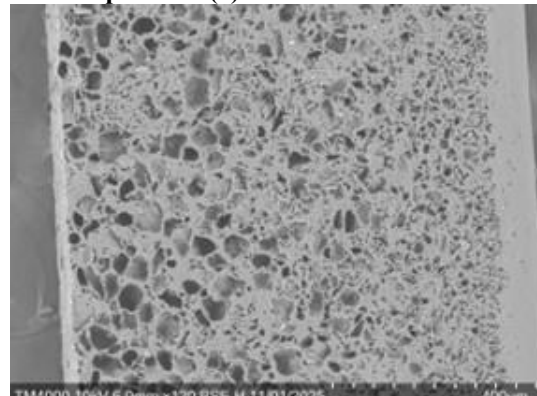


Рис. 1. Физико-химические показатели полученных каркасов: влагопоглощающая способность образцов (а) и гидрофильность поверхности (б)



а



б

Рис. 2. СЭМ снимки поперечного среза образцов из ПЗГБ/ЗГВ с NaCl (слева) и C₁₂H₂₂O₁₁ (справа) в качестве порообразователя

1. Каркасы, изготовленные из ПЗГБ, демонстрируют наибольшую способность к влагопоглощению, равную $6,96 \pm 1,5\%$ (спустя 1 час) и $65,3 \pm 9,6\%$ (спустя 1 неделю).
2. Каркасы из ПЗГБ/ЗГВ продемонстрировали меньшие значения влагопоглощения: $6,27 \pm 3,3\%$ (1 час) и $28,5 \pm 9,8\%$ (1 неделя).
3. Смешанные из ПЗГБ и ПЗГБ/ЗГВ каркасы продемонстрировали усредненный показатель влагопоглощения в $35 \pm 20\%$.
4. Наиболее гидрофильными были образцы, полученные методом выщелачивания с помощью NaCl в качестве порообразователя и ПЗГБ/ЗГВ в качестве основы каркаса.
5. Лучшую адгезию и пролиферацию МСК демонстрируют каркасы, изготовленные с применением порообразователей фракции 80–100 мкм.
6. Наибольшее количество клеток наблюдается на образцах из ПЗГБ.
7. Было подтверждено благоприятное влияние показателя краевого угла смачивания в пределах 60–75° и высокого уровня влагопоглощения на адгезию и пролиферацию клеток.

Перспективными каркасами для остеогенеза являются каркасы, созданные из ПЗГБ с использованием порообразователя фракции 80–100 мкм. Гидрофильность поверхности до 75° обуславливает лучший показатель адгезии и культивирования клеток. Использование сахарозы в качестве порообразователя повышает влагопоглощающую способность, что имеет важный момент для поддержания активной пролиферации.

Автор выражает благодарность д.б.н. Кесслер Е.И. и Дудаеву А.Е. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.



ПИРОУПРОЧНЕНИЕ СФЕРОНИЗОВАННОГО ГРАФИТА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА

Константинов М.С., Клюкова К.Е., Грачева А.В.

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

konstantinov.maxim2040@yandex.ru

В современных портативных устройствах используются в качестве хранилищ электрической энергии преимущественно литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Их широкое распространение обусловлено рядом преимуществ по сравнению с альтернативными химическими источниками тока, такими как высокая плотность энергии, стабильность работы и повышенное рабочее напряжение. Одним из основных компонентов ЛИА является анод, от которого зависит ёмкость и стабильность всей электрохимической ячейки. Наиболее распространённым материалом для анода служит природный графит, из-за его высокой электрохимической стабильности и низкой стоимостью [1].

Исходный чешуйчатый графит имеет значительный недостаток – его частицы отличаются выраженной анизотропией свойств, что затрудняет интеркаляцию лития при заряде аккумулятора. Основным методом решения данной проблемы является сферонизация графита, в процессе которой частицам придают округлую форму [2]. При этом формируются многочисленные трещины, дефекты и поры на их поверхности, снижающие стабильность анода при длительном циклировании. Наиболее перспективным подходом к увеличению прочности частиц является пироупрочнение сферонизованного графита, в результате которого на поверхности частиц формируется защитный пироуглеродный слой. Но тем не менее низкая электропроводность данного покрытия приводит к ухудшению электрохимических характеристик анодного материала. В связи с этим актуальны исследования, направленные на нанесение защитного слоя на частицы сферонизованного природного графита с целью повышения электрохимической стабильности анода при сохранении его разрядной ёмкости и кулоновской эффективности [3].

В данной работе проводили пироупрочнение методом осаждения из газовой фазы бензола в вертикальном реакторе с псевдоожиженным слоем графита при температуре 1100 °С и 30 мин. В качестве исходного материала применялся сферонизованный природный графит с размером частиц $D_{50} = 20$ мкм.

В результате исследований полученных образцов установлено, что удельная площадь поверхности при пироупрочнении снижается с 6,3 до 4,3 м²/г. Наличие аморфного слоя на частицах подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния: соотношение интенсивностей пиков D к G увеличивается с 0,07 до 0,16 после нанесения аморфного углеродного слоя. В результате электрохимических измерений получено, что анодный материал из исходного сферонизованного графита имеет ёмкость 366 мАч/г и кулоновскую эффективность первого цикла – 91 %, в то время как для модифицированного материала составляют 365 мАч/г и 90 % соответственно.

Таким образом, полученный анодный материал с нанесённым пироуглеродным покрытием сохраняет высокие электрохимические характеристики исходного материала при одновременном снижении удельной площадью поверхности. Наблюдаемое соотношение фактов может свидетельствовать о высокой стабильности материала с низкой открытой пористостью.

1. Ngoy K.R., et al. Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2025. V. 223. P. 115971.

2. Fischer S., et al. Impact of Spheroidization of Natural Graphite on Fast-Charging Capability of Anodes for LIB // Batteries. 2023. V. 9. № 6. P. 305.

3. Chen Z., Zhang Q., Liang Q. Carbon-Coatings Improve Performance of Li-Ion Battery // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 11. P. 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ 5,15-ДИФЕНИЛПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ(ТЕТРАМЕТИЛ)ПОРФИРИНА МЕТОДОМ КЭМС

Коробов М.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
misha.korobov02@mail.ru

Порфирины – это природные и синтетические тетрапиррольные соединения с уникальными химическими свойствами, такими как способность образовывать устойчивые комплексы с большинством элементов периодической системы, проявлять как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств, а также высокая устойчивость в различных состояниях. Благодаря этому они служат основой для создания различных функциональных гибридных материалов. Основными областями применения порфиринов являются фотодинамическая терапия, нелинейная оптика, катализ, сенсоры и органические полупроводники.

В докладе представлены результаты термодинамического исследования 5,15-дифенилпорфирина (DPhP) и 5,10,15,20-тетрафенил(тетраметил)порфирина (T(4-MePh)P) методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии (КЭМС). Структурные формулы соединений приведены на рис. 1. Эксперименты проводились на магнитном масс-спектрометре МИ1201, модифицированном для проведения термодинамических исследований и оснащенном ячейкой Кнудсена.

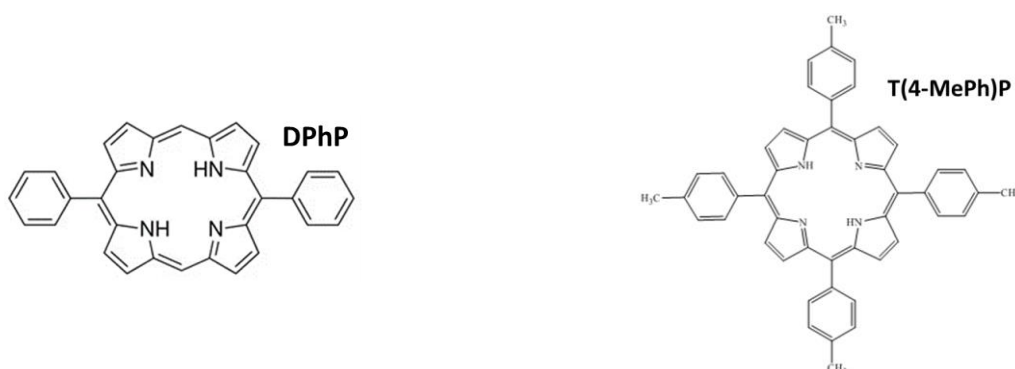


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых объектов

В таблице 1 приведены основные ионы, зарегистрированные в масс-спектрах, их относительные ионные токи и энергии появления ионов (E_{app}), определенные на основе кривых эффективности ионизации (рис. 2) методом исчезающего тока. m/z наблюдаемых пиков и величины E_{app} позволяют заключить, что в масс-спектре каждого соединения присутствует одно- и двухзарядный молекулярный ион (M^+ и M^{++}).

Табл. 1. Масс-спектры и энергии появления ионов

Объект	T, K	m/z	I, %	$E_{app}, \pm 0,5$ эВ	Ион
DPhP	513	462	100	8,3	M^+
		231	6	20,9	M^{++}
T(4-MePh)P	600	670	100	8,5	M^+
		335	7	20,0	M^{++}

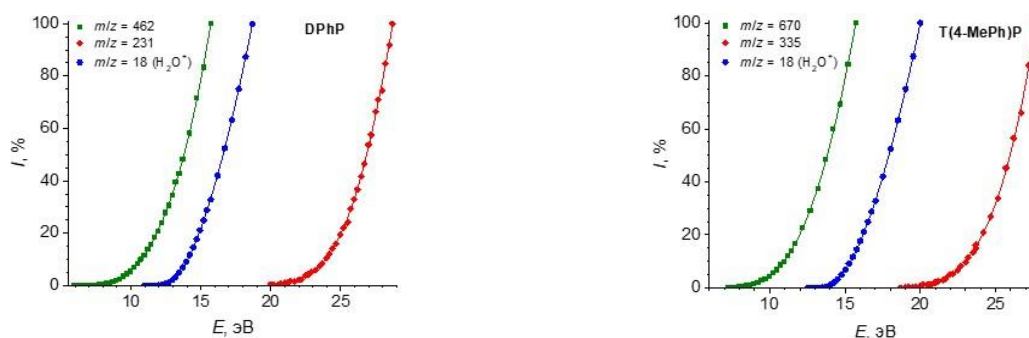


Рис. 2. Кривые эффективности ионизации



В рамках стандартной масс-спектрометрической процедуры были измерены температурные зависимости ионных токов (рис. 3). Для каждого изученного соединения наклоны для ионов M^+ и M^{++} , близки в пределах 2σ , дополнительно подтверждая их происхождение из одного молекулярного источника.

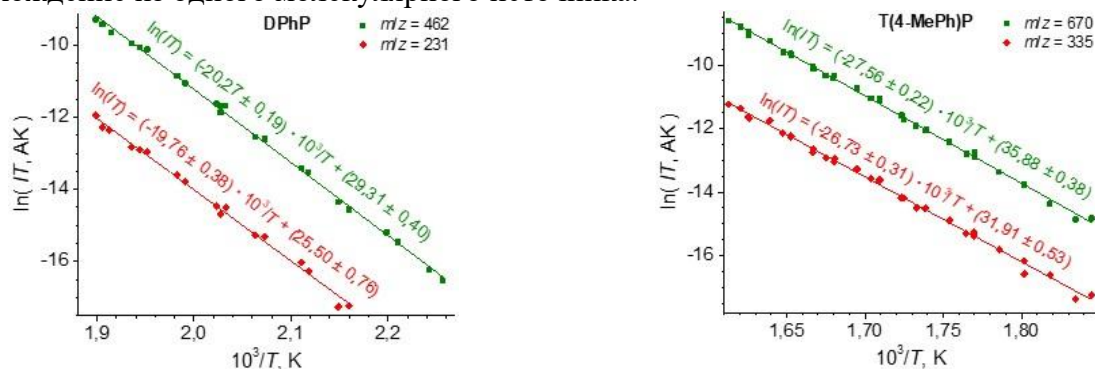


Рис. 3. Зависимости $\ln(IT) = f(10^3/T)$

Из угла наклона температурных зависимостей суммарных ионных токов определена величина энтальпии сублимации DPhP и T(4-MePh)P (табл. 2). Пересчет этих величин к $T = 298,15$ К проводился методом Экри и Чикоса [1]. Погрешность пересчета данным методом принимается как 50%.

Табл. 2. Энтальпия сублимации

Объект	Молекулярная масса	T, K	$\Delta_{sub}H^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\Delta_{sub}H^\circ(298,15 K), \text{кДж/моль}$
DPhP	462	487	168 ± 2	183 ± 8
TPhP [2]	614	557	195 ± 2	220 ± 12
T(4-MePh)P	670	583	229 ± 2	263 ± 17

Полученное значение энтальпии сублимации для DPhP заметно ниже соответствующего значения для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, рекомендованного нами ранее в работе [2]. Напротив, значение для T(4-MePh)P примерно в такой же степени выше значения для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Такие соотношения между величинами энтальпии сублимации выглядят разумно, поскольку соответствуют последовательному усложнению структур рассматриваемых соединений.

Эффузионным методом по уравнению Герца-Кнудсена определено давление насыщенного пара T(4-MePh)P. Его комбинация с температурной зависимостью суммарного ионного тока позволила определить давление насыщенного пара T(4-MePh)P в интервале температур 535–617 К. Полученные данные аппроксимированы уравнением:

$$\ln(p, \text{Па}) = -(27,49 \pm 0,29) 10^3/T + (41,85 \pm 0,46)$$

1. Acree W., Chickos J.S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2010 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. 39. 043101.

2. Kudin L.S. et al. Thermochemistry of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 151. P. 106244.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № FZZW-2023-0010).

ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИН И НЕЗАМЕНИМЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ – ОСНОВА СИНТЕЗА 1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНОВ

Королёнок К.А.¹, Лёзов Д.В.^{1,2}, Кочина Т.А.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
korolenokseniya@gmail.com

Герматраны представляют собой гиперкоординированные соединения германия, характеризующиеся наличием донорно-акцепторных связей $N \rightarrow Ge$, формирующих устойчивую атрановую клетку с координационным числом германия 5–6 [1]. В последние годы всё большее внимания уделяется получению производных герматранов с физиологически

активными лигандами, в частности аминокислотами, что позволяет целенаправленно изменять их физико-химические и биологические свойства [2, 3].

В настоящей работе исследована возможность использования незаменимых (L-валин, L-лейцин, L-триптофан) аминокислот в синтезе 1-аминоацилоксигерматранов на основе тетракис(2-гидроксиэтил)этилендиамина (THEED). Синтез осуществлялся двухстадийным методом, описанным ранее в литературе [3]: сначала получали промежуточные комплексы диоксида германия с аминокислотами в молярном соотношении 1:1 при 80 °С в водной среде, которые затем взаимодействовали с THEED при 90 °С в течение 2 часов. Для L-триптофана, ввиду его плохой растворимости в воде, объем реакционной среды увеличивали до 120 мл, а время синтеза – до 3 часов.

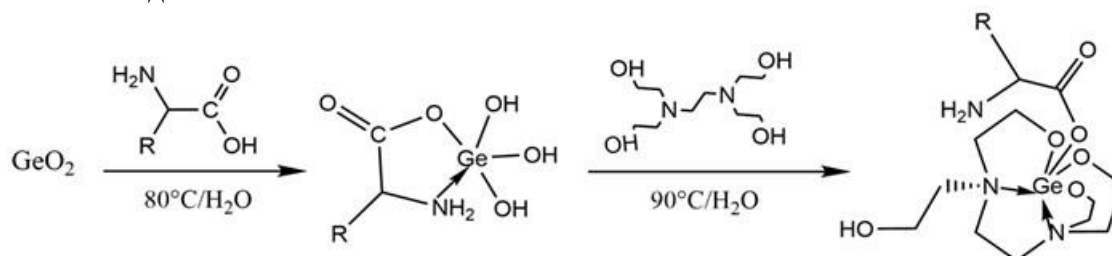


Рис. 1. Общая схема синтеза 1-аминоацилоксигерматранов на основе THEED и аминокислот

Выход целевых соединений составил 68,2–82,5%, причём наибольшие выходы наблюдались для алифатических аминокислот: L-валина (82,5%) и L-лейцина (75,1%), тогда как для L-триптофана выход составил 68,2%.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов анализа. В ИК-спектрах зарегистрированы характерные полосы связи Ge–N (424–439 см⁻¹) и карбоксильных групп (1576–1585 см⁻¹), а также валентные колебания связей атранового цикла (1004–1101 см⁻¹).

В спектрах ¹H ЯМР выявлены характерные мультиплеты в областях 3,90–3,45 м.д. и 3,25–2,77 м.д., соответствующие протонам метиленовых групп этиленовых мостиков лиганда THEED у атомов кислорода и азота соответственно, что свидетельствует о формировании устойчивой атрановой структуры, а также сигналы аминокислотных групп.

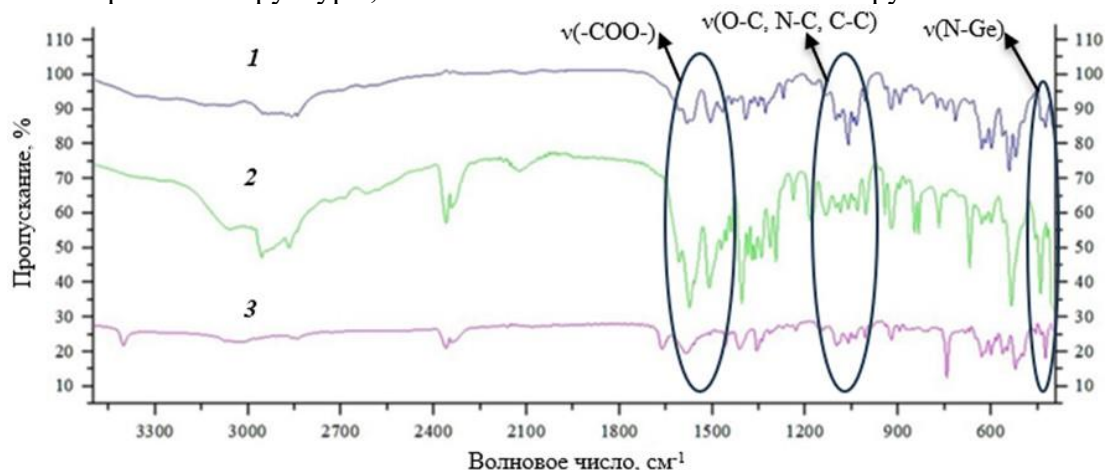


Рис. 2. ИК-спектры 1-аминоацилоксигерматранов (1 – с L-валином, 2 – с L-лейцином, 3 – с L-триптофаном)

Прогноз биологической активности методом PASS показал выраженные антигипоксические ($P_a=0,726-0,889$) и противоопухолевые свойства всех синтезированных соединений. Для производного L-валина прогнозируется ингибирование глициндегидрогеназы ($P_a=0,571$), что может обеспечивать нейропротекторный и антигипоксический эффекты, а для производного L-триптофана – ингибирование 3'-деметилстауроспорин-О-метилтрансферазы ($P_a=0,675$), что указывает на потенциальную противоопухолевую активность.

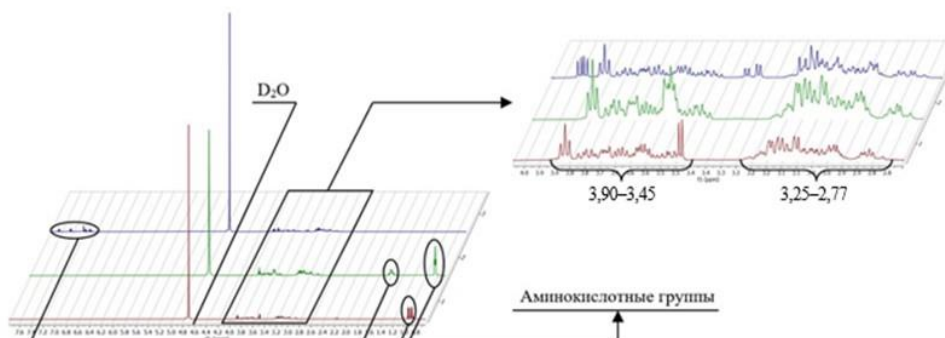


Рис. 3. ЯМР-спектры полученных соединений

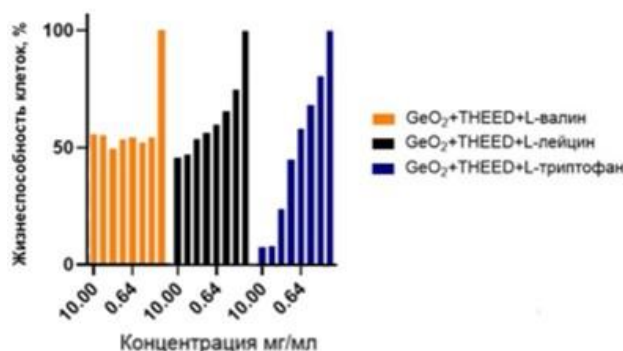


Рис. 4. Диаграмма зависимости жизнеспособности клеток от концентрации, полученных 1-аминоацилосигерматранов

Результаты МТТ-теста на клеточной линии НЕР-2, которая является клетками аденокарциномы шейки матки, выявили значительные различия в цитотоксической активности: наибольшая активность отмечена для производного L-триптофана (ЦТД₅₀=0,8 мг/мл), что, вероятно, связано с наличием ароматической системы в структуре лиганда. Производные L-валина и L-лейцина показали умеренную цитотоксичность (ЦТД₅₀=3,5 и 3,6 мг/мл соответственно).

Таким образом, аминокислоты как заменимые, так и незаменимые, представляют собой перспективные заместители для создания биологически активных герматранов с регулируемыми свойствами.

1. Негребецкий В.В. и др. Необычные координационные состояния элементов 14-й группы пента- и гексакоординированные комплексы // Координационная химия. 2009. Т. 35, № 3. С. 217–232.

2. Kondratenko Yu.A. et al. DFT study of hexacoordinate germanium compounds with BIS-TRIS and amino acid ligands // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. Is. 5. P. 601–604.

3. Ignatyev I.S. et al. Interaction of simple amino acids (glycine, α -alanine, β -alanine and L-valine) with germatranol hydrate // Journal of Molecular Structure. 2022. V. 1253. P. 132245.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3) филиала НИИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС.

ВИТАМИН Е КАК СТАБИЛИЗАТОР ПОЛИПРОПИЛЕНА В УСЛОВИЯХ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И СОХРАНЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Коршунов А.А.¹, Кадашева Ж.², Наукенов М.³, Имангалиева А.⁴

¹Московский политехнический университет, Москва, Россия

²Атырауский университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан

³ТОО "Kazakhstan Petrochemical Industries Inc.", Казахстан

⁴Атырауский университет нефти и газа им. С.Утебаева, Атырау, Казахстан
zh.kadasheva@mail.ru

Многократная переработка термопластов, в частности полипропилена (ПП), является ключевым элементом экономики замкнутого цикла. Однако при каждом цикле термомеханического воздействия (экструзии, литья под давлением) происходит деструкция



полимерных цепей [1]. Термоокислительная деградация протекает по радикальному механизму при контакте с кислородом воздуха в условиях повышенных температур и приводит к разрыву макромолекул (снижение молекулярной массы) и образованию карбонильных групп [2, 3]. Механическая деструкция в следствии, сдвиговых напряжений в материале приводит к разрыву химических связей. Все это приводит к снижению молекулярной массы, изменению реологических, механических (прочность, ударная вязкость) и оптических свойств (изменение цвета). Перечисленные недостатки ПП ограничивает долю использования вторичного сырья в ответственных изделиях и количество циклов повторной переработки полимера.

Для ингибирования (подавления) процессов деструкции необходимы эффективные стабилизаторы. Растущие требования к экологической безопасности материалов делают актуальным поиск «зеленых» решений для стабилизации полимеров. В связи с чем особый интерес представляют антиоксиданты природного происхождения, например, как витамин Е. Витамин Е или же α -токоферол, является мощным фенольным антиоксидантом. Его молекула эффективно обрывает цепные реакции окисления.

Витамин Е (InH) взаимодействует с пероксидными радикалами ($ROO\bullet$), образующимися при окислении ПП, с гораздо большей скоростью, чем сам полимер.

Реакция обрыва цепи: $ROO\bullet + InH \rightarrow ROOH + In\bullet$

Образовавшийся радикал $In\bullet$ (токоферил) является стабильным и не способен инициировать новые цепи окисления, что приводит к эффективному обрыву реакционной цепи.

Ключевые преимущества природного антиоксиданта перед синтетическими:

1. Низкая токсичность и биосовместимость (для медицинских изделий).
2. Высокая эффективность при низких концентрациях.
3. Отсутствие проблем с миграцией и окрашиванием (в отличие от некоторых аминовых антиоксидантов).

Согласно проведенному реологическому анализу, введение 5 % витамина Е в матрицу ПП оказывает комплексное влияние на поведение расплава. Установлено, что на начальном этапе (первый цикл экструзии) добавка проявляет себя как пластифицирующий агент, вызывая снижение вязкости расплава по сравнению с исходным непластифицированным полимером (рис. 1). Это может быть связано с межмолекулярным воздействием токоферола, облегчающим подвижность полимерных цепей при сдвиговых нагрузках.

Однако ключевой эффект проявляется при многократных термомеханических воздействиях. Витамин Е демонстрирует выраженное стабилизирующее действие, эффективно ингибируя процессы термоокислительной деструкции макромолекул ПП. В то время как контрольный образец без стабилизатора подвергается интенсивному разрыву полимерных цепей, что выражается в резком падении вязкости от цикла к циклу, система, модифицированная витамином Е, сохраняет структурную целостность.

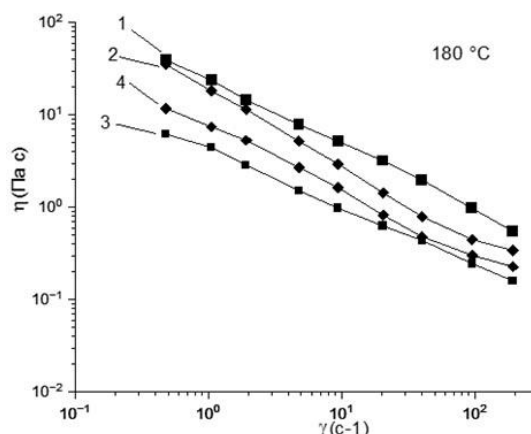


Рис. 1. Кривые течения ПП 1,3 – без добавок витамина Е (1 – исходный, 3 – после 5 циклов переработки), с добавками витамина Е (2 – 1 цикл, 4 – после 5 циклов переработки)



Качественное различие в степени деградации материалов наглядно подтверждается анализом кривых течения. Сравнительный анализ реологических кривых для первого и пятого циклов переработки выявляет значительно меньшее расхождение между ними в случае композиции с витамином Е. Это служит прямым доказательством того, что природный антиоксидант не только не провоцирует деструкцию, но и выступает как эффективный стабилизатор, обеспечивая сохранение реологических и, как следствие, молекулярно-массовых характеристик полипропилена при повторной переработке.

1. C.L. de Carvalho, D.S. Rosa. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants. J Therm Anal Calorim. 2014. 115:1627–1632. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3490-8>.

2. A.A. Apostolov, S. Djoumalisky. Some Practical Aspects of the Oxidative Stability of Polypropylene Pipes. Materials Sciences and Applications. 2014. V. 5. 579-591. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2014.58060>.

3. L. Shibryeva. Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene-Structure Effects. 2012. 514. <https://doi.org/10.5772/34388>.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №BR28713197 Каспийский центр устойчивых инноваций: научно-академическое продвижение альтернативных решений для перехода региона к более экологичному будущему).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Костылев Д.А.¹, Ромшин А.М.², Пастернак Д.Г.², Живописцев А.А.², Кудрявцев О.С.²,
Власов И.И.², Баграмов Р.Х.¹, Филоненко В.П.¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Россия, Москва

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва

danil0196@bk.ru

Наноалмазы перспективны для использования в различных ключевых областях, включая биологию, медицину, сенсорику, квантовую электронику. Современные методы синтеза совершенствуются, чтобы соответствовать строгим требованиям, предъявляемым к таким материалам.

Несмотря на прогресс в области синтеза в условиях высоких статических давлений из углеводородов, задача контролируемого формирования в наноалмазах стабильных флуоресцентных примесных центров остается нерешенной и представляет собой важную научную проблему.

В настоящей работе наноалмазы с люминесцентными SiV-центрами синтезировали при статическом давлении 7,5 ГПа. Сырьем служила смесь адамантана и детонационных наноалмазов (3-4 нм). Были найдены оптимальные пропорции компонентов и температура синтеза, при которых получались однородные кристаллы размером около 50 нм [1]. Для легирования кремнием использовался тетракис(триметилсилил)силан C₁₂H₃₆Si₅. Было показано, что контролировать формирование SiV-центров можно, изменяя атомное соотношение Si/C в пределах 0,01÷1%.

Полученные наноалмазы были использованы для исследования влияния температурного градиента в клетке на биологические процессы в качестве термосенсоров с ультравысокой локальностью [2]. При этом температура отслеживалась по спектральному сдвигу характерной для центров SiV⁻ линии люминесценции. Было показано, что одновременно с измерением температуры наноалмазы можно использовать и для локального нагрева на клеточном уровне [3], за счет эффекта поглощения лазерного излучения межкристаллитными границами, содержащими аморфный углерод.

В наноалмазах, синтезированных в условиях высоких статических давлений, была исследована зарядовая динамика SiV-центров, управляемая азотом [4]. Показано, что с использованием двухцветного оптического возбуждения (сочетание красного и зелёного лазеров) можно стабилизировать яркое состояние SiV⁻. Зелёный свет ионизует атомы азота (доноры) в решётке алмаза, что предотвращает захват электронов SiV-центрами и их переход



в тёмное состояние. Комбинированное возбуждение приводит к значительному усилению фотолюминесценции (до 6–7 раз) и повышению стабильности SiV⁻-центров.

Эффект максимален при определённой оптимальной концентрации азота и усиливается при низких температурах. Таким образом, с помощью двух лазеров можно «включать» и стабилизировать нужное яркое состояние квантовых центров в алмазах, что перспективно для создания квантовых сенсоров и элементов квантовых компьютеров.

1. Pasternak D.G. et al. Controlled Formation of Silicon-Vacancy Centers in High-Pressure Nanodiamonds Produced from an “Adamantane+ Detonation Nanodiamond” Mixture // *Nanomaterials*. 2024, 14 (22) С. 1843.

2. Kruglov A.G. et al. Warm cells, hot mitochondria: achievements and problems of ultralocal thermometry // *Molecular sciences*. 2023, 24(23) С. 16955.

3. A. M. Romshin A.M. et al. Nanoscale thermal control of a single living cell enabled by diamond heater-thermometer // *Scientific Reports*. 2023, 13 С. 8546.

4. Zhivopistsev A. A. et al. Tuning of SiV quantum emission in nitrogen-doped nanodiamonds by dual-color excitation // [arXiv] URL: <https://arxiv.org/abs/2509.06500> (дата обращения 18.11.2025)

*Исследование выполнено при поддержке РФФ
(проект № 23-14-00129, <https://rscf.ru/project/23-14-00129/>).*

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ PtCo/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОТ МАССОВОЙ ДОЛИ РТ В МАТЕРИАЛЕ-ОСНОВЕ

Коханов А.А., Невельская А.К.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

akokhanov@sfedu.ru

Разработка высокоэффективных платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) с протонообменной мембраной представляет собой важную задачу [1]. Особый интерес в этой области представляют биметаллические катализаторы, поскольку легирование платины d-металлами, такими как Co, Cu, Ni, позволяет не только значительно снизить стоимость материалов за счет частичного замещения драгоценного металла, но и зачастую повысить их каталитическую активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и стабильность [2]. Перспективным подходом для получения биметаллических катализаторов является использование готовых коммерческих катализаторов Pt/C в качестве основы. Суть метода заключается в пропитке Pt/C прекурсорами кобальта (такими как ацетат, нитрат и др.) с последующим высокотемпературным отжигом в восстановительной атмосфере, что позволяет синтезировать высокоактивные и стабильные катализаторы [3,4]. Однако значимый вклад в синтез биметаллических наночастиц на основе Pt/C катализаторов оказывает микроструктура платиновых катализаторов, а именно средний размер, размерное распределение наночастиц, равномерность распределения по поверхности углеродного носителя, а также начальная массовая доля платины. Тем не менее отсутствуют систематические исследования влияния микроструктуры и состава исходных Pt/C материалов на финальную микроструктуру и каталитическую активность биметаллических систем PtCo/C.

Таким образом, целью данного исследования является установление корреляции между массовой долей платины в исходном Pt/C материале-основе и структурными электрохимическими свойствами синтезированных с их использованием биметаллических катализаторов PtCo/C.

В работе было синтезирована серия биметаллических катализаторов PtCo/C с использованием материал-основ Pt/C с различной массовой долей платины от 10 до 40%. По данным рентгеновской дифракции (РФА), наблюдается последовательное увеличение среднего размера кристаллитов по сравнению с носителями, что наиболее выражено для катализаторов с более высокой массовой долей платины – 30 и 40%. Исследование PtCo/C катализатора с массовой долей платины 20% методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что наночастицы равномерно распределены по углеродному носителю со средним размером 4,8 нм. Элементное картирование и линейная развёртка подтвердили формирование биметаллических наночастиц PtCo. Электрохимические



измерения показали, что полученные катализаторы PtCo/C имеют удельную каталитическую активность более чем в 3–4 раза по сравнению с коммерческими аналогами Pt/C. Потенциал полуволны для катализаторов PtCo/C на 20–30 мВ выше, чем для коммерческого материала Pt/C, что свидетельствует о более высокой кинетике реакции восстановления кислорода на синтезированных биметаллических катализаторах. Так, наибольшую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода проявляют PtCo/C катализаторы с массовыми долями платины 10 и 20% в диапазоне потенциалов 0,97–0,91 В, тогда как только PtCo/C катализатор с наименьшей массовой долей проявляет существенно более высокую активность по сравнению с другими материалами PtCo/C при потенциалах ниже 0,91 В.

Таким образом, разработанный метод синтеза, основанный на пропитки коммерческого Pt/C солями кобальта с последующей высокотемпературной обработкой при 700 °С в восстановительной атмосфере, позволяет получить PtCo/C катализаторы, которые превосходят по активности РВК исходные коммерческие аналоги. Предложенная методика является технологичным решением для создания высокоэффективных катализаторов с пониженным содержанием платины.

1. Wang Y. et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review // Materials Today. 2020. V. 32. P. 178-203.

2. Antolini E. Alloy vs. intermetallic compounds: Effect of the ordering on the electrocatalytic activity for oxygen reduction and the stability of low temperature fuel cell catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 201-213.

3. Liu X. et al. Design principle and synthetic approach of intermetallic Pt-M alloy oxygen reduction catalysts for fuel cells // Chinese Journal of Catalysis. 2023. V. 45. P. 17-26.

4. Zhong H. et al. Tuning oxygen reduction reaction activity via structure orientation and surface arrangement: A study on ordered PtCo/C catalysts: Future Energy & Materials // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 97. P. 40952-40960.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-79-00279).

Место реализации проекта Южный федеральный университет.

ВЫСОКОСТАТИСТИЧЕСКИЕ PLGA НА ОСНОВЕ L-МЕТИЛГЛИКОЛИДА: ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ ДЕГРАДАЦИЮ

Кретов Е.А.

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

egor.kretov.02@mail.ru

В настоящее время наблюдается активный интерес к композиционным материалам на основе синтетических неорганических костнозамещающих компонентов и биорезорбируемых полиэфиров для регенеративной медицины. Поли(лактид-со-гликолиды) (PLGA) играют ключевую роль; их биорезорбция и механические свойства определяются мольным отношением лактидных и гликолидных фрагментов (L/G), молекулярной массой и микроструктурой [1]. Включение гликолида в поли(L-лактид) повышает гидрофильность и ускоряет резорбцию: PLGA 10/90 применяют как шовный материал, PLGA 85/15 – для фиксаторов (винты, пины, штифты). Однако классическая со-ROP лактида (LA) и гликолида (GL) не даёт высокой статистичности из-за различий в реакционной способности; альтернативы (сополиконденсация, сегментная сборка) тоже не обеспечивают высокомолекулярные PLGA [2,3]. Дополнительное ограничение – подкисление при гидролизе, связанное с длинными (G)ⁿ-сегментами и автокаталитическим накоплением низкомолекулярных кислот, что ухудшает биосовместимость.

Предложен способ получения высокостатистических сополимеров за счёт сомономеров промежуточной реакционной способности – L-метилгликолида (L-MeGL) – в со-ROP с L-LA. Показано, что L-MeGL-сополимеры (PLMG) формируются существенно более статистично и доступны в масштабе грамм–децаграмм при высоких молекулярных массах.

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -катализируемая полимеризация в запаянных ампулах (170°C , 10 ч) даёт PLMG 85/15 и 70/30 с $M_n = 127\text{--}189$ кДа ($\bar{D} = 1.82\text{--}2.09$) после тщательной очистки. Для PLMG 0/100 разработан координационный Zr-катализатор (Рис. 1), обеспечивающий полимеризацию при 80°C в 1,2,4-трихлорбензоле с $M_n \approx 157$ кДа и регио-селективностью $> 95\%$ (для сравнения: $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ — $M_n \approx 74$ кДа и $\sim 70\%$). По данным $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ЯМР PLMG не содержат длинных (G) $_n$ -последовательностей ($n > 2$); ДСК фиксирует высокую статистичность и характерные отличия фазового поведения: для PLMG — выраженный пик плавления $\sim 151^\circ\text{C}$, для PLMG 0/100 $\sim 97^\circ\text{C}$, что согласуется с регулярной микроструктурой.

Для сопоставления гидролитического поведения разработан протокол картирования «микро-pH» в плёнках ~ 10 мкм методом двухфотонной микроскопии (TPM) с гидрофобным pH-сенсором 4-PYMPQ (область 7×7 мм, поле 1280×1280) (Рис. 2). С учётом присутствия олигомерных кислот проведена калибровка P/N в смесях (S)-этиллактат/вода (90/10 и 80/20, масс.), подтвердившая селективность зонда к «сильной» локальной кислотности. Гидролиз выполняли в воде при 25°C в течение 50 суток.

Сопоставление PLGA 85/15 и 70/30 с PLMG 85/15, 70/30 и PLMG 0/100 выявило принципиальные различия. У PLGA формируются устойчивые «красные» домены с максимумами P/N $\sim 0.23\text{--}0.28$ на протяжении 7 недель; наибольшее подкисление — у PLGA 70/30. Напротив, PLMG 85/15 и PLMG 0/100 ведут себя как незакисляющие материалы; при равном L/G PLMG 70/30 закисляет заметно меньше, чем PLGA 85/15. Грубая оценка даёт минимальный локальный pH ~ 2.5 для PLGA 70/30 и ~ 2.6 для PLGA 85/15; для PLMG 70/30 ~ 2.7 , тогда как для PLMG 85/15 и 0/100 локальные зоны pH ~ 3 встречаются редко, а основная часть зонда остаётся в нейтральной форме. Это согласуется с тем, что высокостатистическая вставка G-звеньев препятствует накоплению мобильных кислотных олигомеров и автокаталитической деградации.

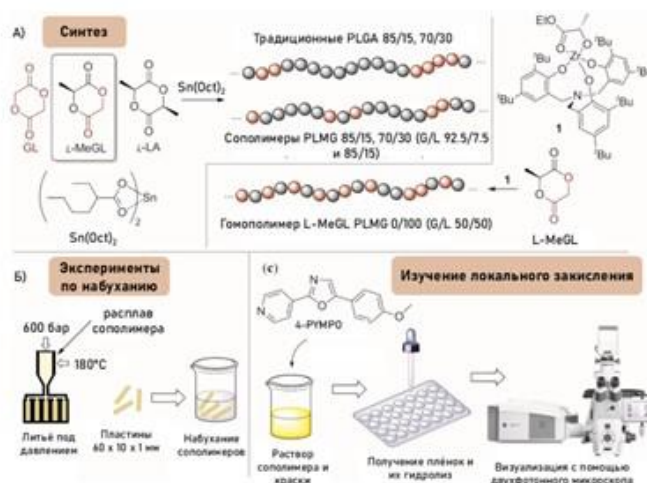


Рис. 1. Объекты и содержание настоящей работы

Снижение кислотности коррелирует с набуханием: для образцов $60 \times 10 \times 1$ мм водопоглощение PLGA 85/15 достигает 23.4 % (5-я неделя), PLGA 70/30 $\sim 22.1\%$ (4-я неделя); PLMG 70/30 набухает умеренно (до $\sim 16.4\%$), PLMG 85/15 — минимально ($\sim 3.1\%$), PLMG 0/100 $\sim 6.2\%$ за 50 суток. Таким образом, P/N служит интегральным маркером гидролитического поведения, а «жесткость» микроструктуры и кристалличность подавляют осмотически усиленное набухание и сопутствующее подкисление.

Добавка 25 мас.% карбонатапатита пластинчатой морфологии (pCAp) к кислотно-активному PLGA 85/15 эффективно сглаживает кислотность: P/N практически не меняется в течение 50 суток, что подтверждает буферную функцию наполнителя и снижает риск токсического кислотного ответа. В целом L-MeGL-сополимеры формируют новый класс pH-стабильных материалов: высокая статистичность распределения звеньев и масштабируемый синтез ($M_n > 150$ кДа) открывают возможности для незакисляющих имплантатов, фиксаторов, систем доставки и костнозамещающих композитов.

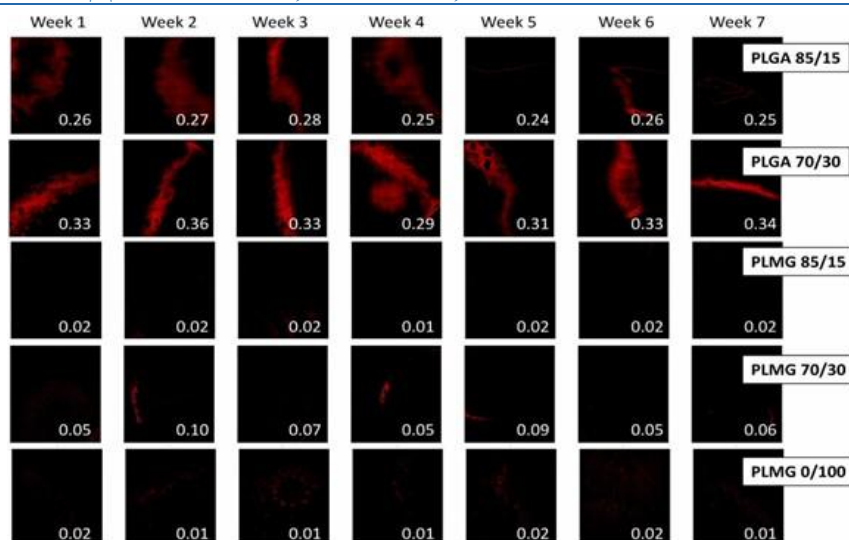


Рисунок 2. Динамика гидролиза (нед. 1–7): формирование кислых зон в плёнках PLGA vs их отсутствие в PLMG. Красные пиксели – протонированная форма 4-РУМРО; числа – отношение интенсивностей (P/N). Разрешение 1280×1280 пикселей

1. Nifant'ev I.E. и др. Chemical features of the synthesis, degradation, molding and performance of poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA) and PLGA-based articles // European Polymer Journal. 2024. Т. 215. С. 113250.
2. Stayshich R.M. и др. New Insights into Poly(lactic-co-glycolic acid) Microstructure: Using Repeating Sequence Copolymers To Decipher Complex NMR and Thermal Behavior // JACS. 2010. Т. 132. С. 10920-10934.
3. Nifant'ev I.E. и др. Efficient synthetic approach to copolymers of glycolic and lactic acids for biomedical applications // Mendeleev Communications. 2018. Т. 28. С. 412-414.

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

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЯДА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Криводубский Д.П.¹, Баян Ю.А.¹, Волик К.К.¹, Герасимов Е.Ю.²,
Панков И.В.¹, Алексеенко А.А.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
dmitriy12k@yandex.ru

В современных исследованиях все больше внимания уделяется поиску и разработке альтернативных источников энергии. Перспективным направлением в данной области считаются топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Платиноуглеродные (Pt/C) электрокатализаторы – важная составляющая таких топливных элементов. Данный тип катализаторов представляет собой наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на поверхность углеродного носителя (УН). Характеристики и эффективность работы ПОМТЭ напрямую зависят от морфологии используемых электрокатализаторов. Одним из перспективных способов управления характеристиками топливного элемента данного типа является допирование углеродной подложки р-элементами, в частности, атомами азота.

Данная работа направлена на изучение способов управления структурно-морфологическими и электрохимическими характеристиками Pt/C электрокатализаторов путем модифицирования углеродной подложки. В частности, исследуются катализаторы на основе допированных азотом углеродных носителей.

Коммерческая сажа Ketjenblack EC-300J и Vulcan XC-72 были выбраны базовыми для проведения исследования. Образцы Ketjenblack EC-300J были модифицированы путем термообработки с разным количеством азотсодержащего соединения (С:меламин – 1:0, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10). Методом жидкофазного синтеза в водно-органической среде на основе



исходных УН Ketjenblack EC-300J и Vulcan XC-72, термообработанного при 600°C Ketjenblack EC-300J и полученных N-допированных носителей были синтезированы платиноуглеродные электрокатализаторы (K3, V72, K3-600, K3-N1, K3-N2, K3-N5, K3-N10 соответственно). Массовая доля платины в полученных образцах составила от 18% до 21% при закладываемых теоретически 21%. Размер кристаллитов платины составил в среднем около 2 нм.

Коммерческий Pt/C материал HISPEC 3000 был выбран в данной работе образцом сравнения (загрузка платины сравнима с нашими образцами – 20%). Были проведены исследования электрохимических характеристик полученных катализаторов методами циклической и линейной вольтамперометрии. Значения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и активности в реакции восстановления кислорода синтезированных нами катализаторов сравнимы или превышают характеристики образца сравнения (рисунок 1 и таблица 1). Таким образом было установлено преимущество наших материалов перед коммерческим аналогом.

По итогам исследования полученных катализаторов были отобраны материалы с наиболее высокими характеристиками (V72, K3-N5, K3-N10). Отобранные образцы были подвергнуты стресс-тестированию, исследовалась деградация катализаторов в рабочих условиях. Катализаторы на N-допированных носителях показали стабильность сравнимую или превышающую коммерческих аналог. Из всех изучаемых образцов наименьшая склонность к деградации была выявлена у электрокатализатора синтезированного на основе исходного УН Vulcan XC-72 (по ЭХАП – 28%; по $I_{\text{масс}}$ – 12%).

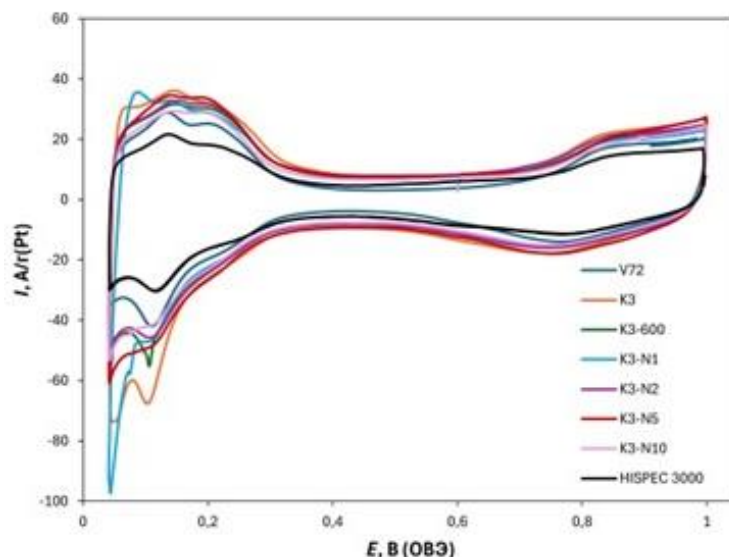


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы образцов, 2й цикл, 0,1 М НСlО₄, насыщ. Ar, 20 мВ/с

Табл. 1. Характеристики образцов, полученных на различных углеродных носителях и образца сравнения (коммерческий материал HISPEC 3000).

Образец	Углеродный носитель	Массовая доля Pt, %	ЭХАП, м ² /г(Pt)	$I_{\text{масс}}$, А/г(Pt)	$E_{1/2}$, В
V72	Vulcan XC-72	21,0	99±10	467±47	0,92
K3	Ketjenblack EC-300J	20,57	131±13	305±31	0,90
K3-600	C_K3-600	19,45	115±12	291±29	0,90
K3-N1	C_K3-N1	19,18	142±14	342±34	0,90
K3-N2	C_K3-N2	19,85	120±12	259±26	0,90
K3-N5	C_K3-N5	18,34	124±12	493±49	0,91
K3-N10	C_K3-N10	20,63	108±11	481±48	0,91
HISPEC 3000	-	20,0	69±8	254±25	0,90

Из анализа полученных данных о структурно-морфологических и электрохимических характеристиках Pt/C электрокатализаторов на N-допированных носителях были установлены условия допирования способствующие повышению характеристик синтезированных на их основе катализаторов. Был обоснован выбор именно коммерческого материала Ketjenblack EC-300J, как основы для исследований в области допирования азотом УН.



В будущем планируются поиск и испытание альтернативных методов допирования углеродных носителей, синтез на их основе платиноуглеродных электрокатализаторов, исследование и сравнение электрохимических и структурных характеристик полученных образцов.

1. Huang L. Advanced Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Fuel Cells // Acc Chem Res. American Chemical Society. 2021. Т. 54. № 2. С. 311-322.

2. Tachibana N. Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction catalysts synthesized via a simple alcohol reduction method // SN ApplSci. Springer Nature. 2021. Т. 3. № 3.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 24-79-10162 реализуемого в Южном федеральном университете.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

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

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

Вопрос иммобилизации радиоактивных отходов остаётся актуальным на протяжении длительного времени и представляет собой сложную инженерно-технологическую задачу. К материалам, используемым для долговременного захоронения радиоактивных отходов, предъявляются строгие требования, включающие высокую прочность, химическую стойкость и способность сохранять эксплуатационные свойства в течение длительного периода времени [1, 2]. В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов наиболее широко применяются стекло и цемент. Однако данные материалы имеют ряд ограничений: недостаточную радиационную стойкость, низкую устойчивость к воздействию агрессивных сред и термодинамическую неустойчивость при длительной эксплуатации. Перспективной альтернативой являются геополимерные материалы — алюмосиликатные полимерные матрицы, аморфной или частично кристаллической структуры. Основными структурными единицами геополимеров являются тетраэдры $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$, комбинация и степень упорядоченности которых определяют физико-химические свойства материала. Обобщённая формула геополимеров имеет вид $M_n[-(SiO_2)_z-AlO_2-]_n \cdot wH_2O$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$ [3,4]. Геополимерные материалы характеризуются высокой химической стойкостью, термической стабильностью, механической прочностью и долговечностью, что определяет их перспективность для применения в технологиях иммобилизации радионуклидов.

Целью настоящей работы являлась разработка геополимерных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов на основе метакаолина и клиноптилолита, полученных методом щелочной активации, а также оценка их механических и физико-химических характеристик. Модельным раствором служил раствор нитрата цезия ($CsNO_3$). Клиноптилолит $((Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O)$ – природный цеолит, использованный в качестве сорбента для извлечения ионов Cs^+ из раствора. Клиноптилолит характеризуется высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам Cs^+ , что обеспечивает эффективность сорбции и делает его перспективным для применения в матрицах для иммобилизации радиоактивных отходов. В роли основных показателей качества материала рассматривались прочность на сжатие и химическая устойчивость в агрессивных средах, таких как $NaOH$, H_2O .

В ходе исследования были проведены сравнительные сорбционные эксперименты, показавшие, что сорбционная емкость клиноптилолита и метакаолина по отношению к ионам Cs^+ составила – 90 мг/г и 35 мг/г. Данный результат демонстрирует существенное превосходство клиноптилолита как сорбента: он способен удерживать в три раза больше ионов радионуклида, что обосновывает его использование в составе геополимерной матрицы для повышения эффективности иммобилизации. Для оценки стойкости геополимерных матриц к выщелачиванию радионуклидов было проведено исследование химической

устойчивости образцов, насыщенных ионами Cs^+ . Образцы выдерживали в дистиллированной воде и 0,1 М растворе NaOH , а отбор проб осуществляли через 1, 2, 3, 5 и 7 суток. Установлено, что скорость выщелачивания не превышает $1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$, что соответствует требованиям ГОСТ Р 51883–2002 для цементированных радиоактивных отходов [5].

На рис. 1(а) представлены рентгеновские дифрактограммы геополимерных материалов, содержащих 7,1, 20,7 и 34,8 % масс. клиноптилолита. Во всех составах доминирует аморфная составляющая, подтверждающая успешное протекание процесса геополимеризации и формирование трёхмерной пространственно-сшитой алюмосиликатной сети. С увеличением массовой доли клиноптилолита возрастает интенсивность цеолитовых рефлексов, накладывающихся на основную фазу. Это свидетельствует о сохранении кристаллической структуры клиноптилолита в условиях синтеза и о его устойчивости в щелочной среде.

Таким образом, полученные данные подтверждают, что метакаолинит является основным компонентом, ответственным за формирование аморфной геополимерной матрицы, тогда как клиноптилолит сохраняется в виде стабильной кристаллической фазы.

На рис. 1(б) представлены результаты испытаний геополимерных матриц на сжатие при различном содержании клиноптилолита. Увеличение доли клиноптилолита в составе геополимерной матрицы более 20 % приводит к снижению прочности, вероятно, вследствие роста пористости, появления микротрещин и нарушения связности компонентов. Однако значения величины прочности более 30 МПа соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам, применяемым для упрочнения и изоляции радиоактивных отходов [5]. В качестве оптимального состава для дальнейших исследований выбран образец, содержащий 20,7 % масс. клиноптилолита, демонстрирующий прочность порядка 35 МПа.

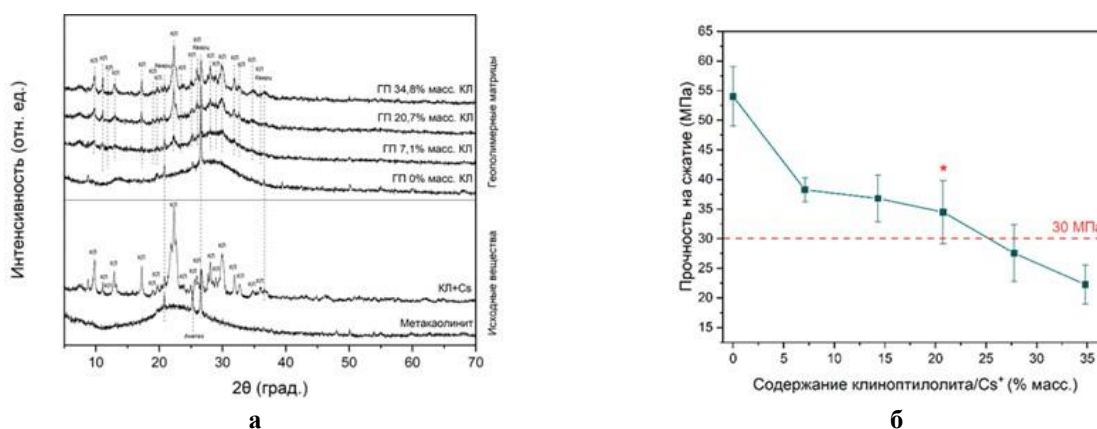


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных веществ и геополимерных (ГП) матриц с различным содержанием клиноптилолита (КЛ) (а); механическая прочность геополимерных матриц на основе метакаолинита с различным содержанием клиноптилолита, насыщенного ионами Cs^+ (б)

Полученные результаты демонстрируют, что геополимерные матрицы на основе алюмосиликатных прекурсоров обладают высокой прочностью и низкой скоростью выщелачивания, что подтверждает их пригодность для долговременной иммобилизации радиоактивных отходов.

1. Крупская В.А. Современные требования к материалам для захоронения радиоактивных отходов // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 322–328.
2. Аликина Ю.А., Алексеев А.А., Голубева О.Ю. Геополимерные материалы: проблемы, достижения и перспективы // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. № 2. С. 114–131.
3. Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials // Journal of Thermal Analysis. 1991. Vol. 37. No. 8. P. 1633–1656.
4. Wang L., Liang T. Ceramics for high level radioactive waste solidification // Journal of Advanced Ceramics. 2012. Vol. 1. № 3. P. 194–203.
5. ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. М.: Госстандарт России, 2002. 14 с.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>).



ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ

Кузьмина К.А., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Саетова Н.С., Кузьмин А.В.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

stud160688@vyatsu.ru

Стекла и стеклокерамики занимают важное место среди герметизирующих материалов для высокотемпературных энергоустановок благодаря способности переходить в вязкотекучее состояние, что позволяет обеспечить плотный контакт между соединяемыми материалами [1]. Бариево-силикатные стеклогерметики, демонстрируют хорошие механические и термические свойства, однако могут требовать стабилизации вязкости. В данной работе мы решили исследовать влияние оксидов группы лантаноидов на бариево-силикатные стекла, так как использование редкоземельных элементов повышает вязкость стекла, что одновременно позволяет корректировать термические характеристики стекол, включая коэффициент термического расширения и температуры стеклования и герметизации.

В данной работе исследовали влияние таких оксидов как: Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Ho_2O_3 и Dy_2O_3 на свойства базового бариево-силикатного стекла системы $55,8\text{BaO}-28,1\text{SiO}_2-1,7\text{Al}_2\text{O}_3-4,4\text{MgO}-10\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %). Модификация состава проводилась путем частичного замещения оксида бора на 3 мас. % соответствующих оксидов лантаноидов. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало повышение температуры стеклования с 620°C (для базового состава) до $640-660^\circ\text{C}$ для составов с оксидами лантаноидов. Дилатометрические измерения выявили снижение коэффициента термического расширения с $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $7,9-8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Температуры герметизации были выбраны экспериментально по форме спрессованного и спечённого цилиндрического образца на инертной подложке. Критерием оптимальной температуры герметизации принимали форму полусферы, при этом краевой угол смачивания использовался как критерий определения вязкости и оптимальной температуры: значения менее 90° соответствовали достижению требуемой реологической подвижности расплава. На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что базовое стекло характеризуется температурой склейки 770°C , в то время как стёкла, модифицированные оксидами диспрозия и неодима, демонстрируют лучшую смачиваемость при температуре склейки 850°C по сравнению с образцами, содержащими оксиды гольмия и лютеция (температура склейки свыше 900°C). Величина краевого угла смачивания для составов с Dy_2O_3 и Nd_2O_3 составила менее 90° , в то время как для стекол с Ho_2O_3 и Lu_2O_3 этот показатель достигал 90° .

Экспериментально установлено, что модификация бариево-силикатных стеклогерметиков оксидами лантаноидов позволяет улучшать их ключевые эксплуатационные характеристики. Введение Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Ho_2O_3 и Dy_2O_3 повышает температуру стеклования на $20-40^\circ\text{C}$, но снижает коэффициент термического расширения. Полученные стеклогерметики могут быть использованы для герметизации среднетемпературных топливных элементов. В дальнейшем планируется изучение химического взаимодействия между стеклом и сочленяемыми материалами при длительных выдержках при температурах работы топливного элемента.

1. Kaur G. Solid oxide fuel cell components: Interfacial compatibility of SOFC glass seals. 2015.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЯЧЕИСТЫХ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ СТРУКТУР С ПЕРСПЕКТИВНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

Куропятник А.М.¹, Солдатов А.А.^{1,2}

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

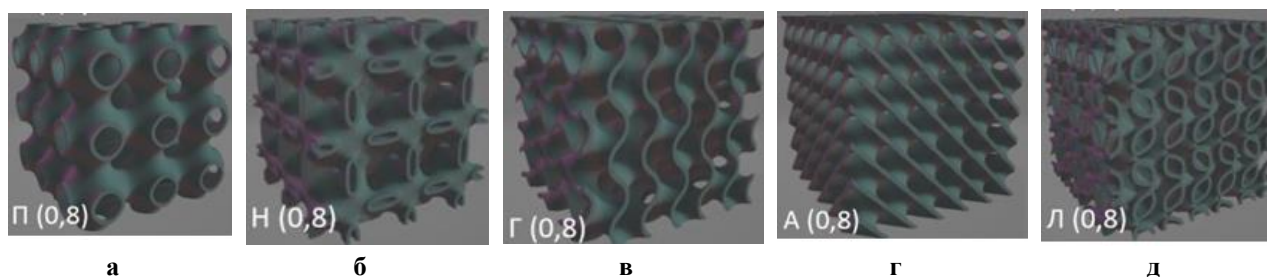
²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
yilittit@gmail.com

На сегодняшний день, повышение эффективности вибропоглощающей способности конструкции неизбежно приводит к увеличению общего веса. Особенно остро этот вопрос

представлен в аэрокосмической отрасли, где требуется баланс между легкостью, прочностью и эффективностью вибропоглощения. Перспективным решением являются трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) - упорядоченные ячеистые структуры, способные эффективно и контролируемо рассеивать механическую энергию, и обладающие высокими прочностными характеристиками при низкой плотности.

Однако, несмотря на все преимущества ТППМЭ-структур, их изготовление с помощью традиционных (субстративных) методов - невозможно или нецелесообразно, что заставляет искать новые подходы. Так, с появлением и развитием аддитивных технологий (3D-печати) появилась возможность моделировать и получать структуры сложной формы, целенаправленно спроектированные под конкретные условия нагружения, в том числе из разных материалов.

Основываясь на комплексном анализе литературных данных и ряде собственных наработок, были выделены структуры, демонстрирующие выдающиеся демпфирующие и прочностные характеристики. Так, был разработан ряд 3D моделей классических и перспективных ТППМЭ-геометрий (Примитив, Гироид, Алмаз, Неовиус, Лидиноид), образцы которых были изготовлены методом FDM-печати. Для оценки влияния свойств материала на вибродемпфирующие характеристики образцов, структуры были напечатаны из разных материалов (PLA и ABS пластиков).



**Рис. 1. 3D модели перспективных вибропоглощающих структур:
а) Примитив; б) Неовиус; в) Гироид; г) Алмаз; д) Лидиноид**

Для оценки демпфирующих свойств использовался метод квазистатического циклического сжатия. Коэффициент демпфирования (ξ) рассчитывался на основе анализа гистерезисных петель как отношение энергии, рассеянной за цикл нагружения (площадь петли гистерезиса), к максимальной упругой энергии, запасенной в материале. Испытания проводились при трех скоростях нагружения для анализа влияния уровня деформации.

Результаты экспериментального исследования демонстрируют комплексную картину влияния геометрии, материала и скорости деформации на демпфирующие свойства ТППМЭ-структур. Установлено, что геометрия «Лидиноид», напечатанная из PLA показала максимальный средний коэффициент демпфирования 4,22% (при 4% для ABS с той же геометрией), а «Неовиус» из ABS достиг пикового значения 4,70% при низкой скорости нагружения. Критичным результатом стала радикально разная реакция материалов на скорость деформации. PLA продемонстрировал исключительную стабильность: его показатели колебались в узком диапазоне от 3,80% до 3,88%, независимо от скорости. В отличие от него, эффективность ABS структур неуклонно снижалась с ростом скорости – с 4,10% до 3,45%.

В дальнейшем, Комбинируя различные ТППМЭ-геометрии в одной детали, можно создавать материалы с программируемым градиентом жесткости и демпфирования, что перспективно для аэрокосмической отрасли и точного машиностроения.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 21-73-30019.



GFC И K-GFC ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ CO₂ В ПРОДУКТЫ С ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ

Лазаренко А.С., Семенова С.В., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

alisa.grin2012@gmail.com

Химические процессы, направленные на преобразование оксидов углерода, приобретают все большую значимость в связи с всемирной потребностью в экологически чистых энергетических технологиях и необходимостью сокращения выбросов парниковых газов. Перспективным подходом к решению этой задачи является применение каталитических систем, которые способны с высокой селективностью превращать CO₂ в полезные химические соединения. В этом отношении особого внимания заслуживают перовскитоподобные оксиды, характеризующиеся высокой термической стабильностью, возможностью изменения структуры и потенциалом для направленной корректировки их каталитических характеристик путем частичного замещения катионов в кристаллической решетке [1, 2].

Перовскитоподобные структуры типа ABO₃ обладают высокой степенью композиционной гибкости – именно такое свойство позволяет целенаправленно регулировать электрохимические свойства, подвижность ионов кислорода и количество кислородных вакансий в структуре. Введение ионов калия, одновалентного щелочного иона, в А-позицию решетки материала создает дисбаланс заряда посредством алиовалентного замещения, тем самым нарушая электрическую нейтральность решетки, что, в свою очередь, улучшает электропроводность и усиливает кислородный обмен, поверхностный и внутренний, тем самым повышая каталитические свойства системы, в частности, его активность, селективность и стабильность [3,4].

Настоящее исследование посвящено системному изучению оксидов с перовскитоподобной структурой K_xGd_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ (x=0;0,01;0,05; y=0;0,5), предназначенных для процессов каталитического гидрирования оксидов углерода. Сложные оксиды получены золь-гель методом, что обеспечивает высокую гомогенность состава и контролируемую морфологию. Фазовый состав исследовался методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием базы данных PDF-2 для идентификации кристаллических фаз. Элементный состав контролировался с помощью рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Структурно-химический анализ дополнен инфракрасной спектроскопией для выявления функциональных связей и подтверждения формирования перовскитной матрицы. Кислородная стехиометрия/нестехиометрия определялась химически методом йодометрического титрования.

По данным РФА все образцы являются однофазными и имеют орторомбическую сингонию. На дифрактограммах доминирует рефлекс с относительной интенсивностью 100 % при $2\theta \approx 33-34^\circ$, характерный для перовскитной фазы. Сопоставление дифрактограмм выявило небольшое смещение в сторону больших углов у кобальтосодержащих образцов интенсивности рефлексов, что свидетельствует о сохранении типа кристаллической структуры при варьировании соотношения Fe/Co.

Вместе с тем при увеличении степени замещения $Fe^{3+} \rightarrow Co^{3+}$ наблюдается систематическое смещение дифракционных максимумов в область больших углов 2θ , что обусловлено уменьшением ионного радиуса Co^{3+} по сравнению с радиусом Fe^{3+} . Это свидетельствует о сжатии решётки и несимметричной её деформации. Расчётные параметры элементарной ячейки подтверждают монотонное уменьшение параметров ячейки с ростом доли кобальта.

Морфологическое исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что все образцы имеют сходную пористую структуру; частицы имеют сферическую форму и размер ~50-60 нм, что значительно больше размера, рассчитанного по РФА (~20-30 нм), и свидетельствует об образовании поликристаллитов. При этом образцы, содержащие кобальт, демонстрируют более крупные частицы и менее выраженную



пористость.

ИК-спектроскопия также подтверждает образование перовскитных структур: все спектры содержат широкие интенсивные полосы в диапазоне $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний связи Gd--O и Fe--O/Co--O в октаэдрах BO_6 . Наблюдаемый пик при $\sim 1507\text{ см}^{-1}$ на спектрах образцов с составом $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ описывает наличие остатков лимонной кислоты.

Элементный анализ подтвердил присутствие указанных элементов, однако выявил некоторую потерю К при высокотемпературном синтезе. Анализ кислородной нестехиометрии показал, что все образцы относятся к анион-дефицитным перовскитам ($0,1 \leq \delta \leq 1$). Введение Со и К приводит к росту δ , что свидетельствует о формировании кислородных вакансий и перестройке электронной структуры.

Исследование показало, что сложные оксиды $\text{K}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ катализируют гидрирование смеси CO/CO_2 через двухстадийный механизм, включающий восстановление CO_2 до CO (обратная реакция сдвига водяного пара) с последующим гидрированием CO до лёгких углеводородов. Адсорбционные и каталитические характеристики этих оксидов определяются их составом, числом кислородных вакансий и долей В-металла в частично восстановленном состоянии. Наиболее выраженный синергетический эффект в образовании лёгких олефинов наблюдается на образцах с эквимольным содержанием железа и кобальта в В-позиции, что связано с оптимальным количеством кислородных вакансий и соответствующим соотношением $\text{B}^{2+}/\text{B}^{3+}$. Введение калия в А-позицию образцов $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ способствует увеличению концентрации кислородных вакансий, активации электронных дырок и переводу катионов Fe и Со в состояние смешанной валентности ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), создавая благоприятные условия для селективного образования лёгких олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$.

Изменение состава перовскита путем замены железа на кобальт и добавления ионов калия оказалось действенным способом улучшить характеристики катализатора – как по эффективности, так и по избирательности. Полученные данные подтверждают необходимость в разработке материалов, имеющих дефекты кислорода и контроль над электронной структурой, что указывает на необходимость совершенствования составов и структур катализаторов для будущей переработке оксидов углерода.

1. Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhou Ch., Subramanian V., Zhang Q., Wang Y. New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO_2 into hydrocarbon chemicals and fuels // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3193–3228.

2. Pogosyan N.M., Pogosyan M.D., Shapovalova O.V., Strekova L.N., Tavadjan L.A., Artyunov V.S. Oxidative pyrolysis of propane with an admixture of ethylene // NefteKhimiya. 2016. V.56.P. 612–616.

3. Ji Q., Bi L., Zhang J., Cao H. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction // Energy & Environmental Science. 2020. Vol. 13, No. 5.

4. Feng J., Wang Y., Li H., Zhao Z., Zheng H., Ding X. Active potassium-doped perovskite cathodes with high oxygen defects for high-temperature CO_2 electrolysis // ACS Sustainable Chem. Eng. 2025. V. 13. I. 25. P. 9565–9575

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24–29–00341,
<https://rscf.ru/project/24-29-00341>.*

ТРИФТОРТРИХЛОРЭТАН КАК ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ И ОХЛАЖДАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ В ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Лазерко В.А.

*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
LazerkoVA@gmail.com*

В современном мире энергетическая сфера ежедневно эволюционирует, объемы потребления энергии растут, появляются новые методы получения и возобновления электрической энергии, предъявляются новые требования к энергетическим установкам, возникают новые проблемы. Одной из таких проблем является избыток выделяемой тепловой энергии (тепловые потери) в процессе работ различных промышленных предприятиях, энергетических установок, силовых машин, генераторов, ТЭЦ и др. В большинстве случаев

выделяемая тепловая энергия не обладает достаточной температурой (меньше 230-300 °С) и относится низко потенциальным источникам энергии, поэтому эту энергию не принято использовать, однако даже такую тепловую энергию можно преобразовать и с достаточной эффективностью использовать в электротехнических комплексах. Для преобразования остаточного тепла достаточно использовать органический цикл Ренкина [1]. Для эффективной работы установки цикла необходимо правильно подобрать рабочее тело. В качестве рабочего тела необходимо использовать жидкость с низкой температурой кипения. В качестве такого тела выступают фреоны и др. жидкости.

Фреоны (хладоны) представляют собой фторсодержащие насыщенные углеводороды. Для хладонов характерна хорошая совместимость с большинством материалов, применяемых в электротехнических изделиях. Кроме того, они отличаются уникальными теплофизическими характеристиками и способны обеспечивать гораздо более эффективный отвод тепла от охлаждаемых элементов, чем трансформаторные масла и кремнийорганические жидкости (таблица 1). Также фреоны обладают хорошими диэлектрическими свойствами, что позволяет уменьшить изоляционные расстояния. Другим важным преимуществом фреонов являются их полная негорючесть и высокая дугостойкость. Свойства хладонов полностью удовлетворяют предъявляемые требования к материалам в качестве охлаждающей и диэлектрической жидкости, применяемых в электрических машинах [2].

Табл. 1. Сопоставление характеристик фреона R113 и трансформаторного масла

Параметр	Фреон R113	Трансформаторное масло
Плотность, кг/м ³	1576 при 20 °С	895 при 20 °С
Температура кипения, °С	47,6	
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,07	0,12
Кинематическая вязкость, 10 ⁻⁶ , м ² /с	0,43	9
Пробивное напряжение при 50 Гц и 25 °С, кВ	31	70
tg δ, при 100 Гц и 25 °С	0,0001	0,005
ρ при 25 °С, Ом·м	10 ¹⁴	10 ¹⁰ -10 ¹¹ при 90 °С

Трифтортрихлорэтан (фреон R113) в качестве диэлектрической и охлаждающей жидкости был применен для разработки дискового генератора на постоянных магнитах вертикального исполнения с аксиальным воздушным зазором мощностью 1 МВт [3]. Применение электроизоляционной и охлаждающей жидкости позволило существенно улучшить массогабаритные характеристики генератора: уменьшена толщина электрической изоляции катушек обмотки статора, уменьшены активные сечения, снижены допустимые расстояния между активными и конструктивными элементами машины. Кроме того, повышена надежность работы генератора в целом. В осуществляемой системе охлаждения тепловые потери генератора отводятся к жидкому хладагенту R113. Хладагент в генераторе нагревается за счет отвода омических и добавочных потерь в обмотке статора, потерь в ферромагнитных сердечниках статора, потерь в постоянных магнитах ротора, потерь в конструктивных элементах генератора. Незначительное увеличение потерь на трение дисков ротора при вращении в среде фреона компенсируется их полезным использованием в теплонасосной установке, организованной по циклу Ренкина (рис.1.).

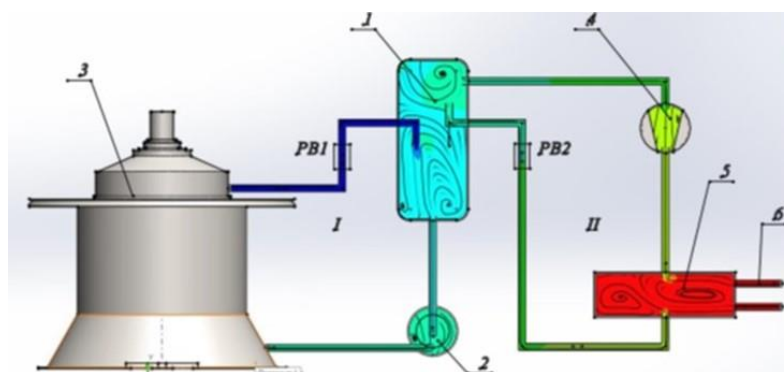


Рис. 1. Принципиальная схема системы охлаждения генератора с теплонасосным контуром по циклу Ренкина



Нагретая жидкость дросселируется в регулирующем вентиле РВ1 и поступает в сосуд 1, где происходит разделение и жидкости и образовавшегося при дросселировании пара. Паровая фаза отводится к компрессору 4 и после сжатия конденсируется в конденсаторе 5 с отдачей теплоты на более высоком температурном уровне. Сжиженный хладагент дросселируется в вентиле РВ2 и поступает в разделительный сосуд 1. В конденсаторе 5 теплота передается воде, нагретая вода поступает к потребителю. Таким образом происходит утилизация тепловой энергии повышая КПД всего комплекса в целом, также позволяя снизить экономические затраты на обогрев помещений, бассейнов и др. элементов.

Резюмируя выше сказанное, трифтортрихлорэтан обладает качественными показателями, которые удовлетворяют требованиям электротехнической промышленности. Стоит отметить, что идея применения фреонов в электрических генераторах не нова, но до сих пор является актуальной темой и задачей в рамках выполнения задач, установленных постановлением Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 321 “Об утверждении государственной программы Российской Федерации “Энергоэффективность и развитие энергетики”.

1. Белов Г.В., Дорохова М.А. Органический цикл Ренкина и его применение в альтернативной энергетике // Наука и образование. 2014. №. 2. С.99-124.

2. Чубраева Л.И. Генераторы нетрадиционного исполнения (исследования и методы расчета). Л.: Наука, Ленинград. отд-е, 1991. 246с.

3. Тимофеев С.С., Пинчук М.Э. и др. Фундаментальные исследования совершенствования режимов работы распределенных и изолированных энергосистем с использованием современных сетевых накопителей энергии: отчет о НИР / руководитель Чубраева Л.И.; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации ФГБУН Институт электрофизики и электроэнергетики Российской Академии наук. – Санкт-Петербург, 2022. – 70 с. Рег. номер гос. учета НИОКТР 122041900053 –9, Рег. номер № 1021060909065-9-2.2.1;2.7.3

4. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 321 “Об утверждении государственной программы Российской Федерации “Энергоэффективность и развитие энергетики”.

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФАЗ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА (ФАЗ ШЕВРЕЛЯ) С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Левин Д.О., Фомичев В.В., Носикова Л.А., Колобанов А.И.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

dima-levin-2002@mail.ru

В течение последних десятилетий сложные сульфиды со структурой фаз Шевреля являются объектом постоянного внимания в научном кругу благодаря своим высоким сверхпроводящим критическим свойствам: температуре сверхпроводника и показателю магнитного поля. Помимо этого, материалы на основе фаз Шевреля, в зависимости от состава, обладают интересными с точки зрения дальнейшего применения электрохимическими, каталитическими и термоэлектрическими свойствами, что также побуждает к расширению исследований в соответствующей области [1].

Сложное сочетание свойств соединений на основе фаз Шевреля (общая формула MB_6X_8 , где $A=M^{1+; 2+; 3+}$; $B = Mo, W, Re, Nb, Ta$; $X = S, Se, Te$) объясняется уникальностью кристаллической структуры, в которой за счет внедрения катионов различных размеров появляется возможность регулировать характеристики материалов на стадии их синтеза. Общую кристаллическую структуру этих соединений удобно представлять в виде кластеро-единичных кубических фрагментов Mo_6S_8 , связанных мостиковой связью через анион серы и образующих между собой межкастерные пространства, в которых локализуется катион в А положении (рис. 1.) [1].

Особый интерес вызывают сложные сульфиды со структурой фаз Шевреля, содержащие РЗЭ в качестве катиона в А положении в связи с тем, что такие системы могут проявлять не только сверхпроводящие, но и магнитные свойства. Так, например, соединение состава $EuMo_6S_8$ является ферромагнетиком с эффективным моментом намагниченности равным 7,95 $\mu B/f.u.$ [1, 2].

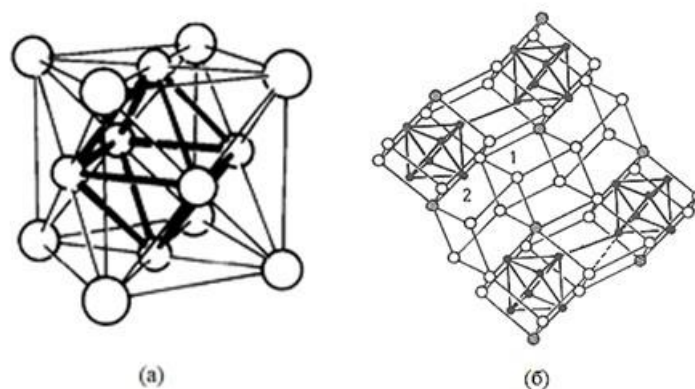


Рис. 1. (а) Единичный фрагмент октаэдра Mo_6S_8 ; (б) вид проекции 4 блоков Mo_6S_8 на гексагональную плоскость [1]

В настоящее время, существуют множество различных методов получения этих соединений. Наиболее широко используемым и легко доступным считается ампульный синтез, который заключается в твердофазном взаимодействии реагентов друг с другом при сравнительно высокой температуре (1050-1200 °С) в предварительно дегазированной закрытой системе. Однако, исследования интеркалированных ионами редкоземельных элементов сложных сульфидов, полученных в ходе ампульного синтеза, сопряжены с рядом проблем, главными из которых являются энергоёмкость процесса, однородность фазового состава продукта и размер частиц [3]. В следствие чего, актуальной задачей является оптимизация способа получения фаз Шевреля ампульным методом - на примере соединения с общей формулой EuMo_6S_8 .

В данной работе были исследованы зависимости влияния наличия катализатора и восстановителя на фазовый состав системы Eu-Mo-S (рис. 2).

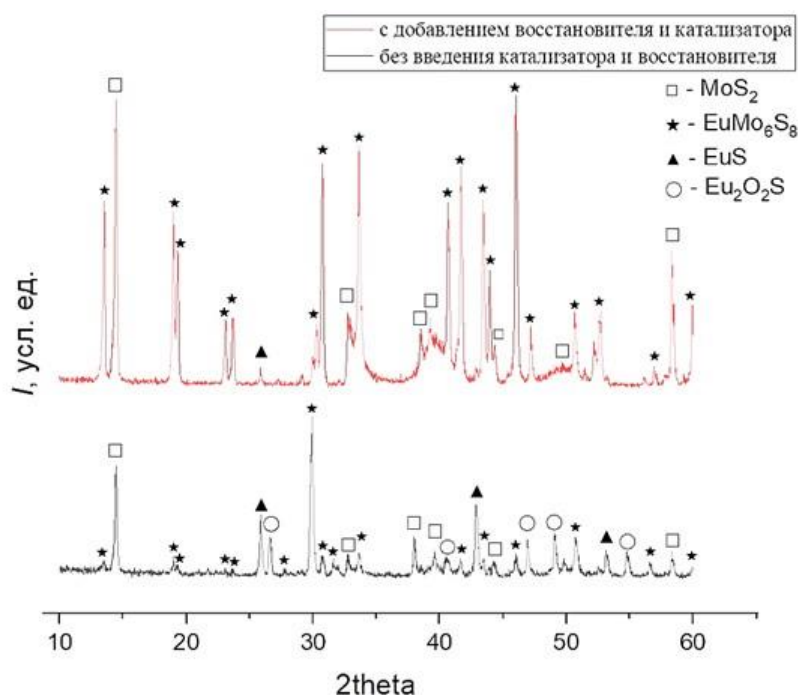


Рис. 2. Рентгенограммы порошкообразного материала до и после введения модифицирующих добавок

Анализ результатов РФА показал, что введение катализатора улучшило фазовый состав системы и выход целевого продукта, что выражается в усилении рефлексов, относящихся к соединению EuMo_6S_8 . Введение восстановителя также оказало положительное влияние на систему, предотвратив появление кислородсодержащей фазы.

Помимо этого, ряд экспериментов был направлен на изоморфное замещение катионов молибдена катионами ниобия в различных соотношениях (табл. 1.).



Табл. 1. Уточнение параметров кристаллической решетки.

Формула	Образец	$a=b=c$, Å	Δa	$\alpha=\beta=\gamma$, °	$\Delta\theta$
EuMo ₆ S ₈	Эталон	6,5531	-	88,931	-
EuMo _{5,9} Nb _{0,1} S ₈	L1	6,531	0,0221	88,87	0,061
EuMo _{5,8} Nb _{0,2} S ₈	L2	6,518	0,0351	88,79	0,141
EuMo _{5,85} Nb _{0,15} S ₈	L3	6,524	0,0291	88,83	0,101

Такой результат можно объяснить отклонением от стехиометрии целевого соединения, то есть дефектностью. Часть реакционной смеси прореагировала с образованием побочных продуктов, что могло привести к возникновению свободных вакансий, которые предположительно повлияли на параметры кристаллической решетки.

Для образца L2 были измерены магнитные свойства. Для сопоставления результатов петля гистерезиса измерялась и для образца без изоморфного замещения ниобием (d1).

Исследуемые образцы демонстрируют характерные признаки ферромагнитного упорядочивания: их зависимости намагниченности от внешнего поля образуют замкнутые петли с ненулевой остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой. При этом образец L2 достигает более высокой намагниченности насыщения и сохраняет большую остаточную намагниченность, но требует меньшего обратного поля для размагничивания, в то время как образец d1, напротив, труднее размагнитить, хотя его намагниченность ниже. Это указывает на то, что L2 относится к более мягким магнитным материалам, а d1 – к более жестким.

1. Peña O. Chevrel phases: Past, present and future // *Physica Superconductivity and its Applications*. 2015. V. 514. P. 95-112.

2. Peña O., et. al. Rare earth based chevrel phases REMo₆X₈: Crystal growth, physical and superconducting properties // *Progress in Solid State Chemistry*. 1989. V. 19. № 3. P. 165-281.

3. Cheng Y., et al. Facile Synthesis of Chevrel Phase Nanocubes and Their Applications for Multivalent Energy Storage // *Chemistry of Materials*. 2014. V. 26. № 17. P. 4904-4907.

Работа выполнена по инициативной НИР 194-ИТХТ.

СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ (Sr,Eu)(Co,Fe)O_{3-δ}

Легонькова В.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

legonkova.valeria@mail.ru

Многокомпонентные сложные оксиды (Sr,Eu)(Co,Fe)O_{3-δ} являются перспективными материалами для катодов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов и т.д.

В настоящей работе методом глицерин-нитратного синтеза получена серия образцов Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} с $x = 0.1, 0.2, 0.3$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$. Исходными реагентами служили Eu₂O₃ (99.99%), SrCO₃ (ос.ч.), FeC₂O₄·2H₂O (ч.д.а.) и металлический кобальт, полученный восстановлением Co₃O₄ в токе водорода при 673–973 К. Заключительный отжиг проведен при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с последующей закалкой образцов на комнатную температуру со скоростью ~500 К/мин.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что кристаллическая структура оксидов существенно зависит от их состава. Дифрактограммы образцов с $x = 0.1$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$; $x = 0.2$ и $0.2 \leq y \leq 0.9$; $x = 0.3$ и $0.4 \leq y \leq 0.9$ проиндексированы в кубической сингонии (пр. гр. *Pm-3m*). Структура оксидов Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} с $x = 0.2$ и $y = 0.1$; $x = 0.3$ и $0.1 \leq y \leq 0.3$ описана в тетрагональной ячейке $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (пр. гр. *I4/mmm*) с катионным упорядочением европия и стронция в А-подрешетке. Расчёт параметров элементарных ячеек выявил практически линейное увеличение объёма оксидов Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} с ростом содержания стронция и железа, что объясняется размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию (δ) кобальтитов Sr_{1-x}Eu_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} ($0.1 \leq x \leq 0.3$) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютное содержание кислорода определяли методом полного восстановления образцов в



токе водорода (10% N₂ + 90% H₂) при 1423 К. Показано, что содержание кислорода в оксидах возрастает с увеличением концентрации европия. Наблюдаемый эффект объясняется гетеровалентным замещением Sr²⁺ на Eu³⁺, которое приводит к образованию положительно заряженных дефектов Eu_{Sr}[•], препятствующих образованию кислородных вакансий V_O^{••}.

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

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИШЕНЕЙ СОСТАВА Gd-Ba₂-Cu₃-O_x И CeO₂ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВТСП-2 СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Лобков Я.А., Мальцева М.В., Коновалов П.В., Белотелова Ю.Н., Новосилова Д.С.,
Алексеев М.В., Абдюханов И.М.

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара», Москва, Россия
YALobkov@bochvar.ru*

В работе описан процесс изготовления керамических мишеней CeO₂ и Gd-Ba₂-Cu₃-O_x, разработанный в АО «ВНИИМ» для лазерной абляции, используемый при изготовлении ВТСП-2 сверхпроводников.

Структура ВТСП-2 сверхпроводника, как правило, состоит из металлической ленты-подложки, на которую нанесены текстурированные буферные слои, например YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) и слой оксида церия (CeO₂).

Мишени из CeO₂ необходимы для нанесения верхнего текстурированного слоя, обеспечивающего хорошую кристаллографическую согласованность с последующим ВТСП-слоем.

В качестве исходного материала для изготовления мишени использовали особо чистый порошок CeO₂ (99,99 %), который смешивали со связующим веществом и прессовали в закрытой пресс-форме под давлением 1 т/см². Полученные таблетки подвергали высокотемпературному обжигу на воздухе в течение двух недель для полного выгорания связующего вещества и спекания мишени до плотности, составляющей 90% от теоретической [1].

Мишени состава Gd-Ba₂-Cu₃-O_x изготавливали из порошковых прекурсоров, полученных методом совместного осаждения оксалатов гадолиния, бария и меди из азотнокислых растворов в присутствии изопропилового спирта. Осадок высушивали, подвергали пиролизу и последующему высокотемпературному синтезу на воздухе [2].

Для получения мишеней требуемой плотности использовали навески порошка с разным гранулометрическим составом. Полученные смеси порошков, замешивали со связующим веществом, прессовали и подвергали спеканию на воздухе в течении 10 дней. В результате получали мишени с плотностью 87-92% от теоретической.

Изготовленные мишени были использованы для получения ВТСП-2 сверхпроводников.

1. Белотелова Ю.Н. и др. Получение керамических мишеней буферных слоев для производства ВТСП-2 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2023. №4(120). С. 5-24.

2. Белотелова Ю.Н. и др. Получение порошковых прекурсоров и керамических мишеней для производства высокотемпературных сверхпроводников // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2022. №5(116). С. 20-26.

КОМПОЗИТЫ «CuSn(OH)₆/C» КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Логинов А.В., Апарнев А.И., Лаптинов А.А.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
loginov@corp.nstu.ru*

Гексагидроксостаннаты перовскитного типа некоторых d-металлов (Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni) и щелочноземельных металлов (например, Mg, Ca, Sr, Ba) с общей формулой MSn(OH)₆ привлекают большое внимание исследователей благодаря широкому спектру их применения. Благодаря своим уникальным свойствам, они рассматриваются как



перспективные материалы для газовых сенсоров, электродов для аккумуляторов (в частности, анодных материалов), суперконденсаторов, автономных энергетических систем для накопления и преобразования энергии, а также использование их в качестве каталитически активных веществ в химических и фотохимических реакциях [1–3].

Для улучшения электрохимических характеристик станнатов металлов, ученые активно разрабатывают композиты, в которые вводят различные добавки, например углеродные материалы [4].

В данной работе исследована возможность применения композита на основе «CuSn(OH)₆/C» как функционального материала для изготовления электродов в составе систем накопления энергии.

В данном исследовании гидроксостаннат меди CuSn(OH)₆ синтезировали гидротермальным методом. Этот метод позволяет добиться высокой конверсии реагентов и осуществлять целенаправленный контроль над морфологией, размером частиц и фазовым составом синтезируемых соединений.

Исходные хлорид меди(II) CuCl₂×2H₂O и метастаннат натрия Na₂SnO₃×3H₂O были растворены в дистиллированной воде. Количество каждого реагента составляло по 6 ммоль. Полученную смесь обрабатывали на ультразвуковом гомогенизаторе НХ-ПД Huxishiye мощностью 1000 Вт в течение 30 секунд. Для достижения pH в диапазоне 10...10,5 к раствору добавляли 1М раствор NaOH. После интенсивного перемешивания в течение 20 мин суспензию поместили в автоклавную ячейку из нержавеющей стали с тефлоновой прокладкой и нагревали при 180 °С в течение 16 ч. После охлаждения до комнатной температуры серо-зеленоватого цвета осадок отфильтровывали с помощью вакуумного насоса и промывали дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов Cl⁻ в растворе.

По данным рентгенофазового анализа на дифрактограмме образца, полученного в результате гидротермально синтеза и высушенного при 110 °С на воздухе (рис. 2, curve 1), регистрируются рефлексы, характерные для гексагидроксостанната меди CuSn(OH)₆, который имеет кристаллическую структуру с тетрагональной элементарной ячейкой (пространственная группа симметрии P4₂/nm, PDF4, cards 70-117). Самые интенсивные дифракционные пики образца со значениями около 2θ = 19.85°, 21.92°, 23.42°, 32.3°, 40.3°, 47.92° и 58.95° соответствуют плоскостям (111), (002), (200), (202), (222), (400) и (422) соответственно, что согласуется с литературными данными [5].

Для приготовления композиционного материала смешивали 35 мас.% гидроксо-станната меди и 60 мас.% модифицированного углеродного материала «C» с 5 мас.% поливинилиденфторида. Смесь механически перемешивали и сушили при 60°С в течение 30 мин для удаления растворителя. Модифицированный углеродный материал был получен химической обработкой в 6 М растворе HNO₃ в течение 6 ч при 80°С.

Удельную электрическую ёмкость полученного композиционного материала определяли методом циклической вольтамперометрии.

Композиционный материал «CuSn(OH)₆/C» продемонстрировал свое потенциальное применение в качестве электродного материала в суперконденсаторах – удельная ёмкость составили 135 Ф/г по сравнению с 6 Ф/г для композита на основе однофазного CuSn(OH)₆.

1. Zhou Z. et. al. CuSn(OH)₆ nanocubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries / Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 2001–2009.

2. Guo W. et. al. Designed synthesis of Fe-doped CoSn(OH)₆ nanocubes with enhanced N-butyl alcohol gas sensing properties / Sensors and Actuators B: Chemical. 2023. V. 379. N. 133292.

3. Mandal M. et. al. Room Temperature Synthesis of Perovskite Hydroxide, MnSn(OH)₆: A Negative Electrode for Supercapacitor / Electronic Materials Letters. 2022. V. 18. P. 559–567.

4. Abid M.H. et. al. FeSnO₃/rGO nanocomposite electrode development for supercapacitor application / J. Alloys and Compounds. 2024. V. 1008. N. 176632.

5. Almahri A. Fenton-like photocatalytic degradation of Rhodamine 6G and tetracycline under sunlight irradiation using hexahydroxy copper-stannate CuSn(OH)₆ / Inorganic Chemistry Communications. 2025. V. 177. N. 114340.

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



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АММОНИЙНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТЫХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ И $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Логинов А.В., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

st128848@student.spbu.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды являются перспективными гетерогенными фотокатализаторами процессов генерации водорода и очистки водных сред от органических загрязнителей. Одной из их уникальных особенностей является наличие химически активного межслоевого пространства, способного участвовать в реакциях ионного обмена и интеркаляции [1]. В частности, путём замещения исходных щелочных межслоевых катионов на протоны (протонирования) и последующего внедрения в межслоевое пространство аминов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов могут быть получены алкиламмонийные производные, уже успевшие хорошо зарекомендовать себя в реакциях фотокаталитического получения водорода [2, 3]. В то же время аналогичные производные оксидов с межслоевыми катионами неорганического аммония изучены достаточно слабо. Так, в доступной литературе сообщается о возможности синтеза подобных производных из щелочных ниобатов и титанатов в расплавах солей аммония [4,5], однако отсутствует детальный анализ полученных продуктов (количественный состав, структурные особенности, функциональные свойства).

Настоящий доклад посвящён получению аммонийных производных $(\text{NH}_4)\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а также исследованию их физико-химических свойств, включая фотокаталитическую активность и устойчивость в условиях фотокатализа. Синтез исходных щелочных форм оксидов осуществлялся по высокотемпературной твердофазной технологии. Возможность получения аммонийных производных на основе каждого из них изучалась как по литературной методике ионного обмена в расплаве нитрата аммония, так и путём интеркаляции аммиака из водного раствора в протонированные формы оксидов, впервые проведённой авторами. Фотокаталитические свойства и устойчивость полученных материалов изучались в реакции генерации водорода из водно-метанольного раствора. Соединения были охарактеризованы с использованием методов порошкового рентгенодифракционного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, энергодисперсионного рентгеновского и CHN-анализа. Было установлено, что описанная в литературе методика ионного обмена в расплаве применима лишь для получения аммонийных производных ниобата $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, тогда как в случае титаната $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ она приводит к преимущественному образованию его протонированной формы $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. В то же время интеркаляция аммиака из водного раствора в предварительно протонированные формы рассматриваемых оксидов позволяет успешно получить целевые аммонийные производные на основе обоих соединений. Исследование аммонийных производных как фотокатализаторов генерации водорода показало, что они уступают по проявляемой активности ранее изученным алкиламмонийным производным, однако обладают существенно более высокой устойчивостью к деградации в условиях фотокатализа.

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russian chemical reviews. 2016. Vol. 85. № 3. P.248-279.
2. Voytovich V.V. et al. Study of *n*-alkylamine intercalated layered perovskite-like niobates $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ as photocatalysts for hydrogen production from an aqueous solution of methanol//Frontiers in chemistry. 2020. V. 8. № 300.
3. Kurnosenko S.A. et al. Photocatalytic activity of *n*-alkylamine and *n*-alkoxy derivatives of layered perovskite-like titanates $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) in the reaction of hydrogen production from an aqueous solution of methanol // Catalysts. 2021. Vol. 11(11). № 1279.
4. Dion M. Nouvelles familles de phases $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ a feuillets «perovskites» // Materials research bulletin. 1981. Vol. 16. № 11. P.1429-1435.
5. Schaak R.E. $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{-xMn}_x\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Dy}$; $0 \leq x \leq 1$): a new series of ion-exchangeable layered perovskites containing B-site manganese // Chemistry of materials. 2002. Vol. 14. № 1. P.442-448.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-73-10110-П) с использованием оборудования



ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СООСАЖДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ И В МИКРОРЕАКТОРЕ СО ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Локтюшкин Н.Р.^{1,2}, Калинина М.В.¹, Абиев Р.Ш.²

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

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

Lokotih58@mail.ru

Прирост энергопотребления, ожидаемый к 2050 году, а также растущий дефицит природных энергоносителей свидетельствует о необходимости создания и совершенствования высокоэффективных электрохимических систем для аккумулирования и преобразования энергии.

Одним из способов решения целого ряда проблем водородной энергетики является разработка новых эффективных наноматериалов и технологий, в частности для топливных элементов (ТЭ). К достоинствам ТОТЭ можно отнести использование бесплатиновых катализаторов, меньшую чувствительность к каталитическим ядам, относительно низкие электродные поляризации и соответственно высокие плотности тока, отсутствие жидких компонентов и смачивания электродов.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамики состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$), полученных методом соосаждения в лабораторной установке и в микрореакторе со встречными закрученными потоками.

Табл. 1. Влияние спекающих добавок на свойства образцов, полученных двумя методами синтеза

Состав	ρ , г/см ³	ρ_b , г/см ³	$\Delta L/L$, %	P , %
Совместное обратное осаждение, +3% ZnO				
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	6.94	6.35	14.52	11.2
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	6.21	5.87	17.36	10.3
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	7.12	6.46	15.75	12.1
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	6.87	6.24	16.23	14.2
Синтез в микрореакторе (Расход – 3.1 л/мин), +3% ZnO				
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	6.29	6.02	9.93	15.02
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	6.69	6.34	15.12	12.35
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	7.23	5.79	16.25	11.67
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	5.12	4.62	14.32	13.38
Синтез в микрореакторе (Расход – 1.5 л/мин), +3% ZnO				
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	7.25	6.86	17.25	3.48
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	6.65	7.24	15.46	5.69
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	7.56	6.54	18.32	4.72
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	7.27	6.83	16.58	6.55

Синтез ксерогелей и нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов с использованием обратного титрования с низкотемпературной обработкой. Метод синтеза наноразмерных частиц в милли- и микрореакторах основан на интенсификации микросмешения и создания высокого уровня гомогенности реагирующих растворов в микрообъемах. Для обеспечения функциональности полученных электролитных керамических материалов они должны обладать оптимальной плотностью и низкой пористостью. Для получения более плотной керамики с меньшими значениям открытой пористости был проведен подбор спекающих добавок перед процессом



консолидации керамических образцов, выбрана добавка оксида цинка ZnO (табл. 1).

Табл. 2. Значения уд. электропроводности образцов, синтезированных методом соосаждения и в микрореакторе со встречными закрученными потоками

Состав CeO ₂ – Dy ₂ O ₃	$\sigma_i \cdot 10^{-2}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (700°C) без добавки В лабораторной установке	$\sigma_i \cdot 10^{-2}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (700°C) +3% ZnO В лабораторной установке	$\sigma_i \cdot 10^{-2}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (700°C) +3% ZnO В микрореакторе Расход – 1,5 л/мин	$\sigma_i \cdot 10^{-2}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (700°C) +3% ZnO В микрореакторе Расход – 3,1 л/мин
95-5	0.11	0.13	0.13	0,11
90-10	0.24	0.38	0.40	0,29
85-15	0.38	0.43	0.45	0,38
80-20	0.16	0.22	0.21	0,23

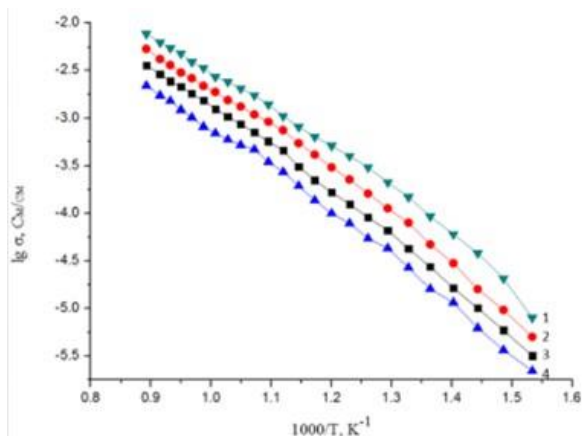


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: (CeO₂)_{1-x}(Dy₂O₃)_x x = 0,15(1); 0.10(2); 0,05(3); 0.20(4) с добавкой 3% ZnO, синтезированных в микрореакторе со встречными закрученными потоками, расход 3,1 л/мин

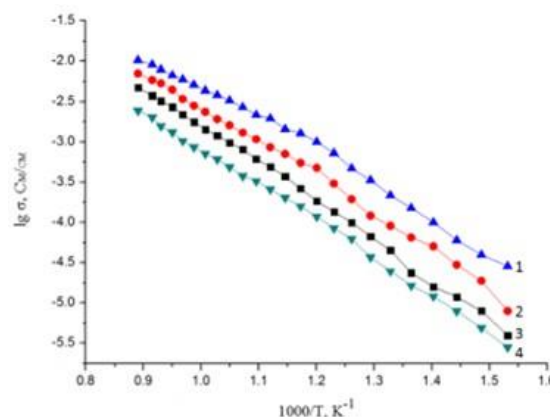


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: (CeO₂)_{1-x}(Dy₂O₃)_x x = 0,15(1); 0.10(2); 0,05(3); 0.20(4) с добавкой 3% ZnO, синтезированных в микрореакторе со встречными закрученными потоками, расход 1,5 л/мин

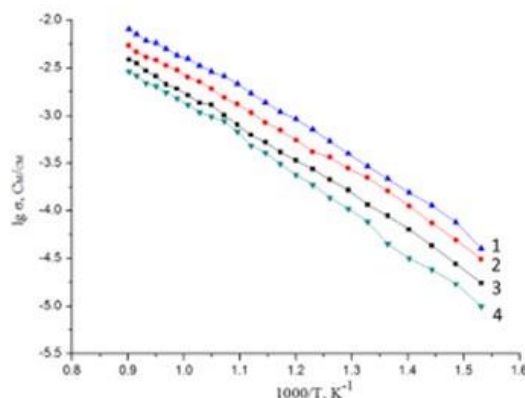


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности керамики состава: (CeO₂)_{1-x}(Dy₂O₃)_x x = 0,15(1); 0.10(2); 0,05(3); 0.20(4) с добавкой 3% ZnO

Показано, что в случае использования метода синтеза в микрореакторе со встречными закрученными потоками (расход 1.5 л/мин, добавка ZnO), открытая пористость уменьшилась в 2–5 раз, а ионная проводимость $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,45 \cdot 10^{-2}$ См/см, с числами ионного переноса $t_i = 0,91-0,75$ в интервале температур 300–700 °С. Для образцов, синтезированных в лабораторной установке – в 2 раза, $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,43 \cdot 10^{-2}$ См/см что доказывает влияние условий проведения синтеза, а также избирательное влияние спекающих добавок. По своим физико-химическим свойствам (плотность, пористость, электрофизические свойства) полученные электролитные материалы перспективны в качестве компонентов среднетемпературных топливных элементов.



ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ZrB_2 – TiB_2 – SiC , АРМИРОВАННЫХ ВКЛЮЧЕНИЯМИ h -BN

Буякова С.П., Лукьянец М.П., Шмаков В.В., Буяков А.С.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

mpv97@ispm.su

Диборид циркония (ZrB_2) и диборид титана (TiB_2) и композиты на их основе относятся к тугоплавким материалам, которые обладают рядом характерных механических свойств, включающих высокие твердость, прочность и износостойкость [1, 2]. Однако некоторые особенности керамик, как низкая трещиностойкость и чрезвычайная чувствительность к дефектам структуры, существенно ограничивают их использование в качестве конструкционных материалов. Многочисленные исследования направлены на поиск эффективных подходов к повышению трещиностойкости керамик. Повышения трещиностойкости керамических материалов можно достичь посредством организации диссипативной структуры, например, за счет армирования керамической матрицы волокнами или создания напряженной структуры вследствие различий коэффициентов теплового линейного расширения матрицы и включений. В качестве иного эффективного подхода можно использовать механизм Кука-Гордона, реализуемый через введение низко модульных включений в высоко модульную матрицу [3].

С этой целью было проведено исследование влияния содержания включений гексагонального нитрида бора h -BN на трещиностойкость композитов системы ZrB_2 – TiB_2 – SiC . Для получения исследуемых композитов, полученных методом горячего прессования под давлением (1850°C, 40 МПа), использовались порошки ZrB_2 , TiB_2 , SiC и h -BN. В керамическую матрицу (69 об. % ZrB_2 – 16 об. % TiB_2 – 15 об. % SiC) вводилось 3, 5 и 7 об.% h -BN. Смешивание порошковых смесей проводилось в планетарном активаторе АГО-2 в течение 3 минут.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в исследуемых композитах в процессе спекания между боридами формируется твердый раствор замещения $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$. Обнаружена обратная зависимость между объемным содержанием h -BN в матрице и величиной микродеформации кристаллической решетки $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$, что, вероятно, связано с релаксацией внутренних остаточных напряжений в высоко модульной матрице вблизи включений h -BN. Результаты испытаний на трехточечный изгиб, включающие трещиностойкость K_{IC} образцов в форме балок с V-дефектом и предел прочности σ_f , представлены на рисунке 1. Обнаружена прямая зависимость между объемным содержанием h -BN и K_{IC} при введении до 5 об. % h -BN. Дальнейшее увеличение содержания h -BN до 7 об. % приводит к снижению трещиностойкости до $4,31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Влияние содержания h -BN на предел прочности демонстрирует аналогичную зависимость.

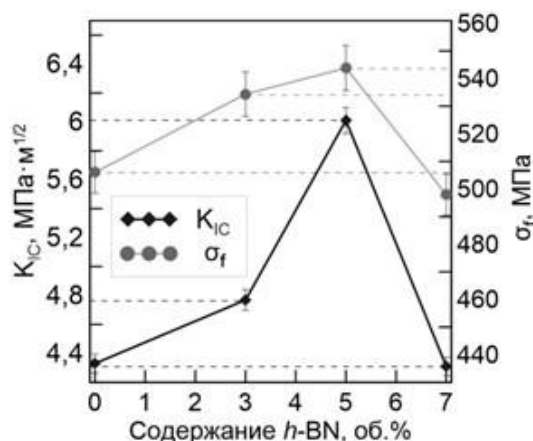


Рис. 1. Трещиностойкость и предел прочности исследуемых композитов

Таким образом, показано, что введение низко модульных включений h -BN до 5 об.% в высоко модульную матрицу ZrB_2 — TiB_2 — SiC привело к повышению трещиностойкости и



предела прочности, что обусловлено действием механизма Кука-Гордона, приводящего к бифуркации трещин на относительно слабых границах матрица—включения, что подтверждается снижением величины микродеформации кристаллической решетки ($Zr_{0,83}Ti_{0,17}B_2$) по мере увеличения содержания h -BN.

1. Крутский Ю.Л. и др. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония (обзор) // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. 2021. Т. 64. №6. С.395-412.

2. Крутский Ю.Л. и др. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор) // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. 2021. Т. 64. №2. С. 149-164.

3. Cook J. et al. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1964. Vol.282. №. 1391. P. 508–520.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

БИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ЦЕЗИЕМ

Лушанкин Я.П.¹, Цыганова Т.А.¹, Анфимова И.Н.¹, Куриленко Л.Н.¹, Лисицкая Т.Б.²,
Галушко А.С.³, Старицын М.В.⁴, Михайлов М.С.⁴

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

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

³Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

⁴НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия
lushankin2201@gmail.com

В работе представлены результаты исследования биологической активности высококремнеземных кварцoidных стекол (КС), допированных цезием, полученных на основе двухфазного щелочноборосиликатного стекла. Кварцoidные стекла (КС), содержащие цезий, представляют собой перспективный материал для применения изотопов Cs^{137} в автономных источниках тепла и электроэнергии, медицинском оборудовании, дозиметрии, стерилизации (пищевых продуктов, крови, воды). Важное направление применения КС заключается в их использовании в медицинской сфере при создании оптического биопинцета, который необходим для манипуляций с клетками микроорганизмов, с соблюдением абсолютной стерильности (отсутствие посторонних патогенов). Кроме того, цезийсодержащие КС могут находить применение как модельные стекла в качестве контейнеров для захоронения жидких радиоактивных отходов. Исследование биоактивности КС на примере почвенных бактерий также необходимо для оценки возможных последствий для окружающей среды в случае повреждения контейнеров с радиоактивными отходами и попадания их в почву и грунтовые воды. Для получения КС щелочноборосиликатные (ЩБС) пористые стекла (ПС) (состав по анализу, мас. %: $0.17Na_2O \cdot 5.96B_2O_3 \cdot 93.75SiO_2 \cdot 0.07P_2O_5 \cdot 0.05F$) [1] были подвергнуты импрегнированию водными растворами $CsNO_3$ (0,3 – 0,6 моль/л) с последующим спеканием до 850°C для получения монолитных образцов. Исследование морфологии КС проводили с помощью методов СЭМ и ПЭМ. По данным СЭМ пористость у КС (с пропиткой $CsNO_3$) и у КС (без пропитки) не наблюдается. По данным ПЭМ для синтезированных образцов КС характерно отсутствие кристаллических фаз. По результатам РФА полученные дифрактограммы также демонстрируют рентгеноаморфность КС независимо от содержания цезия в стекле (0,76 - 2.11 мас.% Cs_2O). Биоактивность КС была показана в экспериментах с микроорганизмами питательной среды (агар) и почвы. Биологическую активность цезийсодержащих КС определяли по их влиянию на развитие и рост различных групп микроорганизмов. Для определения биоактивности использовали метод «диффузии в агар», при котором антибактериальная эффективность в тесте оценивается путем определения формирования зон ингибирования в питательном агаре, которая формируется на засеянной бактериями поверхности [2]. Биоактивность КС с содержанием Cs_2O в пределах

0,76 – 2,11 мас.% была исследована на примере бактерий *Staphylococcus*, *Escherichia coli*, и дрожжей рода *Candida auris*. Установлено, что при контакте с исследуемыми стеклами наблюдается подавление размножения золотистого стафилококка и кишечной палочки. В отношении дрожжей рода *Candida* была зафиксирована незначительная активность. Проведено исследование влияния присутствия стекол в почве на активность дыхания почвенных микроорганизмов, на образование биофильма почвенных бактерий на поверхности КС (обрастание стекол микроорганизмами). В работе был использован метод «субстрат индуцированного дыхания» (СИД), который основан на измерении первоначального максимального выделения углекислого газа (CO_2) из почвы, обогащённой глюкозой, в интервале, не превышающем 6 часов [3]. Результаты эксперимента показали, что почвенные микроорганизмы активно выделяли CO_2 за счет окисления ацетата как в присутствии, так и в отсутствие стекол. В контрольном варианте в отсутствие стекол и почвы не происходило образование CO_2 , что свидетельствовало о биологическом образовании CO_2 в присутствии почвы (рис 1).

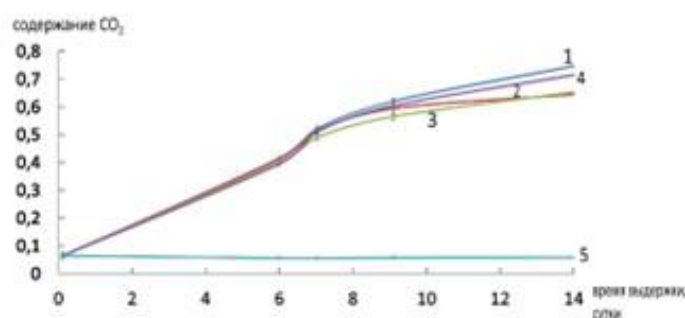


Рис. 1. Динамика содержания CO_2 в газовой фазе инкубированных сосудов. 1 - КС без Cs_2O ; 2 - КС, 0,76 мас. % Cs_2O ; 3 - КС, 2,11 мас. % Cs_2O ; 4 – почва; 5 – контроль

КС, содержащие цезий, продемонстрировали отсутствие влияния на дыхание микроорганизмов во время активной фазы роста и метаболизма (8 суток). Снижение выделения CO_2 было заметно на 9 сутки инкубирования связанного с замедлением окисления ацетата. На 14 сутки инкубирования было достигнуто максимальное содержание CO_2 (0,72 – 0,75 об. %) у КС без Cs с почвой и у почвы без КС. В вариантах с цезийсодержащими стеклами (0,76- 2,11 мас.% Cs_2O), количество образованного CO_2 было меньше и составило 0,65 – 0,66 об. %, что свидетельствует о токсичном действии Cs и Na в конце активной фазы роста микроорганизмов. Результаты определения содержания белка микроорганизмов, прикрепленных к поверхности стекол, приведены на рисунке 2.

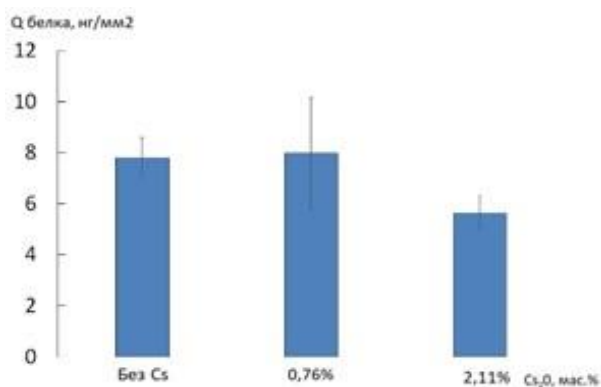


Рис. 2. Содержание белка микроорганизмов Q (нг/мм²), прикрепленных к КС, через 14 суток инкубирования в зависимости от содержания Cs_2O в КС

Результаты исследования показали, что количество белка было примерно одинаковым в вариантах без Cs и с минимальным содержанием Cs (7,8 и 8,0 нг белка на 1 мм²). У КС с содержанием цезия (2,11 мас.% Cs_2O) количество белка было немного ниже, достигая величины 5,7 нг белка на 1 мм². Таким образом, установлено, что для максимального

содержания цезия в КС (2.11 мас.% Cs₂O) наблюдается тенденция к уменьшению обрастания поверхности стекол микроорганизмами, связанным с токсичным влиянием цезийсодержащих КС на микроорганизмы почвы.

1. Антропова Т.В. и др. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфоросодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25-41.

2. Snyder Darrell et al. Antimicrobial Coatings // Paint and coatings industry. 2007.

3. Ананьева Н.Д. и др. Особенности определения углерода микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1327-1333.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ– ИХС (Государственная регистрация № 1024030700034-2-1.4.3).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНООБЪЕКТОВ В ХОДЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЕРЕБРЯНЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Макарова С.В.¹, Снетов В.Н.¹, Субботин Д.И.¹, Бабич К.И.^{1,2}

¹Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
makarovasvetlana98@mail.ru

Получены объекты наноразмерного диапазона в водных дисперсиях при воздействии электрического разряда на металлический электрод при непрерывной подаче бидистиллированной воды. При этом происходит эрозия электрода за счет высокой плотности тока в приэлектродной зоне электрической дуги и при развитии высоких температур на материале электрода. Морфологические характеристики образовавшихся объектов могут быть изменены путем варьирования силы тока, расхода воды, а также другими параметрами.

Для данного исследования были выбраны серебряные и железные электроды. После обработки бидистиллированной воды высоковольтным разрядом в водной дисперсии сохраняется нейтральная среда, удельная электрическая проводимость незначительно повышалась. При рентгенофазовом анализе на дифрактограмме наблюдаются кристаллические фазы металлического серебра, железа и структуры гематита (рисунок 1).

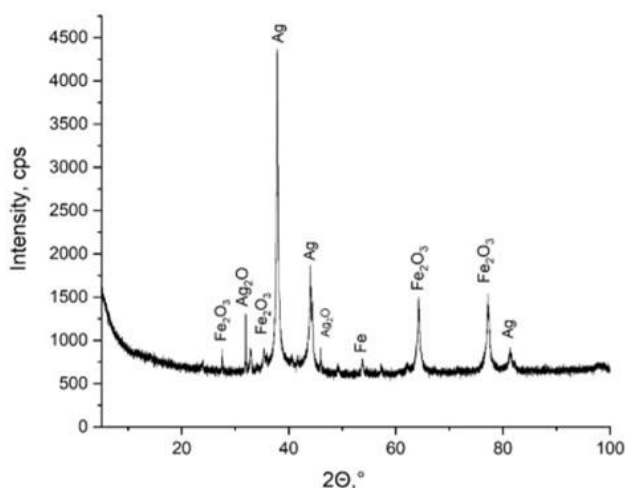


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного эрозией серебряно-железных электродов

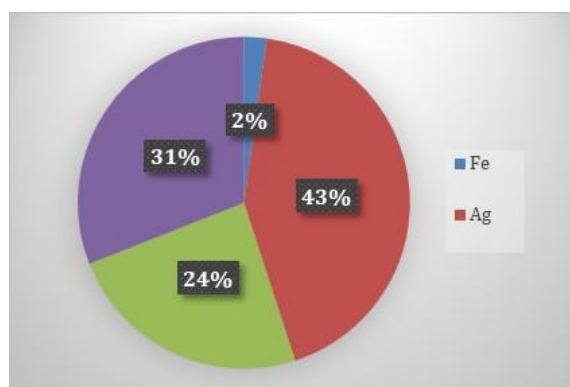


Рис. 2. Соотношение содержаний наночастиц (кристаллических фаз)

Данные результаты свидетельствуют об практически полном окислении железа в процессе формировании наночастиц и сохранении металлической формы серебра (рисунок 2). Расчетным путем (метод Халдера-Вагнера) определили размер формирующихся объектов: Fe – 28 нм, Ag – 20 нм, Ag₂O – 35 нм, Fe₂O₃ (гематит) – 21 нм.



ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СИСТЕМЫ Ti-Ag

Макарова С.В.¹, Бабич К.И.^{1,2}, Денисов Ю.С.^{1,2}, Субботин Д.И.¹, Снетов В.Н.¹

¹*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

makarovasvetlana98@mail.ru

В ходе высоковольтной электроразрядной обработки воды образуются коллоидные растворы, содержащие наночастицы металлических и оксидных форм. Электроразрядная установка представляет собой диэлектрическую камеру, через которую проходит бидистиллированная вода. В камеру подведены два металлических электрода с прикладываемым к ним импульсным высоковольтным напряжением.

В качестве материалов электродов были взяты серебро и титан с чистотой выше 99,9 %. Исследовались электродные пары Ag-Ti и Ti-Ag на воздействие коррозии в ходе высоковольтного разряда в воде.

Обнаружено, что для обеих пар характерно образование коллоидных растворов с металлическими наночастицами серебра, оксида серебра (Ag_2O) и практически незначительного количества металлического титана. В ходе потенциометрического определения содержания ионов серебра ионной формы эти частицы практически не обнаружены. При этом удельная электрическая проводимость водных дисперсий была приблизительно 10 мкСм/см и среда была нейтральной. Обнаружено, что свес электрода до и после получения образцов преимущественно теряется на электроде серебра. Свес электродной пары Ag-Ti составил 76,3 мг/л, а Ti-Ag – 25,9 мг/л.

Для электродной пары серебро-титан был получен элементный состав и их весовое содержание. Свес электродов составил: серебро – 76,3 мг/л, титан – 3,8 мг/л. Наблюдалось образование преимущественно металлического серебра, оксида серебра (Ag_2O) и титана.

В образце с электродной парой Ti-Ag наблюдалось наличие оксида серебра, металлического серебра и титана. По свесу электродов получен примерно одинаковый свес и для серебра (25,9 мг/л), и для титана (18,7 мг/л).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ

Мамонова В.Е.^{1,2}, Арапова М.В.¹, Брагина О.А.¹, Немудрый А.П.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

Новосибирск, Россия

v.mamonova1@g.nsu.ru

Феррит лантана-стронция является перспективным материалом кислород-проницаемых мембран, в том числе для мембранных реакторов парциального окисления углеводородов. Актуальной задачей для исследователей остаётся улучшение характеристик соединения для получения материала, обладающего высокой кислородной проницаемостью, а также химической и механической стабильностью в условиях высоких температур и различных давлений кислорода. Одной из стратегий модификации свойств ферритов является допирование катионами с постоянной степенью окисления в В-позицию. В этой связи представляют интерес допированные алюминием оксиды, обладающие высокой стабильностью при одновременном сохранении транспортных свойств [1].

Целью работы являлось комплексное исследование влияния допирования алюминием на фазовый состав, кристаллическую структуру и свойства серии перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$, а также параметры кислородного транспорта микротрубчатых мембран на их основе.

Серия образцов с общей формулой $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ была получена методом



твердофазного синтеза. Методом РФА показано, что в зависимости от содержания допанта рефлексы образцов соответствуют ромбоэдрической ($x \leq 0.075$) или кубической ($x \geq 0.10$) кристаллической системе. Методом *in situ* ВТ РФА показана согласованность коэффициентов термического расширения образца с $x = 0.1$ на воздухе ($26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и в вакууме ($28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в области рабочих температур ($650 - 850^\circ\text{C}$), что может свидетельствовать о механической стабильности в градиенте давлений кислорода. Процессы выделения кислорода и изменения нестехиометрии в полученных оксидах изучены комплексом методов, включая ТГ, ТПД- O_2 и КРВК [2]. Показано, что при увеличении концентрации алюминия в решетке снижается температура начала выделения кислорода из структуры, а также сужается диапазон изменения нестехиометрии в рабочем интервале температур ($650 - 850^\circ\text{C}$). Для образцов с $x = 0, 0.10, 0.20$ построены равновесные зависимости “ T – $p\text{O}_2$ – 3δ ” в диапазоне $T=650-850^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=0.2-1 \cdot 10^{-4}$ атм.

Методом экструзии с фазовой инверсией получены микротрубчатые мембраны для образца с $x = 0.05$. Изучение строения поперечного сечения полученных мембран с использованием СЭМ показало развитую микроструктуру с радиально расположенными вытянутыми пора́ми вдоль внутренней стенки и газоплотным слоем у внешней стенки. Получена температурная зависимость проницаемости мембраны от парциального давления кислорода с питающей стороны. Поток через мембрану возрастает при увеличении температуры и давления кислорода, максимальное значение кислородного потока $J(\text{O}_2) = 0.6 \text{ мл/мин/см}^2$ получено при $T = 980^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2 = 0.6$ атм. и согласуется с литературными данными для допированных ферритов лантана-стронция [3]. Термоциклирование мембраны в градиенте кислород/аргон показало полную воспроизводимость данных после трех циклов нагрева-охлаждения, что свидетельствует о высокой термохимической стабильности мембраны и хорошей совместимости с материалами ячейки.

1. Martynczuk J., et al. Aluminum-Doped Perovskites As High-Performance Oxygen Permeation Materials // Chemistry of Materials. 2009. Vol. 21. № 8. P. 1586-1594.

2. Starkov I., et al. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ – $p\text{O}_2$ – T ” diagrams for MIEC oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. № 12. P. 5527-5535.

3. Arapova M.V., et al. Modification of hollow fiber membrane reactor based on doped lanthanum ferrite using permeate-side silver deposition // Journal of Membrane Science. 2025. Vol. 734. P. 124469.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122122900042-9.

АНАЛИЗ РЯДА ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (M – Ca, Sr, Ba)

Матвеев А.А., Гаркушин И.К., Сухаренко М.А.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

matveeva.97@mail.ru

Вольфраматы щелочноземельных металлов имеют широкую область оптической прозрачности, что позволяет получать излучение в ближнем и среднем ИК – диапазоне спектра, необходимое для применения в лазерных приборах. Монокристаллы вольфрамата стронция как наиболее технологичные, имеют близкие к рекордным характеристики эффекта вынужденного комбинационного рассеивания (ВКР) характеристиками [1-3].

Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных компонентов. Первым этапом при изучении соотношений фаз в многокомпонентных системах является моделирование фазовых систем и химического взаимодействия в них. В качестве растворителей тугоплавких металлов можно использовать фториды щелочных щелочноземельных элементов. В работе рассматривается анализ фазовых комплексов ряда тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ исследованы ранее [5], а система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ изучена авторами. Для предварительного разбиения на симплексы проведен термодинамический расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам эквивалентности $\text{K}_1 \dots \text{K}_8$:



K₁: $\text{CaF}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{CaWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -17,238$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -16,999$ кДж.),
 K₂: $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = 2\text{NaF} + \text{CaWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -17,238$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -16,999$ кДж.),
 K₃: $\text{SrF}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = 2\text{NaF} + \text{SrWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -12,125$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -11,288$ кДж.),
 K₄: $\text{SrF}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -12,125$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -11,288$ кДж.),
 K₅: $\text{SrF}_2 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 = 4\text{NaF} + \text{SrWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -12,125$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -11,288$ кДж.),
 K₆: $\text{BaF}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 = 2\text{NaF} + \text{BaWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -108,449$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -93,53$ кДж.),
 K₇: $\text{BaF}_2 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 = 4\text{NaF} + \text{BaWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -108,449$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -93,53$ кДж.),
 K₈: $\text{BaF}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{BaWO}_4$ ($\Delta_r H^\circ_{298} = -108,449$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -93,53$ кДж.).

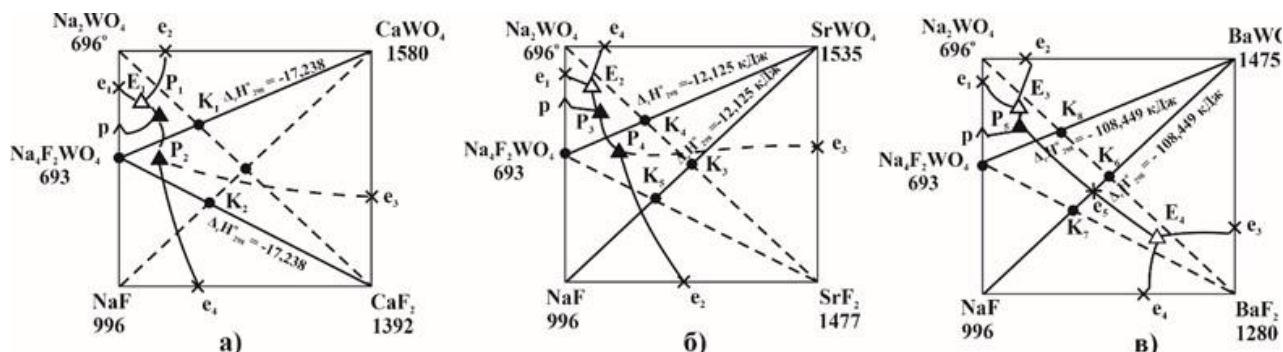


Рис. 1. Ряд трёхкомпонентных взаимных систем ряда $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (М – Ca, Sr, Ba)

В системе $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ несмотря на расчет $\Delta_r H^\circ_{298}$ $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции обмена в смеси, отвечающей точке K₂, экспериментальным методом подтверждено диагональное разбиение на три фазовых треугольника $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{CaWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{CaWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{NaF}$ (рис. а). Особенность разбиения системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ отмечается тем, что конверсионный метод разбиения не совпадает с результатом рентгенофазового анализа. Это говорит о том, что растворимость фторида щёлочноземельного металла увеличивается.

Тройные невариантные точки E₁ и P₁ системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{CaWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, а тройная перитектика P₂ принадлежит фазовому треугольнику $\text{CaWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$.

Тройные невариантные точки E₂ и P₃ системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, а тройная перитектика P₄ расположена фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{NaF}$.

Тройные невариантные точки системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ E₃ и P₅ расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{BaWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, а тройная эвтектика E₄ расположена в фазовом треугольнике $\text{NaF} - \text{BaWO}_4 - \text{BaF}_2$. Фазовые реакции невариантных точек систем ряда $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ приведены в таблицах 1-3.

Наблюдается смена разбиения квадратов составов с диагонального типа ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) на диагональный ($\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) и ($\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) наблюдается диагональный тип разбиения.

Табл. 1. Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Равновесия	Фазовые реакции
Точки		
E ₁ 615°C	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaWO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$
P ₁ 658°C	Нонвариантное	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{CaWO}_4$
P ₂ 668°C	Нонвариантное	$L + \text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{CaWO}_4$

Табл.2. Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Равновесия	Фазовые реакции
Точки		
E ₂ 625°C	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$
P ₃ 673°C	Нонвариантное	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4$
P ₄ 708°C	Нонвариантное	$L + \text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$



Табл.3. Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Равновесия	Фазовые реакции
Точки		
E ₃ 615	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{BaWO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$
P ₅ 656	Нонвариантное	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{BaWO}_4$
E ₄ 744	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{BaF}_2 + \text{BaWO}_4$

Результаты систем ряда $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ могут быть применены для выращивания монокристаллов вольфраматов щелочноземельных металлов. При рассмотрении изученного ряда можно сделать вывод о том, что, в ликвидусе наблюдается переход от эвтектик и двух перитектики в системах $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ к системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ с двумя тройными эвтектиками и перитектикой. Фазовые диаграммы могут быть использованы в качестве данных для выращивания функциональных монокристаллов щелочноземельных металлов.

1. Лебедев А.В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР сред : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Лебедев А. В. Краснодар. КуТУУ, 2013. 26 с.

2. Basiev T.T., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Dianov E.M. Crystalline and fiber Raman lasers, in: Solid State MidInfrared Laser Sources // Springer, Berlin. 2003. 558 p

3. Пат. №2178938 С1, Россия, МПК H01S3/30. Лазерный материал для вынужденного комбинационного рассеяния света / Басиев Т.Т., Соболев А.А., Зверев П.Г. и др. Заявл. №2000110182/28 От 25.04.2000. Опубл. 27.01.2002. в Б.И. № 3

4. Басиев Т.Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии // Физика твердого тела, 2006. Т. 74. № 6. С. 1354 1358.

5. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 308 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОЛОКИ

Матульская Е.И., Казанцев С.О., Ворнакова Е.А., Сулиз К.В., Ложкомоев А.С.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

matulskaya@ispms.ru

Наночастицы серебра широко применяются в биомедицинской сфере в качестве антимикробных агентов, в промышленности, в качестве компонента проводящих чернил и др. Для получения наночастиц серебра используют химические, физические и биологические подходы. Как правило такие методы синтеза позволяют получать серебро в виде коллоидных суспензий, однако для некоторых областей применения необходимо использование сухих нанопорошков серебра. Одним из таких методов является электрический взрыв проволоки (ЭВП).

В настоящей работе рассмотрено влияние параметров ЭВП серебряной проволоки на структуру, состав и дисперсные характеристики образующихся частиц. Изучено влияние диаметра проволоки, скорости и количества введенной энергии, а также состава буферного газа.

Полученные результаты показали, что морфология и состав частиц практически не отличаются. Частицы порошка Ag имеют округлую форму и при контакте друг с другом образуют спайки, в связи с чем частицы в порошке сильно агломерированы. Условия, позволяющие получать порошки серебра со средним размером частиц менее 100 нм, заключаются в использовании проволоки диаметром 0,15 мм и Ag в качестве буферного газа или проволоки диаметром 0,3 мм при использовании в качестве буферного газа смесь He и O₂.

Примечательно, что частицы Ag полученные ЭВП способны фрагментироваться при

нагревании, что было использовано авторами для модификации различных порошковых материалов, таких как ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , а также пористых объемных материалов, таких как активированный уголь и алюмоциркониевая керамика.

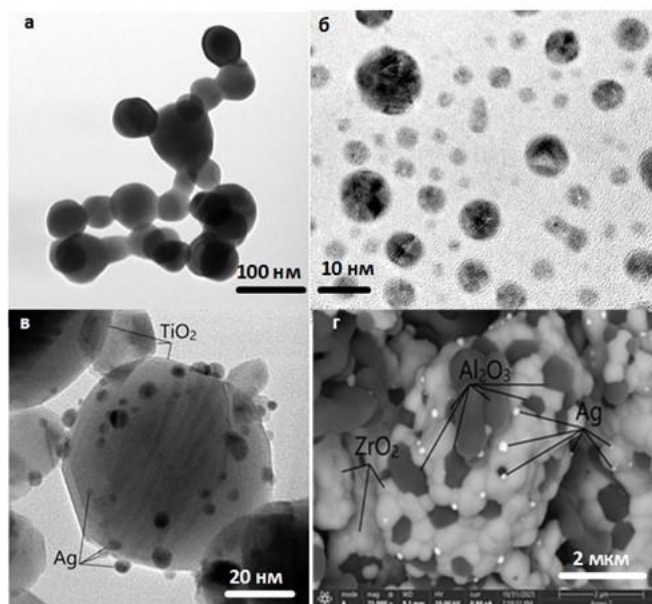


Рис. 1. Изображение частиц Ag до (а) и после (б) термической фрагментации, а также изображения частиц TiO_2 (в) и алюмоциркониевая керамики (г), модифицированных наночастицами Ag

Эффект термической фрагментации частиц Ag описан впервые и может быть использован для модификации таких материалов, как оксиды металлов (в виде порошков или компактных образцов), углеродные материалы, стекловолокна и др.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №25-19-00598).

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

Медзатый Н.А.^{1,2}, Федорова А.В.^{1,2}

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

²Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st097835@student.spbu.ru

Многокомпонентные оксидные системы, содержащие атомы переходных элементов, в последние десятилетия являются объектом всесторонних исследований, что связано с возможностями стабилизации различных кристаллических структур, валентного состояния атомов d-элементов, обуславливающих различные физико-химические свойства.

В работе исследуется фазовый состав оксидной керамики в системе $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ с различным соотношением оксидов, полученной методом стандартного твердофазного синтеза. Для проведения синтеза образцов в качестве реагентов использовали SrCO_3 , La_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , HfO_2 . Согласно традиционной методике твердофазного синтеза, рассчитанные количества реагентов гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 часа в среде этанола при дальнейшем прессовании в таблетки, которые затем прокаливали в интервале температур 1200-1450°C в течение различного времени с контролем фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученные образцы были охарактеризованы также методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В таблице 1 приведены результаты количественного и фазового анализа образцов.

Из результатов РФЛА, представленных в таблице 1, следует, что в выбранных условиях проведения синтеза количества оксидов соответствуют рассчитанным в рамках погрешности метода.



Табл. 1. Данные РФА и РФЛА полученных образцов

№	Состав образца (по синтезу)	Состав образца (РФА), мол. %					Фазовый состав	
		SrO	La ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Фаза	вс. %
1	0.4SrO-0.1La ₂ O ₃ -0.25TiO ₂ -0.25ZrO ₂	41±6	13±5	22±7	24±4	-	SrTiO ₃ SrZrO ₃ SrTi _{0.40} Zr _{0.60} O ₃	93
							La ₂ Zr ₂ O ₇	4
							La ₂ O ₃	3
2	0.4SrO-0.1La ₂ O ₃ -0.25TiO ₂ -0.25HfO ₂	39±3	14±8	25±6	-	22±8	SrTiO ₃	70
							HfO ₂	30
3	0.4SrO-0.1La ₂ O ₃ -0.25ZrO ₂ -0.25HfO ₂	42±5	11±6	-	22±4	25±7	SrZrO ₃	75.0
							La ₂ Hf ₂ O ₇	17.8
							HfO ₂	7.3
4	0.4SrO-0.1La ₂ O ₃ -0.17TiO ₂ -0.17ZrO ₂ -0.17HfO ₂	36±8	9±5	16±5	19±8	20±7	SrTi _{0.4} Zr _{0.6} O ₃	41.5
							SrZrO ₃	33.6
							La ₂ Zr ₂ O ₇	9.7
							SrHfO _{2.96}	1.5

Фазовый состав исследованных образцов определяется соотношением оксидов, вводимых в состав керамики. По результатам количественного фазового анализа можно отметить, что во всех образцах стабилизируется кристаллическая фаза типа перовскита.

Исследование морфологии поверхности образцов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой - спектрометром OxfordInstruments X-Max 20, с помощью которой также проводилось дополнительное исследование качественного и количественного анализа образцов. Результаты СЭМ показали равномерное распределение элементов по поверхности.

*Исследования выполнены в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель».
Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00254.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Медзатый Н.А.^{1,2}, Федорова А.В.^{1,2}

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

²Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st097835@student.spbu.ru

Материалы на основе диоксида титана, допированного атомами переходных элементов в последние годы привлекают все большее внимание исследователей в качестве фотокатализаторов. В настоящей работе методом золь-гель получены образцы TiO₂, допированного атомами кобальта и железа (с содержанием допанта 10, 15, 20 и 25 мол.%), исследованы их фазовый и элементный состав, морфология поверхности и ширина запрещенной зоны.

Образцы диоксида титана, допированного атомами кобальта и железа составов Ti_{1-x}Co_xO_{2-y} и Ti_{1-x}Fe_xO_{2-y}, где x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, получали методом золь-гель. К раствору Co(NO₃)₂·6H₂O (или Fe(NO₃)₃·9H₂O) в изопропанол при перемешивании прикапывали Ti(ОСН(СН₃)₂)₄. После прибавления всего изопропоксида титана, перемешивали раствор в течении нескольких минут, при этом образовался золь гидратированного оксида. Стаканы с полученными коллоидными растворами помещали на нагревательную поверхность, где выдерживали в течение нескольких дней при температуре ~50 °С. По мере испарения растворителя наблюдалось образование геля, затем его старение и высыхание. Спустя 5-7 дней образовавшиеся ксерогели перетирали в ступке, переносили в тигли и прокаливали в муфельной печи при 300 °С в течение 120 часов, 170 часов и 300 часов с постоянным контролем фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа.

Качественный и количественный элементный анализ образцов $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ и $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием стандартных образцов - смесей Co_2O_3 (ч.д.а.)/ Fe_2O_3 (х.ч.) и TiO_2 (ос.ч.), гомогенизированных в агатовой ступке. Содержание кобальта в стандартных образцах составило 10, 20, 30 и 40 ат.%, железа – 5, 15, 25 и 35 ат.%. Полученные концентрации Co и Fe представлены в табл. 1.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, полученные дифрактограммы представлены на рис. 1. На дифрактограмме образца, содержащего 10% Co, обнаружены дифракционные максимумы кристаллических фаз рутила и анатаза. Остальные образцы, допированные Co – рентгеноаморфные. Образцы, содержащие 10-20% Fe, представлены кристаллической фазой анатаза, образец с 25% Fe – фазами анатаза и магнетита.

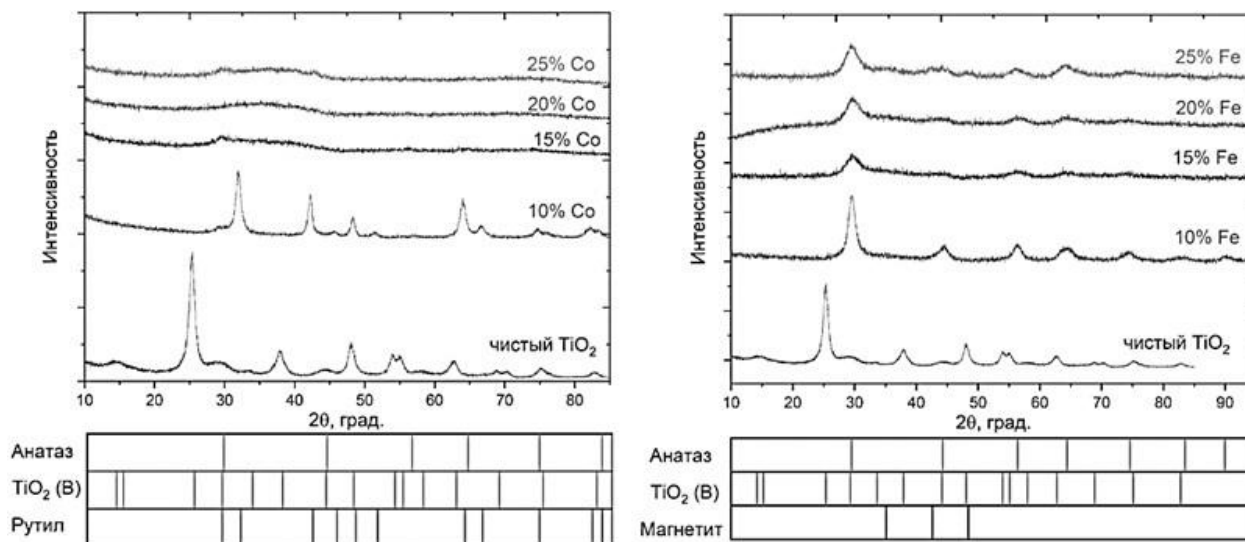


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ и $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$

Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что поверхность образцов состоит из частиц различной формы и размера.

Табл. 1. Экспериментальные данные.

Допант	Содержание допанта (синтез), ат.%	Содержание допанта (данные РФЛА), ат.%	Фазовый состав (РФА)	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ
Co	10	11.60 ± 0.07	рутил, анатаз	3.40 ± 0.06
	15	16.48 ± 0.09	-	2.27 ± 0.01
	20	22.29 ± 0.11	-	2.11 ± 0.03
	25	27.13 ± 0.12	-	2.21 ± 0.01
Fe	10	10.03 ± 0.05	анатаз	2.59 ± 0.02
	15	14.65 ± 0.06	анатаз	2.33 ± 0.01
	20	19.43 ± 0.07	анатаз	2.22 ± 0.02
	25	25.22 ± 0.08	анатаз, магнетит	2.09 ± 0.02

Методом рентгенфотозлектронной спектроскопии установлено, что во всех образцах атомы Co находятся в степени окисления +2, а атомы Fe в +3.

Для всех образцов получены спектры диффузного отражения, из которых построением Тауца рассчитана ширина запрещенной зоны E_g . Полученные значения E_g представлены в табл.1.

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

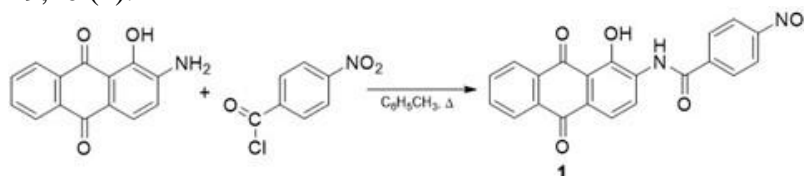
СОЗДАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОЛИМЕРНОГО ХЕМОСЕНСОРА ДЛЯ
ОБНАРУЖЕНИЯ ЦИАНИДОВ И ЛЕТУЧИХ АМИНОВ

Мусаев М.Э., Митина М.Ю., Кудреватых А.А., Клименко Л.С.

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

max.musaev.2711@gmail.com

Производные антрахинона успешно применяются в качестве химических сенсоров для обнаружения различных веществ, вследствие своей коммерческой доступности, легкой модификации структуры и интенсивным спектральным изменениям [1, 2]. Ранее [3] нами было синтезировано новое производное 1-гидроксиантрахинона, содержащее бензоиламиногруппу в положении 2 антрахинонового ядра, обладающее селективностью к цианид-ионам. Аналогичным способом был синтезирован 1-гидрокси-2-*пара*-нитробензоил-аминоантрахинон-9,10 (**1**).

Рис. 1. Схема синтеза соединения **1**

При добавлении ТБАСН к раствору соединения **1** наблюдается батохромное смещение ДПП ($\Delta\lambda=105$ нм), визуально наблюдается моментальное изменение цвета раствора с желтого на ярко-фиолетовый. Установлено, что соединение **1** обладает сенсорной чувствительностью по отношению к летучим аминам. Проведена серия экспериментов по подбору полимерной матрицы для удобного использования сенсора во внелабораторных условиях. Наилучшие результаты показали эксперименты с использованием в качестве полимера ацетилцеллюлозы. В результате методом центрифугирования была получена полимерная индикаторная композиция, содержащая в своем составе химический сенсор (соединение **1**), ацетатилцеллюлозу, пластификатор (дибутилсебацат) и ПАВ. Раствор компонентной смеси в ацетоне наносили на подложку из полиэтилентерефталата ($2,5 \times 2,5$ см²), закрепленную в спин-коатере. Вращение происходило при 1000 об/мин в течение 2 минут, толщина пленок составила 5,25 мкм.

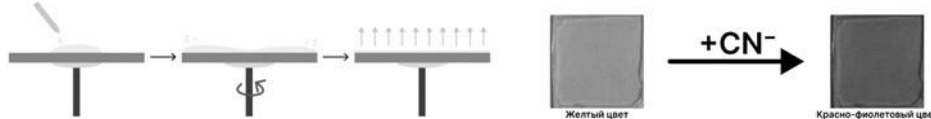


Рис. 2. Схема получения и тестирования полимерных сенсорных пленок

Полимерные матрицы были протестированы растворами цианид-ионов разных концентраций ($0 - 10^{-6}$ М), предел обнаружения составил 10^{-5} М. Сенсорные пленки устойчивы к внешним условиям, сохраняют активность при длительном хранении. Они могут быть использованы многократно. После регенерации раствором 0,1 М HCl и повторном применении пленок потери чувствительности к тестируемым анализам не наблюдалось.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования разработанного полимерного хемосенсора при создании тест-систем для быстрого, удобного и не требующего специального оборудования анализа объектов окружающей среды, а также для создания интеллектуальной упаковки, способной визуально сигнализировать о появлении биогенных аминов при порче продуктов питания.

1. Ghosh A. et al. Anthraquinones as versatile colorimetric reagent for anions // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. V. 229. P. 545-560

2. Saini R. et al. Quinones based molecular receptors for recognition of anions and metal ions // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 4285-4307

3. Martyanov T.P. et al. Selective colorimetric sensor for cyanide anion based on 1-hydroxyanthraquinone // Tetrahedron. 2021. V.93. P. 132312.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №25-23-20126).

**ВЛИЯНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlC НА ПРОЦЕСС КОНСОЛИДАЦИИ И
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrB_2-SiC**

Нагорнов И.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Лысенков А.С.², Барсуковский К.А.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹

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

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

il.nagornov.chem@gmail.com

Ультравысокотемпературные керамические материалы на основе диборида циркония перспективны для применения в экстремальных условиях благодаря уникальному сочетанию высокой температуры плавления, теплопроводности и стойкости к абразивному износу [1-3]. Одной из ключевых задач является поиск эффективных спекающих добавок, позволяющих снизить температуру консолидации и улучшить комплекс свойств, включая стойкость к окислению. В этом контексте значительный интерес представляют карбиды металлов, в том числе, некоторые МАХ-фазы. Целью данной работы является установление корреляций между количеством спекающей добавки МАХ-фазы Ti_2AlC (5, 10, 15 об.%), температурой горячего прессования (1400–1800°C), микроструктурой и стойкостью к окислению композиционных материалов в системе (ZrB_2 –30 об.% SiC)– Ti_2AlC .

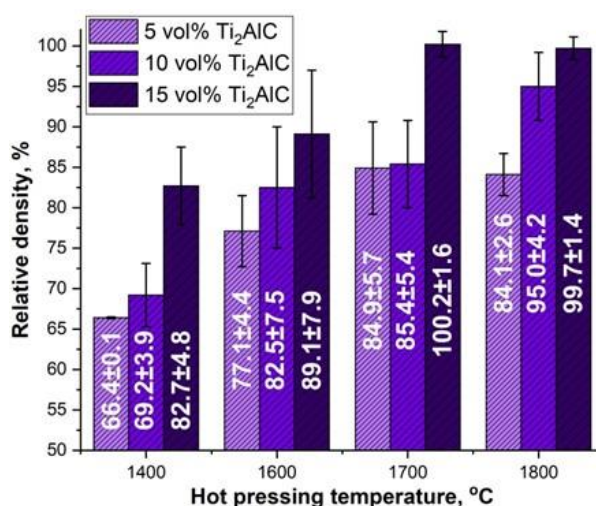


Рис. 1. Относительные плотности образцов керамики ZrB_2 –30 об.% SiC , полученной с различным количеством МАХ-фазы Ti_2AlC и при различных температурах горячего прессования

В результате проведенного исследования показано, что введение Ti_2AlC способствует эффективному уплотнению керамики. При температуре горячего прессования 1800°C и содержании 15 об.% МАХ-фазы Ti_2AlC достигается очень высокое значение плотности (>99%) (рис.1). Методами РФА и РЭМ установлено, что в процессе спекания Ti_2AlC взаимодействует с матрицей ZrB_2 , что приводит к её распаду с образованием твёрдого раствора $(Zr,Ti)B_2$, вторичной кубической фазы $(Zr,Ti)(C,B)$ и диборида титана (при минимальной температуре 1400°C). Исследование окислительного поведения в токе воздуха до 1200°C выявило, что увеличение содержания Ti_2AlC с 5 до 15 об.% в высокоплотных образцах, полученных при 1800°C, качественно улучшает защитные свойства формирующегося оксидного слоя, снижая общий прирост массы с 5.4% до 1%.

1. Simonenko E.P. et al. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V.58/ p. 1669–1693.

2. W.G. Fahrenholtz et al. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V.90. p 1347–1364.

3. A.K. Kuriakose et al. The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperatures // J. Electrochem. Soc. 1964. V/111, p. 827.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №24-23-00561), <https://rscf.ru/project/24-23-00561/>.



**АСФАЛЬТОВО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТАННЫХ
ПЛАСТИКОВ И ЛИГНИНА: УСТОЙЧИВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДОРОЖНЫХ
ПОКРЫТИЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Кадашева Ж.¹, Науkenов М.², Имангалиева А.¹

¹Атырауский университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан

²ТОО "Kazakhstan Petrochemical Industries Inc.", Атырау, Казахстан
zh.kadasheva@mail.ru

Современное дорожное строительство находится в стадии активного перехода к технологиям устойчивого развития, направленным на повышение долговечности покрытий и снижение экологической нагрузки. Одним из наиболее перспективных направлений является создание асфальтово-полимерных композитов на основе переработанных пластиков и биополимеров, таких как лигнин. Такие материалы позволяют сократить объём твёрдых бытовых отходов, снизить потребление нефтяного битума и повысить эксплуатационные характеристики дорожных покрытий.

Использование вторичных пластиков в асфальтобетонных смесях уже доказало свою эффективность. В Индии, Великобритании и Нидерландах реализованы крупные проекты, показавшие, что добавление 5–10 мас.% переработанных полиэтилена и полипропилена повышает устойчивость покрытия к колееобразованию и растрескиванию на 30–40 % [1]. Проект PlasticRoad (VolkerWessels, Нидерланды, 2018) продемонстрировал потенциал модульных пластиковых дорожных конструкций, а исследования в США подтвердили, что переработанные термопласты повышают модуль сдвига и стойкость к старению при УФ-облучении [2].

Существующие технологии переработки пластиков, применяемые в дорожном строительстве, включают механическую, термомеханическую, пиролизическую и химическую (деполимеризационную) переработку. Наиболее промышленно освоенной является механическая переработка, включающая сортировку, дробление и гранулирование ПЭНД, ПЭВД, ПП и ПЭТФ. Полученные гранулы размером 0,5–2 мм вводятся в битум в виде сухих добавок или мастербачей (супер концентратов).

Термомеханическая и пиролизическая переработка обеспечивают частичное разрушение полимерных цепей при 300–500 °С с образованием высокообразных продуктов, улучшающих адгезию и пластичность битума. Однако высокая энергоёмкость и необходимость газоочистки ограничивают их применение.

В последние годы активно развивается совместное использование переработанных пластиков и биополимеров, прежде всего лигнина — природного ароматического полимера, побочного продукта целлюлозно-бумажного производства. Лигнин выполняет функцию стабилизатора дисперсии, снижает термоокислительную деструкцию и повышает устойчивость к ультрафиолетовому старению. Добавление 3–5 % лигнина совместно с полимерами увеличивает температурный интервал пластичности и модуль упругости вяжущего [3].

Основным технологическим вызовом остаётся неоднородность распределения полимерных частиц в битумной матрице, приводящая к фазовому расслоению и снижению прочности при низких температурах. Для преодоления этих ограничений требуется комплексное исследование реологических свойств компонентов и оптимизация условий гомогенизации, обеспечивающих стабильность структуры при циклических нагрузках.

Накопленный мировой опыт показывает, что асфальтово-полимерные композиты на основе переработанных пластиков и лигнина являются эффективным и экологически целесообразным решением для дорожного строительства. Они формируют новое поколение функциональных покрытий, отличающихся высокой механической устойчивостью, долговечностью и сниженным углеродным следом.

Для определения оптимальных условий приготовления смесевых вяжущих были проведены реологические исследования битума марки БНД 90/130, вторичного полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и смесей с добавлением лигнина. Измерения выполнялись на



ротационном вискозиметре MARS 60 при температурах 130–180 °С и скоростях сдвига 10–100 с⁻¹. Приготовление смесей проводили на лабораторном смесителе с J-образным ротором и брабендере HAAKE PolyDrive

Было установлено, что добавление ПЭНД в количестве 5–7 мас.% повышает вязкость битума при 160 °С что способствует формированию более термостойкой структуры. Введение лигнина (2–4 мас.%) вызывает дополнительное увеличение модуля упругости (G') и уменьшение тангенса угла потерь ($\tan \delta$), что свидетельствует о формировании внутренней структуры в системе, положительно сказывающееся на способности материала препятствовать колееобразованию. Оптимальными условиями приготовления признаны температура 170 °С и время перемешивания не менее 25 минут при скорости 800 об/мин.

На основании реологических данных были получены образцы композитных вяжущих с различным соотношением битум:ПЭНД:лигнин (90:7:3; 85:10:5 и 80:15:5). С помощью оптической микроскопии было определено, что полученные образцы демонстрировали однородную макроструктуру без признаков фазового разделения.

Были приготовлены образцы дорожного покрытия с армирующей фазой с различным гранулометрическим составом – от мелодисперсного песка (менее 5 мкм до щебня с размером включений 2–5 см). Механические испытания лабораторных образцов наполненных минерально-асфальтово-полимерных композитов проводились на универсальной испытательной машине Instron 1122 при комнатной температуре. Прочность при сжатии увеличилась на 25 % по сравнению с контрольным битумом. Причем если наполнитель имеет бимодальное распределение по размеру частиц увеличение прочность возрастает до 50%. Испытания на усталостную прочность по методу четырехточечного изгиба показали увеличение времени до разрушения в 1,7 раза.

ИК-Фурье спектроскопия подтвердила отсутствие деструкции полимерных цепей и образование слабых водородных связей между функциональными группами лигнина и битума, что способствует повышению когезионной прочности. При проведении смешения более 30 минут при температуре 170 °С приводит к «старению» битумных смесей с характерным увеличением содержания асфальтенов.

Поскольку одним из ключевых факторов при внедрении переработанных пластиков в строительные материалы является экологическая безопасность, проведены испытания на выделение микропластиков и летучих соединений (по ISO4892-2, 500 ч УФ-облучения при 60 °С).

Выполненные исследования подтвердили перспективность использования переработанных пластиков и лигнина в качестве модификаторов битумных вяжущих для получения асфальтово-полимерных композитов нового поколения. Комплексный анализ технологий переработки показал, что механическая и термомеханическая переработка с последующей гомогенизацией в битуме являются наиболее целесообразными для внедрения в дорожное строительство Республики Казахстан.

Полученные экспериментальные образцы демонстрируют улучшенные реологические, механические и химические характеристики при одновременном снижении токсикологического воздействия. Разработанная технология может быть адаптирована для климатических условий Центральной Азии и обладает потенциалом для промышленного внедрения в качестве функциональных покрытий с повышенной долговечностью и экологической устойчивостью.

1. Rokade S. Use of waste plastic and waste rubber tyres in flexible highway pavements // International conference on future environment and energy, IPCBEE. 2012.

2. Garcia-Morales M., et al. Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen // Fuel. 2006. V. 85. № 7-8. P. 936-943.

3. Sharma A., et al. Mechanical and rheological properties evaluation for lignin-modified asphalt mixtures // Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Waste and Resource Management. Emerald Publishing Limited, 2025.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP26100713 Фундаментальные основы создания устойчивых асфальтобетонных покрытий с использованием вторичных полимеров и лигнина для решения экологических и инфраструктурных проблем).



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЕНИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нигматуллин И.Х.

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

Timbaland7773@gmail.com

Уплотнительные материалы из графитовой фольги, представляющей компактированные мультиграфеновые структуры, которые получают из терморасширенного графита (ТРГ), находят широкое применение в современных промышленных технологиях благодаря уникальному сочетанию термостойкости [1–2], химической инертности и механических характеристик. Эти материалы сохраняют структурную целостность в широком диапазоне температур от –200 до 3000 °С в инертных средах и до 450 °С в воздушной атмосфере. При этом они остаются гибкими и способными к упругому восстановлению после снятия нагрузки [3].

Эти свойства делают компактированные мультиграфеновые структуры, особенно востребованными в критически важных отраслях. Эффективность их работы определяется прежде всего сжимаемостью и способностью к восстановлению, которые напрямую влияют на надежность герметизации при переменных нагрузках и температурах.

Степень расширения и однородность структуры зависят от распределения температуры в реакционной зоне и характеристик газового потока. При оптимальных режимах повышение температуры усиливает раскрытие частиц и улучшает уплотняемость. Однако избыточная выдержка или неконтролируемая скорость газа приводят к окислению, а недостаточный нагрев или слишком высокая скорость вызывают образование недорасширенных участков с повышенной плотностью и ухудшенными свойствами.

В данной работе проводили процесс терморасширения окисленного графита в кварцевой трубке в горизонтальной трехсекционной печи с независимым регулированием температуры в диапазоне 500–1100 °С в каждой из трех зон нагрева. В качестве исходного материала применялся окисленный графит с размером частиц $D_{50} = 200\text{--}315$ мкм.

В результате исследований полученных образцов установлено, что упруго-деформационные характеристики графитовой фольги существенно зависят от температуры межмолекулярного взрыва ОГ. Сжимаемость снижалась при повышении температуры вспенивания с 51 до 46 %. Восстанавливаемость и упругость увеличивались с ростом температуры с 8,5 до 11,5 % и с 8,5–10,2 %, соответственно. Минимальная температура (500 °С) обусловлена гарантированным выходом внедрённых веществ из ОГ. Ниже этой температуры наблюдается неполный выход продуктов окисления, что делает непригодным использования таких материалов в качестве уплотнительных изделий. Максимальная температура (1100 °С) обусловлена технологическим ограничением нагревательной системы и самого кварцевого реактора.

Таким образом, повышение температуры вспенивания ТРГ до 1100 °С приводит к улучшению механических свойств уплотнительных мультиграфеновых материалов, таких как восстанавливаемость и упругость. Наблюдаемое соотношение фактов может свидетельствовать о том, что температура вспенивания является важным производственным фактором, оказывающим существенное влияние на механические свойства уплотнительных мультиграфеновых материалов.

1. Chung D.D.L. Exfoliation of Graphite // J. Mater. Sci. 1987 Vol. 22. № 12. P. 4190–4198.

2. Dowell M.B., Howard R.A. Tensile and Compressive Properties of Flexible Graphite Foils // Carbon. 1986. Vol. 24. № 3. P. 311–323.

3. Leng Y et. al. Influences of Density and Flake Size on the Mechanical Properties of Flexible Graphite // Carbon. 1998. Vol. 36, № 1–2. P. 875–881.

ЭФФЕКТИВНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА И СТИРОЛА

Никонов Р.А., Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Лядов А.С., Кучин А.В.

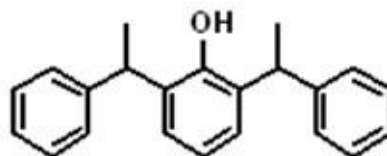
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

1032259410@pfur.ru

Актуальность разработки функциональных материалов с повышенной окислительной стабильностью обусловлена растущими требованиями к их долговечности и надежности в условиях эксплуатации в агрессивных средах. Создание таких материалов позволяет решать ключевые задачи технологического развития в авиакосмической промышленности, машиностроении, энергетике и медицине, в которых окислительная деградация является основной причиной выхода из строя критически важных компонентов. С целью повышения окислительной стабильности в состав композиций таких материалов вводят ингибиторы окисления, способные нейтрализовывать свободные радикалы и тем самым предотвращать окислительные процессы.

В качестве антиокислителей широкое распространение получили фенольные антиоксиданты (ФА), которые представляют собой широкий класс соединений, содержащие гидроксильные группы ($-\text{OH}$), связанные с атомами углерода ароматического кольца. Например, бутилированный гидрокситолуол (ВНТ, Е321), который был впервые синтезирован в конце XIX века, в настоящее время является наиболее массовым ФА и применяется для стабилизации топлив, полимеров и пищевых продуктов [1]. Расширение номенклатуры ФА, получаемых из доступного сырья с улучшенными свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения. В ИНХС РАН совместно с Институтом химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН ведутся систематические исследования в этом направлении [2]. Были получены разнообразные синтетические и полусинтетические ФА с улучшенными антиокислительными свойствами.

Алкилированием фенола избытком стирола с высоким выходом был получен стерически затрудненный фенол, содержащий в положениях 2 и 6 стирольные фрагменты:



Антиокислительные свойства полученного соединения были изучены при его введении в состав н-гексадекана и окислении полученной композиции при разных температурах (175, 180, 185°C) и скорости подачи кислорода 13 л/ч. Оценку эффективности ингибирующих свойств осуществляли на основе анализа кинетических кривых накопления гидропероксидов, образующихся в процессе окисления (рисунок 1а).

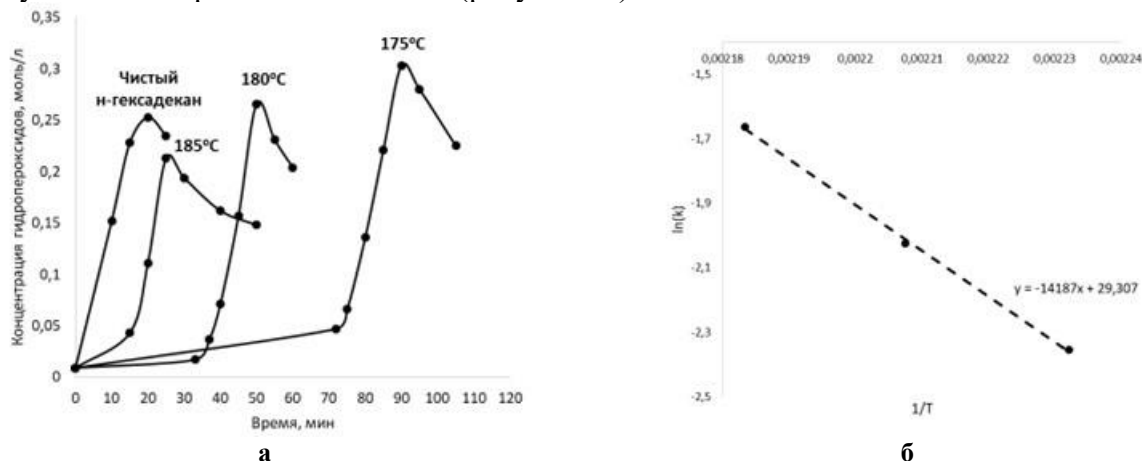


Рис. 1. А - Кинетические кривые для разных температур накопления гидропероксидов при окислении н-гексадекана, содержащего исследуемый антиоксидант; Б – зависимость Аррениуса для данной системы



Введение полученного антиоксиданта в состав н-гексадекана позволяет ингибировать его окисление, о чем свидетельствует появление индукционного периода на кривых накопления гидропероксидов, длительность которого увеличивается при уменьшении температуры окисления. Для оценки эффективности антиокислительного действия полученного соединения была определена эффективная энергия активации (рисунок 16) для окисления н-гексадекана в его присутствии (концентрация 0,05 % масс.), которая составила 118 кДж/моль (энергия активация чистого н-гексадекана в данных условиях составляет ~95 кДж/моль). Значимое, более чем на 20 кДж/моль, увеличение энергии активации процесса окисления н-гексадекана в присутствии исследуемого соединения свидетельствует о его высокой антиокислительной способности. Дальнейшие исследования будут направлены на варьировании структуры производных фенола и стирола, а также расширении объектов потенциального применения таких антиокислителей.

1. Al Mamari H.H. Phenolic Compounds: Classification, Chemistry, and Updated Techniques of Analysis and Synthesis, Biochemistry. IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.98958.

2. Bordubanova E.G., et al. «New Polyfunctional Lubricating Oil Additive Based on a Sulfur-Containing Derivative of 2,6-Dimethylphenol» // Doklady Chemistry. 2023. V. 512. Part 2, P. 267–271.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИХХС РАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИОБАТОВ КАЛИЯ И РУБИДИЯ

Новиков С.С.^{1,2}, Курносенко С.А.^{1,2}, Эварестов Р.А.², Зверева И.А.^{1,2}

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

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

silvestr-novikov@inbox.ru

В наши дни остро стоит вопрос получения экологически чистых источников энергии. Одним из множества путей решения данной проблемы является разработка методик, включающих в себя применение фотохимических процессов. Среди многих особое внимание уделяется фотокатализаторам на основе слоистых перовскитоподобных оксидов, высокая активность которых объясняется как уникальностью структуры перовскитного слоя, так и составляющими компонентами межслоевого пространства [1].

В рамках экспериментальной части данной работы были синтезированы слоистые перовскитоподобные оксиды $ACa_2Nb_3O_{10}$ ($A=Rb, K$), структура которых подтверждена дифракционным анализом. Для данных кристаллов определена ширина запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения, край валентной зоны методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и зависимость теплоемкости от температуры методом дифференциальной сканирующей и релаксационной калориметрии. Значения ширины запрещенной зоны составили 3.5 eV ($KCa_2Nb_3O_{10}$) и 3.47 eV ($RbCa_2Nb_3O_{10}$), края валентной зоны -4.5 eV для обоих оксидов. Калориметрические исследования показали наличие фазовых переходов в $RbCa_2Nb_3O_{10}$ при 272.68 K и 413.96 K.

В теоретической части исследования проводились расчеты электронных, структурных и фононных свойств в программном пакете CRYSTAL17 методом DFT с использованием HSE06 функционала. Ввиду крайне малых литературных данных, касающихся расчетов указанных систем, для убеждения в качестве выбранной расчетной схемы предварительно были исследованы не слоистые перовскиты $KNbO_3$ и $RbNbO_3$ [2]. Расчетная схема смогла воспроизвести значения ширины запрещенной зоны и структурных параметров, а также картину фазовых переходов данных кристаллов, что подтверждалось наличием мнимых частот в дисперсиях фононов в неустойчивых высокотемпературных фазах.

При изучении слоистых ниобатов было определено, что функционал HSE06 корректно воспроизводит поведение свойств данных кристаллов. В частности, рассчитанная величина ширины запрещенной зоны находится в хорошем согласии с экспериментальными данными,



также как и положение краев энергетических зон. Расчет монослоя $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ показал, что при переходе к двупериодической структуре от объемного кристалла вершина валентной зоны изменилась на 2.4 eV и составила -7.03 eV. Расчеты позволяют объяснить причину значительно большей фотокаталитической активности $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, являющегося прямозонным полупроводником. Из расчета дисперсионных кривых и фононных частот в точках симметрии зоны Бриллюэна, установлено, что оба оксида должны претерпевать фазовый переход при понижении температуры, что находится в согласии с калориметрическими результатами для $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и литературными данными для $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. Более высокая симметрия $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ позволила спрогнозировать низкотемпературную фазу орторомбической сингонии, при этом структура не является устойчивой при понижении температуры, и должен наблюдаться дальнейший фазовый переход. Также для $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ было спрогнозировано, что более низкотемпературная фаза имеет триклинную сингонию. Исходя из сохранения числа формульных единиц в элементарной ячейке $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, подтвердился факт единственности фазового перехода.

1. Родионов И.А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых оксидов в практически значимых химических реакциях // Успехи химии. 2016. Т. 85. №3. С. 248-279.

2. Эварестов Р.А., Новиков С.С. Неэмпирические расчеты свойств кристаллов KNbO_3 и RbNbO_3 // Физика твердого тела. 2025. Т. 67. № 2. С.262-270.

Работа выполнена при поддержке РФФ (№19-13-00184-П).

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ BiPO_4 - YPO_4 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Осминина А.А.

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

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

alenaosminina3001@gmail.com

YPO_4 – неорганическое соединение, существующее в структурах ксенотима с пространственной группой $I4_1/amd$, рабдофана ($P6_222$ или $C2$) и чёрчита ($C2/c$). Фосфат висмута BiPO_4 существует в виде гексагональной фазы со структурой ксименгита ($P3_121$) и двух моноклинных фаз (низкотемпературная фаза ($P2_1/n$) и так называемая «высокотемпературная» фаза ($P2_1/m$)). Система BiPO_4 - YPO_4 недостаточно изучена в литературе, нет фазовой диаграммы. Данная работа направлена на изучение фазообразования в системе BiPO_4 - YPO_4 в зависимости от температуры проведения твердофазного синтеза.

В работе были изучены составы $\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PO}_4$ и $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$. Для получения частиц заданных составов изначально были получены образцы методом осаждения, с последующей промывкой и сушкой. Далее полученные образцы перетирались в течение 30 минут, прессовались в таблетки, и обжигались при температурах 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C в течение 1 часа при скорости нагрева 10 °C/мин. Перетирание образца происходило перед каждым повышением температуры обжига.

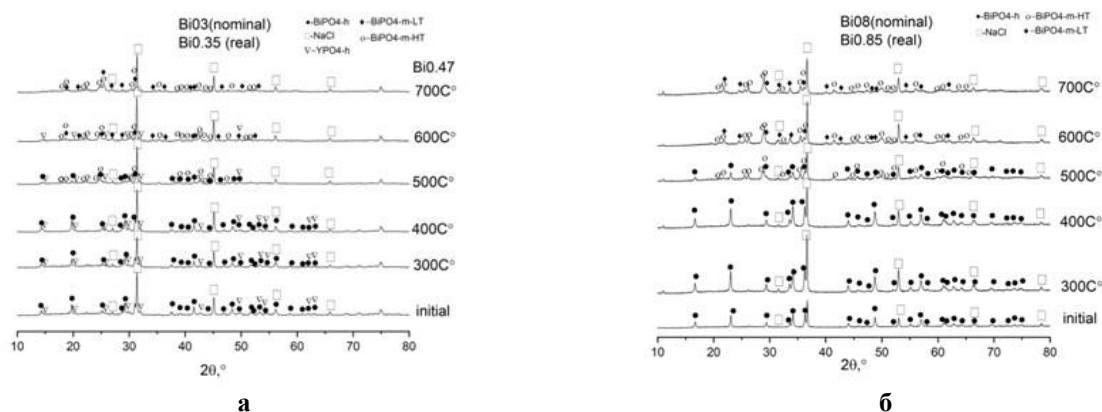


Рис. 1. Рентгеновские дифракции образцов номинального состава а) $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$ и б) $\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных методом твердофазного синтеза при температурах 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C



Количественный состав образцов проводили с использованием растрового электронного микроскопа. Фазовый состав образцов после синтеза определяли по порошковым рентгеновским дифрактограммам. Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

По результатам элементного анализа образцы показали соотношение $\text{Bi:Y} = 0.35:0.65$ для номинального состава $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$, причем обжиг при температуре 700°C приводит к потере фосфата иттрия YPO_4 . Образцы номинального состава $\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PO}_4$ показали соотношение $\text{Bi:Y} = 0.85:0.15$. По результатам рентгеновской дифракции с повышением температуры синтеза происходит трансформация гексагонального фосфата висмута сначала в низкотемпературную моноклинную модификацию, а далее в высокотемпературную моноклинную модификацию. В образцах номинального состава $\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PO}_4$ не наблюдаются пики соединений, содержащих Y. В образцах $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$ наблюдается образование гексагонального фосфата иттрия для диапазона температур 300°C - 600°C . При температуре 700°C пиков соединений, содержащих Y, не наблюдается.

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

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В РЕАКЦИЯХ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Паляницина А.В.¹, Колчанова Д.А.²

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

shmigelav@mail.ru

Большинству ключевых процессов современной химической промышленности необходимы высокоэффективные катализаторы. Например, для получения синтез-газа в реакциях конверсии метана, необходимы эффективные и селективные катализаторы [1]. Применение традиционных катализаторов имеет ряд ограничений для промышленности: быстрая дезактивация из-за коксообразования, спекание частиц активного металла и уменьшение площади поверхности или очень высокая стоимость.

Применение аддитивных технологий для создания катализаторов позволяет решить сложную задачу по улучшению свойств катализаторов и снижению их себестоимости.

Традиционные катализаторы — это гранулы или соты. Моделирование структуры катализатора с помощью САД-моделирования пористой структуры катализатора помогает смоделировать поток газовой смеси, теплоперенос и распределение активных центров. Это позволило найти геометрию, которая минимизирует сопротивление потоку и максимизирует контакт реагентов с активными центрами. 3D-печать катализаторов открывает новые возможности и позволяет напечатать выбранным материалом катализатор любой геометрии. Это радикально улучшает перемешивание газов и теплообмен, предотвращая образование локальных "горячих точек" и закоксовывание.

1. Дедов А.Г. и др. Селективное получение синтез-газа из метана: катализаторы на основе электрохимически модифицированного пеноникеля // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 171-176.

Исследование выполнено в рамках государственного задания -1024030700040-3-1.4.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ФРИТЮРНЫХ МАСЕЛ НА АМОРФНОМ СИЛИКАТЕ МАГНИЯ

Парих К.А., Аликина Ю.А.

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

ksusha.parikh@gmail.com

В России существует проблема очистки отработанных масел из-за отсутствия отечественного производства адсорбента – аморфного силиката магния. Этот материал широко используется для регенерации масел. Современные технологии очистки, основанные

на адсорбции и фильтрации, позволяют восстанавливать физико-химические и потребительские свойства масла. Глубокое изучение механизма адсорбции на аморфном силикате магния поможет выявить ключевые факторы, влияющие на сорбционную способность, и разработать сорбенты с оптимальным составом. Это позволит повысить эффективность очистки и обеспечить возможность промышленного производства данных сорбентов в России.

В данной работе были синтезированы образцы аморфного силиката магния (AMS) при варьировании следующих параметров: концентрация исходных реагентов, температура и наличие корректирующей добавки в виде гидроксида натрия. На основании сорбционной способности по отношению к олеиновой кислоте (ОК), был выбран оптимальный состав сорбента. Сорбция олеиновой кислоты, моделирующей отработанное масло, изучалась в статическом режиме в течение 10 минут. Время эксперимента соответствовало продолжительности циркуляции масла в фильтре. Остаточную концентрацию олеиновой кислоты после сорбции определяли титриметрическим методом. ИК-спектроскопию проводили на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с Фурье-преобразованием при комнатной температуре. Все спектры получены за 50 сканирований в диапазоне от 4000 до 350 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} для выявления функциональных групп на поверхности сорбента. Дополнительно функциональный состав поверхности исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pK_a , которые избирательно взаимодействуют с активными центрами на поверхности образцов.

Анализ ИК-спектров, полученных до и после сорбции ОК, выявил появление полос, характерных для функциональных групп данной кислоты, что свидетельствует о её адсорбции на поверхности аморфного силиката магния (рис. 1). Кроме того, наблюдалось изменение интенсивности колебаний гидроксильных групп силиката магния, что может указывать на взаимодействие олеат-ионов с гидроксильными группами сорбента. Функциональный анализ методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pK_a показал высокое содержание Бренстедовских кислотных и основных центров на поверхности образца. Это свидетельствует о наличии поверхностных гидроксильных групп кремния и магния, которые способны взаимодействовать с карбоксильными группами жирных кислот посредством кислотно-основных взаимодействий. Таким образом, механизм адсорбции олеиновой кислоты на аморфном силикате магния обусловлен физико-химическими взаимодействиями, а именно образованием водородных связей и ионного взаимодействия.

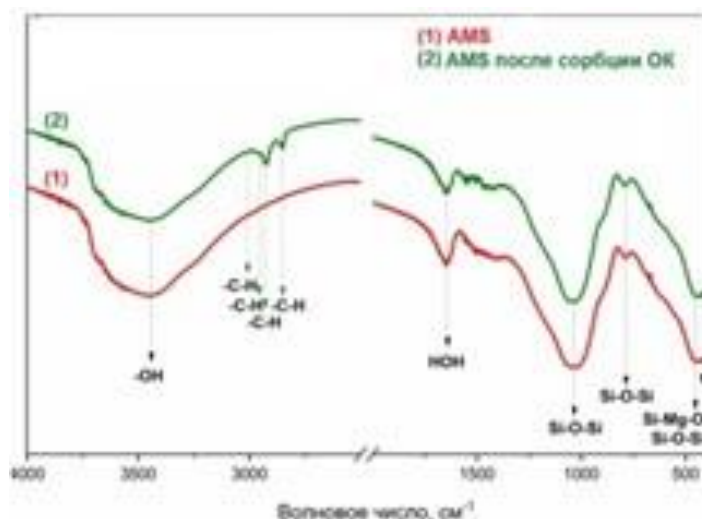


Рис. 1. ИК-спектроскопия аморфного силиката магния до и после сорбции ОК

Учитывая выявленный механизм адсорбции, возможно целенаправленное получение сорбентов с оптимальным содержанием и структурным распределением активных гидроксильных групп на поверхности, что способствует повышению сорбционной эффективности и селективности по отношению к загрязнителям отработанных масел.

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ ВКВС
ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА**Перкин Ю.А.^{1,2}, Зайчук Т.В.¹, Харитонов Д.В.^{1,2}, Северенков И.А.¹¹АО «ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
info@technologia.ru

В настоящее время в технологии изготовления крупногабаритных изделий из радиопрозрачной β -сподуменового стеклокерамики получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) исходного литийалюмосиликатного (ЛАС) или закристаллизованного (з-ЛАС) стекла является двухстадийным процессом, состоящим из изготовления полуфабриката и его переработки в конечную суспензию (шликер) с требуемыми для формования параметрами и литейными характеристиками.

Изготовление отливок-полуфабриката является энергозатратным и трудоемким, поэтому совершенствование технологии получения ВКВС из (ЛАС и з-ЛАС) стекла является актуальным направлением исследований с целью сокращения технологического цикла и снижения трудоемкости изготовления изделий.

Для получения ВКВС измельчение стекла и отливок-полуфабриката проводят в шаровых мельницах при соотношении мелющих тел и материала, равном 3:1. Полученные суспензии стабилизируют при механическом перемешивании в течение не менее 20 ч [1].

ВКВС исходного ЛАС стекла имеют комбинированный характер течения в диапазоне напряжений сдвига до 200 Па: с увеличением напряжения сдвига эффективная вязкость возрастает, достигая максимальных значений, а затем снижается (рис. 1-а). Наблюдаемый эффект тиксотропии ВКВС возникает при напряжениях сдвига более 80 Па и связан с предрасположенностью стекла к гидролизу [2], во время которого щелочные компоненты удаляются из поверхностного слоя в виде растворимых в воде гидроксидов, труднорастворимые же остаются на поверхности в виде слоя с повышенной концентрацией оксида кремния, пронизанного ультратонкими порами, заполненными продуктами гидролиза.

Тиксотропия является нежелательным для ВКВС явлением [3]. Формование крупногабаритных заготовок из ВКВС с подобным характером течения (рис. 1-а) и параметрами (табл. 1) нереализуемо, т.к. по окончании набора массы целостность набранного слоя нарушается и вновь приобретает текучесть, что может быть объяснено неконтролируемым агрегатированием субмикротонких частиц [1], в результате чего образующиеся агрегаты, имеющие несвязанную воду, препятствуют образованию жесткого каркаса, однако формование отливок простых форм из таких ВКВС возможно.

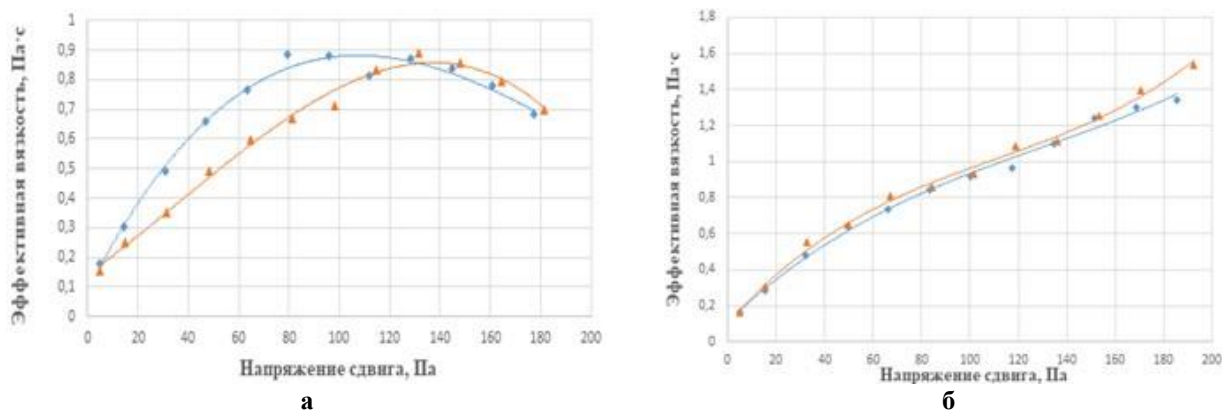


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига суспензий из исходного ЛАС стекла (а); из отливок на основе ВКВС исходного ЛАС стекла (б)

При последующей переработке отливок-полуфабриката в шликер образовавшиеся при их формовании агрегаты практически не разрушаются, реологические характеристики ВКВС изменяются и характер течения ВКВС становится дилатантным либо с устанавливающейся равновесной вязкостью, либо с устанавливающейся скоростью дилатантного деформирования



(рис. 1-б). Кроме того, важно учитывать, что длительность помола отливок меньше помола исходного стекла (3-6 и 17-24 ч соответственно), поэтому растворение и химическое взаимодействие компонентов стекла с водой минимальны.

Характер реологического поведения приготовленных таким же образом ВКВС из з-ЛАС стекла и отливок на его основе заметно отличается (рис. 2) от поведения ВКВС исходного стекла. После 20 ч стабилизации обе суспензии обладают свойствами (табл. 1), при которых они приобретают дилатантный характер течения.

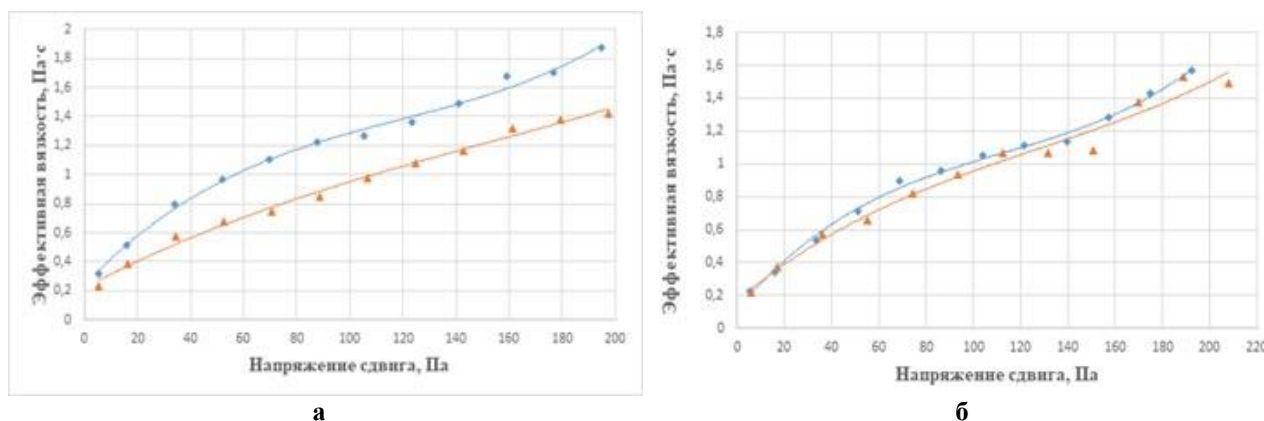


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига суспензий из закристаллизованного ЛАС стекла (а); из отливок на основе ВКВС, закристаллизованного ЛАС стекла (б)

Табл. 1. Свойства ВКВС из ЛАС из-ЛАС стекла и отливок на их основе

Материал для ВКВС	Плотность, ρ , г/см ³	Усл. Вязкость, η , с	Влажность, W, %	Тонин а Т ₆₃ , %	pH	Содержание частиц размером < 5мкм, %	Объемная доля частиц твердой фазы C_v	Характер течения *
ЛАС стекло	1,99-2,00	47-59	15,48-16,44	6,0-7,0	7,40-7,58	26,06-29,57	0,68-0,69	ДТ
Отливки из ЛАС стекла	1,99-2,01	49-57	15,48-15,93	6,1-6,5	7,40-7,56	28,05-29,08	0,68-0,69	Д
з-ЛАС стекло	2,10-2,11	42-51	14,42-15,03	5,0-5,9	7,40-7,50	34,65-38,01	0,68-0,69	Д
Отливки из з-ЛАС стекла.	2,10-2,12	45-50	14,47-14,72	5,0-5,4	7,44-7,55	37,44-39,41	0,68-0,69	Д

*Д – дилатантный характер течения; ДТ – комбинированный характер течения (дилатантно-тиксотропный)

Наблюдаемые различия объясняются отсутствием химического взаимодействия з-ЛАС стекла с водой, характерного для исходного стекла благодаря тому, что щелочной компонент стекла входит в структуру инертного по отношению к воде \square -сподумена, основной кристаллической фазы з-ЛАС стекла и отсутствием условий для самопроизвольного агрегатирования субмикронных частиц, в следствии чего жесткий каркас при наборе твердой массы образуется беспрепятственно.

Таким образом, экспериментально установлено и теоретически обосновано, что изготовление отливок простых форм из ВКВС на основе исходного ЛАС стекла, является необходимым этапом приготовления ВКВС для изготовления крупногабаритных изделий, а для получения ВКВС из з-ЛАС стекла с необходимыми оптимальным реологическим поведением необходимость в промежуточной стадии изготовления полуфабриката отсутствует. Полученные результаты являются основанием для изменения порядка приготовления ВКВС из з-ЛАС стекла в технологии изготовления крупногабаритных радиотехнических изделий.

1. Суздальцев Е.И. Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. №11. С.10–22.
2. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
3. Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977. 240 с.



**АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИИ И ПОКРЫТИЯ,
СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРЕКУРСОРОВ**

Пермякова А.Е.¹, Ермошин А.А.¹, Жуланова Т.Ю.¹, Кузнецов Д.К.¹, Пророкова Н.П.²,
Викулова Е.С.³, Остроушко А.А.¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

³Институт неорганической химии РАН, Новосибирск, Россия

anastasia.permiakova@urfu.ru

Метод синтеза в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров имеет широкое применение для получения оксидных и сложнооксидных материалов и покрытий. Данным методом был успешно получен широкий спектр материалов, в том числе материалов на основе манганитов, гексаферритов, диоксида церия, ферритов и др. [1-3]. Однако на данный момент для получения металлических порошков и покрытий данный метод широкого распространения не получил, хотя имеет некоторые преимущества по сравнению с существующими методами синтеза, требующими значительных временных и энергетических затрат, а также дорогостоящего оборудования. Одними из наиболее востребованных в данный момент материалов являются композиции и покрытия, содержащие наноразмерные частицы серебра ввиду их высокой антибактериальной активности и возможности широкого применения в медицине [4]. По этим причинам целью исследования являлось получение серебросодержащих наноконпозиций с высокой антибактериальной активностью в качестве наполнителей волокон антибактериальных тканей и серебряных покрытий с низкой поверхностной концентрацией серебра на носителях из медицинских сплавов для применения в имплантологии.

Серебросодержащие наноконпозиции были получены методом синтеза в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров в одном реакционном цикле. В качестве реагентов были выбраны нитрат алюминия, нитрат серебра, 5%-ый водный раствор органического компонента (поливинилового спирта, поливинилпирролидона, глицина или глицерина). Готовый продукт представлял собой порошок, содержащий оксид алюминия (90 масс.%) и наночастицы серебра (10 масс. %). При этом оксид алюминия выступает в качестве матрицы-носителя для наночастиц серебра, препятствующей их агрегации. Количество исходных компонентов рассчитывали, исходя из состава готового продукта по соответствующим реакциям горения с образованием азота, воды и диоксида углерода в качестве газообразных продуктов реакции. Окончательная термообработка прекурсоров проводилась в течение 8 часов при температурах 650 °С или 850 °С.

Серебряные покрытия на подложках из сплавов ВТ6 и ТА1 также были получены методом горения нитрат-органических прекурсоров с использованием вышеуказанных исходных водных растворов нитрата серебра и органического компонента. Сжигание прекурсоров с одновременным получением серебросодержащих покрытий проводили различными способами: спрей-пиролиз, синтез в растворе, синтез после получения пленки прекурсора на носителе.

Была разработана методика введения наноконпозиций в синтетические волокна. Модифицированные полипропиленовые (ПП) нити формовали на лабораторном стенде СФПВ-1. Содержание наночастиц серебра в нитях не превышало 2.5 %.

Рентгенофазовый анализ образцов полученных бактерицидных композиций проводили при помощи дифрактометра D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha 1$ излучении, интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Электронную микроскопию образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа «AURIGA CrossBeam» (Carl Zeiss NTS, Германия). Поверхностную концентрацию серебра на носителе оценивали методом атомно-эмиссионного анализа (спектрометр фирмы «Thermo Scientific», iCAP-6500). Количество углерода в образцах и его модификацию контролировали с помощью энергодисперсионного анализа и



рамановской спектроскопии (Комплекс оборудования конфокальной микроскопии Alpha 300 AR, WiTec, Германия), соответственно. Антибактериальную активность образцов оценивали по росту тест-культур кишечной палочки (*E. coli*). Цитотоксичность образцов оценивали с помощью ХТТ-теста по жизнеспособности клеток линии L-929.

Исследования фазового состава серебросодержащих нанокмпозиций показали различия в модификациях оксида алюминия в зависимости от температуры термообработки. Помимо металлического серебра, были обнаружены фазы гидратированного оксида алюминия, низкотемпературных модификаций Al_2O_3 , в образцах с окончательной термообработкой при температуре 850 °С началось формирование высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Исследования размеров и морфологии частиц серебра и оксида алюминия также показали различия в зависимости от используемого органического компонента и температуры окончательной термообработки. Результаты оценки антибактериальной активности показали стерилизацию среды в присутствии образцов, синтезированных с поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном (850 °С), что обусловлено пластинчатой морфологией и меньшими размерами частиц. Все исследованные образцы не являются цитотоксичными, что обеспечивает их биосовместимость.

В ходе исследования были получены серебряные покрытия с требуемой поверхностной концентрацией серебра (менее 100 мкг/см²) с равномерным распределением наночастиц серебра по поверхности носителя. В этом случае морфология и размеры частиц также зависели от типа используемого органического компонента и от способа нанесения нитрат-органической композиции на подложку. Самую высокую антибактериальную активность и способность к подавлению образования биопленок продемонстрировали образцы, синтезированные из прекурсора с поливинилпирролидоном, полученные распылением композиции на разогретую подложку (спрей-пиролиз). Все полученные образцы также, как и в предыдущем случае, не являются цитотоксичными.

Таким образом, в ходе исследования была показана возможность получения методом горения нитрат-органических прекурсоров серебросодержащих порошков и покрытий с заданным содержанием бактерицидного компонента и высокой антибактериальной активностью. Обнаружена корреляция между условиями синтеза и его результатами: существенное влияние параметров синтеза на форму и размер НЧ серебра. Размер таких частиц в зависимости от состава прекурсора и условий синтеза варьировался в пределах от нескольких нм до нескольких десятков нм. Антибактериальная активность образцов в свою очередь в значительной степени зависела от морфологии и размера частиц. Наиболее высокую антибактериальную активность проявили порошки и покрытия, синтезированные из прекурсоров с полимерными органическими компонентами (поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном). В дальнейшем планируются испытания полученных образцов *in vivo*.

1. Permyakova A.E. et al. Solution Combustion Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{MnO}_{3+y}$ Powders in Nitrate–Polyvinyl Alcohol and Nitrate–Polyvinylpyrrolidone Systems // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. 2025. V. 34. P. 16.

2. Ostroushko A.A. et al. Preparation of Strontium Hexaferrite-Based Materials by Solution Combustion: Effects of Charges Arising in the Precursors and an External Magnetic Field // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 141.

3. Ostroushko A. et al. Generation of Charges During the Synthesis of Nanopowders of Doped Cerium Dioxide in Combustion Reactions // Materials. 2024. V. 17. P. 6066.

4. Dorovskikh S.I. et al. Heterostructures Based on Noble Metal Films with Ag and Au Nanoparticles: Fabrication, Study of In Vivo Biocompatibility and Antibacterial Activity // Coatings. 2023. V. 13. P. 1269.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016).



ЭФФЕКТ МАГНИТНОГО ТВЕРДЕНИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТАХ $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Пескова О.Л., Щетинин И.В., Новиков А.И., Низамов Т.Р.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

peskova.ol@misis.ru

Магнитотвердые гексагональные ферриты М-типа известны с первой половины XX века и сегодня сохраняют лидерство в производстве постоянных магнитов в мире благодаря их уникальному сочетанию высокой коэрцитивной силы, коррозионной стойкости и, что критически важно, низкой стоимости. Высокие гистерезисные характеристики гексаферритов обусловлены высоким значением магнитокристаллической анизотропии фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, однако потенциал для улучшения их гистерезисных свойств далеко не исчерпан. В отличие от систем на основе редкоземельных элементов, в которых активно изучаются фазовые превращения, ведущие к образованию вторичных фаз и межзеренных прослоек, вносящих дополнительный вклад в коэрцитивную силу, фазовые превращения в системах на основе гексаферритов остаются малоисследованными. Данная работа посвящена исследованию фазообразования в системе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ для достижения высококоэрцитивного состояния за счет образования наночастиц вторичной фазы, являющимися центрами пиннинга границ доменных стенок.

Гексаферриты $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ были синтезированы цитратным методом с использованием $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, лимонной кислоты. Нитраты были смешаны в стехиометрическом соотношении для получения гексаферритов с различной степенью легирования ($x = 0.0\text{--}0.8$ ат. Zr на ф.е.), NH_4OH добавляли к раствору нитратов до достижения $\text{pH} = 9.5$, полученный гель был высушен при 100°C , и отожжен при 1200°C на воздухе. Химический состав был определен с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Фазовый анализ и прецизионное определение периодов решетки были проведены с использованием рентгеноструктурного анализа с CoK_α излучением. Сверхтонкие параметры структуры были исследованы с использованием мессбауэровской спектроскопии, источник гамма-излучения ^{57}Co в матрице Rh. Магнитные свойства образцов были измерены на вибрационном магнитометре в полях до 1500 кА/м . Синтезированные образцы гексаферритов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Наночастицы после старения были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Синтез цитратным методом привел к образованию основной фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). В образцах, синтезированных цитратным методом, содержалась основная фаза $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). Образцы со степенью легирования до $x \leq 0.45$ являлись однофазными. С увеличением степени легирования параметры и объем решетки систематически увеличиваются, что говорит об образовании твердого раствора замещения, где ионы Zr^{+4} замещают ионы Fe^{+3} . В образцах $x > 0.45$, наблюдалось образование вторичной фазы t-ZrO_2 ($\text{P4}_2/\text{nmc}$). Граница растворимости ZrO_2 в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ составила $x = 0.53$ при 1200°C . Ионы Zr^{+4} преимущественно замещают ионы Fe^{+3} в позициях 12k в кристаллографической подрешетке железа. С увеличением степени легирования уменьшается средний размер частиц гексаферрита. Образование твердого раствора $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ привело к снижению коэрцитивной силы (от 262 кА/м для $x = 0$ до 123 кА/м для $x = 0.45$) и небольшому уменьшению удельной намагниченности насыщения. Старение при 850°C в течение 15 ч привело к распаду твердого раствора и образованию наночастиц t-ZrO_2 ($10\text{--}20\text{ нм}$), которые являются центрами пиннинга доменных стенок и вносят вклад в увеличение коэрцитивной силы на 35% (до 350 кА/м). Энергия активации процесса старения составила 227 кДж/моль . Методом ПЭМ было подтверждено наличие и исследована морфология наночастиц после старения. Данный эффект магнитного твердения демонстрирует потенциал для оптимизации магнитных свойств гексаферритов путем подбора режима термообработки и системы легирования.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23–73-00114).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА И 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНАПетрова Д.А.^{1,2}, Смирнова Е.А.^{1,2}¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

petrovadarik@gmail.com

Полимерные пленки поли-[NiShiff] с электроактивными лигандами обладают рядом практически-значимых свойств, что делает их перспективными материалами для оптоэлектронных, детектирующих и энергозапасающих устройств [1]. Одним из таких свойств является управляемая электропроводность. Доказано, что проводимость полимерных комплексов поли-[NiShiff] увеличивается на три-четыре порядка величины при анодном окислении, в зависимости от значений приложенного электродного потенциала [2]. Выявление дополнительных инструментов управления электропроводностью данного класса соединений позволит существенно повысить эффективность устройств на их основе.

В данной работе исследовано влияние добавки 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) на зависимость проводимости поли-[NiSalPhen]-EDOT от его зарядового состояния при электрохимическом окислении сополимера.

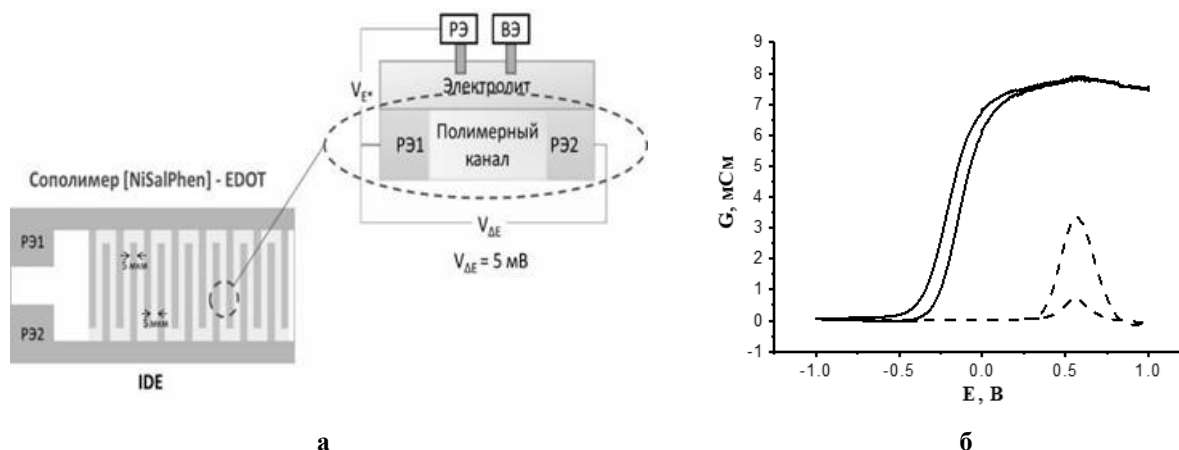


Рис.1 Схема гребенчатого электрода (а) и зависимость проводимости от потенциала сополимера поли-[NiSalPhen]-EDOT (—) и поли-[NiSalPhen] (- - -) (б) в 0.05 М Et₄NBF₄/ацетонитрил, отн. Ag⁺/Ag⁰

Синтез сополимера и исследование его электронной проводимости выполнены *in situ* на платиновом гребенчатом электроде (Рис.1а) в атмосфере аргона в диапазоне потенциалов от -1 до 1 В [2]. Сополимер синтезирован из ацетонитрильного раствора при отношении концентраций мономерного комплекса [NiSalPhen] и добавки EDOT 2:1, соответственно.

Установлено, что введение EDOT приводит к увеличению абсолютных значений проводимости, а кривые зависимости электронной проводимости пленки от потенциала меняют свою форму с колоколообразной на сигмоидальную и остаются постоянными от цикла к циклу при многократном изменении потенциала в диапазоне от -1 до 1 В (Рис.1б). Полученные данные подтверждают перспективность данного подхода к управлению электропроводностью полимерных металлокомплексов поли-[NiShiff] при создании новых функциональных материалов.

1. Cherpurnaya I.A. et al. Redox-conducting polymers based on metal-salen complexes for energy storage applications // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1239-1258.

2. Смирнова Е.А., Чепурная И.А. Управление проводимостью полимеров никель-саленового ряда в каналах электрохимических транзисторов // Физика твердого тела. 2023.Т. 65 № 12 С. 2100-2103.



ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА КОНЕЧНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пимкин Р.А.^{1,2}, Харитонов Д.В.¹, Кораблева Е.А.¹

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
info@technologiya.ru

В настоящее время твердые электролиты на основе ZrO_2 находят активное применение в различных электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, датчики кислорода и электрохимические насосы.

Основным материалом для твердого электролита является диоксид циркония. В связи с тем, что диоксид циркония обладает свойством обратного полиморфизма, то для устойчивости кубической структуры его стабилизируют путем введения оксидов различных металлов.

Для стабилизации кубической фазы ZrO_2 чаще всего используют Y_2O_3 , такие материалы обладают структурой со стабильной кубической фазой диоксида циркония, однако для обеспечения достаточной проводимости им необходима рабочая температура не менее 1000 °С, что сокращает срок службы электрохимических устройств в связи с быстрым износом металлических интерконнекторов и других составных элементов. В литературе есть сведения о том, что более высокий уровень ионной проводимости по сравнению ZrO_2 - Y_2O_3 имеют материалы, изготавливаемые из ZrO_2 - Sc_2O_3 , что позволяет снизить рабочую температуру [1]. Однако в материалах ZrO_2 - Sc_2O_3 наблюдается нестабильность кубической фазы ZrO_2 , которая при температуре при 1000 °С переходит в тетрагональную, что приводит к деградации свойств в процессе эксплуатации.

Целью данного исследования было определение физико-химических закономерностей синтеза порошков на основе ZrO_2 с комплексной стабилизирующей добавкой из оксидов иттрия и скандия, обладающих свойствами, необходимыми для спекания плотной структуры и получения высоких значений ионной проводимости. Высокая ионная проводимость материалов обеспечивается введением Sc_2O_3 , а стабильность кубической фазы при рабочих температурах обеспечивается введением Y_2O_3 .

Для получения плотной структуры твердого электролита на основе диоксида циркония, в качестве исходного порошка, перспективны порошки, получаемые методом химического осаждения из смеси соответствующих солей. Данный метод позволяет регулировать морфологические характеристики частиц на стадии осаждения и обеспечивает равномерность распределения стабилизирующих добавок [2].

Исходные порошки получали тремя способами. В первом способе (ZrScY-1) состав осаждался из водных растворов солей циркония, иттрия и скандия. Во втором способе (ZrScY-2) нитрат скандия добавлялся после сушки в роторном испарителе порошка, полученного химическим осаждением из раствора солей циркония и иттрия. Затем полученную смесь перетирали через капроновую сетку и сушили в сушильном шкафу. В третьем способе (ZrScY-3) состав получали методом химического осаждения из смеси твердых солей. Количество компонентов при получении порошков каждым из трех способов было одинаковым. Использование трех способов химического осаждения было выбрано с целью сравнения конечных свойств полученного порошка и твердого электролита.

Механоактивацию полученного порошка проводили путем мокрого помола в бисерной мельнице при скорости вращения 5000 об/мин в течение 2 ч. Согласно результатам определения гранулометрического состава, полученных методом лазерной дифракции, размер агломератов в порошке состава ZrScY-3, заметно меньше, чем в порошках ZrScY-1 и ZrScY-2. Следовательно, порошок, полученный методом химического осаждения из твердой фазы, имеет менее прочные и более пористые агломераты, которые легко разрушаются до 1-2 мкм при бисерном помоле.

Образцы твердых электролитов получали пленочным литьем, и спекали при 1600-1700 °С в течение 2 ч на пористых подложках из оксида алюминия, имеющих открытую



пористость 40%, необходимую для свободного удаления временной технологической связки в процессе обжига. Использование оксида алюминия в качестве материала данных подложек обусловлено его инертностью к составу спекаемых образцов [3].

Определение ионной проводимости полученных твердых электролитов при нагреве до 1000 °С проводили четырехзондовым методом. При температуре около 450 °С у образцов появлялась ионная проводимость, и при дальнейшем нагреве с шагом в 50 °С приборы фиксировали показания. Далее по определенной формуле высчитывалось удельное сопротивление и удельная проводимость.

На графике (рис. 1) представлены значения ионной проводимости образцов твердых электролитов при разных температурах.

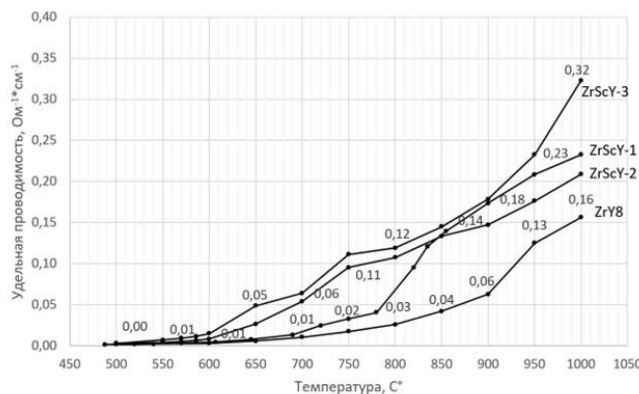


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости образцов твердых электролитов от температуры

Во всем диапазоне температур материалы из диоксида циркония, стабилизированного Sc_2O_3 и Y_2O_3 имеют более высокую ионную проводимость, чем материал из диоксида циркония, стабилизированного только оксидом иттрия (ZrY8). В рассматриваемом диапазоне температур лучшие результаты отмечены у материала ZrScY-3, полученного химическим осаждением из твердой фазы, а при температуре 1000°С его ионная проводимость в 2 раза выше ионной проводимости ZrY8. Стабильность кубической фазы ZrO_2 у материала ZrScY-3 подтверждается результатами измерений фазового состава до и после длительного температурного воздействия, в течение 96 ч при 1000° С. Таким образом, метод химического осаждения из твердой фазы, при котором исходные соли предварительно не растворялись в воде и были взяты в виде сухой смеси солей, позволяет получать исходные порошки оптимального гранулометрического состава, необходимого для создания высокоплотного материала твердого электролита с высоким уровнем ионной проводимости и стабильной кубической фазой.

1. Харитонов Д.В., и др. Специальные керамические огнеупоры. Высокотемпературные материалы на основе диоксида циркония, Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. 156 с
2. Liu T. et al. A review of zirconia-based solid electrolytes // Ionics. 2016. Т. 22. С. 2249-2262.
3. Кораблева Е.А. и др. Создание огнеупорных керамических наноструктурных материалов на основе ZrO_2 для высокотемпературных установок // Цветные Металлы. 2021. Т. 10. С. 13-20.

МЕХАНО-ПОСТ-МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФРАГМЕНТАМИ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОВ КАК ПУТЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ИНДИКАТОРОВ/ОСАДИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Платонов В.А.¹, Маковский М.А.¹, Ковалев И.С.¹, Копчук Д.С.^{1,2}, Зырянов Г.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза, УрО РАН, Екатеринбург, Россия
vplatonov10@mail.ru

8-Меркаптохинолин используется в аналитической химии в качестве индикатора и реагента для осаждения ионов металлов. Поэтому, материалы на его основе весьма востребованы. Поливинилхлорид (ПВХ) занимает третье место в мире по объемам

производства и потребления и в настоящий момент остро стоит проблема его переработки и/или утилизации.

При этом, альтернативой прямому сжиганию ПВХ (крайне малоприменимому из-за высокой генерации окислов углерода и диоксинов [1, 2]) и, более перспективному, пиролизу [3, 4], в том числе в присутствии оксидов металлов (с целью дехлорирования продуктов разложения) [5], используются методы пост-модификации/утилизации ПВХ, например, дегидрохлорирование под действием сильных оснований или реакции дехлорирования под действием S-, N- и O-центрированных нуклеофильных реагентов, в том числе в условиях механосинтеза в шаровой мельнице.

В настоящей работе разработан подход для пост-модификации/утилизации ПВХ фрагментами 8-меркаптохинолинов с целью создания полимерных материалов для обнаружения/извлечения катионов металлов. Метод заключается во взаимодействии ПВХ с натриевыми солями 8-меркаптохинолинов **1** в условиях шарового измельчения (планетарная мельница, 500 об/мин, 0.5–4 ч). В результате синтезирована серия 8-меркаптохинолин-замещенных производных ПВХ **2** со степенью замещения до 30%. Полученные полимеры охарактеризованы комплексом физико-химических методов, в частности методом гелевой проникающей хроматографии.

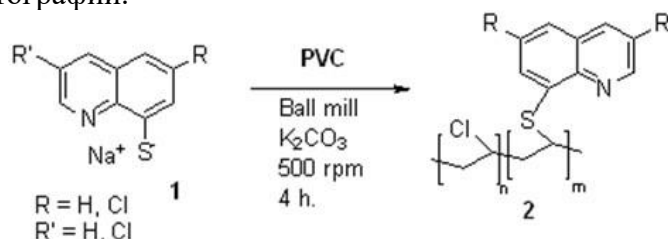


Рис. 1. Схема исследования модификации ПВХ фрагментами 8-меркаптохинолинов в условиях механосинтеза

Полученные полимеры **2** проявили значительный отклик на присутствие катионов ртути посредством тушения флуоресценции. Исследование фотофизических и сенсорных свойств полимеров **2** будет продолжено.

1. Beychok M.R. A data base of dioxin and furan emissions from municipal refuse incinerators // Atmospheric Environment. 1987. V. 21. P. 29-36.
2. Wagner J. Green A. Correlation of chlorinated organic compound emissions from incineration with chlorinated organic input // Chemosphere. 1993. V. 26. P. 2039-2054.
3. Zevenhoven R. et al. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC // Fuel. 2002. Vol. 81. P. 507-510.
4. Miskolczi N. et al. Pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC)-containing mixed plastic wastes for recovery of hydrocarbons // Energy Fuels. 2009. V. 23(5). P. 2743-2749.
5. Ali L. et al. Conversion of PVC wastes to fuel-based chemicals via thermal recycling with Zn mono-, Bi-, and tri- metal oxides // Journal of Hazardous Materials Advances. 2025. V. 18. P. 100717.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-73-30016).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

Плешаков К.Д., Дворянова Е.М.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

pleshakovkd2001@mail.ru

Интерметаллиды – это уникальная группа материалов, состоящих из двух (или более) типов атомов металлов (или металла и неметалла), которые существуют в виде твердых соединений и отличаются по структуре от структуры составляющих их компонентов [1].

Обзор литературы показал, что интерметаллиды на основе алюминия и магния широко применяются в различных отраслях промышленности. Интерметаллиды на основе алюминия используются в авиационной промышленности в качестве компрессорных и турбинных лопаток в авиационных двигателях. Использование Ni_3Al в качестве элементов авиационных



двигателей — классический пример, обычно используемый для демонстрации потенциала будущих применений. Сплав на основе Ni_3Al , полученный направленной кристаллизацией был разработан для современных турбинных лопаток и сопел реактивных двигателей, работающих в диапазоне температур 1050–1100 °С.

Также алюминиевые интерметаллиды и сплавы широко применяются в сталелитейной промышленности. Наиболее перспективное применение: прокатные валки в печах, предназначенных для термической обработки, цементации и гидрирования, элементы и компоненты печей для термообработки и процессов науглероживания, компоненты комплекта горелок для газовых нагревательных устройств, рельсы для печей с шагающими балками, используемые для нагрева стали перед горячей ковкой, штампы для горячей штамповки в закрытых штампах, детали легководных реакторов (например, оболочки), подверженных ограниченному облучению быстрыми нейтронами. Интерметаллиды в виде фольги применяются в качестве компонентов высокотехнологичных устройств. К таким устройствам относятся, например, теплообменники [2].

Магниеые сплавы в автомобильной промышленности применяются в таких компонентах, как приборные панели, рулевые колеса, рулевые колонки и подъемники сидений. В этих приложениях конструкторы используют высокое отношение прочности к плотности магния, превосходную пластичность в сочетании с привлекательными характеристиками поглощения энергии [3].

Помимо применения магния в деталях (конструкционных или не конструкционных), магний также может использоваться в некоторых нетрадиционных областях, таких как устройства для пакетирования грузов и беспилотные летательные аппараты.

Устройство для пакетирования грузов представляет собой поддон или контейнер, используемый для загрузки багажа и грузов в воздушное судно. В настоящее время для изготовления устройств для пакетирования грузов используются сплавы на основе алюминия. Замена на материалы на основе магния обеспечивает снижение веса примерно на 33%. Использование сплавов на основе магния также потенциально дешевле, чем беспилотные системы, изготовленные из композитных материалов [4].

Рынок беспилотных летательных аппаратов, таких как дроны, в последнее время стремительно растёт. Они используются для доставки товаров, отдыха, обороны, мониторинга критически важных зон и для исследований. Обычно они работают от аккумуляторов. Магний может использоваться в дронах как облегчённый вариант, способный обеспечить большую продолжительность полёта, чем использование обычных алюминиевых сплавов и полимерных композитов [5].

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni_3Al based intermetallic alloys—current stage and potential perceptivities // *Materials*. 2015. Т. 8. №. 5. С.2537-2568.

2. Polkowski W., Józwik P., Bojar Z. Differential speed rolling of Ni_3Al based intermetallic alloy—Analysis of the deformation process // *Materials Letters*. 2015. Т. 139. С.46-49.

3. Kulekci M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008. Т. 39. №. 9. С.851-865.

4. Gupta M., Gupta N. The promise of magnesium based materials in aerospace sector // *Int. J. Aeronautics Aerospace Res*. 2017. Т. 4. №. 1. С.141-149.

5. Tekumalla S. Mechanical properties of magnesium-rare earth alloy systems // *Metals*. 2014. Т. 5. №. 1. С.1-39.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ С ДОБАВКОЙ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Подзорова М.В.

*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия
mariapdz@mail.ru*

Полимерные изделия широко используются в различных областях из-за их легкости и долговечности. Однако значительный рост производства и потребления, особенно одноразовых полимерных изделий, привел к серьезным экологическим проблемам [1]. Полимеры вызывают загрязнение окружающей среды из-за их чрезвычайно длительного срока



службы. Говоря про современные направления в области полимерных материалов все больше акцент смещается на модификацию имеющихся материалов, чем на разработку новых синтетических полимеров. Таким образом, решение проблемы деградации полимерных отходов в природной среде имеет важное значение для уменьшения загрязнения пластиком [2]. Биоразлагаемые полимеры считаются одним из эффективных решений этой проблемы, поскольку после использования микроорганизмы могут расщеплять их и минерализовать до углекислого газа и воды, тем самым сводя к минимуму воздействие на окружающую среду и предлагая жизнеспособную альтернативу одноразовым пластмассам [3]. В литературе различные биоразлагаемые полимеры были успешно смешаны, такие как полилактид (ПЛА), поли(бутиленадипаттерефталат) и поликапролактон. Перспективным является получение композиционных материалов с введением вторичного полимерного сырья, который позволит придать новых свойств материалам. Одним из направлений применения таких материалов, может быть, получение мульчирующих пленок.

В данной работе исследования проводились на пленочных образцах на основе полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, Китай) и полилактида (ПЛА) (4043D, Nature works, США) с добавлением поликапролактона (ПКЛ) (Полиморфус (ESUN 600C), Китай). Содержание ПКЛ и ПЛА в матрице ПБАТ составляло 0, 20 и 30 мас. %. Также в композит был добавлен промышленный вторичный полиэтилен (10 мас. %) (ПЭНПвт). Проводился анализ фотодеструкции, биоразложения и гидролиза.

В результате исследования пленочных композитов различного состава до и после инкубации в почве в течение 56 и 90 суток в лабораторных условиях установлено, что происходят изменения характеристических полос на ИК-спектрах, что свидетельствует о разрушении материалов. Изменения подтверждаются результатами оптической микроскопии, особенно в композите с ПКЛ. После 90 суток инкубации в почве происходит биообрастание, появление дефектов поверхности материалов. Для полилактида особенно характерна фотодеструкция, которая протекает по механизму Норриша II. Гидролизу подвержены все биоразлагаемые полимеры, представленные в работе. Добавка ПЭНПвт оказывает умеренный ингибирующий эффект, замедляя биодеструкцию и фотодеградацию. При всех видах деструкции происходит изменения теплофизических характеристик полимерных матриц.

Разработанные функциональные материалы демонстрируют биодеградацию в почвенной среде, подвержены гидролизу и фотодеструкции. Могут быть использованы с целью рационального использования вторичного полимерного сырья, например, в качестве мульчирующего материала.

1. Wang G.X., Huang D., Ji J.H., Volker C., Wurm F.R. Seawater-degradable polymers-fighting the marine plastic pollution // *Advanced Science*. 2021. V. 8. P. 2001121.

2. Wang G.X., Huang D., Ji J.H., Volker C., Wurm F.R. Closed-loop recycling of biodegradable poly(butyleneadipate-co-terephthalate) based on hydrolysis and repolymerization strategy // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. V. 12. P. 114354.

3. Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V. Effects of soil environment on multicomponent blends based on polyethylene and its secondary analog // *Polymer Science, Series D*. 2025. V. 18. № 3. P. 646-651.

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

КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO₂ Au/Cu₂O/Cu/TiO₂ с ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ ТИПА Z-СХЕМА

Польских Д.А., Люлюкин М.Н., Селищев Д.С.

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

pol.d.a@catalysis.ru

Сокращение выбросов углекислого газа (CO₂) – одна из приоритетных задач современной промышленности. Перспективным направлением её решения является преобразование CO₂ в органические соединения, что позволяет не только уменьшить количество выбросов, но и приблизиться к созданию замкнутого углеродного цикла. Однако

использование для этого энергии из невозобновляемых источников делает процесс неэффективным, поскольку при её получении также выделяется CO_2 .

Эффективным подходом в данной области является проведение данного процесса с использованием возобновляемых источников энергии. Одним из таких способов является фотоэлектрокаталитическое восстановление CO_2 , сочетающее механизмы фотокатализа и электрокатализа [1]. Этот метод обеспечивает возможность использования возобновляемых источников энергии и может стать перспективным направлением для снижения углеродного следа промышленных производств. Ключевая лимитирующая стадия восстановления углекислого газа – присоединение первого электрона к молекуле CO_2 с образованием анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (-1,9 В [2]). Для того, чтобы запустить такой процесс требуются катализаторы с высокой энергией зоны проводимости. Оксид меди(I) (Cu_2O) удовлетворяет этому условию, обладая потенциалом зоны проводимости около -1,3 В он способен создавать на своей поверхности небольшие количества $\text{CO}_2^{\cdot-}$ для запуска последующих стадий. Это делает его перспективным материалом для активации CO_2 и его последующего восстановления в органические продукты.

Однако Cu_2O характеризуется низкой стабильностью зарядового состояния меди вследствие неустойчивости промежуточной степени окисления меди. Для повышения устойчивости и эффективности фотогенерации зарядов в работе предлагается формирование гетероструктуры с полупроводником n-типа. В качестве такого полупроводника был выбран диоксид титана (TiO_2) поскольку под облучением он способен заполнять своими фотоэлектронами валентную зону Cu_2O , обеспечивая разделение зарядов и предотвращая фотокоррозию Cu_2O . Дополнительное модифицирование поверхности наночастицами золота (Au) создаст центры накопления электронов и повысит селективность восстановления CO_2 за счёт металлической проводимости и каталитических свойств золота [3]. Кроме того, для ускорения обмена фотогенерированными носителями зарядов между Cu_2O и TiO_2 может быть помещен металл. В данном случае таким металлом выступала металлическая медь, которая сохранялась на границе фаз Cu_2O и TiO_2 при синтезе катализатора.

Синтез гетероструктуры $\text{Au/Cu}_2\text{O/Cu/TiO}_2$ проводили в два этапа. На первой стадии медь осаждали в виде металла на поверхность TiO_2 восстановлением предшественника Cu^{2+} избытком гидразина. Вторым шагом было фотонанесение золота, в ходе которого происходило неполное окисление меди до состояния Cu_2O . Описанный процесс хорошо иллюстрируется результатами рентгенофазового анализа (РФА) (Рис.1) образцов на разных стадиях синтеза. При этом ОКР частиц Cu и Cu_2O сопоставимы и составляют 21 и 15 нм, а их массы соотносятся как 1/11. Золото же невозможно детектировать методом РФА из-за малой загрузки и размера частиц.

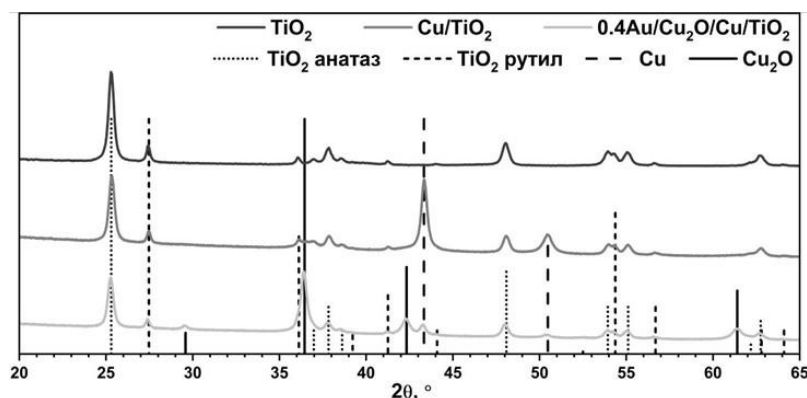


Рис. 1. РФА образцов TiO_2 , Cu/TiO_2 , $0.4\text{Au/Cu}_2\text{O/Cu/TiO}_2$

Для исследования морфологии и топологии частиц катализатора использовали методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ). По результатам сканирования методом СЭМ можно четко выделить частицы TiO_2 расположенные на поверхности частиц на основе меди. В то же время методом ПЭМ удалось установить, что

частицы металлической меди расположены между частицами TiO_2 и Cu_2O . А результат картирования в режиме рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии позволило показать, что частицы металлического золота концентрируются в местах скопления меди.

Активность образцов в фотоэлектрокаталитическом восстановлении CO_2 исследовали в трехэлектродной фотоэлектрохимической ячейке, продуваемой CO_2 , с KHCO_3 в качестве электролита. Сравнение образцов с различным содержанием золота по количеству накопленного в растворе органического углерода показало, что оптимальная загрузка Au составляет 0,4 % по массе (Рис. 2а). При этом данные катализаторы показали в 5 раз большую активность, чем образец TiO_2 не модифицированный медью, потребляя при этом сопоставимые количества тока. При анализе распределения продуктов в жидкой и газовой фазе установлено, что основным продуктом восстановления CO_2 является метанол (CH_3OH), который образуется с селективностью 90% и Фарадеевской эффективностью 19,6%. А доля газообразных продуктов восстановления CO_2 составляет менее 3%.

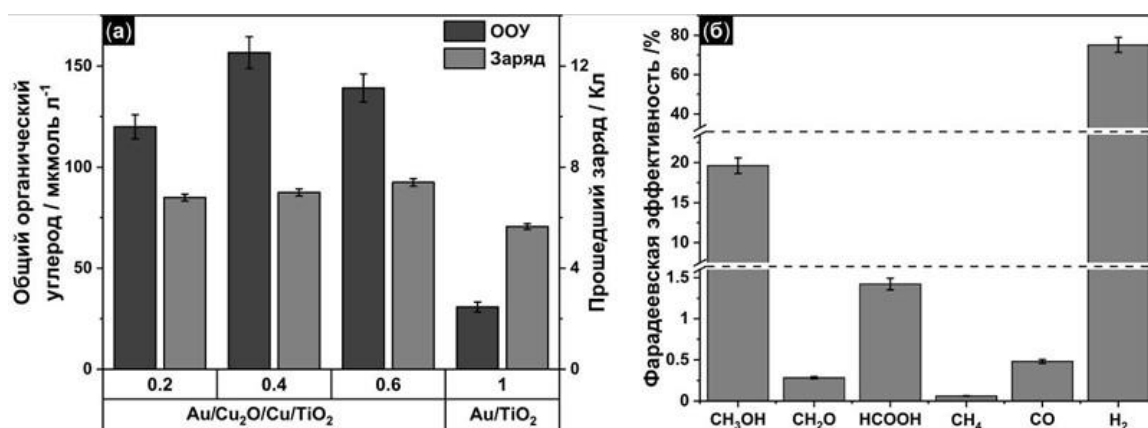


Рис. 2. (а) Количества накопленного общего органического углерода и прошедшего через ячейку заряда для катализаторов x%Au/Cu₂O/Cu/TiO₂ и 1% Au/TiO₂, (б) Фарадеевская эффективность продуктов восстановления CO_2 для катализатора 0.4% Au/Cu₂O/Cu/TiO₂

Полученные результаты позволяют детально рассмотреть процесс организации Z-схемы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ в процессе фотонанесения золота и проиллюстрировать важность контроля состава и свойств поверхности фотоэлектрокатализаторов.

1. Maximov A.L. et. al. Carbon dioxide and "methanol" economy: advances in the catalytic synthesis of methanol from CO_2 // Russian Chemical Reviews. 2024. T. 93. №. 1. Art. RCR5101.
2. Kumaravel V. et. al. Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO_2) into Fuels and Value-Added Products // ACS Energy Lett. 2020. T. 5. C.486-519.
3. Polskikh D.A. et. al. Aspects of Photoelectrocatalytic Reduction of CO_2 on Titanium Oxide Catalysts Modified with Ag, Au, and Pt // Kinetics and Catalysis. 2024. T. 65. №. 6. C.663-671.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-43-00182, <https://rscf.ru/project/24-43-00182/>).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PLD

Преображенский И.И., Шавкин С.В.

НИЦ Курчатовский институт, Москва, Россия

preo.ilya@yandex.ru

Для целей проведения термоядерного синтеза важным аспектом является разработка высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). ВТСП второго поколения обычно представляют собой композит, который состоит из ленты-подложки, буферных слоев, ВТСП и защитных слоев, в роли которых используют серебро и медь. В настоящее время широко применяют ВТСП на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) и $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (ReBCO), где Re – редкоземельные элементы [1-3]. ВТСП из ReBCO характеризуются высокими плотностями тока и приложенного магнитного поля, могут работать в магнитных полях в



широком диапазоне температур (от 4,2 до 77 К) и подходят для различных применений, таких как кабели передачи энергии, ускорители частиц высокой энергии, термоядерные энергетические системы и других. При увеличении толщины слоя ВТСП до определенных значений происходит увеличение значений критического тока, однако при увеличении толщины выше критических значений происходит нарушение структуры сверхпроводника, что негативно сказывается на токонесущих свойствах. Целью данной работы явилось получение многослойных ВТСП лент на основе ReBCO с различной архитектурой слоев.

Образцы ВТСП-лент шириной 4 мм получали на экспериментальной технологической линии в НИЦ «Курчатовский институт» методом ABAD/PLD. Слой ВТСП наносили при распылении мишеней $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) и $\text{Sm/DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ((Sm/Dy)BCO) с использованием лазерного излучения. Мишени для напыления были изготовлены с применением оксидного соосаждения, СВЧ-сушки, пиролиза, высокотемпературной обработки и прессования. Микроструктуру полученных образцов исследовали на растровом электронном микроскопе. Значения критического тока были определены из данных холловской магнетометрии.

В ходе работы были получены многослойные ВТСП ленты с различной архитектурой слоев: 1) YBCO, 2) Sm/DyBCO, с чередованием слоев 3) YBCO и Sm/DyBCO, 4) Sm/DyBCO и YBCO. Толщина ВТСП слоя для всех образцов составила 2 мкм, что было определено по данным РЭМ. Образцы характеризовались равномерным распределением тока по длине. Для образцов на основе чередования слоев YBCO и (Sm/Dy)BCO наблюдалось образование аморфной фазы и мест, незаполненных кристаллизующейся фазой ReBCO, что приводит к наименьшим значениям критического тока. Полученные образцы могут быть перспективны при изготовлении сверхпроводящих устройств.

1. Преображенский И.И. и др. Влияние сжимающих механических нагрузок на распределение критического тока в пакетах ВТСП-лент // Сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования. 2024. Т. 2. № 2. С. 31-41.

2. Ильин А. и др. Динамические режимы токонесущих элементов на основе ВТСП // Кабели и провода. 2019. Т. 1. С. 10-13.

3. Куликов И.В. и др. Сверхпроводящий контакт для ВТСП-лент второго поколения // Письма в Журнал технической физики. 2019. Т. 45. № 7. С. 18-20.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИТА АЛМАЗ-SiC-Si

Богданов С.П.^{1,2}, Прилежаев К.С.^{2,3}, Долгин А.С.¹

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

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

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
kirill.prilezhaev@gmail.com

Композиты алмаз-SiC-Si, получают пропиткой кремнием пористой алмазной матрицы при температуре около 1550-1800°C, в вакууме за время до 22 ч [1]. При этом известно [2], что термодинамически метастабильный алмаз графитизируется. Считается, что превращение начинается на поверхности зёрен алмаза. Большинство авторов [3] сходятся во мнении, что скорость графитизации зависит от качества поверхности алмаза, его структурного состояния и окружающей атмосферы, способной катализировать процесс. Поверхностная графитизация алмаза до силицирования и во время химического взаимодействия с кремнием не приводит к образованию в композите графита, т.к. он успевает превратиться в карбид кремния. Такая графитизация исходного алмаза не ухудшает свойств композита.

Исследование [4] показало, что прочность композитов алмаз-SiC-Si в первую очередь зависит от свойств крупных алмазных кристаллов. Но эти кристаллы (рис. 1а) имеют включения матричного раствора [5], которые могут катализировать графитизацию внутри кристалла. Такой графит, естественно, не будет просилицирован и снизит механические

свойства алмазных зёрен, а, следовательно, и композита.

Цель данной работы: исследовать графитизацию на внутренних дефектах алмазных кристаллов зернистостью 200-250 мкм.

Графитизацию проводили в атмосфере аргона при температурах 900, 1000, 1100, 1200, 1300°C в течение 2 часов в кварцевой ампуле. Также исследовали алмазы, извлечённые из композита. Композит синтезирован силицированием алмазных заготовок расплавленным кремнием в вакууме при нагреве до 1550°C со скоростью 350 градусов в час и выдержке 10 мин при максимальной температуре.

Установлено, что внутри алмазных частиц, при температуре 1000°C появляются графитовое включение (рис. 1б), объём которых увеличивается с ростом температуры.

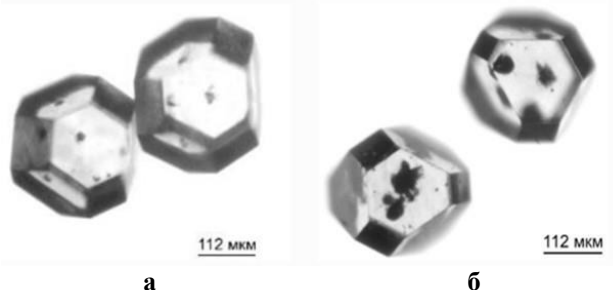


Рис. 1. Кристаллы алмаза до нагрева (а) и после нагрева в аргоне

Прочность алмаза после термообработки снижается (рис. 2). После нагрева до 1300°C средняя прочность упала в два раза с 283 ± 18 до 137 ± 29 Н/зерно. Однако, обнаружено, что у всех образцов сохраняется стабильная доля алмазного зерна с высокими показателями прочности P_{\max} 320-360 Н/зерно, в то время как увеличение температуры ведёт к появлению, а затем к увеличению доли алмазного зерна с низкой прочностью P_{\min} 60-70 Н/зерно.

Средняя прочности зёрен алмаза размером 200-250 мкм, извлечённых из готового композита, составила 170 Н/зерно, что соответствует прочности образца, графитизированного при 1200°C в течение 2 часов. Таким образом, силицирование, не смотря на небольшое время выдержки при температуре более 1200°C (70 минут) и всего 10 минут при 1550 °C, приводит к существенному (на 40%) падению прочности кристаллов алмаза. Но и среди них есть зёрна (примерно 25%) с прочностью 250-320 Н/зерно.

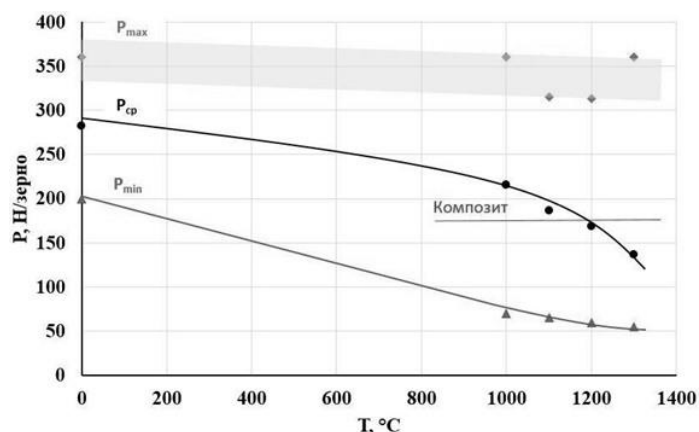


Рис. 2. Изменение прочности единичного зерна алмаза зернистости 200-250 мкм в процессе графитизации

Из результатов исследования следует, что существует резерв по увеличению прочности композитов алмаз-SiC-Si за счёт применения алмазного сырья повышенной термостойкости с низким содержанием включений матричного раствора.

1. Yang Z. et al. Infiltration mechanism of diamond/SiC composites fabricated by Si-vapor vacuum reactive infiltration process // Journal of the European Ceramic Society. 2013. V. 33. № 4. P. 869–878.
2. Herrmann M. et al. Diamond-ceramics composites — New materials for a wide range of challenging applications // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 1915–1923.
3. Shevchenko V.Ya. et al. High temperature graphitization of diamond during heat treatment in air and in a



vacuum // Glass Physics and Chemistry. 2024. V. 50. № 2. P. 69–86.

4. Bogdanov S.P. et al. Features of Oxidation of Commercial Diamond Powders // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48, № 3. P. 163–173.

5. Физические свойства алмаза. Справочник / Н.В. Новиков [и др.]. Киев: Наукова думка. 1987. 189 с.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-13-00419).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ TiC В ХОДЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Ридель Н.С.¹, Ковалева С.А.², Веремей И.С.^{2,3}

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

³*Университет Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

ridelns@solid.nsc.ru

Медь и молибден являются важными промышленными металлами для создания функциональных и специальных композиционных материалов, сплавов. Медь один из наиболее востребованных металлов для электротехнической промышленности благодаря своей высокой электропроводности, теплопроводности, коррозионной стойкости и пластичности. Молибден – тугоплавкий металл с высокой прочностью и жаростойкостью. Их уникальные физико-химические свойства обеспечивают высокую эффективность в энергетике, машиностроении и электронике. Однако сплавы на их основе подвержены высокотемпературной и радиационной ползучести, и для ее снижения необходимы упрочняющие добавки. Получение материалов с нанокристаллической дисперсно-упрочненной структурой позволяет формировать их с заданными физическими и механическими свойствами. Выделяясь по границам или внутри зерен, дисперсные частицы препятствуют рекристаллизации зерна, увеличивая температурную работоспособность сплавов. В процессе деформации, обусловленной ползучестью, они выделяются на дислокациях, что затормаживает их подвижность. Благодаря высокой механической прочности и коррозионной стойкости при повышенных температурах, медь (Cu) и молибден (Mo) являются перспективными в качестве матричного металла для создания таких композитов, упрочняемых частицами карбидов, боридов и оксидов. В качестве упрочняющей добавки широко используется TiC, отличающийся низкой плотностью, высокой твердостью, теплопроводностью, температурной и коррозионной стойкостью, а также и хорошей смачиваемостью металлами.

Перспективным методом получения нанокристаллических композиционных материалов является механохимический метод, позволяющий инициировать химическое взаимодействие компонентов непосредственно в процессе ударно-сдвигового нагружения в мельнице без необходимости высокотемпературного воздействия.

Эволюция структуры в ходе механохимического синтеза имеет стадийный характер и определяется последовательной сменой процессов пластической деформации, твердофазных реакций и образования нанокристаллической структуры. Начальная стадия представляет собой процесс формирования механокомпозита, особенностью строения которого является большая внутренняя межфазная поверхность, что служит идеальными условиями для последующих твердофазных гетерогенных реакций. Синтез ряда карбидов, и особенно карбида титана, сопровождается выделением значительного количества тепла. В условиях механической активации при взаимодействии элементарных порошков Ti+C наблюдается резкий рост температуры и скорости образования карбида, что является характерным для протекания механостимулированных реакций (МСР). Механостимулированная реакция может быть осуществлена при условии, что адиабатическая температура процесса превышает температуру плавления ($T_{пл}$) карбидообразующего металла. В разбавленных металлических смесях с высокореакционными компонентами, такими как Ti+C, реакции формирования металлокерамических композитов могут протекать *in situ*, обеспечивая равномерное распределение упрочняющих частиц, чего невозможно достичь смешением порошков



металлической матрицы с готовой упрочняющей добавкой. Целью данной работы является сравнение динамики и изучение влияния $T_{пл}$ матричных металлов Cu и Mo на синтез композитов из смесей Cu+Ti+C и Mo+Ti+C.

В данной работе механохимический синтез в смесях состава 50 мас% Cu+(Ti+C) и 50 мас% Mo+(Ti+C), в которых $T_{пл}$ матричных металлов Cu и Mo составляет 1085 и 2623°C соответственно, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2. Исследование проводили методом рентгеноструктурного анализа 50 мас% Cu+(Ti+C) и 50 мас% Mo+(Ti+C), в которых $T_{пл}$ матричных металлов Cu и Mo составляет 1085 и 2623°C соответственно.

Расчетная адиабатическая температура в тройной смеси 50 мас% Cu+(Ti+C) составляет 2182°C, что существенно выше $T_{пл}$ титана (1670°C) и меди, поэтому можно ожидать появления жидкой металлической фазы при температурах ниже $T_{пл}$ титана и, вследствие этого, возможного сокращения индукционного периода МСР образования TiC. Адиабатическая температура образования TiC в смеси 50 мас% Mo+(Ti+C) составляет 2565°C. $T_{пл}$ Mo близка к адиабатической и существенно выше $T_{пл}$ титана. Такая адиабатическая температура может обуславливать появление расплава титана. Высокие температура плавления и теплопроводность матричного молибдена, и высокое его содержание в смеси позволяют предположить, что механохимический синтез в этой смеси будет, вероятней всего, носить твердофазный характер.

Экспериментально получено, что при механохимическом синтезе тройной смеси элементарных порошков с 50 мас% Cu образование TiC идет в режиме МСР. Индукционный период составляет 110 с и образование TiC полностью завершается к 120 с с образованием крупных кристаллитов около 50 нм с высокой степенью упорядоченности. В сравнении с ранее проведенными исследованиями смеси Ti+C стехиометрического состава, индукционный период реакции которой составил 4 мин [1], введение меди сокращает его в ~2 раза. Такая динамика синтеза достаточно обоснованно позволяет говорить о жидкофазном механизме, связанным с появлением расплава матричного металла. После 120 с регистрируется увеличение параметра решетки Cu, которое свидетельствует о формировании матричного твердого раствора.

В смеси 50 мас% Mo+(Ti+C) небольшое количество TiC регистрируется к 4 мин механической активации. Образование TiC завершается к 8 мин со значительно более мелкими кристаллитами около 7 нм и низкой степенью упорядочения, что с большой долей вероятности, свидетельствует о твердофазном механизме формирования.

Таким образом, индукционный период МСР зависит не только от $T_{пл}$ карбидообразующего металла, но и от $T_{пл}$ металлической матрицы. Чем ниже $T_{пл}$ металлической матрицы, тем меньше индукционный период МСР.

1. Lyakhov N. et al. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53. P. 13584-13591.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500062-4)

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ АЗОТА И КИСЛОРОДА НА ПРОИЗВОДСТВО ОЗОНА И ОКСИДОВ АЗОТА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Ручкин И.А.^{1,2}, Степанова О.М.¹

¹Институт электрофизики и энергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

iruchkin98@gmail.com

Одно из основных применений плазмы барьерного разряда (БР) связано с производством озона, который можно использовать для дезинфекции, обработки материалов и других целей. Вторая группа применений БР связана с тем, что его плазма позволяет связывать азот в химические соединения. Здесь важную роль играют колебательно-возбужденные состояния азота и кислорода, которыми при составлении плазмохимических моделей для плазмы БР в



воздухе в некоторых случаях пренебрегают [1]. Целью данной работы является изучение влияния колебательно-возбужденных состояний азота и кислорода на получение озона и оксидов азота в разряде, протекающем в сухом воздухе.

Нульмерное моделирование кинетики плазмохимических реакций для коаксиального реактора объемного барьерного разряда [2] выполнено в программном модуле ZDPlaskin. В данной работе для сухого воздуха (80 % N_2 и 20 % O_2) было рассмотрено два случая, в которых учитывались либо исключались из модели колебательно-возбужденные состояния азота $N_2(v \leq 8)$ и кислорода $O_2(v \leq 4)$. Расчёты выполнены с варьированием температуры газа от 300 до 700 К. Временные зависимости приведенного поля $E/N(t)$, Тд и концентрации электронов $n_e(t)$, cm^{-3} были получены из осциллограмм тока и напряжения. Моделирование было выполнено для напряжения питания с размахом сигнала 9, 10 и 12 кВ. В качестве допущения в данной работе сделано предположение о диффузной форме существования разряда в реакционном объеме. Анализ основных реакций образования и взаимодействия исследуемых видов частиц был выполнен в программном пакете PumpKin [3].

Наибольшее влияние $N_2(v \leq 8)$ и $O_2(v \leq 4)$ на концентрацию O_3 наблюдается при 400 К, NO - при 600 К, NO_2 - при 300 К не зависимо от амплитуды напряжения.

Для барьерного разряда преобладает возбуждение через электронно-возбужденные виды частиц [4]. Основная реакция, приводящая к образованию озона: $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$ (вклад 56 % при 400 К, 12 кВ). На получение атомарного кислорода наибольшее влияние оказывает реакция: $N_2(B3) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$ (16 % при 400 К, 12 кВ), то есть $N_2(v \leq 8)$ и $O_2(v \leq 4)$ непосредственно не участвуют в образовании O_3 , но расходуют азот и кислород исходной смеси.

К трем основным реакциям образования NO можно отнести: $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ (вклад 65 % при 400 К, 55 % - при 600 К, 12 кВ), $N(2D) + O_2 \rightarrow NO + O$ (26 % - при 400 К, 29 % - при 600 К, 12 кВ) и $O_2(v1) + N \rightarrow NO + O$ (2,9 % при 400 К, 7,3 % при 600 К, 12 кВ). Образование NO_2 преимущественно определяется реакцией $O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$ (68 % при 400 К, 78 % при 600 К, 12 кВ).

Таким образом, $N_2(v \leq 8)$ и $O_2(v \leq 4)$ косвенно влияют на процесс получения O_3 и NO_2 через взаимодействие с N_2 и O_2 исходной смеси и непосредственно участвуют в образовании NO.

1. Sakiyama Y. et al. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V 45. P 425201.

2. Pinchuk M. et al. Propagation of atmospheric pressure helium plasma jet into ambient air at laminar gas flow // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V 755. P 012060.

3. Markosyan A.H. et al. PumpKin: A tool to find principal pathways in plasma chemical models // Computer Physics Communications. 2014. V. 185. P 2697-2702.

4. Gromov M. et al. Electrification of fertilizer production via plasma-based nitrogen fixation: a tutorial on fundamentals // RSC Sustainability. 2025. V 3. P 757-780.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №24-29-00816).

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ И ЦИРКОНИЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ Nb₃Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Савельев И.И., Дергунова Е.А., Цаплева А.С.

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия*

ISavelyev@bochvar.ru

Для повышения рабочих характеристик современных ускорителей, таких как модернизированная версия Большого Адронного Коллайдера (HL-LHC) и Кругового Коллайдера Будущего (проект FCC) предполагается использование ускоряющих магнитных соленоидов на основе Nb₃Sn сверхпроводников с высокой плотностью критического тока (J_c) до 1500 А/мм² в 16 Тл при 4,2 К.

Одним из способов увеличения J_c Nb₃Sn сверхпроводников в высоких магнитных полях является легирование Ta и Zr. Введение Ta способствует увеличению скорости образования сверхпроводящего слоя Nb₃Sn, а повышение его содержания приводит к росту верхнего



критического поля B_{c2} при незначительном снижении критической температуры T_c [1]. Также известно, что введение Zr, благодаря процессу внутреннего окисления при реакционной термической обработке (РТО), может приводить к образованию наночастиц окислов ZrO_2 , которые располагаясь по границам зёрен сверхпроводящего слоя препятствуют их росту, приводя к повышению в нём плотности межзёренных границ, являющихся преимущественными центрами пиннинга, что также ведет к увеличению J_c [2].

Одним из перспективных способов получения технических Nb_3Sn сверхпроводников является метод «внутреннего источника подпитки оловом» (ВИП). Этот метод представляет собой длительный и многостадийный процесс, включающий операции по прессованию и волочению полуфабрикатов и композиционных прутков и многократные промежуточные отжиги. При этом размеры волокон в композиционном сверхпроводнике снижаются, как правило, до 1-2 мкм, поэтому к механическим свойствам и структуре исходных материалов и полуфабрикатов предъявляются высокие требования.

В работе исследовано влияние легирования Ta (4 и 7,5 масс.% Ta) и 1 масс.% Zr на механические свойства и структуру полуфабрикатов на основе ниобия от степени холодной деформации и температуры промежуточных отжигов, необходимых для получения композиционных Nb_3Sn сверхпроводников. По результатам анализа полученных данных были разработаны технологические режимы и изготовлены прутки с полностью рекристаллизованной структурой. Показано, что легирование Ta привело к снижению среднего размера зерна на прутках до 20 мкм, т.е. почти в 2 раза по сравнению с прутками из чистого ниобия. Легирование Zr привело ещё к большему снижению размера зерна – до 8 мкм [3]. При этом механические свойства прутков, легированных Ta, ($H_{\mu} \sim 65 \div 75$ HV и $\sigma_B \sim 215 \div 225$ МПа) превышали на 15-20% значения прутков из нелегированного ниобия, применявшегося ранее, а значения δ наоборот оказались ниже и составили 28÷30%. Рекомендованные режимы успешно применены при изготовлении экспериментальных партий Nb_3Sn сверхпроводников Ø1,0 мм методом ВИП в промышленных условиях АО «ЧМЗ».

Легирование сверхпроводников до 4 и 7,5 масс.% Ta привело не только к росту B_{c2} с 23,9 Тл до 26,1 и 28,1 Тл соответственно, но и к повышению J_c на 15-20 % и достижению значений 1308 А/мм² в магнитном поле 16 Тл при 4,2 К [4].

1. Suenaga M. et al. Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of «bulk» pure and alloyed Nb_3Sn produced by the bronze process // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 59. P. 840-853.

2. Xu X. et al. Internally oxidized Nb_3Sn strands with fine grain size and high critical current density // Advanced Materials. 2015. Vol. 27. P. 1346-1350.

3. Абдюханов И.М. и др. Исследование влияния термической обработки на структуру и механические свойства полуфабрикатов из сплава Nb-1%Zr, предназначенных для изготовления Nb_3Sn сверхпроводников // ВАНТ Серия: Материаловедение и новые материалы. 2019. № 3 (98). С. 4-14.

4. Цаплева А.С. и др. Влияние совместного легирования титаном и танталом на структуру и свойства сверхпроводящих стрендов на основе соединения Nb_3Sn // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123, № 8. С. 828-836.

Автор выражает благодарность к.т.н. Абдюханову И.М., к.т.н. Алексею М.В., к.т.н. Крыловой М.В., Кравцовой М.В., Марееву К.А., Лукьянову П.А., Коноваловой Н.В., Насибулину М.Н. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ УФ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОТКЛИКА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Савченко С.С.¹, Вохминцев А.С.¹, Вайнштейн И.А.^{1,2}

¹НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии им. акад. Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия
s.s.savchenko@urfu.ru

Функциональные свойства оптических материалов существенным образом зависят от структурных нарушений, обеспечивающих или ограничивающих их сферы приложения. Одним из перспективных экологически безопасных материалов для оптоэлектроники и



сенсорики являются коллоидные квантовые точки (КТ) на основе фосфида индия в оболочке сульфида цинка, обладающие настраиваемыми за счет квантово-размерного эффекта характеристиками [1,2]. Вместе с тем, их широкому применению препятствует ограниченное понимание природы и свойств дефектов, которые, в частности, понижают эффективность экситонной люминесценции. Ранее мы впервые проанализировали длительное послесвечение (ПС) при низких температурах и спектрально-разрешенную термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) нанокристаллов InP/ZnS в диапазоне 7–340 К [3,4]. Настоящая работа посвящена изучению влияния длины волны и времени УФ облучения на спектрально-кинетические характеристики ТСЛ сигнала коллоидных КТ на основе InP.

Исследование проводилось для ансамбля КТ ядро/оболочка InP/ZnS со стабилизирующим покрытием из полиакриловой кислоты. Средний размер ядра и относительная полуширина распределения по размерам оценивались по первой экситонной полосе поглощения и составили 2.1 нм и 11.1 %, соответственно. Облучение образцов производилось светодиодными источниками с длинами волн 275, 370 и 400 нм в течение 1, 5, 10 и 20 мин при температуре 7 К с последующим линейным нагревом образцов до 340 К со скоростью 0.17 К/с. Регистрация люминесцентного сигнала проводилась с использованием спектрографа Shamrock SR-303i-B и ПЗС-матрицы Newton^{EM} DU970P-BV-602. Управление температурой образцов осуществлялось с помощью гелиевого криостата Janis CCS-100/204N, оснащенного контроллером LakeShore Model 335.

Во всех режимах облучения интенсивность I люминесценции КТ монотонно снижается при нагреве до 50 К, что обусловлено длительным ПС, после чего наблюдается единственный температурный максимум T_m . Форма спектров ПС и ТСЛ воспроизводится двумя гауссовыми компонентами, которые на основе анализа фотолюминесценции и теоретических расчетов энергетической структуры КТ можно отнести к переходам с участием интерфейсных дефектов на основе оборванных связей атомов индия и фосфора [3]. Увеличение времени облучения светом 275 нм приводит к смещению T_m со 100 до 117 К, при этом максимальная интенсивность наблюдается для 10 мин. Увеличение длины волны облучения приводит к падению I и смещению T_m со 112 до 165 К. Полученные ТСЛ кривые анализируются в рамках модели OTOR на основе формализма кинетики общего порядка с учетом одиночных дискретных состояний и гауссова распределения энергии ловушек. Результаты работы расширяют понимание характеристик локализованных состояний в КТ для управления их свойствами и применения в оптоэлектронных и сенсорных устройствах.

1. А.А. Ремпель и др. Квантовые точки: современные методы синтеза и оптические свойства // Успехи химии. 2024. Т. 93. № 4. С. RCR5114.

2. S. Savchenko et al. Thermally assisted optical processes in InP/ZnS quantum dots // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26. № 27. P. 18727–18740.

3. S.S. Savchenko et al. Afterglow and Thermally Stimulated Luminescence of Interface-Related States in InP/ZnS Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. 2025.

4. С.С. Савченко и др. Термостимулированная люминесценция коллоидных квантовых точек InP/ZnS // Известия РАН. Серия физическая. 2025. Т. 89. № 5. С. 820–825.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-00133,
<https://rscf.ru/project/24-72-00133/>.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЕВРОПИЯ $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{O}_4$

Сазонов Г.А.¹, Федорова А.В.^{1,2}

¹*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
st084982@student.spbu.ru*

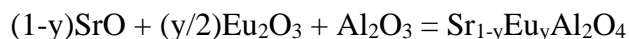
Алюминат стронция SrAl_2O_4 является одним из перспективных материалов, который находит применение в таких областях, как производство электронно-лучевых приборов и светодиодное освещение [1]. Известно, что функциональные свойства оксидной керамики



существенным образом зависят от ряда факторов, важнейшими из которых являются структурные особенности образцов. Одним из способов оптимизации свойств сложных оксидов является допирование атомами редкоземельных элементов.

В работе рассматривается влияние условий синтеза $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ на фазовый состав. В качестве модельного образца взят состав с $y = 0,10$. В качестве синтетических подходов выбраны методы стандартного керамического синтеза, золь-гель метод и метод глицин-нитратного горения.

Расчет количеств исходных веществ проводили по общему уравнению твердофазных реакций



Согласно методике стандартного твердофазного синтеза, смесь исходных веществ гомогенизировали при растирании в ступке, а затем прокаливали полученный состав – шихту – при высоких температурах. Для получения однофазного образца заданного состава требуется добиться равномерного распределения реагентов по объёму шихты. Добавление спирта к исходной смеси веществ позволяет облегчить эту задачу. В остальном этот метод простой в исполнении, а также достаточно экспрессный [2].

В основе золь-гель синтеза образцов лежат процессы последовательного образования коллоидных систем – золя и геля – с дальнейшим переводом геля в твёрдую фазу. Разновидностью золь-гель синтеза является цитратный метод. В этом варианте методики к растворам нитратов металлов добавляли лимонную кислоту для получения коллоидного раствора. Этот синтез не предполагает применения сложного оборудования, а в качестве реагентов используются доступные реактивы – или нитраты металлов [3], или оксиды металлов, которые затем растворяют в азотной кислоте [4].

Метод глицин-нитратного горения основан на формировании частиц целевого состава при самовозгорании компонентов, которое обусловлено окислительно-восстановительной реакцией между нитрат-ионами и глицином в водной среде. Глицин также является органическим топливом, поэтому во избежание бесконтрольного горения требуется точно рассчитывать его количество [2].

Все полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDX) и сканирующей электронной микроскопии.

Методом рентгенофазового анализа показал, что фазовый состав и морфология поверхности образцов существенно зависит от выбранного синтетического подхода. Образец, полученный наиболее простым и экспрессным методом, также был исследован с помощью термического анализа. С его помощью удалось доказать, что прокаливание шихты следует проводить при температурах не менее 1100 °С. Оптимальное время прокаливания устанавливалось на основании результатов РФА.

Образцы, полученные методами глицин-нитратного горения и золь-гель, обладают более пористой поверхностью по сравнению с образцом, полученным стандартным твердофазным методом синтеза. Результаты РФА показали, что формирование основной кристаллической фазы в этих образцах начинается при более низких температурах прокаливания шихты.

Методом EDX выполнен качественный и количественный анализ всех образцов. Показано, что количественный состав соответствует стехиометрически заложенному в рамках погрешности метода.

1. Huang Z. et al. Smart mechanoluminescent phosphors: a review of strontium-aluminate-based materials, properties, and their advanced application technologies // *Advanced Science*. 2023. Т. 10. № 3. С. 2204925.

2. Фёдорова А.В. и др. Получение керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения // *Журнал неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 7. С.975-987.

3. Морозова Л.В. Синтез нанокристаллических порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle-\text{Al}_2\text{O}_3$ цитратным золь-гель-методом // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 2. С.163-172.

4. Фёдорова А.В. и др. Магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{La}_{1-0,397x}\text{Gd}_{0,067x}\text{Ca}_{0,33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2023. Т. 93. № 1. С.135-138.

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



О ВЛИЯНИИ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА(IV)

Сазонова Д.А., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б., Провоторов П.С.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

dasha_solar@mail.ru

Одним из путей повышения каталитической активности оксида титана(IV) является его легирование соединениями редкоземельных элементов – солями, оксидами, что обеспечивает эффективное разделение носителей зарядов при фотолизе и улучшение каталитических свойств в реакциях фотодегradации органических поллютантов. Данная работа посвящена исследованию каталитических свойств композитов состава $\text{TiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$, полученных темплатным методом при температуре отжига 750 °С. Содержание оксида европия в образцах составляло 0.6-6%.

Фазовый состав и структура полученных нанокompозитов охарактеризована с помощью электронной, люминесцентной и ИК-спектроскопии, методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального флуоресцентного дисперсионного анализа.

По данным ИК спектроскопии отжиг органического темплата с нанесенной композицией прекурсоров, приводит к полному удалению темплата. При этом формируется нанокompозит состава $\text{TiO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ со средними размерами частиц рутила 20.69 нм, Eu_2O_3 – 26.0 нм, идентифицированных РФА по интенсивным пикам при 2θ равном при 26.9° и 47.8°, соответственно. Присутствие в образцах европия подтверждено РСФА по линии с энергией 5,84 кэВ (EuL_α).

Фотокаталитические свойства синтезированных наноматериалов оценивали в реакции дегradации водных растворов метилового оранжевого (МО) с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л при облучении УФ светом.

Показано, что эффективность фотокатализатора зависит от энергии возбуждающего света, содержания допанта (Eu_2O_3) и количественного соотношения катализатор/поллютант. Так, при использовании света с $\lambda_{\text{возб.}}$ 254 нм относительная скорость фотодегradации МО в присутствии $\text{TiO}_2/0,6\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ в 4–6 раз выше, чем при облучении светом с $\lambda_{\text{возб.}}$ 365 нм. При увеличении навески $\text{TiO}_2/0,6\%-6\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ от 3 до 10 мг эффективность фотодегradации МО возрастает в 1,5–2 раза. Повышение содержания Eu_2O_3 до 6% практически не влияет на скорость процесса, что может быть обусловлено ростом рутилизации нанокompозита.

Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект № 68-ВГ).

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Сампара О.Е.¹, Деримедведь Д.К.^{1,2,3}, Михалев П.А.^{1,3}, Епифанов Е.О.³, Минаев Н.В.³

¹*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*

³*Отделение Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

lazers03@mail.com

Одним из перспективных направлений развития современной медицины является разработка малогабаритных носимых и имплантируемых устройств [1]. Такие устройства имеют ряд особенностей при подборе материалов. Например, внедрение в них пьезокерамических датчиков делает устройство непластичным, что может сказаться на удобстве в использовании. Это и другие недостатки (отсутствие биосовместимости и отличный от биологических жидкостей акустический импеданс) отсутствуют у их аналога: полимерных сегнетоэлектрических материалов, которые в малых масштабах имеют сопоставимые электроактивные характеристики и упомянутые выше преимущества.

В ряде отечественных работ использование устройств из пленок на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) позволило получить результаты превосходящие другие датчики в отношениях сигнал/шум, а также использовать модификации таких пленок для создания датчиков разной конструкции [2]. Лазерная обработка является одним из современных и перспективных методов модификации полимерных пленок, так как такой подход обладает рядом преимуществ: высокой скоростью, высоким пространственным разрешением, широкими технологическими возможностями и экономически оправдан. Исследуемые полимерные материалы характеризуются высоким коэффициентом поглощения в коротковолновой области спектра [3,4], что позволяет осуществлять облучение без существенного нагрева, приводящего к деградации электроактивных свойств. В связи с этим для процессов микроструктурирования поверхности сегнетоактивных полимерных пленок на основе ПВДФ процессы воздействия импульсного ультрафиолетового лазерного излучения наносекундной длительности представляют наибольший интерес [5].

С развитием современной аппаратной базы FDM и DLC 3D-принтеры становятся все более доступными. В первую очередь за счет их развития повышаются возможности в быстром прототипировании и создании уникальных и специализированных оснасток для обработки различных материалов. В системах автоматического проектирования (САПР) создаются все необходимые 3D-модели деталей и сборок, что позволяет легко добавлять новые модификации в систему.

Целью работы является разработка и оптимизация установки модификации пленочных сегнетоэлектрических полимерных материалов с использованием лазерного излучения глубокого ультрафиолетового диапазона (263 нм). В качестве новизны предложенного подхода можно отметить использование УФ лазерного излучения в комбинации с двумя различными конфигурациями облучения образцов.

В качестве сегнетоэлектрического материала использовались поляризованные полимерные пленки ПВДФ разной толщины (25, 50 мкм, $d_{33} > 23$ пКл/Н, PolyK, США). Для проведения исследования был собран экспериментальный стенд (Рис.1) с наносекундным источником лазерного излучения Tech-263 (Лазер-Компакт, Россия) с длиной волны $\lambda = 263$ нм, длительностью импульса $t = 4$ нс, частотой до $f \leq 1$ кГц, энергией в импульсе $E \leq 28$ мкДж. Стенд сочетает в себе две конфигурации с использованием: 1) гальваносканера (LScan XY, Атеко-ТМ, Россия) и F-Theta объектива (SL-266-100-160Q, Ronar-Smith, Сингапур) с большим рабочим полем (100 x 100 мм); 2) микрообъектива (LMU-10X-UVB, Thorlabs, США) для реализации прецизионной микрообработки. Для размещения и перемещения образца в трехмерном пространстве используется моторизованная трехкоординатная платформа с точностью позиционирования ~ 5 мкм. Управление движением обеспечивается с помощью микроконтроллера Duet2Wifi с использованием управляющих команд G-code.

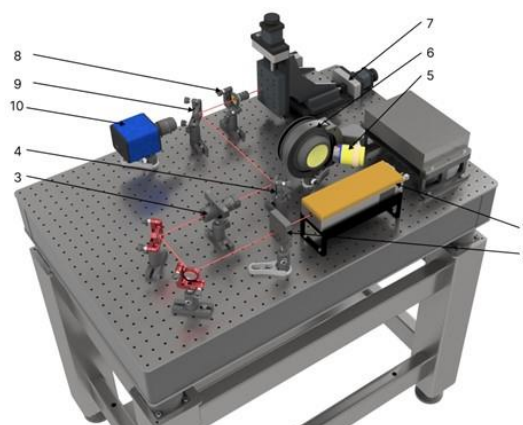


Рис. 1. 3D модель (цифровой двойник) экспериментальной установки. 1 — Источник излучения (импульсный лазер с $\lambda = 263$); 2 — Электромеханический прерыватель; 3 — Расширитель пучка 3X; 4 — Съемное зеркало; 5 — Однозеркальный гальваносканер; 6 — F-theta объектив; 7 — Трехмерный моторизованный позиционер; 8 — Микроскопический объектив 10X; 9 — Диэлектрическое зеркало; 10 — ПЗС камера с тубусной линзой



В процессе выполнения работы с помощью САПР системы был спроектирован и создан цифровой двойник реальной экспериментальной системы. Благодаря подготовленной трехмерной модели удалось выявить несколько недостатков исходной системы, подобрать соответствующие решения и протестировать их непосредственно в программном обеспечении. Это позволило провести быструю модификацию оптической схемы в части микроскопической схемы, а также с помощью FDM и DLC 3D-принтеров изготовить нестандартные детали. В дальнейшем для микрообработки пленок были разработаны несколько вариантов оснастки с различными видами крепления.

Полученные результаты будут применяться для улучшения установки и технологической оснастки. Данные улучшения смогут повысить эффективность методов модификации полимерных сегнетоэлектрических материалов при разработке медицинских микродатчиков на их основе.

1. Kochervinskii V.V., Gradov O.V., Gradova M.A. Fluorine-containing ferroelectric polymers: applications in engineering and biomedicine // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91, № 11. Art. RCR5037.
2. Subochev P.V. et al. Ultrawideband high density polymer-based spherical array for real-time functional optoacoustic micro-angiography // Light Sci. Appl. 2025. V. 14. Art. 239.
3. Lee S., Bordatchev E. V., Zeman M.J.F. Femtosecond laser micromachining of polyvinylidene fluoride (PVDF) based piezo films // J. Micromechanics Microengineering. 2008. V. 18. № 4. BI 045011.
4. Bartnik A. et al. Efficient micromachining of poly(vinylidene fluoride) using a laser-plasma EUV source // Appl. Phys. A. 2012. V. 106. № 3. BI 551–555.
5. Zheng Z. et al. Enhancing triboelectric nanogenerator performance via ultraviolet nanosecond laser-engineered microstructured intermediate layer // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2025. V. 17. № 39. P. 54888–54904.

Работа выполнена при поддержке государственного задания МГТУ им. Баумана (тема № FSN-2024-0014) в части разработки новых сегнетоактивных полимерных материалов и сенсорных устройств на их основе и НИЦ «Курчатовский институт» в части анализа образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Саратовский А.С.^{1,2}, Гирсова М.А.¹, Антропова Т.В.¹

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

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

saratovskija@inbox.ru

Пористые стекла нашли множество применений антропогенной деятельности, в разных областях, таких как: медицина, экология, приборостроение и т.д. Использование пористых стекол в качестве матрицы позволило значительно расширить диапазон их применения. Модификация пористых стекол позволяет им придать люминесцентные, фотокаталитические, бактерицидные и многие другие свойства.

В качестве матрицы для композита было выбрано высококремнеземное мезопористое стекло, обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор 73 м²/г и имеющее средний диаметр пор 25 нм в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.0 мм и 1.5 мм. Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили по методике, использованной нами ранее и подробно описанной в [1].

В работе [1] исследовалось влияние УФ облучение на способность композиционных материалов разлагать модельный органический загрязнитель, представленный красителем Chicago Sky Blue. В работе [2] была показана возможность получения полимерно-солевым методом стабильных люминесцентных материалов на основе пористого стекла, модифицированного ZnO-Ag.

В работах [3-4] была показана возможность получения полимерно-солевым методом композиционных материалов “пористое стекло- ZnO”, обладающих высокими адсорбционными и фотокаталитическими свойствами, проявляющими способность к фотогенерации кислорода при УФ облучении.



В работе [5] была показана возможность очистки композиционных материалов “пористое стекло-ZnO” от органического загрязнителя, модельным загрязнителем выступал органический краситель метиленовый синий. Было показано, что оксид цинка, являющийся модифицирующей добавкой, не вымывается при очистке, что делает подобные материалы безопасными и пригодными к многократному использованию.

Таким образом показано, что применение мезопористых стекол в качестве матриц при создании композиционных материалов возможно. Модификация пористых стекол наночастицами ZnO и ZnO-Ag придает полученному композиционному материалу фотокаталитические свойства, добавление серебра в композиционный материал, позволяет придать ему люминесцентные свойства. Такие композиционные материалы являются стабильными, и могут применяться неоднократно, без потери своих полезных свойств.

1. Saratovskii A.S. et al. Influence of Modification of Porous Glass with Zinc Oxide on its Photocatalytic Properties // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49. Suppl. 1. P. S48-S53.

2. Саратовский А.С и др. Формирование молекулярных кластеров серебра полимерно-солевым методом в пористых стеклах // Оптика и спектроскопия, 2023, том 131, вып. 1. С. 92-94.

3. Саратовский А.С. и др. Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “пористое стекло-ZnO-Ag” и нанопорошка ZnO-Ag // Физика и химия стекла. 2022. Т.48. №1. С16-26.

4. Саратовский А.С. и др. Фотогенерация кислорода композитом “пористое стекло-ZnO” в водных средах при УФ облучении // Физика и химия стекла. 2024. Т.50.(№3). С62-69.

5. Гирсова М.А. и др. К вопросу о возможности регенерации композитов “пористое стекло-оксид цинка” после сорбции метиленового синего // Физика и химия стекла. 2025. Т.51.(№4). С. 490-494.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС на 2024–2025 гг. (государственная регистрация № 102303290038581.4.3, № 102403070003421.4.3).

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Лазарева Н.Н.¹, Сидорова Д.Н.¹, Капитонова Ю.В.¹, Тарасова П.Н.¹, Охлопкова А.А.¹,
Коржова А.Г.^{1,2}, Лапуть О.А.², Курзина И.А.^{1,2}

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
dolguyaana.sidorova@bk.ru

Полимерные композиционные материалы являются инновационными материалами, отличающиеся сочетанием физико-химических характеристик полимерной матрицы и специально введенных модификаторов, что позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства изготавливаемых изделий. Особенный интерес представляют композитные структуры на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающие уникальными свойствами химической инертности, низким коэффициентом трения и высокими показателями электроизоляционных свойств.

Однако ПТФЭ обладает рядом недостатков, среди которых низкая прочность и склонность к абразивному износу, ограничивающих возможности его применения. Для устранения которых вводятся различные типы модифицирующих добавок, а также используются методы физические модификации, как модификация импульсным электронным пучком.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния вышеуказанных методов обработки на комплекс физико-химических и эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, предназначенных для применения в широком интервале температур в различных сферах промышленности. Исследование направлено на выявление закономерностей изменения ключевых свойств композитов, установление взаимосвязей между их структурой и функциональными свойствами.

Объектами для исследования выступали ПТФЭ марки ПН-90 («ГалоПолимер», Россия) в качестве полимерной матрицы, механоактивированная бентонитовая глина, содержащая до 70 % монтмориллонита (Черкасского месторождения), TiB₂, синтезированный СВС



технологией в ИСМАН РАН, в качестве модификаторов. Обработка поверхности образцов ПТФЭ осуществлялась с использованием импульсного электронного пучка большого радиуса, который генерировался широкотемпературным форвакуумным плазменным источником электронов. Образцы ПТФЭ обрабатывались серией из 10 импульсов с частотой следования импульсов 0,1 Гц [1]. Для исследования физико-механических характеристик композитов использовали универсальную испытательную машину Shimadzu Authograph AGS-J (Япония) методами ISO 527-2:2012, ISO 604:2002, ГОСТ 9550-81. Трибологические исследования проводили на трибометре CETR UMT-3 (США) со схемой трения палец – диск, где образец в виде цилиндра с размерами $\sim 20 \times 10$ мм трётся об стальное контр-тело в виде диска марки 45 с твёрдостью 45–50 HRC, при нагрузке 2 МПа, скорости скольжения 0,2 м/с, время трения 3 ч. Исследование структуры разработанных полимерных композитов проводили методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Измерение краевого угла смачивания (КУС) образцов проводили на установке для измерения краевого угла смачивания DSA25 (KRUSS, Германия) с помощью программного обеспечения «ADVANCE» (KRUSS, Германия).

В ходе проведения исследования установлено, что введение 2 мас. % механоактивированного монтмориллонита способствует повышению относительного удлинения при растяжении композитов на 37 %, при этом предел прочности при растяжении остается на уровне исходного ПТФЭ. Наполнение исходного ПТФЭ природной монтмориллонитовой глиной приводит к значительному снижению скорости массового изнашивания композитов от 65 до 543 раз в зависимости от количества и механоактивации модификатора. Кроме того, методами ИК-спектроскопии и РФЭС установлены наиболее вероятные схемы трибохимических реакций, протекающих на поверхности трения ПТФЭ, наполненного слоистыми силикатами, способствующих формированию износостойкого слоя. Методом РСА установлено изменение кристаллической структуры монтмориллонита при его механоактивации.

В свою очередь результаты по модификации композитов TiB_2 показали, что при использовании TiB_2 в качестве наполнителей приводит к повышению физико-механических характеристик. Выявлено, что износостойкость композитов при введении TiB_2 увеличивается в 450 раз.

После обработки полимеров электронным пучком их поверхность способна значительно изменять степень смачиваемости. Параметры процесса и наименования образцов представлены в таблице 1.

Табл. 1. Параметры обработки поверхности ПТФЭ электронным пучком [1]

Образец	Ua, кВ	je, А/см ²	p, Па	Ee, Дж/см ²
ПТФЭ	-	-	-	-
ПТФЭ-1	8	1,23	7	0,984
ПТФЭ-2	8	0,37	7	0,296
ПТФЭ-3	8	0,25	5	0,2
ПТФЭ-4	9	0,25	5	0,225

Примечание: Ua – ускоряющее напряжение, кВ; je – плотность тока, А/см²; p – давление, Па; Ee – плотность энергии пучка в импульсе, Дж/см².

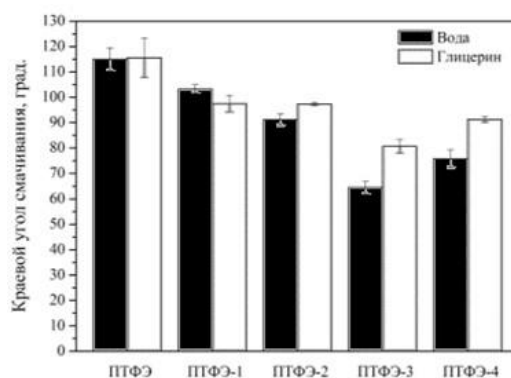


Рис. 1. Смачиваемость поверхности ПТФЭ до и после обработки электронным пучком



Исследуемый в данной работе политетрафторэтилен в исходном состоянии характеризуется следующими значениями КУС поверхности: для воды $115,1^\circ \pm 4,5^\circ$, для глицерина $115,6^\circ \pm 7,8^\circ$ (рис. 1). В результате воздействия электронного пучка на поверхность материалов наблюдается снижение КУС для всех образцов.

Снижение КУС может быть связано с изменением микроструктуры поверхности и приобретением новых полярных групп. В работе [2] для обработанного электронным пучком ПТФЭ авторы отмечают снижение КУС с $89,4^\circ$ (исходный) до $57,5^\circ$, что сопровождается формированием кислородсодержащих функциональных групп после реакции активированной поверхности ПТФЭ с воздухом.

Экспериментально установлено, что модификация ПТФЭ слоистыми силикатами, TiB_2 и модификация импульсным электронным пучком обеспечивает улучшение характеристик поверхности и сохранение основных механических свойств материала.

1. Коржова А.Г. и др. Влияние поверхностной обработки импульсным электронным пучком на структурные и функциональные свойства политетрафторэтилена // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. №. 3. С. 272-281.

2. Jinglong G. et al. The investigation of the structural change and the wet-ting behavior of electron beam irradiated PTFE film // e-Polymers. 2016. Vol. 16. No. 2. P. 111-115.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №25-13-20061) и МНУВО РФ НИР № FSRG-2023-0026. Авторы выражают благодарность д.т.н. Столину А.М. и к.т.н. Аверичеву О.А. за помощь в проведении исследований и предоставлении модификаторов.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГРАФИТА И СТУПЕНИ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Силютин А.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
silyutins@bk.ru

Графитовая фольга (ГФ) является уникальным многофункциональным материалом, применяемым во многих отраслях промышленности. Получение ГФ обусловлено внедрением в межслоевое пространство сильных окислителей или, так называемых, кислот Льюиса [1]. При варьировании степени интеркалирования, становится возможным изменять конечные свойства графитовой фольги. Целью данной работы является исследование влияния фракционного состава графита и степени интеркалирования на механические свойства графитовой фольги.

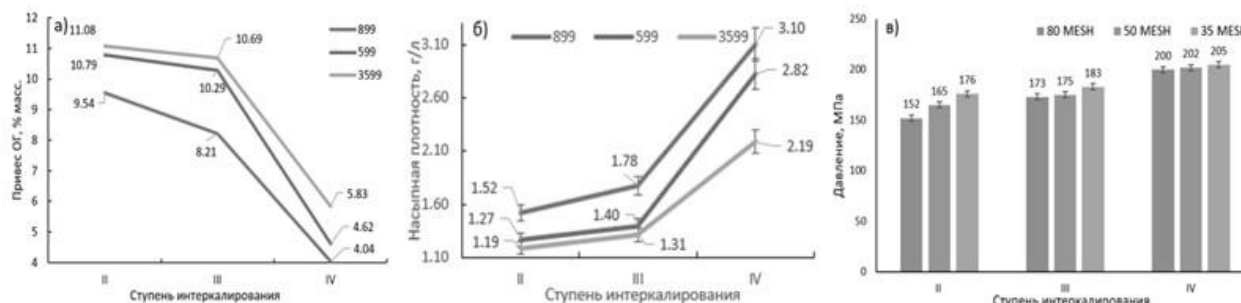


Рис. 1. Графики зависимости а) привеса окисленного графита, б) насыпной плотности ТРГ и в) Зависимость предела прочности на сжатие графитовой фольги от степени интеркалирования

В ходе исследования было подготовлено 3 образца графита различного фракционного состава (80, 50 и 35 MESH) и чистотой более 99,9%. Данные образцы были обработаны азотной кислотой с концентрацией 98 %, 86% и 80% в соотношении 1:4 (графит:кислота) для получения II, III и IV ступеней, соответственно. Синтез проводился в течении 2-х часов. После чего, полученные образцы интеркалированного графита (ИСГ) подверглись гидролизу в соотношении 1:20 (графит:вода) для получения окисленного графита (ОГ) и сушились до приобретения постоянной массы для измерения привеса ОГ (рис.1-а). Получение



терморасширенного графита (ТРГ) производилось при температуре 1100 °С. Данные по насыпной плотности представлены на рисунке 1-б. Графитовую фольгу получали прокаткой до плотности 1,0 г/см³ и толщины 1,5 мм. Для испытания предела прочности вырезалось кольцо, предел прочности которого исследовался на испытательной установке «АМТЕК fl.ai.» Данные по пределу прочности на сжатие представлены на рисунке 1-в.

По полученным данным можно заметить, что при увеличении размера частиц и повышении ступени интеркалирования происходит увеличение прочности образцов ГФ. Данную зависимость можно объяснить тем, что при понижении ступени внедрения азотной кислоты происходит увеличение дефектности графитовых частиц, что приводит к снижению прочностных характеристик на сжатие и способствует текучести полученных образцов ГФ [2, 3]. Аналогичную зависимость можно наблюдать при увеличении размера частиц, что также связано с более низкой дефектностью материала, однако при увеличении размера частиц повышается поверхность контакта между частицами ТРГ, что приводит к увеличению прочности графитовой фольги.

1. Shulyak V. A. и др. Intercalation of Large Flake Graphite with Fuming Nitric Acid // Carbon. 2024. Т. 10, № 4. С. 108

2. Shulyak, V.A. и др. The Influence of Machining Conditions on the Orientation of Nanocrystallites and Anisotropy of Physical and Mechanical Properties of Flexible Graphite Foils // Nanomaterials 2024. V. 14. P. 540.

3. Dowell M. B., Howard R. A. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils // Carbon. 1986. Т. 24, № 3. С. 311-323.

ПОЛУЧЕНИЕ SiC КЕРАМИКИ, АРМИРОВАННОЙ СЛОИСТЫМ TiC

Синичкина А.А., Арлашкин И.Е.

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

Максены (MXene) представляют собой относительно новое и интенсивно развивающееся семейство двумерных материалов, образующихся из слоистых тройных карбидов и нитридов металлов, известных как МАХ-фазы. Их обобщённая формула $M_{n+1}X_nT_x$ включает в себя ранний переходный металл М (например, Ti, V, Cr, Mo и др.), элемент Х - углерод или азот, а также функциональные группы Тх (такие как О, ОН, F). Получение максенов основано на селективном удалении атомов элемента «А» из МАХ-фаз, чаще всего алюминия в случае Ti_3AlC_2 . Наиболее распространённым реагентом является плавиковая кислота (HF), обеспечивающая высокую селективность растворения А-слоя. Для последующего расслоения образовавшихся многослойных пакетов применяют ультразвуковую обработку или интеркаляцию апротонными растворителями (деионизированная вода, диметилсульфоксид, мочеви́на и др.).

Из-за своей особой структуры (атомарные слои) максены могут быть перспективной армирующей добавкой для различных видов бескислородных керамик. В настоящей работе продемонстрирована потенциальная возможность их использования для армирования реакционноспеченной карбидокремниевой керамики (SiSiC).

Для получения максена использовали предварительно синтезированную МАХ-фазу Ti_3AlC_2 (содержание основной фазы 85 об. % средний размер частиц $d < 10$ мкм).

Травление МАХ-фазы проводили в 40 % растворе плавиковой кислотой (6 часов) с последующим ультразвуковым деламинированием в деионизированной воде (2 часа). Затем полученный осадок отмывали на фильтре до pH = 7. В результате удалось получить многослойную $Ti_3C_2T_x$. Морфология полученных частиц, а также рентгенофазовый анализ представлены на рисунке 1. Для изучения термической стабильности максенов была проведена высокотемпературная обработка в вакуумной печи при температуре 1700 °С, экспозиция составила 2 часа. В процессе термической обработки *in situ* образуется карбид титана, а поверхностные Тх группы (О, ОН, F и др.) улетучиваются. Результаты РФА образца после нагревания представлены на рисунке 2 (Б).

Стоит отметить, что, несмотря на переход $Ti_3C_2T_x$ в TiC, типичная для максенов

пластинчатая структура сохраняется (рисунок 2, А). Можно с уверенностью говорить, что при высокотемпературных обработках в составе композиционных материалов (например SiC или V_4C_5) образующийся карбид в процессе разложения максена карбид будет сохранять исходную морфологию, что может положительно влиять на физико-механические свойства (прочность, модуль упругости, трещиностойкость и др.) итогового композиционных материалов.

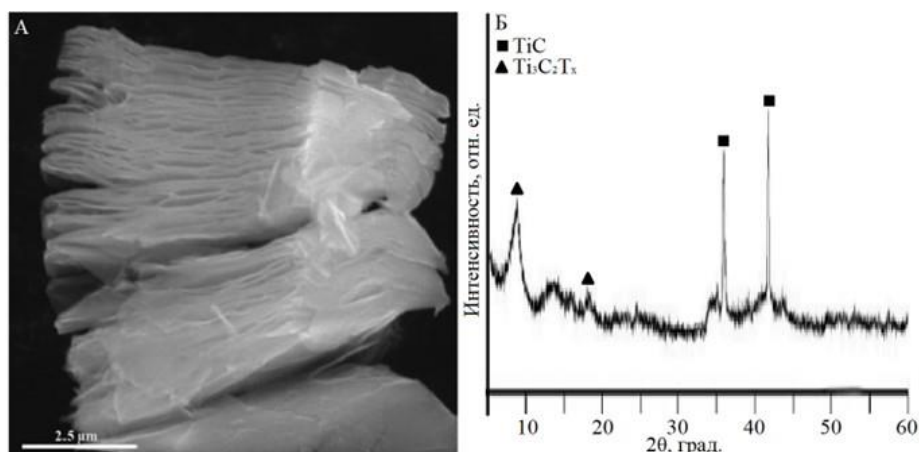


Рис. 1. Морфология частиц Ti_3C_2Tx (А) и их дифрактограмма (Б)

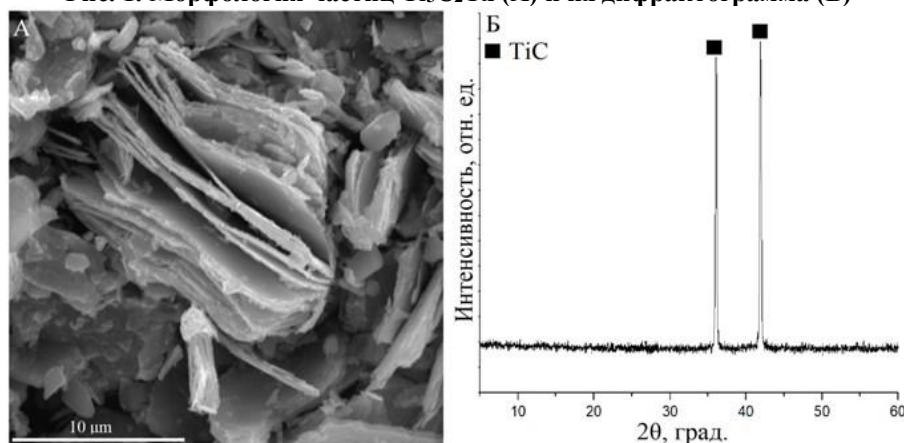


Рис. 2. Морфология частиц Ti_3C_2Tx после высокотемпературной обработки (А) и их дифрактограмма (Б)

Для синтеза композиционного материала была подготовлена карбидокремниевая шихта (фракции 120 мкм и 40 мкм в отношении 7:3) с добавлением 15 масс. % сажи. В исходную шихту добавляли навеску MXene (1, 3, 5 и 10 масс. %), затем полученный материал перемешивали в среде изопропилового спирта в течение 12 ч. Полученные суспензии сушили в вакуумном шкафу до относительной влажности 2–3 %, затем добавляли 3 масс. % фенолформальдегидной смолы (пластификатор) и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 150 мкм.

Полученные порошки методом холодного одноосного прессования формовали в образцы диаметром 25 мм, высотой 4–5 мм, затем их помещали в графитовые контейнеры, предварительно обмазанные суспензией из гексагонального BN. Образцы засыпали крупной (2–3 мм) фракцией кремния, количество навески составило 80 % от массы исходного образца.

Процесс спекания вели в условиях глубокого вакуума, при температуре 1500 °C в течение одного часа.

Все образцы (за исключением содержащего 10 масс. % MXene) спеклись в монолитную керамику без изменений диаметра и высоты. Образец, содержащий 10 масс. % MXene имел не спечённую середину (исходная шихта), что может быть связано с реакцией между расплавом Si и образующимся *in situ* карбидом титана, с последующим образованием $TiSi_2$, закрытием пористости и как следствием отсутствия полной пропитки пористой заготовки.

Результаты измерения гидростатической плотности и основных физико-механических свойств полученных образцов представлены в таблице 1.



Табл. 1. Гидростатическая плотность и физико-механических свойств полученных образцов

Содержание MXene, мас. %	Гидростатическая плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Скорость звука в материале, м/с	Прочность на трёхточечный изгиб, МПа
0	2.94	280±10	10000±100	350±10
1	2.96	295±12	10200±50	380±4
3	2.89	300±15	10200±100	385±4
5	2.87	310±4	10250±70	390±8

Отметим, что добавление даже 1 масс. % максенов оказывает заметное влияние на прочность образцов (на 30 МПа). С увеличением содержания максенов прочность образцов увеличивается, при этом модуль упругости и плотность меняются незначительно. Изменение последних двух можно связать с наличием в структуре материала остаточного (после силицирования) кремния.

Таким образом можно сделать вывод, что в результате термической обработки в процессе спекания из максенов формируется слоистый карбид титана, который распределяется в матрице SiC (за счёт переноса с расплавом кремния). Структура карбида титана упрочняет (армирует) материал, что отражается на его прочности. Однако избыточное содержание MXene (более 5 масс. %) приводит к закрытию пористости материала в процессе термообработки, что негативно влияет на конечную плотность изделия и приводит к образованию не спечённых областей.

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ CdO-In₂O₃

Смирнов А.С., Сморгачев К.Г., Грибченкова Н.А.

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

smirnovas@igic.ras.ru

Комбинация прозрачных проводящих оксидов CdO и In₂O₃ – перспективная альтернатива материалу ITO (Indium Tin Oxide), благодаря существенно более низкой стоимости, высоким показателям электропроводности и прозрачности. Пленки смешанного оксида CdIn₂O₄ также привлекают внимание исследователей для создания оптронов. Помимо этого, материалы на основе системы CdO–In₂O₃ обладают сенсорной активностью в отношении различных газов, проявляют фотолюминесцентные свойства, и, таким образом, являются востребованным ресурсом современной электронной техники. Отсутствие термодинамического описания системы CdO–In₂O₃ затрудняет разработку технологий функциональных материалов на ее основе. В связи с этим нами было проведено исследование термодинамики системы CdO–In₂O₃ методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии (КЭМС) в интервале температур 1008–1133 К, в результате которого впервые определены энтальпии образования и сублимации кадмий-индиевой шпинели CdIn₂O₄.

По данным РФА образцов, полученных спеканием оксидов, в системе CdO–In₂O₃ были подтверждены субсолидусные равновесия [CdO + CdIn₂O₄] и [CdIn₂O₄ + In₂O₃]. Также был получен индивидуальный смешанный оксид [CdIn₂O₄] со структурой шпинели. КЭМС исследование полученных образцов показало, что парообразование в системе происходит инконгруэнтно. Насыщенный пар системы почти во всем диапазоне составов состоит практически только из продуктов парообразования CdO: Cd(г) и O₂. Сублимация кадмий-индиевой шпинели происходит в соответствии с реакцией $\text{CdIn}_2\text{O}_4(\text{s}) = \text{In}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Cd}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, энтальпию которой определили из экспериментальных данных согласно методикам расчета по второму и третьему законам термодинамики. Рекомендованная величина энтальпии сублимации CdIn₂O₄(s) была получена усреднением значений, найденных с помощью расчета по третьему закону: $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = 377.1 \pm 3.9 \text{ кДж/моль}$. На основании последней, при использовании справочных данных вычислили стандартную энтальпию образования шпинели $D_f H^\circ(\text{CdIn}_2\text{O}_4(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = -1191.6 \pm 4.2 \text{ кДж/моль}$. Значение энтальпии образования шпинели из оксидов рассчитали согласно методике Сирси [1]



$\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(\text{CdIn}_2\text{O}_4(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = -6.6 \pm 4.7 \text{ кДж/моль}$. Полученная величина находится в диапазоне значений, характерных для преимущественно нормальных 2-3 шпинелей, и согласуется с энтальпиями образования других кадмиевых шпинелей [2].

Температурные зависимости парциальных и общего давлений компонентов насыщенного пара системы в различных фазовых областях были аппроксимированы с помощью МНК, и представлены в аналитическом виде для исследованного температурного интервала. Полученные данные использовали для построения p - x -сечения фазовой диаграммы системы при 1080 K.

На предварительном этапе КЭМС исследования были проведены эксперименты по испарению чистого оксида кадмия, результаты которых хорошо согласовались с данными литературы. Таким образом были верифицированы методика и оформление эксперимента. Кроме того, найденные величины были использованы в дальнейших расчетах, что позволило достичь высокой самосогласованности полученного массива термодинамических данных.

1. Searcy A.W. Condensed state reactions and phase equilibria // Adv. Pap. An Int. Symp. - High Temperature Technology. 1959. P. 255-277.

2. Navrotsky A., Kleppa O.J. Thermodynamics of formation of simple spinels // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 2. P. 479-498.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН.*

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТАНТАЛАТОВ $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Смирнова Т.М., Устинова А.И., Силуков О.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st130059@student.spbu.ru*

Одним из перспективных направлений исследований в области фотокатализа является фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических веществ. Благодаря своим структурным особенностям в качестве эффективных фотокатализаторов могут выступать слоистые перовскитоподобные оксиды и их производные.

Слоистые перовскитоподобные танталаты состава $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) принадлежат к структурному типу Диона-Якобсона. Эти соединения можно модифицировать различными способами с получением наноразмерных слоёв.

Для эффективного протекания фотокаталитического процесса используемый фотокатализатор должен удовлетворять некоторым критериям, в числе которых – малое влияние поверхностной рекомбинации. Для достижения подобного результата необходимо создание пространственного разделения окислительных и восстановительных реакционных центров, что может быть реализовано при создании композитов на основе перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов.

Настоящая работа посвящена созданию и тестированию фотокатализаторов на основе нанослоёв перовскитоподобных оксидов и слоистых двойных гидроксидов, полученных путём расщепления протонированных танталатов состава $\text{CsA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) и NiAl- и CoAl-СДГ.

Щелочные формы перовскитоподобных оксидов были получены стандартным методом твердофазного синтеза согласно литературным методикам [1, 2]. Далее полученные соединения подвергались замещению щелочных катионов в межслоевом пространстве на протоны в 1 М растворе азотной кислоты в течение 7 дней. Для расщепления танталатов на нанослои в их межслоевое пространство последовательно были интеркалированы органические соединения: этиламин и ТВАОН, далее полученные суспензии подвергались ультразвуковой обработке в растворе изопропилового спирта и воды.

Исходные формы СДГ были синтезированы путём гидротермального соосаждения. Для получения карбонатных форм NiAl- и Co-Al-СДГ были приготовлены растворы, содержащие



нитраты соответствующих солей в мольном соотношении 2:1, а также уротропин с трёхкратным избытком относительно концентрации ионов алюминия. Растворы были помещены в автоклавы и нагревались до 200 °С в случае $M^{2+} = Ni^{2+}$ или до 130 °С, в случае $M^{2+} = Co^{2+}$, в течение 10 дней. Также были получены карбонатные и ацетатные формы СДГ, для чего навески исходных форм помещались в растворы соответствующих кислот и перемешивались в течение 3 суток в случае нитратной формы, подвергались микроволновому нагреву в случае ацетатной формы. Для расщепления полученных СДГ их навески подвергались ультразвуковой обработке в растворе изопропилового спирта и воды.

Нанокompозиты были получены путём электростатической самосборки путём смешения суспензий нанослоёв указанных прекурсоров в мольном соотношении 1:1 и дальнейшего перемешивания полученной системы в течение часа при 60 °С. Далее суспензии отстаивались в стеклянных виалах в течение часа, отделялись от раствора центрифугированием и последующей декантацией.

Исследование реакции выделения водорода из 10% водного раствора метанола в присутствии полученных фотокатализаторов проводилось под разными источниками излучения. Из щелочных соединений самым активным оказался Sr-содержащий образец, из протонированных – Ca-содержащий. Протонированные формы обладают большей активностью, чем соответствующие им щелочные формы (271 мкмоль/ч·г и 92,4 мкмоль/ч·г для A = Ca и Sr соответственно). Расщепление оксидов привело к увеличению активности в случае A = Sr (247 мкмоль/ч·г) и уменьшению при A = Ca (97,5 мкмоль/ч·г). Скорость выделения водорода в присутствии СДГ в исследуемых условиях очень низкая. Из композитных фотокатализаторов наибольшую активность показали композиты с Ni-Al-СДГ, скорость выделения водорода для этих соединений выше на 15 мкмоль/ч·г для A = Ca и на 44 мкмоль/ч·г для A = Sr относительно исходных расщепленных оксидов. В противоположность, образование композитов с Co-Al-СДГ приводило к уменьшению активности фотокатализаторов.

1. Thangadurai V. et al. Synthesis, structure, and electrical conductivity of $A'[A_2B_3O_{10}]$ ($A' = Rb, Cs$; $A = Sr, Ba$; $B = Nb, Ta$): New members of Dion Jacobson-Type layered perovskites // J. Solid State Chem. 2001. V. 158, № 2. P. 279-289.

2. Machida M. et al. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates, $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M = Cs, Na, H$, and $C_6H_{13}NH_3$) // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 16. P. 7801-7806.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10110-П) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИЛЬТРОВ, СОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ С УПОРЯДОЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЯ

Солдатов А.А.^{1,2}, Сысоев Е.И.^{2,3}, Долгин А.С.^{2,3}

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

³НИЦ "Курчатовский институт" — ЦНИИ КМ "Прометей", Санкт-Петербург, Россия
artemysold@gmail.com

Применение фильтрационных и сорбционных слоёв в засыпке каталитического блока существенно замедляет дезактивацию основного катализатора, увеличивая его эффективность и длительность «жизни». Однако, пористые пенокерамические материалы, применяющиеся в фильтрационных и сорбционных слоях на данный момент, имеют неупорядоченные каналы и множество дефектов, что снижает их эффективность, и затрудняет (или полностью

нивелирует) возможность прогнозирования/моделирования из свойств.

На фоне этого, становится актуальным исследование перспективных геометрий элементов фильтров, сорбентов, носителей катализаторов поскольку оптимизированная геометрия способствует снижению гидравлического сопротивления, повышению селективности и эффективности фильтрации.

Однако, несмотря на все преимущества, структуры со сложной упорядоченной геометрией и взаимосвязанными каналами невозможно или нецелесообразно изготавливать с помощью традиционных (субтрактивных) методов, что заставляет искать новые подходы. Так, с появлением и развитием аддитивных технологий (3D-печати) открылась возможность изготавливать изделия сложной формы, в том числе из керамики, что позволяет переосмыслить применение структурированных фильтров, сорбентов, носителей катализаторов, в том числе «защитного» слоя.

Установлено, что существует корреляция между удельной площадью поверхности, сопротивлением потоку и эффективностью фильтрации, что позволило обосновать подход к геометрической оптимизации фильтрующих структур, и целесообразность применения аддитивных технологий для их производства. Так, с использованием литературных данных и собственных наработок, разработан ряд 3D моделей перспективных фильтров, сорбентов, носителей катализаторов (рис. 1). При помощи компьютерного моделирования, в том числе с применением собственной CFD-модели, проведена сравнительная оценка различных геометрий пористых структур, с точки зрения их фильтрующих и гидравлических характеристик, по результатам которой была выбрана наиболее перспективная направленная периодическая структура со смещёнными каналами. Выбранная периодическая структура с различной плотностью пор была напечатана по технологии SLA и подвергнута практическим испытаниям.

По результатам практических испытаний, образцы показали более высокую (на 40-50%) эффективность фильтрации, при значительно меньшем (на 30-50%) гидравлическом сопротивлении по сравнению с, широко применяемыми на данный момент - стохастическими пенами.

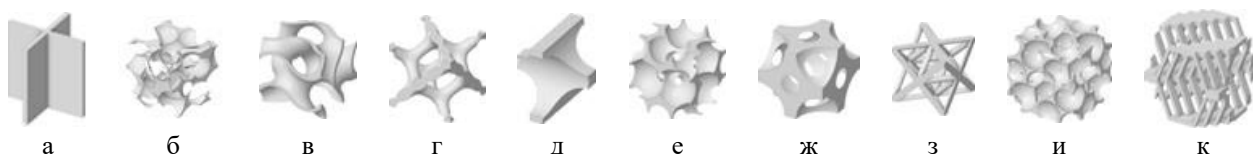


Рис. 1. 3D модели перспективных и классических фильтров, сорбентов, носителей катализаторов:
а) монолит; б), в) Gyroid (TPMS); г) CFD-модель Cu_2Se ; д) поленица; е) A15 (сферы); ж) Kelvin (Lattice); з) Octet (Lattice); и) C15 (сферы); к) соты

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ № 21-73-30019.

ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ SnO_x ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.², Симоненко Т.Л.², Горобцов Ф.Ю.²,
Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
ivsolomатов@yandex.ru

Оксиды олова различной стехиометрии широко применяются в устройствах альтернативной энергетики, газовых сенсорах, фотокатализе и многих других сферах благодаря сочетанию высокой химической стабильности, возможности контроля ширины запрещённой зоны и концентрации носителей заряда, а также высокой удельной площади поверхности. Кристаллическая структура, размер кристаллитов и морфология частиц SnO_x оказывают прямое влияние на доступность активных поверхностных центров, характер дефектов и перенос заряда, что определяет функциональные свойства материала, такие как электрохимические характеристики, каталитическая активность и др. [1]. Гидротермальный



синтез является одним из наиболее эффективных методов контролируемого формирования наноразмерных структур SnO_x . Данный подход позволяет регулировать скорость зародышеобразования и роста кристаллов путём изменения температуры, pH среды и концентрации реагентов, что обеспечивает возможность получения наночастиц, наностержней или нанопластин. При этом выбор основания имеет ключевую роль в механизме формирования твёрдой фазы. Так, использование водного раствора аммиака приводит к непосредственному повышению pH реакционной системы, в то время как, например, мочевины в процессе гидротермальной обработки постепенно разлагается с образованием аммиака, обеспечивая более мягкое изменение pH при повышенных температурах. Таким образом, целью данной работы стало изучение процесса формирования SnO_x гидротермальным методом с использованием хлорида олова(II) в качестве источника ионов Sn^{2+} , а также водного раствора гидрата аммиака и мочевины в качестве оснований [2].

При использовании водного раствора гидрата аммиака в качестве основания на первом этапе готовили раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в разбавленной соляной кислоте, после чего добавляли 5%-й раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до достижения pH реакционной системы на уровне 8. Далее реакционную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой и проводили гидротермальную обработку при температурах 120, 160 и 200°C в течение 2 часов. Полученную твёрдую фазу отделяли и промывали дистиллированной водой методом ступенчатого центрифугирования, после чего подвергали сушке при 50°C. В случае применения мочевины в качестве основания готовили водные растворы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таким образом, чтобы концентрация ионов олова в реакционных системах составляла 0.005, 0.010 или 0.025 моль/л. К каждому раствору добавляли мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) в молярном соотношении $n(\text{Sn}):n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)=1:10$. Полученные растворы помещали в стальные автоклавы с тефлоновыми вставками и проводили гидротермальную обработку при температурах 180 и 200°C в течение 2 и 6 ч. После охлаждения продукты промывали дистиллированной водой путём ступенчатого центрифугирования и подвергали сушке при 50°C. Полученные материалы были исследованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа для установления влияния условий гидротермальной обработки и природы используемого основания на состав, структуру, а также микроструктурные и функциональные свойства продуктов. Было обнаружено, что при использовании в качестве основания гидрата аммиака в процессе гидротермального синтеза при указанных условиях образуются порошки с кристаллической структурой, соответствующей SnO_2 . В то же время при использовании в качестве основания мочевины концентрация фазы SnO_2 растёт при увеличении температуры гидротермальной обработки или уменьшении концентрации реагентов. Аналогичные эксперименты (с использованием мочевины) были проведены в присутствии в объёме реакционных систем металлических подложек различного состава с целью изучения процесса формирования на их поверхности плёнок SnO_x .

1. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology // Sens Actuators B Chem 2005. V. 108. № 1–2. P. 2.

2. Janardhan E., Reddy M.M., Reddy P.V. et al. Synthesis of SnO Nanoparticles—A Hydrothermal Approach // World Journal of Nano Science and Engineering 2018. V. 08. № 02. P. 33.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-13-00348
(<https://rscf.ru/project/25-13-00348/>).*

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА, ЗАФИКСИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ РФА И ДСК

Сушникова А.А.¹, Валеева А.А.², Ремпель А.А.¹

¹Институт металлургии им. акад. Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

sushnikova.ann@gmail.com

Диоксид титана (TiO_2) существует в виде нескольких полиморфных модификаций. Наиболее распространены тетрагональные фазы — анатаз и рутил, а также ромбический брукит [1]. Термодинамически стабильной при нормальных условиях является фаза рутила,



тогда как анатаз и брукит метастабильны и необратимо переходят в рутил при нагреве в интервале 400–1200 °С [2]. Однако устойчивость фаз зависит от размера частиц: анатаз наиболее стабилен при размерах менее 11 нм, брукит – от 11 до 35 нм, а рутил – свыше 35 нм [3].

Целью работы являлось определение термической и фазовой стабильности наноразмерного TiO_2 , кристаллической структуры, параметров кристаллической решетки, фазового состава и размеров кристаллитов в зависимости от температуры отжига.

Синтез TiO_2 проведен золь-гель методом в ультразвуковой ванне из смеси тетрабутоксид титана, бутилового спирта и воды. Полученный золь выдерживали при ~0 °С, далее трижды промывали центрифугированием и сушили при 80 °С в течение 20 часов. Полученные образцы исследовались методом РФА, ДСК и ВЕТ.

Согласно данным РФА, синтезированный порошок является рентгеноаморфным, о чём свидетельствует размытое гало в области $2\theta = 20\text{--}30^\circ$. Удельная площадь поверхности образца, измеренная методом БЭТ, составила 347 м²/г.

Комплексный термический анализ выявил основные стадии фазовых переходов в синтезированном аморфном TiO_2 . Суммарная потеря массы (~17%) в интервале 25–600 °С указывает на удаление летучих продуктов золь-гель синтеза.

На кривой ДСК наблюдаются четыре пика. При 25–230 °С наблюдается эндотермический пик и ~12% потери массы, что соответствует удалению сорбированной воды и легколетучих органических соединений. При 30–300 °С наблюдается экзотермический пик, который соответствует окислительной деструкции органических лигандов (~3% потери массы). При ~450 °С наблюдается экзотермический пик, при котором наблюдается переход из аморфной фазы в анатаз. При 500–1000 °С наблюдаются слабые экзотермические пики, которые соответствуют кристаллизации анатаза и образования рутила. Для однозначной интерпретации данных был проведен дополнительный эксперимент: исходный порошок TiO_2 нагревали в термоанализаторе при тех же условиях до достижения ключевых температур, таких как 300, 350, 450, 600, 700, 800, 900 и 1000 °С. После достижения данной температуры, нагрев в термоанализаторе прекращался, ячейка охлаждалась, порошок после ДСК/ТГ исследовался методом РФА. В зависимости от термической обработки в порошке TiO_2 идентифицируются фазы анатаза и рутила. С ростом температуры от 300 до 600 °С содержание кристаллического анатаза увеличивается от 70 до 98%, а размер кристаллитов возрастает от 8 до 28 нм. При 700 °С появляется 1% рутила, а размер кристаллитов анатаза достигает 46 нм. Дальнейший рост температуры приводит к увеличению доли рутила и коалесценции частиц: при 800 °С размер кристаллитов анатаза составляет 62 нм, при 900 °С – 83 нм. При 1000 °С завершается фазовый переход анатаз→рутил с образованием 100% рутила и размером кристаллитов более 100 нм.

Параметры элементарной ячейки синтезированного анатаза демонстрируют систематическое изменение в зависимости от температуры отжига. Наблюдается монотонное уменьшение параметра a от 3.799 Å при 300°С до минимального значения 3.784 Å при 800°С, после которого следует незначительный рост до 3.785 Å при 900°С. Параметр c , напротив, плавно увеличивается от 9.480 Å до максимального значения 9.521 Å при 800°С.

Сравнение с эталонными значениями параметров решетки для стехиометрического анатаза ($a = 3.787$ Å, $c = 9.515$ Å) показывает, что при низких температурах отжига (300–450°С) параметр a превышает эталонное значение, тогда как параметр c оказывается меньше эталонного. При температуре 600°С параметры решетки практически полностью соответствуют литературным данным. Дальнейший рост температуры приводит к тому, что параметр a становится меньше, а параметр c – больше эталонных значений.

Эволюция параметров решетки может быть объяснена процессами релаксации кристаллической структуры и устранения дефектов. Начальное уменьшение параметра a и увеличение параметра c связаны с постепенным снятием остаточных напряжений и аннигиляцией кислородных вакансий. Сближение параметров с эталонными значениями при 600°С свидетельствует о формировании равновесной кристаллической структуры.

1. Li J.G. et al. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. №. 13. P. 4969–4976.
2. Zhu H.Y. et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. №. 18. P. 6730.
3. Zhang H. et al. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ // J. Phys. Chem. B. 2000. V.104. № 15. P. 3481.

Авторы выражают благодарность Чуфарову А.Ю. и к.х.н. Резнических О.Г. за помощь в проведении аттестации образцов.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕРЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, КАК ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Танаева И.В., Шурпик Д.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Tanaeva-Inna@yandex.ru

В последние десятилетия интерес исследователей привлекают квантовые точки (КТ) серы – наноматериалы, обладающие перестраиваемой флуоресценцией (ФЛ), высокой фотостабильностью и низкой токсичностью. Являясь хорошей альтернативой токсичным КТ, содержащим тяжёлые металлы, нанокристаллы серы находят широкое применение в областях визуализации клеток, фотокатализа, светоизлучающих диодов и полимерных нанокомпозитов [1]. Однако научных работ, описывающих КТ серы как самостоятельные сенсорные системы, в настоящее время не так много, поэтому внедрение данных наноразмерных структур в область распознавания более сложных молекул остаётся актуальной задачей.

В ходе данной работы были синтезированы новые макроциклические стабилизаторы для КТ серы – деказамещённые пиллар[5]арены (П[5]А), содержащие тиоэфирные фрагменты, амидные- и аминогруппы (**рис. 1**). Структуры всех полученных соединений были подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C{H}, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и данных элементного анализа.

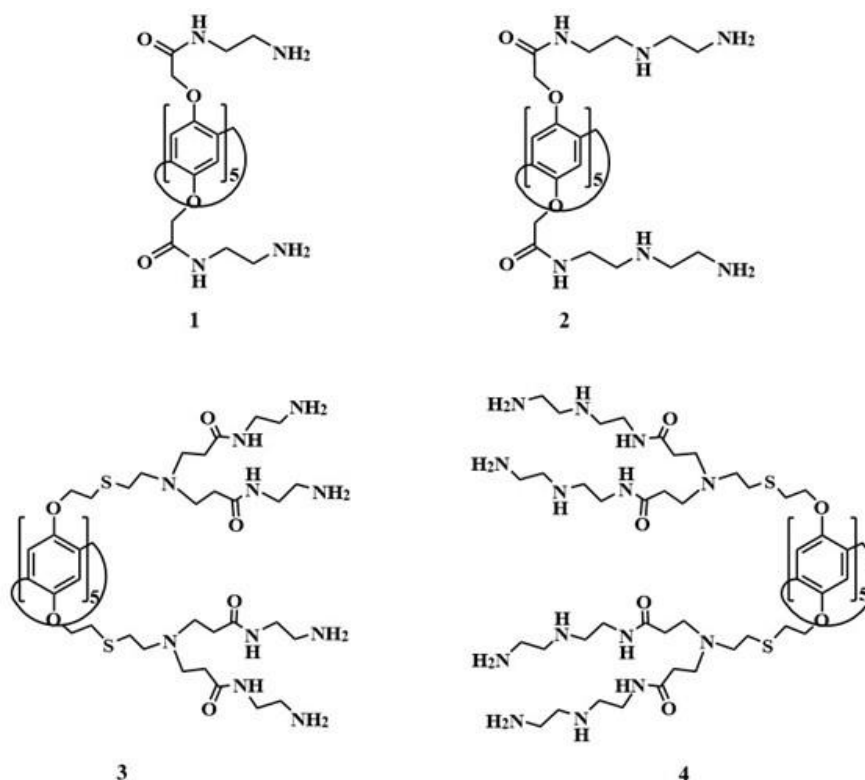


Рис. 1. Структуры П[5]А, выступающих в качестве стабилизаторов КТ серы

В присутствии выбранных макроциклов был осуществлён синтез супрамолекулярных КТ серы. При этом некоторые из полученных П[5]А позволили отказаться от традиционно

используемого в синтезе КТ серы гидроксида натрия, способствующего растворению серы и формированию наноструктур [1], сократив тем самым количество реагентов. Полученные нульмерные материалы имеют сферическую форму и средние размеры до 10 нм, что подтверждают данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (рис. 2 А, В), а также обладают яркой ФЛ голубого цвета, зафиксированной методом ФЛ-спектроскопии. Методами ФЛ- и УФ-спектроскопии было изучено взаимодействие синтезированных наносистем с рядом противоопухолевых препаратов: тегафуром, флоксуридином, 5-фторурацилом, дакарбазином и ломустином.

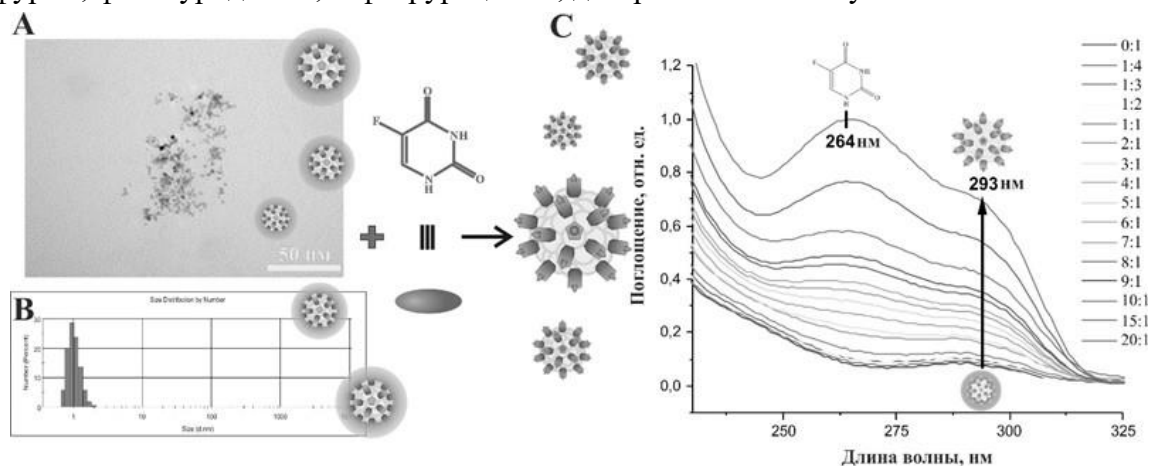


Рис. 2. А ПЭМ-изображение КТ серы; В Размерное распределение КТ серы по числу; С УФ-титрование КТ серы 5-фторурацилом

Полученные данные показали возможность связывания 5-фторурацила за счёт взаимодействия «гость-хозяин», к которому способны П[5]А, находящиеся в структуре КТ серы (рис. 2 С).

1. Pal A. et al. Emergence of sulfur quantum dots: Unfolding their synthesis, properties, and applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 285. P. 102274.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №25-73-00190).

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.

Северо-Восточный федеральный университет, Якутск, Россия

pn.tarasova@mail.ru

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкциях десятки, сотни и даже тысячи уплотнительных устройств. От работоспособности, надежности и долговечности уплотнений зависит в значительной степени и надежность функционирования всего материала. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) все чаще заменяют металлы и сплавы в машиностроении, обеспечивая надежность и долговечность деталей машин и техники. Перспектива применения ПКМ в узлах трения обусловлена рядом достоинств таких как меньшая масса, практически бесшумная работа, демпфирующая способность, а также в большинстве случаев работоспособность без применения смазочного материала. Одним из наиболее предпочтительных полимеров для технической промышленности является политетрафторэтилен (ПТФЭ), характеризующийся уникальным сочетанием физико-механических, химических и трибологических свойств. К ним относятся высокая прочность, низкий коэффициент трения, стойкость к высоким и низким температурам, а также химическая инертность. Тем не менее, ПТФЭ характеризуется низкой износостойкостью, высоким коэффициентом линейного термического расширения и недостаточной стойкостью к деформациям даже при небольших нагрузках.

Согласно исследованиям [1-3], реализация значительного повышения износостойкости (1000 и более раз) при сохранении высоких прочностных характеристик и низкого



коэффициента трения на уровне исходного ПТФЭ достигается при использовании в качестве наполнителей-модификаторов глинистых минералов таких, как монтмориллонит, палыгорскит, серпентин, флогопит, бентонит, вермикулит, цеолит и др. В данной работе в качестве наполнителей-модификаторов использовали алюмосиликаты подгруппы каолинита.

В качестве наполнителей полимерной матрицы ПТФЭ ПН-90 (ОАО «Галополимер Пермь», Россия) были выбраны алюмосиликаты с общей химической формулой $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$: каолинит марки КБЕ-1 Глуховецкого месторождения (Украина); галлуазит марки АНТ-3810 ООО «Молекулярные технологии и новые материалы» (Россия). В качестве функциональной добавки использовали нанодисперсную шпинель магния (ШМ) – двойной оксид магния и алюминия, продукт синтеза ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск). ПКМ были получены в результате сухого смешения компонентов методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием. Массовое содержание наполнителей алюмосиликат/ШМ в ПКМ составило 1, 2 и 5 мас. %.

Комплексное исследование физико-механических и трибологических свойств, а также структуры исследуемых ПКМ позволили сделать следующие выводы. Так, введение каолинита совместно со шпинелью магния способствовало повышению износостойкости ПТФЭ в 1380 раз, а введение галлуазита и шпинели магния – в 205 раз. При этом наблюдается сохранение параметров физико-механических характеристик у композита, содержащего каолинит и ШМ, а в случае ПКМ с галлуазитом и ШМ показатели снижаются с ростом содержания наполнения. Надмолекулярная структура ПТФЭ претерпевает значительные изменения при введении наполнителей: зафиксирована перестройка надмолекулярной структуры с формированием сферолитов различных форм и размеров. Исследование структуры поверхностей трения ПКМ показало протекание трибоокислительных процессов при трении и изнашивании, приводящих к формированию вторичной защитной структуры. Спектральными методами анализа исследованы процессы трибоокисления и формирования вторичных структур при трении, происходящих с участием компонентов ПКМ и металлического контртела. Установлено формирование вторичной структуры на поверхности ПКМ, которая способствует столь значительному повышению износостойкости композитов. На ИК-спектрах образцов после трения зарегистрированы полосы поглощения, относящиеся к продуктам трибоокисления. Таким образом, сравнение влияния галлуазита и каолинита на характеристики ПТФЭ, показывает преимущество наполнения каолинитом в сочетании со шпинелью магния.

1. Слепцова С.А. и др. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2015. Т. 50. №. 6. С. 95-104.

2. Лазарева Н.Н. и др. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и природной глины // Перспективные материалы. 2017. №. 12. С. 39-50.

3. Кириллина Ю.В. и др. Влияние органомодифицированных слоистых силикатов на свойства и структуру политетрафторэтилена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. №. 1. С. 82-88.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 25-13-20061.

ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТРИЦ

Тимофеева Н.Н., Артахинова С.Ф.

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
ninakswan@mail.ru*

Актуальным направлением в области биомедицинских материалов является разработка новых полимерных композитов для регенеративной медицины. Одним из перспективных материалов для решения задач тканевой инженерии является полилактид. Биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие токсического эффекта на организм определяют его возможное применение в медицинской практике. Однако, полилактид является относительно гидрофобным полимером, что может препятствовать развитию и росту клеточных культур на его поверхности [1, 2]. В связи с этим, в данной работе предложен способ модификации



полилактида гидролизатом коллагена, полученным из плавательного пузыря северных рыб и рыбным коллагеном Эвалар для повышения клеточного ответа и проведена сравнительная оценка двух видов коллагена.

Объектами исследования являются полилактид 4043D NatureWorks (США), гидролизат коллагена, полученный из плавательного пузыря омуля, обитающего на территории Республики Саха (Якутия), рыбный коллаген (Эвалар, Россия) Для исследований *in vivo* были использованы человеческие фибробласты (2 пассаж), в качестве модели живого организма были выбраны лабораторные крысы линии Wistar массой 300 г.

Тонкие пленки регулируемой толщины от 10 до 100 мкм из полилактида были получены методом экструзии на экструдере Brabender (Германия). Далее пленки были модифицированы инкубированием в 1 и 3% растворах гидролизата коллагена омуля и рыбного коллагена Эвалар. Проведены физико-механические, структурные и биотехнологические методы исследования образцов.

В результате было выявлено повышение прочностных показателей и показателей адгезии клеток от более толстых к более тонким пленкам полилактида, методом флуоресцентной микроскопии с помощью красителя FITC показано распределение коллагена на поверхности образцов, которое способствует равномерному прикреплению клеток на поверхности пленок. В результате сравнительного исследования методами сканирующей электронной микроскопии и флуоресцентной микроскопии выявлено равномерное прикреплению клеток на всей поверхности образцов с гидролизатом коллагена и с рыбным коллагеном Эвалар. В результате *in vivo* исследований зафиксирована биodeградация полилактида спустя 3 и 6 месяцев исследования, обнаружены новые гидроксильные группы на ИК-спектрах у извлеченных образцов. Показана биосовместимость полилактида с мягкими тканями организма. На микрофотографиях СЭМ показано изменение морфологии поверхности образцов до и после имплантации, отмечено образование лунок и углублений в материале, что связано с биodeградацией. На основе полученных данных можно сделать вывод о целесообразности разработки ПКМ на основе полилактида и гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря омуля для применения в биомедицине.

1. Saini P. et al. Poly(lactic acid) blends in biomedical applications // Advanced Drug Delivery Reviews. 2016. Vol. 107. P.47-59.

2. Singhvi M.S. et al. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications//Journal of Applied Microbiology. 2019. Vol. 127. № 6. P.1612-1626.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ
(Госзадание № FSRG-2023-0026)*

ФОТОАКТИВИРУЕМЫЕ СЕНСОРЫ NO₂ НА ОСНОВЕ Ce-ZnO МИКРОСТРУКТУР

Тронеv И.В.¹, Федоров Ф.С.¹, Насибулин А.В.¹, Менг Г.²

¹Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

²Аньхойский институт оптики и точной механики, Хэфей, Китай

Иya.Tronev@skoltech.ru

Газовые сенсоры на основе металл-оксидных полупроводниковых (МОП) материалов являются одной из наиболее востребованных технологий в области детекции веществ или мониторинга газовой среды. Их работа основана на изменении проводимости материала в зависимости от состава адсорбированных на поверхности молекул. Высокая вариативность материалов, методов сбора и обработки сигнала, а также параметров работы сенсоров позволяют данной технологии занять практически любую нишу детекции газов.

Для работы МОП-сенсоры требуют активации сенсорного материала. Традиционно, это производится с помощью нагрева до 100-500 °С, что позволяет добиться высокого отклика, но также вызывает риски при работе с горючими средами, а также может способствовать деградации материала. Альтернативой термоактивации является активация УФ-излучением, нивелирующая недостатки нагрева и позволяя уменьшить энергопотребление, оставаясь при



этом малоизученной [1].

Оксид цинка – один из наиболее хорошо изученных материалов, в том числе в части УФ активации. Он активируется ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 380 нм [2]. Для повышения его чувствительности по отношению к газам окислителям исследуются методы, позволяющие увеличить концентрацию активных центров на его поверхности, в том числе кислородных вакансий. Одним из них является допирование ZnO с помощью Ce [3]. В данной работе исследуются газочувствительные свойства Ce-допированного ZnO, работающего при комнатной температуре при активации 365 нм и 270 нм УФ излучением. В качестве модельного анализатора-окислителя выбран NO₂, а основное внимание уделено уменьшению предела обнаружения (ПО) материала.

Порошки Ce-допированного оксида цинка (Ce–ZnO) были получены гидротермальным методом при 120 °С в течение 5 ч с последующим отжигом при 500 °С в течение 2 ч. В качестве исходных реагентов были использованы нитрат цинка, мочевины и цитрат натрия, а также нитрат церия в количестве 0, 0,5, 1 и 5 ат.% относительно количества нитрата цинка. Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазного анализа (РФА). Морфологию частиц и распределение элементов анализировали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX).

Для измерений сенсорных свойств материалов порошки диспергировали в смеси этиленгликоль/вода (1:1 по объёму) и наносили на подложку. В качестве подложки использовали стеклянные пластины с ИТО-электродами, расстояние между которыми составляло порядка 100 мкм. Измерения сенсорных характеристик проводили при комнатной температуре под облучением УФ-светодиодов с длиной волны 365 и 275 нм в атмосфере сухого воздуха с добавлением диоксида азота. Экспонирование к анализу в смеси с воздухом осуществлялось в течение 500 с с последующими интервалами продувки сухим воздухом 1000 с. Концентрации NO₂ в смеси с воздухом составляли 1, 11, 21 и 31 ppm, соответственно.

Анализ РФА свидетельствует о том, что полученные образцы представляют собой гексагональный оксид цинка (вюрцит). При содержании Ce начиная от 1 ат.% в дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, соответствующие кубической фазе CeO₂.

Данные РЭМ свидетельствуют о формировании иерархических микросфер, состоящих из нанопластин ZnO. С увеличением содержания Ce сферические структуры увеличиваются в размерах и становятся более искаженными. Элементный анализ, выполненный с помощью EDX, подтверждает присутствие церия во всех допированных образцах: при 0,5-1 ат.% Ce он распределён по микросферам относительно равномерно, тогда как при 5 ат.% заметно образование Ce-содержащих областей вне основных микросфер.

Электрофизические измерения при облучении УФ-светодиодом с длиной волны 365 нм (мощность 280 мВт) показали, что допирование ZnO небольшими количествами Ce позволяет значительно снизить ПО NO₂ при комнатной температуре. Для недопированного ZnO ПО составляет порядка 220 ppb, тогда как для образцов с 0,5 и 1 ат.% Ce он снижается практически вдвое до 120 и 110 ppb соответственно. При дальнейшем увеличении содержания Ce до 5 ат.% ПО возрастает до 230 ppb, что может быть связано с появлением отдельной выраженной CeO₂ фазы и частичным “загрязнением” материала.

При использовании более высокоэнергетического, но менее мощного УФ-источника (275 нм, 80 мВт) наблюдается общее снижение ПО по сравнению со светодиодом 365 нм, но уже с иной зависимостью от состава. Для чистого ZnO ПО уменьшается до 140 ppb, для образца с 0,5 ат.% Ce до 90 ppb, тогда как для состава с 1 ат.% Ce ПО оказывается сопоставимым с недопированным ZnO (140 ppb). Для 5 ат.% Ce характеристики заметно ухудшаются (ПО порядка 1,15 ppm). Таким образом, наименьший ПО достигается при умеренном содержании допанта (0,5 ат.%) и отсутствии фазы CeO₂ и более короткой длине волны облучения: глобальный минимум ПО составляет 90 ppb.

Полученные результаты указывают на наличие оптимальных значений содержания Ce: допирование Ce в диапазоне от 0,5 до 1 ат. % позволяет примерно в 2 раза уменьшить предел



обнаружения NO_2 по сравнению с чистым ZnO , тогда как избыток допанта приводит к формированию отдельной CeO_2 -фазы и вероятному появлению центров рекомбинации, что негативно сказывается на чувствительности материала. Сравнение рабочих длин волн источника УФ между 365 и 275 нм показывает, что в общем случае более высокоэнергетическое излучение приводит к лучшему отклику сенсоров, а при оптимальной концентрации Ce (0,5 ат.%) позволяет достичь минимального ПО в 90 ppb при комнатной температуре.

Сопоставляя полученные характеристики с литературными данными по низкотемпературным и УФ-активируемым ZnO -сенсорам NO_2 , можно отметить, что большинство систем демонстрируют пределы обнаружения в диапазоне от десятков до сотен ppb при комнатной температуре, причём суб-ppb значения обычно достигаются за счёт более сложных макро- и мезопористых плёнок или многокомпонентных гетероструктур (ZnO/TiO_2 , ZnO/rGO и др.). На этом фоне $\text{Ce}:\text{ZnO}$ -микросферы, работающие при комнатной температуре под УФ-облучением, с ПО порядка 90-120 ppb для оптимально допированных составов выглядят конкурентоспособно для сравнительно простой по составу и синтезу системы, не требующей ни высоких температур, ни введения полимерных или двумерных добавок [4].

1. Carpenter M.A., et al. Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Springer, 2013, 548 pp.
2. Li M. et al. Discriminating gas molecules at room temperature by UV light modulation (ULM) of nonselective metal oxide sensors // Sens Actuators B Chem. 2023. V. 378. Art. 133115.
3. Zhang Y.G., et al. First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ce-doped ZnO // J Appl Phys. 2011. V. 109. № 6.
4. Xuan J. et al. Low-temperature operating ZnO -based NO_2 sensors: A review // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 39786-39807.

Автор выражает благодарность Зайцеву В.Д. и Вилдановой А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Уткин Д.А., Оболкина Т.О.

*Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
dimaytkin@bk.ru*

Материалы на основе оксида циркония (ZrO_2) широко применяются в микроэлектронике, оптике и высокотемпературных конструкциях благодаря высокой прочности, химической стойкости, наличию полиморфных превращений и возможности модификации функциональными добавками. Развитие аддитивных технологий, в частности 3D-печати методом цифровой светодиодной проекции (ЦСП/DLP), позволяет изготавливать изделия сложной геометрии из материалов на основе ZrO_2 , однако формирование требуемой микроструктуры, получение определенных свойств и оптимизация процессов спекания остаются актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование влияния оксидных добавок на фазовый состав, микроструктуру и свойства композитов на основе ZrO_2 , предназначенных для получения изделий методами 3D-печати. Выбор добавок был обусловлен их комплексным влиянием на функциональные свойства и спекание материала. Ионы Eu^{3+} являются известным активатором люминесценции [1]. Введение же добавки лития, как показывают исследования, может не только выступать в роли спекающей добавки, но и существенно усиливать интенсивность люминесценции композитов, легированных редкоземельными элементами [2, 3].

Методом химического соосаждения были синтезированы порошковые материалы системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-YSZ), модифицированные оксидами лития (0-3 масс.%) и европия (0-9 мол.%). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы без добавок характеризуются, преимущественно, тетрагональной фазой диоксида циркония. Введение Li_2O приводит к формированию моноклинной фазы ZrO_2 и фазы алюмината лития. Для составов, легированных Eu_2O_3 установлено, что суммарная концентрация Y_2O_3 и Eu_2O_3 на



уровне 9 мол.% достаточна для стабилизации кубической фазы ZrO_2 .

Исследование микроструктуры и дзета-потенциала выявило, что введение добавок влияет на морфологию и агломерацию частиц. Порошки становятся рыхлыми и более склонны к агломерации при увеличении содержания добавок, что также подтверждается увеличением значения дзета-потенциала.

Измерения открытой пористости, усадки и прочности при трехточечном изгибе обожженных прессованных образцов показали, что введение Li_2O свыше 1 масс.% приводит к значительному увеличению пористости и снижению прочности. Ухудшение механических характеристик коррелирует с образованием фазы алюмината лития и ростом доли моноклинной фазы ZrO_2 в образцах.

На основе синтезированных порошков были приготовлены фотоотверждаемые суспензии с содержанием твердой фазы 60 масс.%. Основой суспензии являлась фотополимерная смола на основе метилметакрилата. Проведена тестовая 3D-печать методом ЦСП с толщиной слоя 15-35 мкм, подтверждающая принципиальную возможность формирования изделий из разработанных материалов.

1. Smits K., et al. Europium doped zirconia luminescence // Optical Materials. 2010. Vol. 32. P. 827-831.
2. D. Prakashbabu, H. B., et al. Charge compensation assisted enhancement of photoluminescence in combustion derived Li^+ co-doped cubic $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphors // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. P. 29447-29457.
3. Lee J.-A., et al. Effect of Li doping on Sintering Characteristics and Microstructural Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia // Ceramics International. 2016. Vol. 18. P. 20.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 25-79-00363).

Автор выражает благодарность к.т.н. Хайрутдиновой Д.Р., Донской Н.О., к.т.н. Смирнову С.В., Иванову Д.К., к.х.н. Коновалову А.А. и Комлеву В.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА

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

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

nikolayfarafonov23@gmail.com

Вектор развития мировой энергетики сегодня направлен на разработку эффективных и экологически чистых технологий для производства электроэнергии. К таким технологиям относится получение электроэнергии с помощью топливных элементов, наиболее перспективным типом которых являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) благодаря их высокой эффективности преобразования энергии, широкого диапазона в выборе топлива и надежной экологической безопасности. Актуальной задачей современного материаловедения является разработка новых электролитных материалов на основе диоксида церия, имеющих необходимые значения электропроводности.

Целью данной работы является синтез нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$; $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$; $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$ методами жидкофазного синтеза: совместным осаждением гидроксидов с низкотемпературной обработкой и совместной кристаллизацией солей. Сравнительный анализ влияния методов синтеза на микроструктуру и физико-химические свойства нанопорошков и керамики на их основе.

Для получения функциональных электролитных керамических материалов они должны обладать оптимальной плотностью и низкой пористостью. Необходимость низкой пористости обусловлена тем, что электролиты должны быть газонепроницаемыми. Однако в процессе



исследования было установлено, что образцы в системе $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ обладают достаточно высокой пористостью. Для получения более плотной керамики с меньшими значениям открытой пористости были проведены исследования по подбору и введению спекающих добавок перед процессом консолидации керамических образцов - табл.1.

Табл. 1. Влияние спекающих добавок на физико-химические свойства образцов в системе $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, полученных методами совместного осаждения и совместной кристаллизации.

Состав	Пористость Π_a , %	Плотность ρ_b , г/см ³	Усадка $\Delta L/L$, %
Кристаллизация без добавки			
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$	19,15	5,61	19,21
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$	16,91	6,16	17,88
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$	12,43	5,12	17,88
Кристаллизация+3%ZnO			
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$	3,39	5,99	20,53
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$	1,98	5,95	19,87
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$	0,89	7,10	19, 88
Соосаждение без добавки			
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$	25, 64	4,32	5,96
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$	23,26	5,16	6,62
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$	29,79	4,79	1,99
Соосаждение+3%ZnO			
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$	19.37	4.85	4.64
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$	17.82	5.43	8.61
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$	19.96	5.00	3.97

ρ_b , г/см³ – кажущаяся плотность; Π_a , % - открытая пористость.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что все исследованные составы представляют собой кубические твердые растворы типа флюорита. На рис. в качестве примера представлена рентгенограмма керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$, а в табл.2 представлены параметры кубической кристаллической решетки типа флюорита, а также ОКР для всех исследованных составов.

Табл. 2. Параметры кубической кристаллической решетки типа флюорита и ОКР для образцов всех исследованных составов в системе $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$.

Состав	A	V	ОКР, nm
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$	5.4462(2)	161.5(2)	83-93
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$	5.4452(1)	161.45(9)	73-80
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.15}$	5.407(7)	158.1(1)	48-50

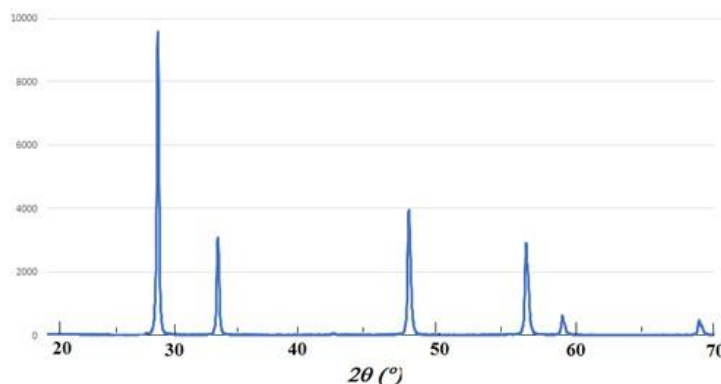


Рис. 1. Рентгенограмма образца состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$, синтезированного методом совместной кристаллизации, обжиг 1300 °C

В случае использования метода совместной кристаллизации солей, с добавлением ZnO открытая пористость снижается с увеличением концентрации оксида самария в ~ 8 раз, тогда как при использовании метода соосаждения она уменьшается в ~ 1,5 раза. Полученные керамические электролитные материалы по своим физико-химическим свойствам перспективны в качестве компонентов твердооксидных среднетемпературных топливных элементов.



**РАСТВОРИМАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ХИМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С
ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРА**

Федюченко Н.Р., Софронова Е.Д., Петрова М.Г., Липин В.А.

*Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
nikitoskolobos@gmail.com*

Растворимая целлюлоза, основной материал, используемый в производстве вискозы, микро-и наноцеллюлозы, санитарно-гигиенических изделий (СГИ) и других целей, получается из различных сырьевых природных материалов, технология переработки которых включает отбелку как неременный элемент повышения её белизны и ряда потребительских свойств. СГИ, в том числе гигиенические салфетки и одноразовые подгузники, используются при длительном контакте с кожей, и химические вещества, содержащиеся в них, оказывают вредное воздействие на организм человека. В любой современной технологии отбелки целлюлозы используется диоксид хлора, что приводит к появлению следов соединений хлора в готовом материале. Большая часть соединений хлора в целлюлозе, используемой для СГИ, представлена нерастворимым органически связанным хлором и водорастворимыми хлоридами, состоящими из хлорид-ионов [1].

Диоксины, которые образуются в процессе отбелки целлюлозы, представляют собой класс стойких полигалогенированных ароматических углеводородов, которые вызывают широкий спектр токсических реакций у человека и животных, включая репродуктивную, эндокринную, онтогенетическую и иммунологическую токсичность, а также канцерогенность. Диоксины могут иметь потенциальное воздействие при использовании целлюлозы в производстве тампонов, одноразового белья и других СГИ [2].

В настоящее время основным целлюлозосодержащим сырьем для СГИ является хлопок. Однако современная мировая практика такова, что роль древесной целлюлозы, используемой в производстве СГИ неуклонно растет. Это связано с тем, что производство хлопковой с каждым годом сокращается, а ее стоимость увеличивается [3].

Был проведен анализ целлюлозы, изготовленной на российских предприятиях, перерабатывающих древесное сырье на целлюлозу по сульфатному способу. Определение содержания адсорбированного органического хлора (АОХ), характеризующего общее содержание адсорбируемых органических соединений и органически связанного хлора (ОХ), осуществляли с использованием термического метода, согласно ISO 11480:2017. Было установлено, что, в зависимости от схемы отбелки и качества используемого древесного сырья содержание АОХ в беленой целлюлозе может находиться в диапазоне от 40 до 250 мг/кг целлюлозы.

В результате анализа существующих в РФ технологических схем отбелки, используемых на целлюлозно-бумажных комбинатах, перерабатывающих древесное сырье по сульфатной технологии, было установлено, что схемы отбелки с кислородной делигнификацией на начальных стадиях позволяет получать целлюлозу с содержанием АОХ в пределах 150 мг/кг целлюлозы.

Было показано, что обработка целлюлозы ферментами класса гидролаз в оптимальных условиях позволяет снизить количественные показатели использования химических реагентов при отбелке и, соответственно, их содержание как примесей в беленой целлюлозе и продуктов на ее основе.

1. Wada T., et al. Proposal of a flow scheme for the chemical form-based quantitative analysis of chlorine compounds in pulp for sanitary products and verification of safety // Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2017. Vol. 91. P. 109-116.

2. DeVito M.J., Schecter A. Exposure assessment to dioxins from the use of tampons and diapers // Environ. Health Perspect., 2002. Vol. 110(1). P. 23-28.

3. Sathishkumar G., et al. Biodegradable Cellulosic Sanitary Napkins from Waste Cotton and Natural Extract Based Anti-bacterial Nanocolorants // J. Indian Inst. Sci., 2019. Vol. 99. P. 519-528.



ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ДЛЯ ТРУБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фенько М.А., Калугина Е.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Mishfen@yandex.ru

Разработка труб с новым комплексом свойств, в том числе устойчивых к тепловым воздействиям, является одной из главных задач современной трубной промышленности. В свою очередь, используемые при производстве полимерные материалы должны обладать достаточной технологичностью [1]. При монтаже труб на опорах на открытом воздухе перепады ночных и дневных температур особенно критичны, так как могут привести к изменению линейных размеров, деформации и провисанию трубопровода. Снизить температурную деформацию за счет снижения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР), а также повысить физико-механические характеристики труб можно с помощью покрытия стеклонаполненными композициями [2, 3].

С этой целью было проведено исследование влияния адгезива SCONA TSPE 12113 GBHDX на физико-механические характеристики изготовленных ПКМ. В работе использовался ПЭВП марки PE 4 PP 25 («Лукойл», Россия), в качестве наполнителя использовалось рубленное стекловолокно: ECS13-03-508C ($l = 3$ мм; $d = 13$ мкм) и стеклоровинги: ERS240-13-T635B ($d = 13$ мкм); ERS240-11-T635B ($d = 11$ мкм) в соотношении 80/20% масс. соответственно для каждой композиции. Смешение проводилось на двухшнековом экструдере ZSK-25 фирмы Werner&Pfleiderer (Германия). Для каждого вида стекловолокна после экструдирования средняя длина (l_{cp}) = 289,52 мкм, 384, 44 мкм и 349,72 мкм соответственно. Испытания проводились на литевых образцах в соответствии с нормативной документацией.

Исследование показало, что при добавлении адгезива в количестве 5% в матрицу для композиции с ECS13-03-508C модуль упругости (E_p), прочность при разрыве (σ_{pp}), и изгибающее напряжение (σ_f) возросли на 160 МПа, 12 МПа и 10 МПа соответственно, относительное удлинение при разрыве (ϵ_{pp} , %) осталось без изменений (Все результаты соответствуют растяжению вдоль ориентации волокон), ударная вязкость по Шарпи при 23°C (a_n , кДж/м²) возросла в 2 раза, ударная вязкость по Шарпи при - 40°C (a_{n-40}) возросла в 2,2 раза кДж/м². Для композиции с ERS240-13-T635B E_p , σ_{pp} и σ_f возросли на 140 МПа, 15 МПа и 19 МПа соответственно, ϵ_{pp} , % снизилась в 2,4 раза, a_n , кДж/м² снизилась в 1,8 раза, a_{n-40} возросла на 4,8 кДж/м². Для композиции с ERS240-11-T635B E_p , σ_{pp} и σ_f возросли на 100 МПа, 16 МПа и 22 МПа соответственно, ϵ_{pp} , % снизилась в 2 раза, a_n , кДж/м² снизилась в 1,7 раза, a_{n-40} возросла на 13 кДж/м².

Из полученных результатов видно, что добавление адгезива в стеклонаполненные композиции на основе полиэтилена для трубных покрытий может дополнительно повысить жёсткость и прочность трубы, а в отдельных случаях существенно повысить ударопрочность покрытия, как при стандартных условиях, так и при отрицательных температурах. Дополнительная модификация стеклонаполненного покрытия позволит повысить долговечность и технологичность трубопроводной системы при монтаже и эксплуатации.

1. Трусов К.В. Полимерные трубы: российская действительность или мировая тенденция // Экология и промышленность России. 2006. № 5. С. 10-13.

2. Гусев Д., Бутринов Е. К вопросу о мерах по борьбе с температурной деформацией полиэтиленовых трубопроводов // Полимерные трубы. 2009. № 4. С. 52-56.

3. Аношкин А.Н. и др. Особенности деформирования и разрушения комбинированных полимерных труб при низких температурах // Вестник ПНИПУ. Механика. 2014. № 2. С. 5–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО L-ЛИЗИНОМ

Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Серов А.М., Татов А.В., Голик Д.Б.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
dio_5@mail.ru

Наноразмерный триоксид молибдена (MoO_3) – актуальный в различных областях промышленности материал ввиду своих уникальных свойств. Так, данный материал нашел широкое применение в химической и биомедицинской промышленности, энергетике и производстве тонких пленок [1]. Для улучшения вышеуказанных свойств триоксид молибдена стабилизируют аминокислотами, например, L-лизином. Заряженные аминогруппы данной аминокислоты способны взаимодействовать с заряженными поверхностями частиц или молекул, предотвращая их агрегацию и осаждение.

Именно поэтому целью данной работы является исследование морфологии поверхности наноразмерного триоксида молибдена, стабилизированного L-лизином.

Наноразмерный триоксид молибдена, стабилизированный L-лизином, получали золь-гель методом. В качестве прекурсора молибдена выступал аммоний молибденовокислый 4-водный, в качестве растворителя – дистиллированная вода, в качестве осадителя – концентрированная азотная кислота, в качестве стабилизатора – L-лизин с массовой долей 5 масс. %.

Полученный образец исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученная микрофотография представлена на рисунке 1.

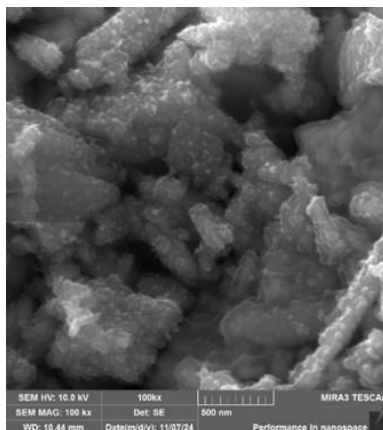


Рис. 1. СЭМ-микрофотография наноразмерного триоксида молибдена, стабилизированного L-лизином

Анализ полученной микрофотографии показал, что поверхность образца представляет собой агломераты неправильной формы размером от 200 нм до 2 мкм, состоящие из частиц сферической формы размерами от 40 до 85 нм.

1. Нагдалян А.А. и др. Исследование структуры и свойств наноразмерного оксида молибдена, стабилизированного гидроксиэтилцеллюлозой // Наноиндустрия. 2025. Т 18. №. 2. С. 116-125.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-76-10046).

РАЗРАБОТКА И СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ $Pt_{1-x}Fe_x/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

Харченко Н.А.^{1,2}, Пахарукова В.П.¹, Рогожников В.Н.¹, Горлова А.М.¹, Стонкус О.А.¹

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

n.kharchenko@g.nsu.ru

Паровая конверсия СО (реакция водяного газа, ПК СО) является важным этапом получения водорода из синтез-газа для питания топливных элементов. В виду того, что многие типы топливных элементов являются чувствительными к СО, оказывающему отравляющее



действие, даже при низкой концентрации яда $\sim 10 \text{ ppm}$, необходимо разрабатывать каталитические материалы с высокой активностью и селективностью в реакции ПК СО. Платиносодержащие катализаторы рассматриваются как высокоперспективные функциональные системы для реализации ПК СО в портативных установках для получения водорода. В частности, была показана высокая эффективность $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ системы (с загрузкой активного металла 5 вес. %) в удалении СО из водородсодержащих смесей [1]. Дальнейшая разработка каталитических систем ПК СО может быть направлена на уменьшение содержания дорогостоящей платины в составе катализаторов без потери их эффективности. В частности, было показано, что использование железа в качестве модификатора в катализаторах $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ позволяет повысить селективность процесса за счет подавления побочной реакции метанирования [2] и улучшить активность систем Pt/CeO_2 за счет структурных и электронных эффектов [3].

Однако более детальные исследования методов получения биметаллических катализаторов $\text{Pt}_{1-x}\text{Fe}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с диагностикой их структуры отсутствуют.

Данная работа посвящена разработке и апробированию технологии получения биметаллических катализаторов $\text{Pt}_{1-x}\text{Fe}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, основанной на синтезе монометаллических катализаторов-прекурсоров $\text{Fe/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с последующим замещением поверхностных атомов наночастиц металлического железа Fe на атомы платины Pt по технологии гальванического замещения. С целью контроля состава, а также изучения структурных особенностей монометаллических $\text{Fe/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ и биметаллических $\text{Pt}_{1-x}\text{Fe}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ катализаторов проведены детальные исследования комплексом методов порошковой дифракции. Проведены исследования систем в *ex situ* режиме, а также в *in situ* режиме для изучения изменения состава и структуры катализаторов $\text{Pt}_{1-x}\text{Fe}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ в восстановительных условиях, близких к условиям их эксплуатации. Основное внимание уделено изучению структуры и состоянию нанесенных частиц в катализаторах. В частности, диагностика состава и структуры ультрадисперсных, не детектируемых методом рентгенофазового анализа частиц произведена рентгенографическим методом анализа распределения атомных пар (X-ray atomic pair distribution analysis – PDF analysis). Кроме того, для диагностики структурной организации катализаторов использованы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

1. Gorlova A.M. et al. Powder and Structured Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-Based Catalysts: Water Gas Shift Performance and Quasi in situ XPS Studies // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 32. P.12015-12023.

2. Gorlova A.M. et al. Ceria-Zirconia Supported Pt-Fe Bimetallic Catalyst for Water Gas Shift Reaction with Suppressed Methanation Activity in Reformate-Simulated Gas // Molecular Catalysis. 2025. V. 583. P. 115236:1-9.

3. Yuan K. et al. Boosting the water gas shift reaction on Pt/CeO₂-based nanocatalysts by compositional

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 21-73-20075 (соглашение № 21-73-20075-П).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА УРАНА UO_3 ДО UO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Цыганков Д.К.¹, Иванов Н.П.¹, Бархударов К.В.^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

tcygankov.dk@dvfu.ru

Диоксид урана (UO_2), обогащённый по ^{235}U изотопу, является основным компонентом керамического ядерного топлива, обладающее высокой температурой плавления, радиационной стабильностью, химической инертностью и прочностью. Несмотря на то, что характер фазовых превращений во время восстановления является хорошо изученным, существует необходимость исследования влияния параметров (температуры и длительности) процесса восстановления триоксида урана UO_3 до диоксида урана UO_2 в токе водорода на морфологию поверхности, фазовый состав и степень восстановления.

Для получения триоксида урана UO_3 , необходимого для получения UO_2 , применили

метод пероксидного аффинажа из раствора нитрата уранила. Осадок пероксида уранила отмывали методом вакуумной фильтрации от маточного раствора. После – получали оксид урана UO_3 , нагревая пероксид урана в воздушной среде при 500°C в течение 1 часа. Достижение целевого фазового состава контролировали по данным РФА.

Восстановление триоксида урана UO_3 до диоксида урана UO_2 производили в трубчатой печи STG-80-12 (SafTherm, КНР) в кварцевой трубке. Подача водорода (ОСЧ) велась во время нагрева рабочей зоны до заданной температуры (400 , 450 и 500°C) и во время выдержки (15 , 30 , 60 , 180 минут).

Дифрактограммы полученных образцов оксидов урана UO_2 приведены на рис. 1. Выдержка при 400 и 450°C в течение 15 минут приводила к частичному восстановлению исходного UO_3 до промежуточной фазы смешанного оксида U_3O_8 . Повышение температуры до 500°C приводило к формированию целевой фазы UO_2 при выдержке в течение 15 минут. При дальнейшем увеличении времени нахождения образцов в токе водорода не происходило качественных изменений фазового состава, но наблюдалось изменение положения характерных максимумов дифракции. Для интерпретации этого изменения было выполнено определение параметров элементарной ячейки образцов, содержащих целевую фазу (табл 1.).

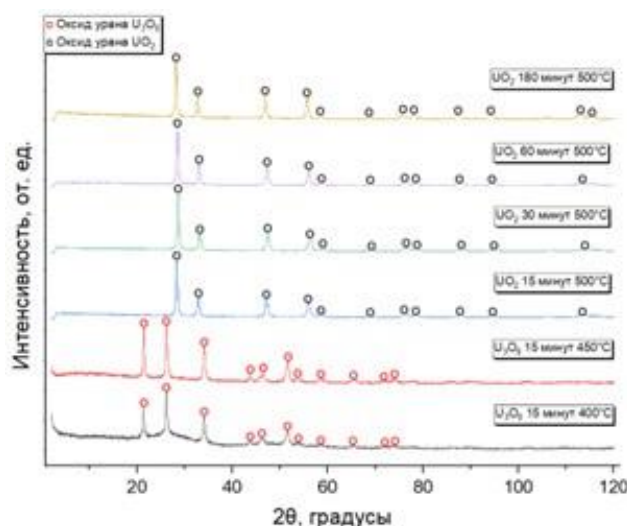


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оксида урана UO_2 , восстановленного при различной температуре и времени выдержки в токе H_2

Табл 1. Параметры кристаллической структуры и микроструктуры в образцах восстановленного оксида урана UO_2 по данным РФА

Образец	Фаза и кристаллическая симметрия	Простр. группа	a, Å	V, Å ³	Докр, нм	R _{wp}	GoF
UO_2 500°C 15 мин.	UO_2 кубический	Fm-3m (225)	5.447	161.64	15.3±4.9	12.428	2.906
UO_2 500°C 60 мин.	UO_2 кубический	Fm-3m (225)	5.435	160.56	13.4±2.8		
UO_2 500°C 180 мин.	UO_2 кубический	Fm-3m (225)	5.471	163.74	16.1±3.3		

Анализ морфологии образцов UO_2 был проведен на основании РЭМ-снимков поверхности материала (рис. 2). Сравнение РЭМ-снимков при различной длительности восстановления указывает на сохранение размеров агломератов. ЭДС-картирование подтвердило гомогенное распределение основных структурных элементов (“U”, “O”). Присутствие углерода связано с наличием органических загрязнений исходного материала, а также с методикой исследования, подразумевающей помещение образцов на углеродный скотч.

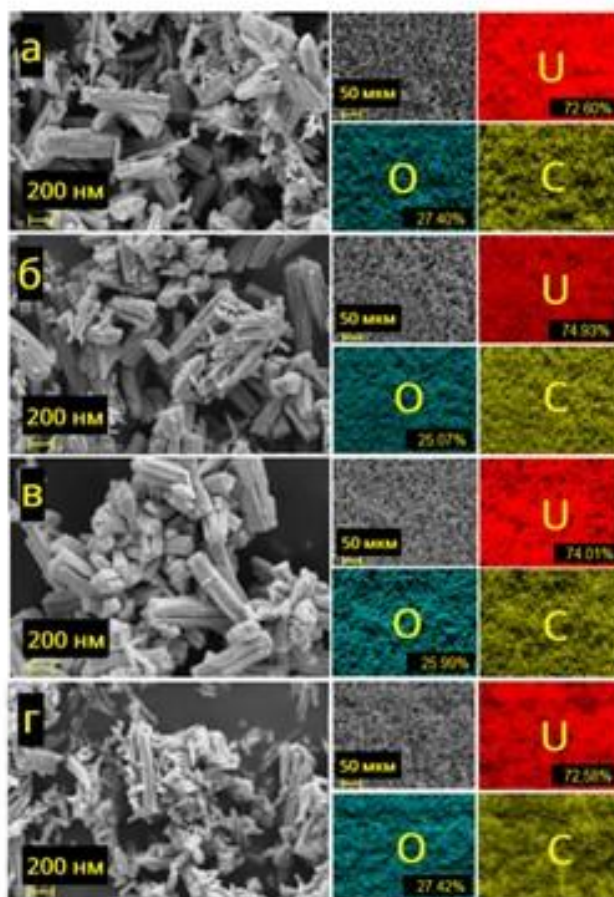


Рис 4. РЭМ-снимки и ЭДС-карты распределения элементов в образцах оксида урана UO_2 , восстановленных при различном времени выдержки и 500°C в токе H_2 : а – 15 мин., б – 30 мин., в – 60 мин., г – 180 мин

В РФЭС спектрах образцов оксида урана присутствуют характерные линии урана, кислорода и углерода. Наиболее интенсивные компоненты $\text{O } 1s$ и $\text{U } 4f_{7/2}$ соответствуют состоянию урана в степени окисления $4+$. В меньших количествах – $6+$. Содержание углерода соответствует углероду загрязнений, а также материалу подложки.

Табл 2. Электронные состояния атомов урана, кислорода и углерода в образцах восстановленного оксида урана UO_2 по данным РФЭС

Электронный уровень	Электронное состояние	$\text{UO}_2 500^\circ\text{C}$ 15 мин.		$\text{UO}_2 500^\circ\text{C}$ 180 мин.	
		Е, эВ	Ат., %	Е, эВ	Ат., %
O 1s	UO_3	528.7	9.7	528.3	6.8
	UO_2	530.2	32.5	530.1	25.2
	CO	532.0	4.9	531.7	7.7
	H_2O	533.8	3.5	533.4	3.0
	суммарно	-	50.6	-	42.7
C 1s	UC–	283.4	5.6	283.5	7.1
	CC, CH	285.0	17.8	285.0	29.5
	CO	286.4	3.6	286.4	1.9
	OCO (CO_3)	288.8	2.1	288.6	2.2
	суммарно	-	29.1	-	40.7
U $4f_{7/2}$	U^{4+}	380.4	16.5	380.3	13.9
	U^{6+}	382.8	3.7	382.7	2.9
	суммарно	-	20.2	-	16.8

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования №FZNS-2023-0003, тема “Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий”.



СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Цыганкова Д.И.^{1,2}, Синельщикова О.Ю.^{1,2}, Тумаркин А.В.², Тюрнина Н.Г.¹, Тюрнина З.Г.^{1,2}

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

daracygankova3@gmail.com

Рост информационных потоков требует повышения мощности систем передачи данных. Перенос рабочих частот в СВЧ-диапазон позволяет повысить скорость обмена, однако эффективность существующих полупроводников и ферритовых компонентов ухудшается в этом диапазоне. В связи с этим возрастает интерес к применению в данном диапазоне частот новых материалов, таких как сегнетоэлектрики и оксидные материалы, обладающих фазовыми переходами и нелинейными свойствами [1].

Таким материалом может выступать титанат бария (BaTiO_3). Титанат бария обладает сегнетоэлектрическими свойствами при температуре ниже 120°C . Важнейшими требованиями к мелкокристаллическому порошку BaTiO_3 являются высокая чистота, однородность фазового состава, узкое размерное распределение кристаллов и их одинаковая (как правило, округлая) форма [2]. Он является одним из наиболее изученных сегнетоэлектриков и широко используется в электронике – для изготовления конденсаторов, пьезоэлектрических датчиков, позисторов, устройств памяти и оптических модулей [3].

Синтезу титаната бария различными способами посвящено большое количество работ [4, 5]. Традиционно титанат бария получают спеканием BaCO_3 и TiO_2 при температуре выше 1000°C . Однако, частицы титаната бария, полученные данным способом, имеют микрометровые размеры, неконтролируемую и нерегулярную морфологию, а также в ряде случаев характеризуются наличием примесей.

Одним из способов получить титанат бария в высокодисперсном состоянии является использование для синтеза термического разложения комплексных солей бария и титана. Этот метод позволяет синтезировать высокодисперсные продукты при более низкой температуре.

Задачей работы являлось получение титаната бария разными методами, классическим твердофазным из оксида титана и карбоната бария, а также с применением композиций из комплексных соединений титана с карбоновыми кислотами (лимонной и винной) и сравнение физико-химических свойств полученной керамики.

Для твердофазного синтеза для одной серии образцов (ВТ) в качестве исходных реагентов были взяты: BaCO_3 (чда) и TiO_2 (осч). Реагенты были взяты согласно стехиометрии, измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице, прессовались в таблетки, после чего обжигались в две стадии. Первый обжиг при 1100°C в течении 18 ч., второй при 1250°C в течении 19 ч.

Для синтеза образцов с карбоновыми кислотами гидроксид титана осаждался из водного раствора TiCl_4 (осч) добавлением раствора аммиака до $\text{pH} \approx 10$. После тщательной отмывки полученного осадка от примесей он растворялся в смеси винной кислоты и перекиси водорода (для синтеза с винной кислотой), либо в смеси перекиси водорода и азотной кислоты.

Полученный растворением в винной кислоте вязкий коричневый раствор просушивали при 80°C до состояния ксерогеля, который в размолотом виде использовали для синтеза. В качестве источника бария в данном случае выступал: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (осч) (ВТ с винной к-ой). Первый обжиг производили при 1000°C в течении 18 ч.

Для цитратно-нитратного синтеза (ВТ ЦН) в нитратно-пероксидный Ti-содержащий раствор, добавляли лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и нитрат бария. Затем pH получившегося раствора доводился до значения ≈ 7 при помощи разбавленного аммиака. Полученные растворы сушились в сушильном шкафу при 80°C и полученный таким образом ксерогель сжигался при 650°C в течении 1 ч.

В обоих случаях расчет необходимого количества титанатного прекурсора производили



по результатам весового анализа.

Полученные в процессе синтеза с карбоновыми кислотами порошки прессовались в таблетки и обжигались в две стадии: при 1100 °С в течении 18 ч., и при 1250 °С в течении 19 ч. Для всех образцов на всех стадиях синтеза контролировался фазовый состав при помощи РФА.

Влияние температурного режима на пористость спеков оценивалось по водопоглощению. Для этого после каждого обжига образцы погружали в дистиллированную воду, затем аккуратно удаляли избыток воды с поверхности и взвешивали на аналитических весах. После этого образцы сушили на воздухе и далее в термостате при 120 °С в течение 1 часа. Сухие образцы взвешивали в закрытых стеклянных бюксах для предотвращения адсорбции влаги из воздуха. Водопоглощение вычислялось как разница между массой сухого и мокрого образца.

Снижение пористости образцов, происходило при температурах термообработки равной 1250 °С. Так значения водопоглощения при повышении температуры обжига с 1100 °С до 1250 °С уменьшались практически в 5 раз. Минимальные значения водопоглощения (1,87...6,355 %) получены на всех рассмотренных составах при максимальной температуре конечного обжига - 1250 °С. При более низких температурах сильнее всего спекаются композиты состава ВТ со значением водопоглощения 5,051%.

По результатам РФА были успешно синтезированы образцы титаната бария двумя методами. По структуре титанат бария получился тетрагональным.

При синтезе титаната бария керамическим методом без добавок на дифрактограммах нет примесных фаз. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для образцов при обжиге при 1100 °С: $a = 3,996 \text{ \AA}$, $c = 4,031 \text{ \AA}$, $V = 64,353 \text{ \AA}^3$, при 1250 °С: $a = 3,995 \text{ \AA}$, $c = 4,029 \text{ \AA}$, $V = 64,317 \text{ \AA}^3$.

Рентгенофазовый анализ выявил, что в образцах титаната бария с винной кислотой содержится 4,1 вес. % фазы ортотитаната бария (Ba_2TiO_4), что вероятнее всего связано с погрешностью весового определения оксида титана в ходе эксперимента. При повышении температуры синтеза количество примесной фазы уменьшается. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для фазы BaTiO_3 при обжиге при 1100 °С: $a = 4,006 \text{ \AA}$, $c = 4,041 \text{ \AA}$, $V = 64,851 \text{ \AA}^3$, при 1250 °С: $a = 4,010 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$, $V = 64,931 \text{ \AA}^3$.

По данным дифрактограммы при цитратно-нитратном методе синтеза при обжиге 1100 °С образец состоит из смеси титаната бария и примесной фазы дититаната бария (BaTi_2O_5), при повышении температуры синтеза до 1250 °С количество BaTi_2O_5 снижается. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для фазы BaTiO_3 при обжиге при 1100 °С: $a = 4,007 \text{ \AA}$, $c = 4,036 \text{ \AA}$, $V = 64,802 \text{ \AA}^3$, при 1250 °С: $a = 4,008 \text{ \AA}$, $c = 4,039 \text{ \AA}$, $V = 64,882 \text{ \AA}^3$.

Исследование диэлектрических свойств выполнялось в микроволновом диапазоне. Максимальное значение зафиксировано на образцах, полученных классическим методом из оксидов и карбонатов.

1. Turpin J.P. et al. Reconfigurable and tunable metamaterials: A review of the theory and applications // International Journal of Antennas and Propagation. 2014. V. 2014. P. 429837.
2. Холодкова А.А. и др. Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики // Тонкие химические технологии. 2024. Т. 19. №. 1. С. 72-87.
3. Аль Мандалави В.М. и др. Электрические, диэлектрические и магнитные свойства наноструктурированного титаната бария // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2016. Т. 12. №. 5. С. 19-27.
4. Medvedev E. F. Technological methods for barium titanate synthesis (Review) // Glass and Ceramics. 1998. V. 55. №. 9-10. P. 311-313.
5. Lariski F. M. et al. Advances in the synthesis, characterizations and applications of barium titanate. A review // Dutse Journal of Pure and Applied Sciences. 2023. V. 9. №. 3a. P. 117-136.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы СП6ГЭТУ «ЛЭТИ» FSEE-2025-0010 и государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС (№ 1024030700042-1-1.4.3 и № 102403070034-2-1.4.3.)



ПЛАЗМОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Чебанова Е.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st117566@student.spbu.ru

Наночастицы с металлическим ядром применяются в качестве подложек с поверхностно усиленным сигналом комбинационного рассеяния света (SERS), для тераностики и адресной доставки лекарств. Применение наночастиц основано на плазмонном резонансе, возникающем из-за коллективного колебания электронов, которые усиливают электромагнитное поле при взаимодействии со светом. Положение пика поглощения наночастиц определяет их применение в медицине, оптике и материаловедении.

Для описания плазмонного поглощения металлических частиц используется теория Ми, которая применяется для сферических частиц, имеющих размер, сопоставимый с длиной волны поглощаемого света [1, 2]. Основная формула для расчета поглощения наночастиц в соответствии с теорией Ми:

$$\gamma = \frac{24\pi R^3 N \varepsilon_m^2}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m^2)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1)$$

где γ — коэффициент поглощения, определяющий ослабление интенсивности света при распространении через коллоидный раствор с металлическими наночастицами; N — объемная концентрация наночастиц в дисперсной системе; R — радиус частиц; λ — длина волны падающего света; ε_1 и ε_2 — вещественная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости материала наночастиц.

Радиус частиц R определяет эффективный дипольный момент в электромагнитном поле. Диэлектрическая проницаемость среды ε_m характеризует изменение взаимодействия молекул с электрическим полем в окружающей среде по сравнению с взаимодействием этих молекул в вакууме. ε_2 материала частицы описывает способность металла поглощать энергию.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения наночастиц золота в воде, полученные экспериментально и по результатам расчетов с использованием выражения (1). Для построения теоретического спектра поглощения использовались экспериментальные данные о спектральной зависимости вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости наночастиц золота [3].

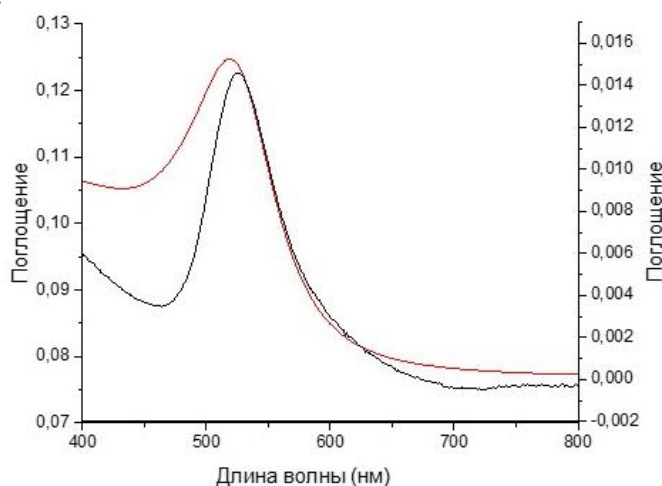


Рис. 1. Спектры поглощения AuNPs: экспериментальный – черный, теоретический - красный

Расчеты, выполненные по теоретической модели на основе теории Ми, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Применение этой модели позволяет количественно определить влияние размера и состава наночастиц на положение и полуширину пика плазмонного поглощения. Данная работа направлена на получение путем аппроксимации экспериментальных спектров поглощения теоретической кривой, полученной на основе

модели, таких характеристик коллоидного раствора, как: распределение по размерам частиц, концентрация и диэлектрическая проницаемость.

1. Kelly K.L. et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // J Phys Chem B. 2003. V. 107, № 3. P. 668–677.
2. Doremus R.H. Optical Properties of Small Gold Particles // J Chem Phys. 1964. V. 40, № 8. P. 2389–2396.
3. Gao L., Lemarchand F., Lequime M. Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination // Thin Solid Films. 2011. V. 520, № 1. P. 501–509.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО СЛОИСТОГО ОКСИДА $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$

Черняев А.С., Курносенко С.А., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st135278@student.spbu.ru

В настоящее время возрос интерес к соединениям, перспективным для пьезофотокатализа– фотокатализа, усиленного механическим воздействием, например ультразвуком [1,2]. В круг соединений, проявляющих пьезофотокаталитические свойства, входят соединения со структурой перовскита или перовскитоподобные слоистые фазы Ауривиллиуса, содержащие катионы Bi(III) . Необходимым условием является нецентросимметричный тип структуры и, как следствие, проявление пьезоэлектрических свойств. В данном докладе речь пойдет о сложном слоистом оксиде $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$, относящемся к другому классу перовскитоподобных слоистых соединений – фазам Диона-Якобсона, который ранее не был исследован в роли пьезофотокатализатора, хотя для него обнаружены сегнетоэлектрические свойства [3].

Оксид $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ был синтезирован твердофазным методом по керамической технологии из оксидов висмута и ниобия и карбоната цезия при температуре 1000°C за 24 часа при атмосферном давлении на воздухе.

Синтезированное вещество было исследовано следующими методами: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектральным анализом, оптическая спектроскопия диффузного отражения, рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

Исследования подтвердили структуру, степень окисления металлов, показали, что морфология, дефектность и электронное строение сложного оксида способствуют проявлению фотокаталитической активности в реакциях окисления органических веществ.

В докладе оценивается перспективность использования $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ для пьезофотокаталитических задач (разложение токсичных органических загрязнителей воды, генерация водорода из водно-органических растворов), что в свою очередь поможет в решении глобальных экологических проблем, таких как очистка воды и поиск альтернативных источников энергии.

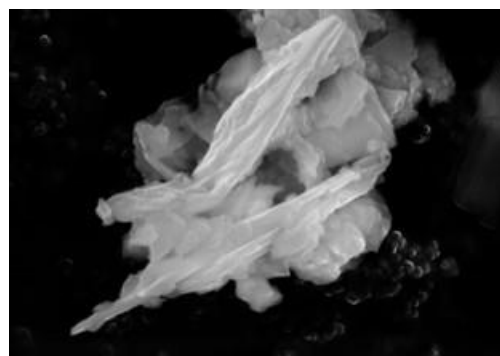
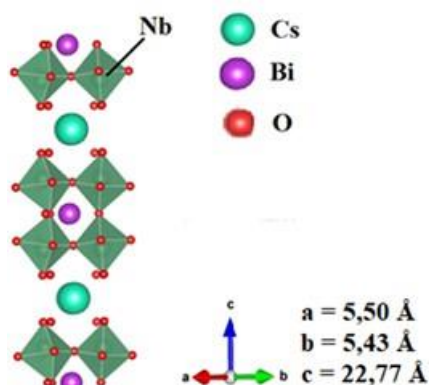


Рис.1. Структура и СЭМ изображение синтезированного образца $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$

1. Zheng H. et al. Recent advancements in the use of novel piezoelectric materials for piezocatalytic and piezo-photocatalytic applications // Applied Catalysis B: Environmental. 2024. V. 341. Art. 123335. P.3-4.



2. Orudzhev F.F. et al. Tuning of Photocatalytic and Piezophotocatalytic Activity of Bi₃TiNbO₉ via Synthesis-Controlled Surface Defect Engineering // *Molecules*. 2025. V. 30. №. 20. Art. 4136. P.9-10.

5. Chen C. et al. Ferroelectricity in Dion–Jacobson ABiNb₂O₇ (A = Rb, Cs) compounds // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. V. 3. P.1.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 25-23-00145).

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шакиров Т.Р., Готлиб Е.М., Табаков А.А., Дубровина К.Р., Прахов А.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
timur.shakirov1993@mail.ru*

Для снижения экологической нагрузки от хранения твердых отходов калийно-магниевых пород Предуралья и использования их как сырья в производстве силикатных материалов был проведен эксперимент, направленный на исследование возможностей применения нерастворимого остатка соляных пород в качестве добавки для изготовления керамических образцов [1, 2]. В рамках исследования образцы с содержанием нерастворимого остатка в пропорциях 25%, 50%, 75% и 100% были получены методом пластического формования и обожжены при температуре 950°C с выдержкой 3 часа. Полученные материалы продемонстрировали внедрение отходов в структуру силикатных соединений и позволяют рассматривать их как перспективное сырье для экологически безопасного производства строительных материалов.

Табл. 1. Характеристики керамических образцов, обожженных при температуре 950°C

Состав (глина:Н.О.), % масс.	Усадка воздушная, %	Усадка полная, %	Средняя плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Предел прочности на сжатие, МПа
100:0	7,50	8,49	1,89	14,95	29,01
75:25	6,78	7,74	1,78	18,43	23,00
50:50	5,83	6,67	1,72	19,41	19,40
25:75	5,33	6,25	1,62	24,86	10,08
0:100	5,00	5,83	1,53	27,31	8,33

По результатам экспериментальных данных отмечается снижение усадки изделий в 1,5 раза с увеличением содержания нерастворимого остатка (Н.О.), что обусловлено исходным минеральным составом остатка, характеризующимся низким содержанием глинистых минералов и повышенным содержанием ангидрита и полевых шпатов. С увеличением доли Н.О. в составе изделия возрастает водопоглощение, что связано с введением менее плотных компонентов (пористых минералов — слюды, доломита, магнезита, кальцита) и развитием пористых структур в процессе обжига. В результате плотность изделий снижается с 1,89 до 1,53 г/см³, а водопоглощение увеличивается в 1,8 раза — с 14,95% до 27,31%.

Добавление Н.О. значительно влияет на механические свойства: прочность уменьшается с 29,01 МПа (глина без добавок, соответствует марке М250) до 8,33 МПа при максимальной доле Н.О. Причиной этого является недостаточная спекание при температуре 950°C и низкое содержание SiO₂, необходимого для формирования силикатных связей.

На основании полученных данных оптимальной для получения качественных силикатных материалов является сочетание состава (Г:Н.О.) = (50:50) и обжиг при температуре выше 1100°C. В результате увеличения температуры и оптимизации состава достигается снижение марочности изделий (до М200), что при этом сохраняет привлекательный внешний вид и однородную светло-оранжевую окраску с редкими светлыми включениями полевых шпатов минимальным размером. Общие результаты подтверждают возможность использования отходов калийной промышленности для производства керамических изделий с улучшенными теплоизоляционными и эстетическими характеристиками.



1. Лискова М.Ю. Негативное воздействие, оказываемое на окружающую среду предприятиями по добыче и обогащению калийно-магнелийных солей // Вестник ПНИПУ. Геология, Нефтегазовое и горное дело. 2017. Т. 16. № 1. С. 82-88.

2. Баяндина Э.О., Кудряшов А.И. Нерастворимый остаток солей Верхнекамского месторождения. М.: Монография, 2015. 102 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (II, III)

Шишова В.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
shishovab@mail.ru

Соединение SrLaAlO_4 кристаллизуется в тетрагональной структуре типа K_2NiF_4 , что обеспечивает уникальные координационные условия для внедрённых ионов редкоземельных элементов [1]. При замещении катионов Sr^{2+} или La^{3+} ионами европия (Eu^{2+} и Eu^{3+}) формируются центры люминесценции, излучающие в различных спектральных диапазонах: синие-зелёном (Eu^{2+}) и оранжево-красном (Eu^{3+}). Это делает $\text{SrLaAlO}_4:\text{Eu}$ перспективным материалом для создания мультиспектральных люминофоров, используемых в белых светодиодах и системах отображения информации.

Данная работа направлена на получение люминофоров на основе алюмината стронция-лантана SrLaAlO_4 , активированного ионами европия (II, III). В работе методом горения [2] получены кристаллофосфоры с общей формулой $\text{SrLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_4$ (где x от 0,01 до 0,30). В качестве исходных веществ использовались нитраты лантана, стронция, европия (III), алюминия и в качестве горючего компонента – мочевина.

Для исследования образования твердых растворов замещения и подтверждения внедрения ионов европия в матрицу люминофора выполнен рентгенофазовый анализ, уточнение структурных характеристик проведено с использованием полнопрофильного метода Ритвельда. Алюминат лантана-стронция кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4mm$, параметры элементарной ячейки «а» и «с» изменяются линейно, с увеличением количества активатора параметры уменьшаются.

С помощью программы визуализации кристаллических структур Vesta [3] построены и проанализированы модели люминофоров с различным содержанием активатора. Установлено, что объём полиэдров лантана и стронция изменяются не линейно (рис. 1).

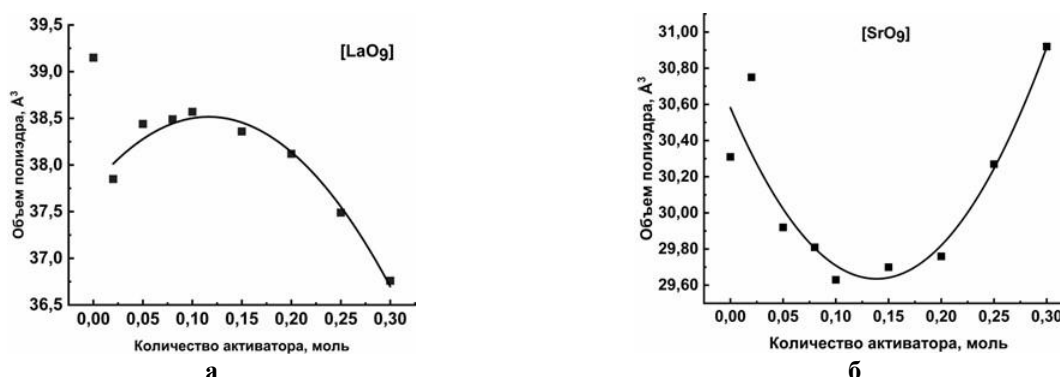


Рис. 1. Объёмы полиэдров при различном количестве активатора в структуре $\text{SrLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Eu^{2+} : [LaO₉] (а), [SrO₉] (б)

Для полиэдра [LaO₉] при замещении ионов лантана на ионы Eu^{3+} ожидалось бы уменьшение размера полиэдра. Однако при низких концентрациях (от 0,02 до 0,09 моль) ионов европия наблюдается увеличение объёма полиэдров за счёт замещения ионов La^{3+} (радиус 121,6 пм) на ионы Eu^{2+} (радиус 142,0 пм). Вероятно, в этом случае компенсация заряда происходит за счёт образования кислородных вакансий ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). При высоких концентрациях ионов европия (от 0,09 до 0,30 моль) наблюдается обратная зависимость, объём полиэдра

уменьшается. Так как доля Eu^{3+} увеличивается из-за вытеснения Eu^{2+} в слои, содержащие ионы стронция, и поскольку Eu^{3+} (радиус 120,6 пм) имеет меньший радиус, чем La^{3+} , полиэдры LaO_9 сжимаются.

Для полиэдра $[\text{SrO}_9]$ замещение ионов Sr^{2+} (радиус 131,0 пм) на ионы Eu^{2+} должно было бы привести к увеличению объема полиэдра, но при низких концентрациях ионов европия, вероятно, происходит поляризация лигандов, в следствие чего Eu^{2+} сильнее притягивает O^{2-} , что сокращает средние расстояния связи в полиэдре. При высоких концентрациях активатора, в слоях, содержащих ионы стронция, происходит перенасыщение ионов Eu^{2+} , что дестабилизирует решётку. Для компенсации заряда образуется междоузельный кислород (O_i), который раздвигает полиэдры. На основе этого мы можем предположить, что при низких концентрациях европия в системе доминирует Eu^{2+} , а при высоких – Eu^{3+} . Наличие ионов европия разных зарядов подтверждено методом РФЭС.

В спектре люминесценции люминофора (рис. 2а), содержащего 0,08 моль европия, наблюдается дополнительное расщепление 5d-уровней, появление зелёной и жёлтой полос, а также появление полосы 515 нм, которая соответствует разрешённых $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8\text{S}_{7/2}$) переходам ионов Eu^{2+} .

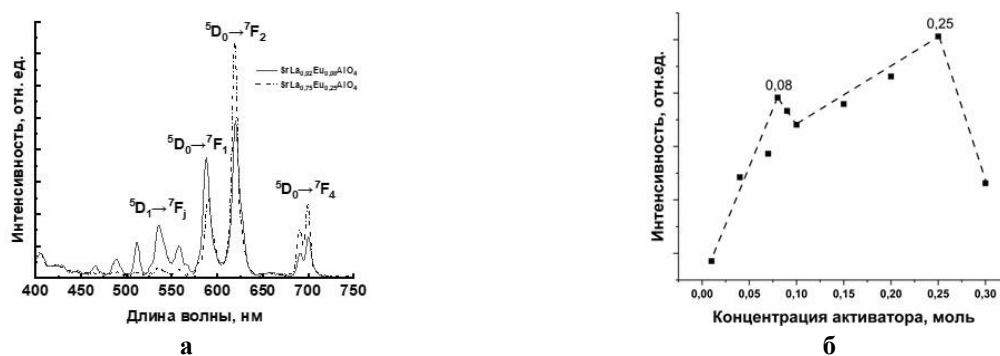


Рис. 2. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм) (а) и интегральная интенсивность перехода $5D_0 \rightarrow 7F_2$ при различном количестве активатора Eu^{3+} , Eu^{2+} (б) в структуре SrLaAlO_4

С увеличением концентрации активатора увеличивается интенсивность электродипольного перехода $5D_0 \rightarrow 7F_2$ с максимумом 620 нм, что может быть связано с процессом соактивации и передачи энергии от Eu^{2+} к Eu^{3+} . В исследуемом интервале концентраций активатора концентрационное тушение достигнуто дважды при концентрации 0,08 и 0,25 моль (рис. 2б). Интенсивность данного перехода зависит от окружения иона европия, чем нецентросимметричное окружения, тем выше интенсивность перехода.

1. Kawamura K., Yashima M., Fujii K. et al. Isotropic Thermal Expansion of K2NiF4-Type LaSrAlO_4 and SrTiO_4 // *Inorganic Chemistry*. 2015. V. 54. Is. 8. P. 3896–3904.

2. Kadyan S. et al. Optical and structural investigations of $\text{MLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) nanophosphors for full-color displays // *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2020. V. 31. P. 414–422.

3. Momma K. et al. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. V. 44. P. 1272–1276.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013)

МИКРОВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИЛИКОНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Южаков И.А., Гармаев Б.З., Номоев А.В.

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

yuzhakov.0402@yandex.ru

Радиопоглощение различных частиц на сверхвысоких частотах (СВЧ), обладающих магнитными свойствами, как в отдельности, так и в сочетании с полимерами, исследуется во многих работах. Так, например, микроволновые характеристики в композитах, содержащих

порошки сегнетоэлектриков и ферритов, исследовались резонаторным методом на частотах 3–13 ГГц [1]. Некоторые образцы показали высокие характеристики микроволнового поглощения с большим содержанием микропорошка карбонильного железа, также исследована магнитная проницаемость и тангенс угла потерь [2]. Микрочастицы магнетита вызывают особенный интерес вследствие неплохой намагниченности насыщения и малой плотности. Результаты показывают, что кристаллы магнетита обладают превосходными характеристиками поглощения микроволн благодаря синергетическому эффекту между диэлектрическими и магнитными потерями [3], а также вследствие использования различных соотношений двух материалов: эпоксидной смолы Stycast 2850FT и порошка магнетита (Fe_3O_4) [4]. С точки зрения практического применения, композиты с большой концентрацией микропорошков, имеющих высокие магнитные потери на СВЧ, могут быть эффективно использованы для подавления высокочастотного магнитного поля, в том числе для создания поглотителей электромагнитных волн, а также могут быть полезны для концентрации поля в антеннах, резонаторах.

В настоящей работе созданы и исследованы композиты на основе силикона SilcoTin 25 с высоким содержанием микрочастиц магнетита, более 80 масс. % для создания материала с повышенным поглощением радиоволн СВЧ диапазона. Для этого определены размеры и форма микрочастиц магнетита, в диапазоне частот 0,1–6 ГГц исследованы коэффициенты отражения, прохождения и поглощения, а также комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости композитов. Толщина композита равна 2 мм, получено изображение композита с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JCM 6000 (рис. 1).

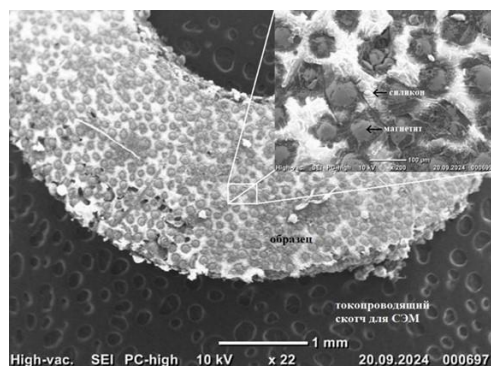


Рис. 1. Изображение композита на основе силикона с добавлением микрочастиц магнетита с размером 63 мкм

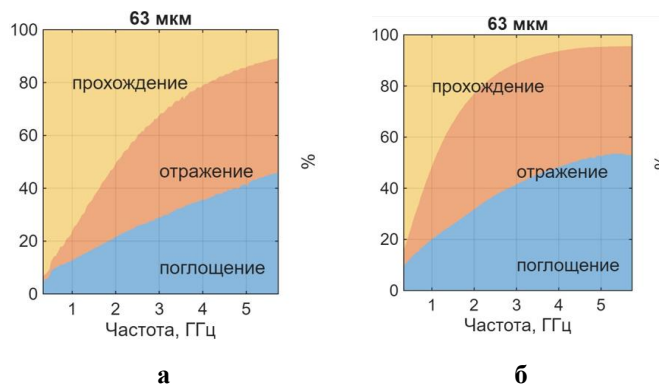


Рис. 2. Зависимости коэффициентов поглощения, отражения и прохождения электромагнитного излучения через композит от частоты при 80% масс. % (а) и при 85,7% масс. % (б) соответственно

На рис. 2. представлены зависимости значений в % поглощения, отражения и прохождения электромагнитного излучения от частоты в ГГц через созданный композит при разных концентрациях.

Наибольшее значение поглощения электромагнитного излучения от ~ 10% до ~ 50 % на частотах 1–6 ГГц наблюдается для образцов, содержащих магнетит с содержанием 85,7 масс. % с диаметром частиц 63 мкм. Значения коэффициентов отражения возрастают от ~ 5% до ~ 40% в исследуемом диапазоне частот (рис. 2).

В заключение отметим, что, силиконовые композиты с большой концентрацией микропорошков магнетита 80–85,7% масс. % позволяют получить материалы с высокими электромагнитными параметрами, но при этом образцы слабо проводят электрический ток. Это обусловлено тем, что большинство частиц магнетита изолированы друг от друга силиконом (рис. 1).

1. Доценко О.А. и др. Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2012. Т. 2. № 2. С. 59–62.

2. Номоев А.В. и др. Микроволновые свойства композита с высоким содержанием микрочастиц карбонильного железа различных марок // Письма в ЖТФ. 2025. Т. 51. Вып. 8. С. 20–24.

3. Ghigna T. et al. Permittivity and permeability of epoxy–magnetite powder composites at microwave frequencies // Journal of Applied Physics. 2020. V. 127. № 4. P. 045102.

4. Yan P. et al. Microwave Absorption Properties of Magnetite Particles Extracted from Nickel Slag // Materials. 2020. V. 13. № 9. P. 2162.

СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ЧАСТИ ТИТАНА НА ЖЕЛЕЗО И МЕДЬ

Юсиф А.Т.¹, Мирошникова О.Г.², Гатина Э.Н.², Беспрозванных Н.В.², Синельщикова О.Ю.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
arontesfamariamyosief@gmail.com

Нанотрубки состава $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ с туннельной структурой перспективны как анодные материалы натрий-ионных аккумуляторов. Они проявляют высокую обратимую емкость и стабильность [1]. С помощью гидротермального синтеза можно получить титанаты натрия в наноструктурированном состоянии определенной морфологии. Гетеровалентные замещения могут повысить электропроводимость титанатов.

Предварительно методом совместного осаждения были получены образцы, соответствующие стехиометрическому соотношению 0.925/0.95/0.975 TiO_2 – 0.025/0.05/0.075 M_2O_3 (где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$). Для этого использовали водные растворы нитратов железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), нитрат меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) и хлорид титана (TiCl_4 , ос.ч.). Растворы исходных компонентов смешивали в заданном соотношении, после чего проводили их осаждение добавлением разбавленного раствора аммиака до $\text{pH} = 10$. Полученные осадки промывали дистиллированной водой методом декантации и фильтрации до достижения отрицательной реакции на хлорид-ионы, после чего сушили при температуре 80 °С в течение 6 часов. Сухой осадок измельчали 15 минут вручную в яшмовой ступке. Порошок подвергали гидротермальному синтезу: соотношение 1.5 г порошка на 80 мл в 10 М растворе NaOH (24 часа, 180 °С, 10 МПа).

По результатам рентгенофазового анализа, проведенного с использованием дифрактометра DX-2700 на $\text{CuK}\alpha$ излучении, кристаллическая структура всех трех полученных составов соответствует наноразмерным титанатам натрия (рис. 1). Согласно результатам СЭМ только при введении железа в данных условиях происходит формирование одномерных наноструктур, в составах с медью их образование не обнаружено, либо частично завершено. В образце с медью по результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа присутствие Cu в продукте синтеза не выявлено. Это может свидетельствовать о переходе допирующего элемента в раствор, что видно на изображениях смесей в автоклаве после гидротермального синтеза. Соотношение содержания атомов натрия к сумме титана и металла $\text{Na}:(\text{Cu}/\text{Fe}+\text{Ti})$ составило в образце с $\text{Fe} \sim 0.32$, с $\text{Cu} \sim 0.30$.



Рис. 1 Изображение СЭМ образца Fe 5% ($0.95\text{TiO}_2\text{--}0.05\text{Fe}$). Изображение образцов Fe 5% и Cu 5% после ГТО, дифрактограммы образцов. Индексы hkl указаны согласно JCPDS 57-0123.

1. Liu L.-Y., Ding Y., Zhou B. et al. $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ Nanowires with an Oriented Tunnel Structure and High Mechanical Stability: A Potential Anode of Sodium-Ion Batteries and Gas Sensing Materials // App. Sc. 2019. V. 9. № 8. 1673.

Работа выполнена по государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС,
тема 1023032900322-9-1.4.3.



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ДЛЯ СИСТЕМ ЖИДКОСТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Яковлева А.Д.¹, Возняковский А.А.², Калашникова Е.И.²

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
angelinayakovleva642@gmail.com

Современное развитие высокотехнологичных отраслей, таких как электроника, автомобилестроение и энергетика, предъявляет повышенные требования к эффективности систем теплопередачи и охлаждения. Решение этой задачи связано с созданием новых теплоносителей с улучшенными теплофизическими свойствами. Перспективным направлением является использование наножидкостей (НЖ) — коллоидных суспензий наночастиц в традиционных теплоносителях. Особый интерес представляют углеродные наноматериалы, в частности графеновые наноструктуры (ГНС), обладающие исключительной теплопроводностью (до 5000 Вт/(м·К)). Однако их широкое практическое применение сдерживается проблемами стабилизации и диспергирования.

Целью данной работы являлась экспериментальная оценка эффективности наножидкостей на основе воды, модифицированной малослойным графеном (МГ). МГ был синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1, 2]. Для получения стабильных суспензий наночастицы подвергались ультразвуковому диспергированию. Были приготовлены и исследованы образцы НЖ с массовой концентрацией МГ 0,5%, 1% и 2%.

Экспериментальные исследования процессов теплообмена подтвердили, что использование наножидкости существенно увеличивает производительность системы охлаждения относительно обычной воды. Добавление всего лишь 1 масс.% МГ вызывает необычно высокий рост теплопроводности наножидкости — примерно в 2,3 раза больше, чем у деионизированной воды при температуре 55 °С. Важно отметить, что при оптимальных концентрациях (1 масс.%) динамика вязкости наножидкости аналогична воде, тогда как незначительное повышение вязкости (до 10%) отмечается лишь при повышении содержания до 2 масс.%. На экспериментальном стенде наножидкость с 1 масс.% МГ продемонстрировала увеличение коэффициента скорости остывания на 25% по сравнению с водой. Концентрация 1 масс. % является оптимальной. Дальнейшее увеличение доли МГ не улучшает свойства из-за агрегации частиц. Полученные результаты демонстрируют значительный потенциал наножидкостей на основе МГ для улучшения теплообмена в современных промышленных системах охлаждения.

1. Возняковский А.П. и др. Получение малослойного графена в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров: синтез, свойства, применение (обзор) // ЖНХ. 2024. Т. 69. № 3. С. 327–334.

2. Voznyakovskii A., et al. Phenomenological model of synthesis of few-layer graphene (FLG) by the selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) method from biopolymers // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2022. Т. 30. №. 1. С. 59–65.

Работа выполнена при поддержке грантов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований №Т23РНФМ и Российского научного фонда, проект №24-49-10014.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТИ CHGNET ДЛЯ РАСЧЕТА ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МО-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

Янжимаев Б.Ю., Велигжанин А.А.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
yanzhimaevborya@yandex.ru

Исследование локальной структуры переходных металлов, внедрённых в цеолитные матрицы, играет ключевую роль в понимании механизмов каталитических реакций. В частности, Мо-содержащие цеолиты ZSM-5 рассматриваются как перспективные



катализаторы для реакции дегидроароматизации метана (DHAM), обеспечивающей прямое превращение метана в ароматические углеводороды без участия кислорода. Активные центры на основе молибдена могут существовать в различных формах, например, в виде нанесённого оксида молибдена, нанокластеров $\text{Mo}_n\text{C}_x\text{O}_y$ и изоморфно встроенных в решётку цеолита атомов Mo, что существенно влияет на активность и селективность катализатора [1–2].

Методы рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS) позволяют непосредственно исследовать локальную структуру активного молибденового центра, однако для корректной интерпретации получаемых данных важно использовать химико-физически обоснованную стартовую структурную модель и корректно описывать локальную атомную структуру материала. В работе рассматривается применение нейросетевого межатомного потенциала CHGNet [3] для оптимизации геометрии моделей Mo-содержащего цеолита ZSM-5. Использование CHGNet позволяет эффективно проводить релаксацию атомных конфигураций с учётом зарядовых эффектов и без необходимости прямых квантово-химических расчётов для каждой структуры.

Проведён анализ устойчивости оптимизированных структур при различных начальных условиях — варьировании начальных смещений атомов и размеров кластеров, выделяемых из кристаллической решётки цеолита. Такой подход позволяет оценить воспроизводимость получаемых локальных конфигураций и выявить ключевые факторы, влияющие на устойчивость расчетов различных форм молибденсодержащих центров. Полученные модели планируется использовать для расчёта спектров рентгеновского поглощения и их дальнейшего сопоставления с экспериментальными данными.

1. Bunker G. Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – Cambridge University Press, 2010.

2. Янжимаев Б.Ю. Синтез и свойства Mo- и W-содержащих катализаторов на основе цеолита со структурой MFI: Дипломная работа (Специалист). МГУ им. М. В. Ломоносова, 2023.

3. Deng B. et al. CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling // Nat. Mach. Intell. 2023. V. 5. P. 1031–1041.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

**СМАЧИВАЕМОСТЬ 5-ФТОРУРАЦИЛ-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ/ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ**

Акимова Е.Б., Комарова Е.Г., Казанцева Е.А., Шаркеев Ю.П.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

akimovaeb@yandex.ru

Поиск новых подходов к созданию биоматериалов для лечения дефектов костной ткани, в том числе осложненных опухолью, является актуальной задачей в области тканевой биоинженерии. Перспективно создание многоуровневого композита в виде механически прочного титанового каркаса, на поверхность которого нанесено биоактивное кальций-фосфатное (КФ) покрытие, содержащее в своей структуре систему взаимосвязанных пор и поровых каналов. Химический состав КФ покрытий, схожий с таковым костной ткани, способствует остеоинтеграции, а поровая структура позволяет использовать композит в качестве платформы-носителя для доставки лекарств в место имплантации. Для достижения более пролонгированного и контролируемого высвобождения лекарства предлагается инкапсулировать композит, содержащий лекарство, биodeградируемым полимером, например, сополимером полилактидгликолидом (ПЛГ). Известно, что на эффективность загрузки/выгрузки препарата в/из носителя влияет смачиваемость его поверхности. Целью работы было изучение морфологии, химического состава и смачиваемости 5-фторурацил (5ФУ)-содержащих КФ покрытий, модифицированных сополимером ПЛГ.

КФ покрытия наносили на титановые пластины методом микродугового оксидирования (МДО) с приложенным в электролит ультразвуком (УЗ). На каждую сторону образца накапывали раствор противоопухолевого препарата 5ФУ. Затем инкапсулировали образцы путем их 10-кратного окунания в раствор ПЛГ с концентрацией 5, 8 и 10 мас.% по методике, описанной в работе [1]. Получены 4 группы образцов: «КФ» – КФ покрытия; «5ФУ/КФ» – 5ФУ-содержащие КФ покрытия; «5ПЛГ/5ФУ/КФ», «8ПЛГ/5ФУ/КФ» и «10ПЛГ/5ФУ/КФ» – 5ФУ-содержащие КФ покрытия, инкапсулированные полимером ПЛГ с концентрацией 5, 8 и 10 мас.%, соответственно.

Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) и контактной профилометрии показали, что внедрение препарата 5ФУ в КФ покрытия и последующая модификация 5 мас.% ПЛГ не привели к структурным и морфологическим изменениям в покрытиях на макромасштабном уровне. Внутренняя структура КФ, 5ФУ/КФ и 5ПЛГ/5ФУ/КФ покрытий была представлена многочисленными порами и поровыми каналами, распределенными по всей толщине, которая составила 52 ± 3 мкм. На поверхности образцов наблюдались структурные элементы сфероидальной формы (сферы) с внутренними порами и поры, расположенные между сферами. Среднеквадратичная шероховатость поверхности составила $R_a = 3,2 \pm 0,4$ мкм. Увеличение концентрации ПЛГ от 8 до 10 мас.% привело к формированию однородного полимерного слоя на поверхности покрытий, частично проникающего во внутреннюю поровую структуру, что привело к увеличению общей толщины композитных покрытий от 60 ± 2 мкм до 65 ± 1 мкм и сглаживанию рельефа, шероховатость поверхности R_a уменьшилась от $2,9 \pm 0,3$ мкм до $2,3 \pm 0,4$ мкм.

Методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) были определены функциональные группы покрытий, влияющие на их смачиваемость и способность компонентов покрытий, КФ и ПЛГ, адсорбировать молекулы лекарства. На ИК-спектре КФ покрытий были обнаружены интенсивные полосы поглощения от фосфатных групп: P–O (ν : 1064 и 1000 см^{-1}), P–OH (ν : 935 см^{-1}) и P–O–P (ν : 730–880 см^{-1}) [1]. На ИК-спектре 5ФУ/КФ покрытий наряду с полосами поглощений от фосфатных связей КФ покрытий присутствовали функциональные группы лекарства 5ФУ: карбонильная C=O (ν : 1650–1685 см^{-1}), амино- C–N и амидная –NH₂ (ν : 1620 и 1390 см^{-1}) [2]. На ИК-спектре 5ПЛГ/5ФУ/КФ покрытия, содержащего тонкий поверхностный слой ПЛГ (не идентифицирован методом РЭМ), наряду с вышеописанными полосами поглощения появились дополнительные сигналы от карбонильной группы C=O (ν : 1760 см^{-1}) [3]. Увеличение концентрации ПЛГ от 8 до 10 мас.% и, как следствие, толщины поверхностного слоя ПЛГ привело к исчезновению сигналов от функциональных



групп КФ покрытия и появлению на соответствующих ИК-спектрах полос поглощений, принадлежащих связям C–H (ν : 1375–1450 cm^{-1}), C=O (ν : 1760 cm^{-1}) и –COO^- (ν : 1390 и 1423 cm^{-1}) ПЛГ; и связям C–N (ν : 1270 cm^{-1}) и C–O–C (ν : 1173 cm^{-1}) препарата 5ФУ [1,3].

Исследование смачиваемости покрытий показали, что не модифицированные КФ покрытия являются гидрофильными, краевые углы смачивания водой и глицерином составляют соответственно $14,6 \pm 1,6^\circ$ и $26,1 \pm 1,8^\circ$. Импрегнация лекарства в КФ покрытия привела к повышению их гидрофильности, краевые углы смачивания водой и глицерином уменьшились соответственно до $10,6 \pm 3,4^\circ$ и $17,4 \pm 4,5^\circ$. Мы это связываем с появлением в 5ФУ/КФ покрытиях дополнительных гидрофильных полярных связей C–N и C=O от препарата 5ФУ [2]. Формирование тонкого слоя 5 мас.% ПЛГ на поверхности покрытий привело к их гидрофобизации, краевые углы смачивания обеими жидкостями превысили 90° , для воды $108,4 \pm 3,4^\circ$ и для глицерина $100,0 \pm 2,5^\circ$. 8ПЛГ/5ФУ/КФ и 10ПЛГ/5ФУ/КФ покрытия, обладавшие более низкой по сравнению с 5ПЛГ/5ФУ/КФ покрытиями шероховатостью, имели более низкие краевые углы смачивания, которые варьировались в диапазоне от $89,4 \pm 2,9^\circ$ до $94,3 \pm 2,8^\circ$ для воды и от $77,7 \pm 3,1^\circ$ до $86,7 \pm 2,9^\circ$ для глицерина. При этом все ПЛГ/5ФУ/КФ покрытия лучше смачивались (более низкие краевые углы) дисперсионной жидкостью (глицерин), чем полярной жидкостью (вода). Гидрофобизация КФ покрытий после модификации полимером связана с наличием на их поверхности гидрофобных метильных групп C–H от ПЛГ [3]. Более высокие краевые углы смачивания у 5ПЛГ/5ФУ/КФ покрытий, обладавших наибольшей шероховатостью поверхности среди всех полимер-модифицированных покрытий, могут быть связаны с низкой фактической площадью контакта покрытия с каплей жидкости, в результате образования воздушных «карманов», как это описано в модели смачиваемости Кэсси [3]. Свободная поверхностная энергия (СПЭ) покрытий была рассчитана с помощью уравнения Оуэнса-Вендта с точки зрения ее полярной ($\sigma^{\text{П}}$) и дисперсионной ($\sigma^{\text{Д}}$) компонент. КФ и 5ФУ/КФ покрытия показали высокую СПЭ 70,4–72,8 мН/м, основной вклад в которую вносила полярная компонента, превышая дисперсионную составляющую в 5 раз. Мы это связываем с наличием открытых полярных ковалентных связей у КФ покрытий (P–O, P–OH и т.д.) и внедренного препарата 5ФУ (C–N и C=O) [1,2]. Модификация покрытий тонким слоем 5 мас.% ПЛГ привела к значительному снижению СПЭ до 11,5 мН/м и увеличению доминанции дисперсионной компоненты над полярной компонентой в 4 раза. Однако дальнейшее увеличение толщины полимерного слоя у 8ПЛГ/5ФУ/КФ и 10ПЛГ/5ФУ/КФ покрытий и снижение шероховатости поверхности привело к линейному увеличению СПЭ до 24,5 мН/м посредством увеличения дисперсионной компоненты, за которую отвечают слабые межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса, силы Лондона) между жидкостью и покрытием.

Таким образом, показано, что импрегнация препарата 5ФУ в поровую структуру КФ покрытий положительно влияет на гидрофильные свойства покрытий за счет образования дополнительных полярных связей на поверхности, а дальнейшая модификация загруженных лекарством покрытий сополимером ПЛГ с концентрацией 5–10 мас.% приводит к ухудшению смачиваемости за счет образования метильных гидрофобных групп на поверхности покрытий, которые впоследствии могут служить барьером «взрывного» выхода лекарства из покрытий.

1. Komarova E.G. et al. Controlled anticancer 5-Fluorouracil release from functionalized 5-FU/PLGA/CaP coating on titanium implants: Characterization, in vitro drug delivery and cytotoxicity // *Materials Today Communications*. 2024. V. 39. P. 109332(14).

2. Komarova E.G. et al. Laser interference microscopy study of morphometric features of MCF-7 cancer cells contacted with 5-Fluorouracil-loaded calcium phosphate coatings on titanium implants // *Materials Chemistry and Physics*. 2025. V. 33. P. 130299(14).

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

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



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Артемяева В.А.^{1,2}, Евдокимова Е.Н.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
veranikaartemeva@gmail.com

Гидрофобные покрытия обеспечивают превосходные антикоррозионные характеристики за счёт низкой смачиваемости, что предотвращает адсорбцию влаги из воздуха и препятствует снижению электрического сопротивления поверхности покрытия. [1]. Для повышения водоотталкивающих свойств в состав покрытий вводят модифицирующие добавки, такие как детонационные нанодIAMАЗЫ (ДНА). Особый интерес в последние годы представляет модификация поверхности ДНА функциональными группами, поскольку этот подход позволяет целенаправленно менять физико-химические характеристики нанодIAMАЗОВ, контролировать их стабильность в различных средах и расширять сферу применения [2].

Целью нашего исследования является оценка влияния включения добавки на основе ДНА модифицированных винилтриэтоксисиланом (ВТЭОС) в состав эпоксидных и гибридных покрытий.

Синтез осуществлялся в два этапа. На первой стадии модификатор ВТЭОС подвергался гидролизу в растворе дистиллированной воды и этанола при соотношении по объёму 20:80. Корректировка до pH 3,5-4,5 происходила путём добавления лимонной кислоты. Реакция проводилась при комнатной температуре при перемешивании в течение 30 минут. Затем к раствору добавляли измельченные ДНА при массовом соотношении 5:1. Смесь перемешивали при температуре 65 °C в течение 4 часов. После окончания реакции модифицированные нанодIAMАЗЫ сушили при температуре 120°C в течение 4 часов. Полученные частицы отделяли от раствора путем фильтрации под вакуумом на воронке Бюхнера, промывали ацетоном и дистиллированной водой и сушили при 120 °C в течение 12 часов [3].

На следующем этапе работы синтезированные модифицированные ДНА-ВТЭОС были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы при 1, 3 и 5 масс. % для дальнейшей оценки физико-механических и гидрофобных свойств.

Лучшие результаты угла смачивания (80°) и физико-механических свойств при лабораторных испытаниях удалось достичь в случае состава с содержанием 3 масс. % модифицированных нанодIAMАЗОВ. С целью повышения физико-механических свойств и увеличения сплошности покрытия в этот состав были введены наполнители – слюда-мусковит содержанием 15 масс. % и диоксид титана содержанием 5 масс. %. Прочность при ударе увеличилась с 25 до 45 см.

С целью повышения физико-механических характеристик и краевого угла смачивания ДНА-ВТЭОС с наполнителями были введены в состав модифицированной кремнийорганическим лаком КО-830 эпоксидную смолу – ST-830 при 3 масс. %. В этом случае удалось добиться повышения краевого угла смачивания до 86 °.

В настоящее время состав на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы с содержанием ДНА-ВТЭОС 3 масс. % и наполнителями был отправлен для изучения устойчивости к атмосферной коррозии в натурных условиях влажного тропического климата.

1. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // Journal of Coatings Technology and Research. 2016. V. 13. P. 11-29.

2. Rahmani P., Shojaei A., Tavandashti N. P. Nanodiamond loaded with corrosion inhibitor as efficient nanocarrier to improve anticorrosion behavior of epoxy coating // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 77. P. 153-163.

3. Hajiali F., Shojaei A. Silane functionalization of nanodiamond for polymer nanocomposites-effect of degree of silanization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 506. P. 254-263.



АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ НЕФТЕДОБЫЧИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Безпрозванный А.Р., Хачиниколаев В.В., Старовойтов В.Н.

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,

Санкт-Петербург, Россия

andrey.bezprozvanny@gmail.com

В работе систематизированы современные методы анодирования алюминия с последующим нанесением фторполимерных покрытий. На основе анализа более 50 научных публикаций и собственных экспериментальных исследований разработана технология комбинированной защиты, обеспечивающая срок службы алюминиевых конструкций не менее 10–15 лет в агрессивных средах нефтегазовой промышленности.

Алюминиевые сплавы серий 2000, 6000 и 7000, применяемые в оборудовании нефтедобычи и нефтепереработки, интенсивно корродируют в средах, содержащих H_2S , хлориды и органические кислоты. Срок службы незащищенных конструкций в таких условиях не превышает 2–3 лет. Комбинированные системы «анодирование + полимерное покрытие» представляют эффективное решение проблемы коррозионной защиты.

Целью работы является систематизация современных методов анодирования алюминия с последующим нанесением полимерных покрытий, апробация разработанного метода защиты и оценка перспектив применения в нефтегазовой отрасли.

Был проведен критический анализ более 50 научных работ по анодированию алюминиевых сплавов в различных электролитах (серная, щавелевая, фосфорная кислоты) при температурах от -5 до 50 °C и плотностях тока $1\text{--}20$ А/дм² [1]. Систематизированы данные о влиянии режимов на морфологию, толщину (10–150 мкм) и пористость (10–15 %) оксидных слоев. Рассмотрены методы модификации поверхности (силанизация, допаминовая обработка) и технологии нанесения фторполимерных покрытий (PTFE, PDMS, PFODA, FDTS) методами spin-coating, электрофореза (EPD) и погружения [2, 3].

На основе обзора литературы проведены испытания комбинированных защитных систем на образцах алюминиевых сплавов. Применено жесткое анодирование (Type III) в сернокислотном электролите при температурах $-5\text{...}0$ °C и плотности тока $2,5\text{--}4$ А/дм² с получением оксидных слоев толщиной 25–150 мкм и твердостью свыше 500 HV. После силанизации органо-силановыми агентами нанесены фторполимерные покрытия методом электрофореза.

Испытания в солевом тумане (ASTM B117) показали, что комбинированные системы выдерживают более 1000 часов без значительной деградации, в то время как необработанные сплавы корродируют за 50 часов [4]. Электрохимические исследования (EIS) подтвердили снижение плотности коррозионного тока на 2–3 порядка: с 10^{-5} А/см² (незащищенный алюминий) до $10^{-7}\text{--}10^{-8}$ А/см² (комбинированная система). Испытания методом bubble test в 5% HCl показали стойкость покрытий Type III более 60 минут против 10 минут для стандартных покрытий Type II.

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что комбинация жесткого анодирования (Type III) с нанесением фторполимерных покрытий обеспечивает повышение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов на 2–3 порядка и расчетный срок службы не менее 10–15 лет в агрессивных средах нефтегазового сектора.

Разработанная технология защиты может быть рекомендована для применения в оборудовании нефтедобычи, нефтепереработки и транспортировки углеводородов.

Перспективные направления исследований включают разработку нанокompозитных покрытий (SiO_2 , Al_2O_3), математическое моделирование долговечности защитных систем и оптимизацию режимов для конкретных марок алюминиевых сплавов, эксплуатируемых в различных климатических зонах [5].

1. Olkiewicz K. et al. Durability and Additional Properties of Anodized Aluminum-Based Coatings with Different Wettability under Natural Conditions // Materials. 2023. Т. 16. № 10. С. 3729.



2. Старовойтов В.Н. Общество с ограниченной ответственностью «Нева-металл посуда». Посуда для приготовления пищи. Патент №. 26453U1 РФ, МПК B05 D3/00. № 2002118927/20; Заявл. 18.07.02; Опубл. 10.12.02, Бюл. № 34.
3. Bakhti H. et al. Non-fouling polymer films on hard-anodized aluminum substrates: Nanomechanical properties and modelling // Progress in Organic Coatings. 2021. Т. 161. С. 106553.
4. Telmenbayar L. et al. Corrosion resistance of the anodization/glycidoxypolytrimethoxysilane composite coating on 6061 aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. 2020. Т. 403. С. 126433.
5. Томаев В.В. и др. Синтез и исследование нанокompозитной пленки полипиррол–оксид алюминия на поверхности алюминия // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 378-388.

Автор выражает благодарность д.т.н. Пишайнену В.Ю. за помощь в интерпретации полученных результатов.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Гусейнова А.Ф., Кокатев А.Н.

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
aytenguseynova@mail.ru*

Интенсивное развитие систем аквакультуры в России сопровождается активным внедрением установок замкнутого выращивания ценных пород рыб. Одной из ключевых эксплуатационных проблем таких систем является бактериальное загрязнение воды, способное снижать продуктивность и вызывать заболевания гидробионтов [1]. Перспективным методом пассивной дезинфекции воды является использование антибактериальных покрытий, не потребляющих электроэнергию и способных подавлять развитие патогенной микрофлоры в течение длительного времени без дополнительного участия человека.

Цель работы заключалась в изучении антибактериальной активности и коррозионной стойкости образцов алюминия с анодно-оксидным покрытием модифицированным наночастицами Ag и Cu.

Объектами исследования являлись образцы алюминиевого сплава марки А7Е. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме (20 мА/см², 40 мин) в водных растворах 15% H₂SO₄ и 3% C₂H₂O₄. Для части образцов, полученных в щавелевокислом электролите, выполнялось уширение пор в 5% H₃PO₄ при 35°C (5–30 мин) и утонение барьерного слоя оксида методом постепенного снижения напряжения до 1 В со скоростью 200 мВ/с. Регистрация зависимостей U_a(t) осуществлялась с помощью цифрового регистратора «Эрбий-7115». Модификация покрытий наночастицами проводилась методом электрохимического окрашивания (ЭХО) и фотохимического синтеза (ФХ). Полученные нанокompозитные покрытия на основе пористых анодных оксидов алюминия характеризуются открытыми неупорядоченными порами размером от 13 до 17 нм. Частицы серебра и меди, находящиеся на поверхности пористого слоя оксидной матрицы, имеют линейные размеры от 10 до 80 нм. Размер отдельных скоплений частиц составляет от 150 нм до 200 нм. Подробно методики получения нанокompозитных покрытий и результаты изучения их структуры методами АСМ и СЭМ описаны в работе [2].

Антибактериальная активность разработанных нанокompозитных покрытий оценивалась путем определения микробиологических показателей воды в соответствии с СанПиН 2.1.3685-21, а также измерения оптической плотности проб воды (до и после контакта с образцами) с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ. Измерения осуществлялись в диапазоне длин волн 320–1000 нм с шагом 2 нм. В качестве испытательной среды использовалась вода из природного водоема находящегося в черте города. Объем проб воды варьировался от 250 до 5000 мл. Образцы алюминиевого сплава А7Е с различной обработкой поверхности помещались в отобранные пробы воды и выдерживались в них от 5 мин до 20 дней.

По результатам проведенных микробиологических исследований было установлено, что

нахождение образцов алюминия с различным типом нанокompозитных покрытий в пробах воды приводит к уменьшению содержания в ней всех групп бактерий (ОМЧ – общего микробного числа, ОКБ - колиморфных бактерий и ТКБ - термотолерантных бактерий) (рисунок 1а). По результатам всех тестов наибольшей антибактериальной активностью обладают образцы алюминия с гибридным нанокompозитным покрытием (пробы воды соответствуют СанПИН 2.1.3685-21): (i) последовательная модификация Ag с применением методик ЭХО и ФХ (2 слоя), (ii) последовательная модификация Cu с применением методики ЭХО и Ag с применением методики ФХ.

Анализ зависимостей оптической плотности от длины волны для различных проб воды (рисунок 1б) показал, что в тестовых пробах (вода находилась в контакте с анодированным образцом модифицированным частицами Ag и Cu в течение 20 дней) наблюдалось снижение оптической плотности среды в диапазоне длин волн 320–500 нм, по сравнению с контрольными пробами, что может свидетельствовать о подавлении роста микроорганизмов и снижении скорости биообрастания.

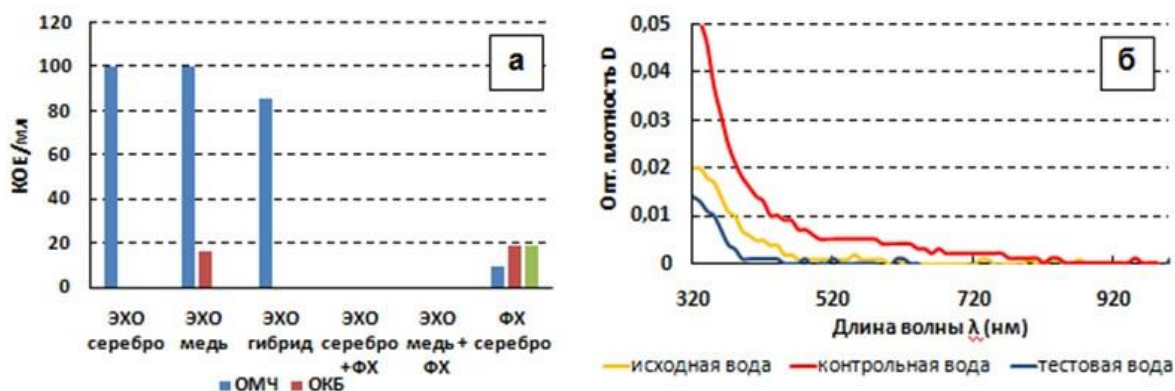


Рис. 1. Гистограммы, характеризующие антибактериальное воздействие анодированных образцов алюминия с различным типом нанокompозитных покрытий (а). Графики зависимости $D(\lambda)$ для исходной пробы в начале, а также контрольной и тестовой проб в конце эксперимента (б)

Коррозионные свойства образцов алюминия с нанокompозитными покрытиями оценивали в соответствии с ГОСТ 9.031-74. Образцы выдерживались в растворе, содержащем 5% NaCl и 1N CuSO₄ в течение 16 часов при $T=T_{\text{комн}}$. Для получения изображений поверхности образцов до и после коррозионных тестов применялся метод цифровой оптической стереомикроскопии (Motic SMZ-168BL). По полученным изображениям оценивалась степень повреждения (поражения) поверхности образцов, которая выражается долей поверхности G, покрытой пятнами коррозии (питтингами).

Анализ изображений поверхности не анодированных образцов алюминиевого сплава А7Е, показал степень коррозионного поражения G, равную $(98 \pm 1)\%$, что говорит об их крайне низкой коррозионной стойкости. На поверхности образцов с нанопористым анодно-оксидным покрытием были обнаружены очаги питтинговой коррозии. Средний уровень коррозионного поражения всех анодированных образцов составил $G \approx (4 \pm 2)\%$. В то же время, на поверхности разработанных серебро- и медьсодержащих нанокompозитных покрытий признаки коррозионного разрушения практически отсутствовали. Коэффициент коррозии в данном случае составлял менее 1% для всех исследованных образцов, что является важным фактором для их применения в условиях водных систем.

Таким образом, разработанные нанокompозитные покрытия на основе пористых анодных оксидов алюминия с наночастицами Ag и Cu обладают ярко выраженной антибактериальной активностью и высокой коррозионной стойкостью. Такие покрытия перспективны для применения в системах замкнутого выращивания ценных пород рыб и водоочистных установках, где требуется эффективное и энергонезависимое подавление патогенной микрофлоры.

1. Сергалиев Н.Х. и др. Структура микробиома в установках замкнутого водоснабжения и их связь с возникновением инфекционной патологии осетровых рыб // Ученые записки Казанской государственной

академии ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. 2020. Вып.3. Т.243. С.237-245.

2. Гусейнова А.Ф. Нанокompозитные покрытия на основе анодированной алюминиевой проволоки // Научно-исследовательская работа обучающихся и молодых учёных: материалы 76-й Всероссийской (с международным участием) научной конференции обучающихся и молодых учёных. Петрозаводск : Издательство ПетрГУ, 2024, – С. 490-493.

ФОРМИРОВАНИЕ ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1580

Дорина Я.В., Жидков М.В., Голосов Е.В., Гадамский С.Я.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
yana-dorina@mail.ru*

Супергидрофобные материалы характеризуются одновременно тремя свойствами: угол смачивания капли воды на таких поверхностях превышает 150° ; угол скатывания, т.е. минимальный наклон поверхности, при котором начинается скатывание капли, составляет менее 10° ; эффект самоочистки, который проявляется в том, что при контакте с каплями воды частицы на поверхности удаляются благодаря их движению. Для создания таких поверхностей применяются различные физические и химические методы, либо их комбинирование. Одним из таких методов является использование веществ с низкой поверхностной энергией, например, политетрафторэтилен (ПТФЭ или тефлон), а также создание многоуровневой структуры на поверхности материала. Политетрафторэтилен обладает отличными гидрофобными свойствами, однако его химическая инертность и низкая адгезия к гладким металлическим подложкам требуют дополнительной обработки поверхности для эффективного применения его в качестве компонента гидрофобного покрытия.

В работе были исследованы топография поверхности и свойства смачиваемости покрытий на основе ПТФЭ с дополнительным использованием полиимида, в качестве связующего компонента. Для нанесения покрытий использовались образцы алюминиевого сплава 1580 в форме пластин размером 30x30 мм. Алюминиевые пластины перед нанесением подвергались механической шлифовке с использованием шлифовальной бумаги Struers различной степени зернистости с последующей очисткой в спирте. Средняя шероховатость (R_a) составляла 0,4 мкм. Смесь полиимида и мелкодисперсного порошка ПТФЭ (ООО «Фторполимерные технологии») наносилась с помощью пульверизатора (d сопла = 0,5 мм.) на нагретые до 325°C пластины. С помощью конфокального микроскопа Optelics Hybrid (Lasertec, Япония) исследовалась топография поверхности полученных покрытий, также был определен контактный угол смачивания на установке OCA20 (DataPhysics Instruments, Германия). В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду.

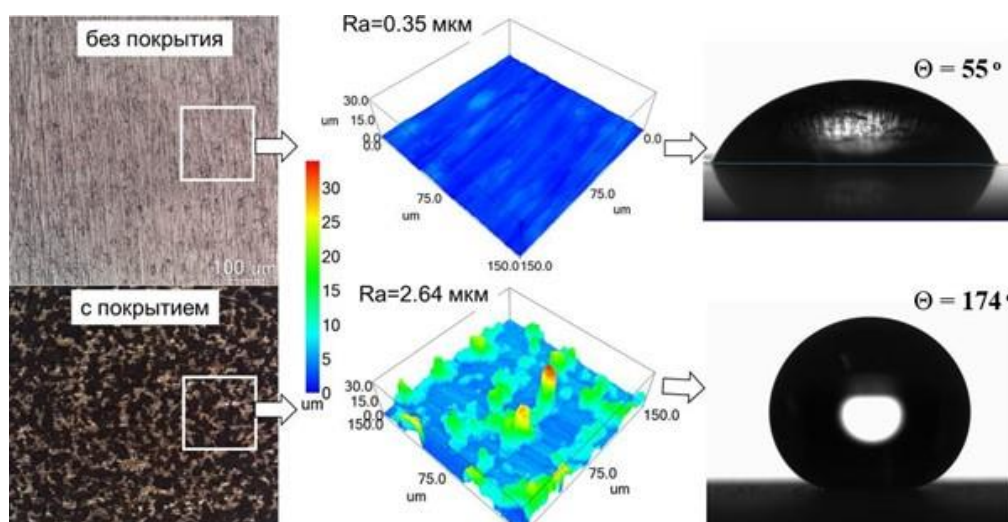


Рис. 1. Топография и изображения капель воды на поверхности исходного образца и после нанесения покрытия



Было продемонстрировано увеличение свойств смачиваемости образцов алюминиевого сплава после нанесения покрытий. Контактный угол смачивания поверхности исходных образцов составлял $\sim 55^\circ$, а после нанесения покрытий достигал значений $\sim 174^\circ$ (рисунок 1). Помещенные на поверхность капли воды скатывались при наклоне образца на угол в $1-2^\circ$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АМИНОМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ И НАНОАЛМАЗАМИ

Евдокимова Е.Н.¹, Артемьева В.А.^{1,2}

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Для защиты от биообрастания и коррозии в настоящее время разрабатываются различные гидрофобные покрытия. Широко используются покрытия на основе эпоксидных смол, имеющие хорошие свойства защиты от атмосферной коррозии [1]. Использование чистой эпоксидной смолы в качестве антикоррозионных покрытий имеет ряд недостатков: хрупкость, невысокая гидрофобность, появление дефектов и разрушение матрицы в течение длительной эксплуатации. Для устранения недостатков и повышения антикоррозионных и противообрастающих свойств в матрицу вводят различные функциональные наполнители, в том числе наноразмерные [2]. Наночастицы в эпоксидной смоле заполняют пустоты и блокируют каналы проникновения коррозионных агентов внутрь покрытия к металлической подложке [3].

Целью данной работы являлось получение функциональных покрытий с добавками модифицированных бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином наночастиц SiO_2 и наноалмазов детонационного синтеза (ДНА).

На первом этапе работы были получены модифицированные наночастицы. Синтез заключался во взаимодействии SiO_2 /наноалмазов и модификатора БТМСПА при массовом соотношении 1:3. Реакция проводилась в среде этанола при перемешивании в течение 24 часов. После окончания реакции, модифицированные частицы отделяли от раствора, промывали этанолом, исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На втором этапе модифицированные SiO_2 -БТМСПА наночастицы в количестве 20-40 мас. % были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы ST-3000 и гибридного связующего на основе эпоксидной смолы, модифицированной метилendifенилдиизоционатом и полидиметилсилоксановым каучуком. Отверждение составов на основе эпоксидной матрицы достигалось с использованием полиэфирамина Т-403 (40 мас. % в расчете на ST-3000) при комнатной температуре. Составы на основе гибридного связующего были отверждены изофорондиамином (28 мас. %, в расчете на гибридное связующее) при 80°C .

Твердость покрытий на основе целевых наночастиц и циклоалифатической матрицы ST-3000 варьируется в диапазоне 0,14–0,43 усл. ед. Наибольший краевой угол смачивания (93°) имеет покрытие с содержанием SiO_2 -БТМСПА наночастиц в количестве 30 мас. %.

У покрытий на основе гибридного связующего твердость варьируется в диапазоне 0,3 – 0,48 усл. ед., краевой угол смачивания при этом значительно выше в сравнении с покрытиями на основе ST-3000 – наибольшего значения в 132 удалось достичь у покрытия с содержанием модифицированных наночастиц SiO_2 -БТМСПА в количестве 40 мас. %.

Синтезированные модифицированные ДНА-БТМСПА были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы при 1, 3, 5 и 10 мас. % для дальнейшей оценки физико-механических и гидрофобных свойств.

Лучшие результаты угла смачивания (94°) и физико-механических свойств при лабораторных испытаниях удалось достичь в случае состава 5 мас. % модифицированных

наноалмазов. С целью повышения физико-механических свойств и увеличения сплошности покрытия в этот состав были введены наполнители – слюда-мусковит содержанием 15 мас. % и диоксид титана содержанием 5 мас. %. Прочность при ударе увеличилась с 35 до 41 см, прочность при изгибе улучшилась с 20 до 1 мм.

Разработанные составы с модифицированными частицами были исследованы на устойчивость к атмосферной коррозии в натурных условия в СР Вьетнам.

Покрытие на основе гибридного связующего с модифицированным SiO_2 в количестве (30 мас. %) (Г-1-2) показало низкую устойчивость к коррозии на открытой бетонной площадке: уже спустя 5 месяцев экспозиции наблюдались крупные очаги коррозии (рисунок 1).

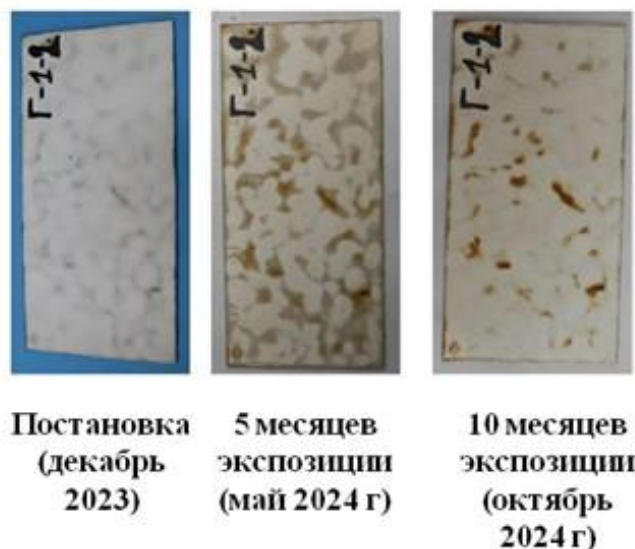


Рис. 1. Фотографии образцов эпоксидного покрытия с модифицированными наночастицами SiO_2 до испытаний, спустя 5 и 10 месяцев экспозиции (климатическая станция Хоа Лак)

За 8 месяцев испытаний покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы с содержанием ДНА-БТМСПА 5 мас. % и наполнителями на его поверхности не наблюдалось появление следов коррозии, цвет покрытия не изменился. На данный момент исследования продолжаются.

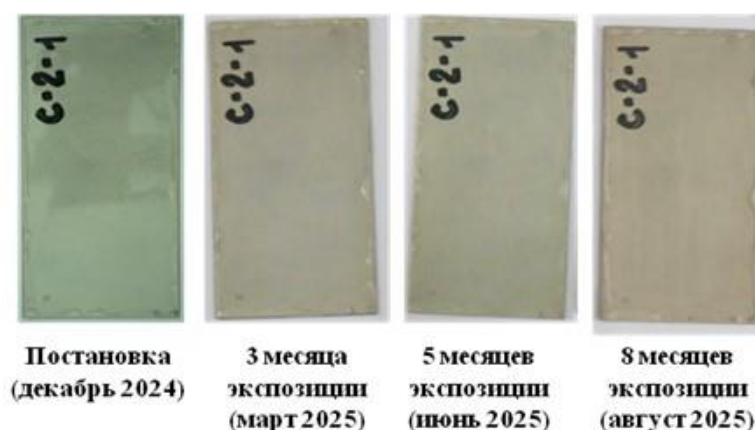


Рис. 2. Фотографии образцов эпоксидного покрытия с модифицированными наноалмазами до испытаний, спустя 3, 5 и 8 месяцев экспозиции (климатическая станция Хоа Лак)

1. Кузнецова В. А. и др. Применение модификаторов для повышения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных пленкообразующих (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. Т. 12 (106). С. 63-72.

2. Dabaleh A. et al. Eco-friendly fumed Nanosilica@ Nanodiamond hybrid nanoparticles with dual sustainable self-healing and barrier anticorrosive performances in epoxy coating // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. V. 16. №. 4. P. 5075-5092.

3. Samardžija M. et al. Epoxy coating modification with metal nanoparticles to improve the anticorrosion, migration, and antibacterial properties // Coatings. 2023. V. 13. №. 7. P. 1201.



ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Заплавнов Д.А., Дорогов М.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

zaplavnov.dima@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы являются основой современного развития систем накопления энергии. Традиционные материалы, такие как LiCoO_2 и LiFePO_4 , показывают стабильную работу и безопасность, однако они ограничены по энергоёмкости [1]. Перспективными являются работы, связанные с переходом к никельсодержащим катодам типа NCM и NCA [2].

Катоды ранних поколений, например LiFePO_4 , характеризуются высокой безопасностью и стабильностью, но ограничены по напряжению (3,4 В) и плотности энергии (~160 Вт·ч/кг) [3]. В отличие от них, никельсодержащие материалы NCM и NCA обеспечивают более высокие значения ёмкости благодаря многоступенчатому переходу $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$. Постепенное снижение содержания кобальта позволяет уменьшить себестоимость и повысить экологическую безопасность. Однако увеличение доли никеля вызывает рост химической активности поверхности и нестабильность при высоких напряжениях. Поэтому внимание исследователей смещается к созданию поверхностных барьеров, способных стабилизировать интерфейс между катодом и электролитом [4].

Выделение кислорода при потенциалах выше 4,2 В, растворение переходных металлов в электролите и рост пассивирующего слоя приводят к повышению сопротивления, ухудшению транспорта лития и потере ёмкости. Поверхностная реконструкция и катионное смешивание дополнительно снижают стабильность кристаллической решётки [2]. Для предотвращения этих процессов используются защитные покрытия из оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2), фосфатов (Li_3PO_4) и ниобатов (LiNbO_3). Они создают барьер, уменьшающий контакт активного материала с электролитом и подавляющий побочные реакции. Перспективным направлением является применение ионопроводящих покрытий, пропускающих Li^+ , но блокирующих агрессивные компоненты электролита [4]. Такие покрытия повышают термостабильность, уменьшают газовыделение и продлевают срок службы ячеек.

Применение легко масштабируемых методик, не требующих специального оборудования: мокрого осаждения, золь-гель метода и нанесения суспензий с последующим отжигом, позволяет сформировать тонкие и равномерные покрытия [5].

В рамках представленной работы для сборки тестовых ячеек были изготовлены аноды на основе графита S400A: Graphite S400A – 85%, Super P – 10%, PVDF – 5% (85:10:5) и NMP в качестве растворителя, а также PVDF и сажа (10:1). Нанесение активного материала выполнялось вручную методом Doctor Blade. Изготовленные аноды диаметром 16 мм и активным материалом массой 0,013 – 0,020 г. будут использованы для тестирования с катодами NCM, в т.ч. с покрытиями, включающими наночастицы оксидов переходных металлов. Дальнейшие исследования направлены на разработку функциональных покрытий, которые совмещают механическую прочность, химическую стойкость и ионную проводимость. Перспективными являются комплексные системы на основе фосфатов и оксидов, которые могут адаптироваться под микроструктуру Ni содержащих катодов.

1. Goodenough J.B., Park K.S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective // Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. № 4. P. 1167–1176.

2. Mohamed N., Allam N. K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries // RSC Advances. 2020. V. 10. № 37. P. 21662–21685.

3. Armand M., Tarascon J.M. Building better batteries // Nature. 2008. V. 451. № 7179. P. 652–657.

4. Chaudhary M. et al. Surface modification of cathode materials for energy storage devices: A review // Surface and Coatings Technology. 2021. V. 412. P. 127009.

5. Podlesnov E., Nigmatdianov M.G., Dorogov M.V. Review of materials for electrodes and electrolytes of lithium batteries // Reviews on Advanced Materials and Technologies. 2022. V. 4. № 4. P. 39-61.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект FSER-2025-0005).

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЁВ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА (DLC) ОТ ИХ ТОЛЩИНЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Зур И.А.¹, Zhihong Zeng², Kexin Zhang², Шманай Е.Е.¹, Puqing Jiang², Федотова Ю.А.¹

¹Научно исследовательское учреждение "Институт ядерных проблем" БГУ,

Минск, Беларусь

²Хуачжунский университет науки и технологий, Ухань, Китай

zur.ilya01@gmail.com

Слои *DLC* (diamond-like carbon, алмазоподобный углерод) представляют собой метастабильную структуру из атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизаций электронных орбиталей. Известно, что в зависимости от метода и условий получения *DLC* проявляют разнообразные механические, оптические, электрические и тепловые свойства [1]. Вместе с тем, свойства *DLC*, как правило, изучаются без установления взаимосвязи между ними. Предлагаемое исследование направлено на скоррелированное изучение структуры, электро- и теплопроводности в диапазоне температур 30–120°C слоев *DLC* толщиной от 10 до 70 нм, сформированных методом катодно-ионного осаждения на подложках кремния Si КДБ 10.

В спектре комбинационного рассеяния света (Рамановском спектре) слоёв *DLC* толщиной 10-70 нм на подложке Si (см. Рис.1а) наблюдаются две линии с центрами тяжести $\chi_c \approx 520 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 960 \text{ см}^{-1}$, соответствующие легированному кремнию, и широкая полоса в диапазоне волновых чисел λ 1200–1800 см^{-1} , которая характерна для структур на основе *DLC* [1]. Спектральная полоса *DLC* является следствием комбинации мод A_{1g} и E_{2g} колебаний атомов углерода с sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей и, соответственно, может быть представлена как композиция *D* и *G* пиков [2] (см. Рисунок 1а, вставка).

Из рисунка 1б следует, что по мере возрастания толщины *d* слоя *DLC* от 10 до 70 нм наблюдается монотонное, с тенденцией к насыщению, уменьшение величины отношения интенсивности *D* пика к интенсивности *G* пика (от 0,2 до 0,1), что может указывать на рост доли атомов углерода с sp^2 -гибридизацией вследствие ослабления вклада подложки в формирование структуры слоя *DLC*. Как видно из вставки на рисунке 1б, нагрев *DLC* от 20 до 120°C с последующим охлаждением не повлиял на форму спектра, из чего можно сделать вывод о стабильности слоёв *DLC* в исследованном температурном диапазоне.

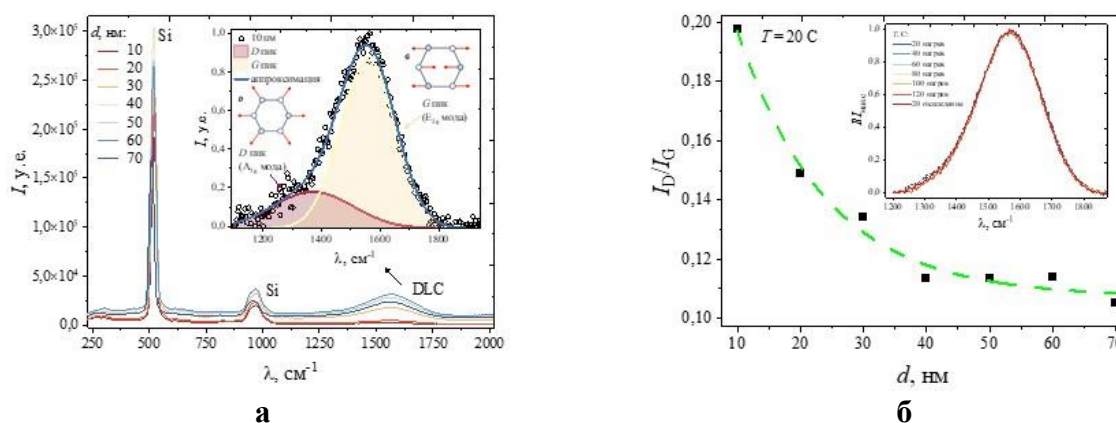


Рис. 1. (а) Обзорный Рамановский спектр слоёв *DLC* толщиной 10-70 нм на кремниевой подложке и (б) зависимость отношения интенсивности *D* пика к интенсивности *G* пика от толщины слоя *DLC*.

Вставка на рис.1 (а) - деконволюция спектра *DLC* на *D* и *G* пик; вставка на рис.1б – Рамановский спектр слоя *DLC* толщиной 70 нм при нагреве до 120°C с последующим охлаждении до 20°C

Импеданс структуры *DLC*//Si определяется суммой импедансов её компонент: слоя *DLC* и барьера на интерфейсе *DLC*//Si, возникающего вследствие различного положения уровней Ферми в *DLC* и кремнии. В соответствии с методикой, основанной на использовании эквивалентной электрической схемы [3], мы исключили влияние барьера и получили частотную и температурную зависимость удельной электропроводности $\sigma(\nu, T)$ непосредственно слоя *DLC* всех толщин. Увеличение толщины *DLC* приводит к монотонному

росту с тенденцией к насыщению его электропроводности $\sigma(v, T)$ (см. Вставку на Рис.2а), что коррелирует с увеличением доли атомов углерода с sp^2 -гибридизацией [3].

Температурная зависимость $\sigma(v = 20 \text{ Гц}, T)$ слоя DLC в исследуемом диапазоне T аппроксимируется выражением вида (1), что характерно для аморфных полупроводников и указывает на преобладание механизма термической генерации носителей заряда (см. Рис. 2а). Значение энергии активации проводимости E_a (глубина залегания локализованных состояний) составляет $\approx (0,47 \pm 0,03) \text{ эВ}$ и соответствует литературным значениям [4].

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (1)$$

где σ_0 – предельная электропроводность, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана.

Электронная составляющая теплопроводности λ_e слоя DLC , оцененная по закону Видемана–Франца, не превышает $10^{-10} \text{ Вт/(м·К)}$. Измеренная при $T = 25^\circ\text{C}$ методом терморекфлектометрии теплопроводность слоя DLC λ_{DLC} принимает значения $\approx 5 \text{ Вт/(м·К)}$, что хорошо коррелирует с представленным в литературных источниках значением [5]. В исследованном температурном диапазоне величина λ_{DLC} увеличивается по закону, близкому к линейному (см. Рис. 2б). На основании совокупности результатов мы предполагаем, что фононный механизм теплопроводности является доминирующим в исследованных слоях DLC . В соответствии с этим, можно предположить уменьшение λ_{DLC} с ростом доли атомов углерода с sp^2 гибридной, вследствие интенсификации фононного рассеяния.

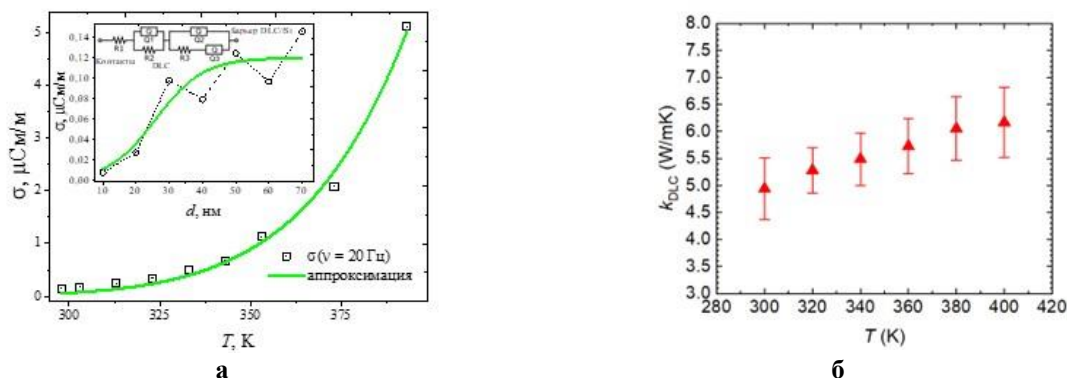


Рис. 2. (а) Температурная зависимость (а) удельной электропроводности σ и (б) теплопроводности λ_{DLC} слоя DLC толщиной 70 нм. Вставка на рис.2 (а) – зависимость $\sigma(d)$ слоя DLC и эквивалентная схема

Предложенный подход основан на интеграции взаимодополняющих методов (Рамановская спектроскопия, импедансная спектроскопия, терморекфлектометрия), подтверждает существенное влияние доли атомов углерода с sp^2 гибридной на электро- и теплопроводность, расширяет перспективы для фундаментального понимания физики тепловых процессов в аморфных материалах и имеет делает возможным использование слоёв DLC в качестве электропроводящих термобарьерных микро- и наноструктур.

1. Takabayashi S. et al. Relationship between the structure and electrical characteristics of diamond-like carbon films // Journal of Applied Physics. 2014. Т. 116. С.116-126.

2. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications, 2007. Т. 143, №1, С.47–57.

3. Зур И.А. и др. Зависимость удельного электросопротивления на переменном токе слоев алмазоподобного углерода в наноструктуре In/DLC/Si/In от толщины DLC // Физика твердого тела. 2025. Т. 67. № 2. С.246–256.

4. Park K. et al. Deposition of hydrogen-free diamond-like carbon film by plasma enhanced chemical vapor deposition // Applied Physics Letters. 1996. Т. 68. № 25. С.3594–3595.

5. Chen G. et al. Thermal conduction in metalized tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films on silicon // Thin Solid Films. 2000. Т. 366. №1. С.95-99.

Автор выражает благодарность к.ф.м.н Горбачуку Н.И. и старшему преподавателю Ермаковой Е.А. за помощь в проведении исследований.

АНАЛИЗ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР g-C₃N₄ МЕТОДОМ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ильяшенко И.Н.¹, Мартемьянов Н.А.¹, Савченко С.С.¹, Ищенко А.В.¹, Вайнштейн И.А.^{1,2}

¹НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии им. академика Н. А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия
i.n.ilyashenko@urfu.ru

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) обладает химически и термически стабильной слоистой структурой из протяженной сети азот-углеродных гетероциклов, проявляет электрофизические свойства органического полупроводника с оптической активностью в УФ и видимом диапазонах. Несмотря на широкий интерес к абсорбционным и люминесцентным свойствам g-C₃N₄ в последние годы [1, 2], его электронное строение и соответствующие энергетические параметры остаются не до конца изученными, в том числе в силу сложного спектрального состава наблюдаемого свечения. В настоящей работе для изучения спектров фотолюминесценции (ФЛ) сложной формы в синтезированных тонкопленочных образцах g-C₃N₄ были использованы подходы производной спектроскопии.

Тонкие пленки графитоподобного нитрида углерода толщиной 10–90 нм были получены методом поликонденсации меламина при температурах $T_c = 450$ – 650 °С на подложках из плавленого кварца [1]. С использованием производных спектров ФЛ второго порядка (рис. 1) обнаружены четыре полосы свечения, которые могут быть обусловлены оптическими переходами между энергетическими σ - и π -уровнями. Показано, что полученные положения явных и скрытых спектральных компонент не зависят от температуры синтеза (рис. 2). Кроме того, в образцах ($T_c = 625$ – 650 °С) наблюдался небольшой сдвиг максимумов в сторону более низких энергий за счет процессов возможной деградации термополимеризованных образцов. Полученные результаты обсуждаются в рамках сравнения с особенностями разложения экспериментальных спектров свечения на гауссовы компоненты, а также с данными независимых исследований.

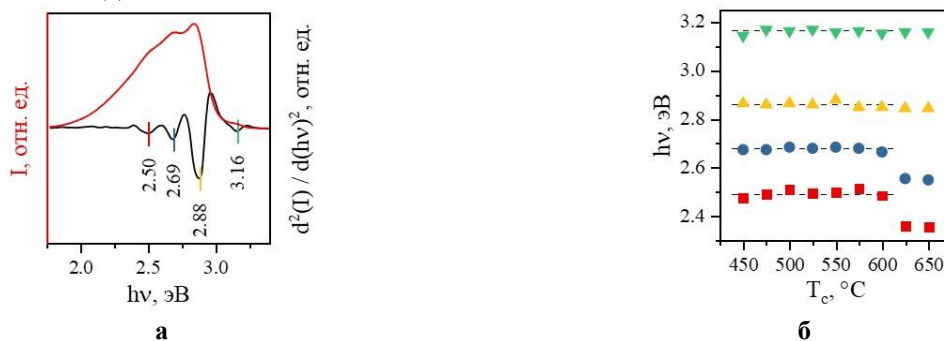


Рис. 1 Исходный и производный спектры ФЛ для образца с $T_c = 550$ °С (а). Зависимость положения полос ФЛ от температуры синтеза (б)

1. Ilyashenko I.N. et al. Intrinsic optical absorption of g-C₃N₄ thin films in ultraviolet range // Optical Materials. 2025. V. 160. 116735.

2. Ильяшенко И.Н. и др. Фотолюминесцентные особенности тонких пленок g-C₃N₄ в диапазоне температур 40–327 К // Известия РАН. Серия физическая. 2025. В печати.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА БЫВШИХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Имшинецкий И.М.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

igorimshin@gmail.com

Титан и его сплавы в настоящее время широко используются во многих отраслях промышленности. В первую очередь это судостроение, энергетика, химическая

промышленность и самолетостроение. В случае применения титановых сплавов в оборудовании, подверженном воздействию агрессивных сред (к примеру, морской воды), необходимо учитывать и в первую очередь предотвращать образование гальванической пары титана с другим металлом/сплавом, что, как правило, ведет к коррозионному разрушению последнего. Одним из возможных способов защиты титана и титановых сплавов является формирование на их поверхности покрытий методом термического оксидирования (ТО). Метод позволяет получать износостойкие покрытия на деталях узлов трения, создавать антизадирные покрытия для крепежных изделий, антикоррозионные покрытия на деталях, эксплуатируемых в морской воде [1-4]. Вместе с тем, ТО имеет ряд существенных недостатков. Метод энергоемок, длителен, трудоемок, имеет высокий процент дефектности и брака, отсутствует возможность повторного оксидирования и восстановления покрытия на деталях, бывших в эксплуатации. Возможным способом решения данной задачи является применение метода плазменного электролитического оксидирования для восстановления покрытий, сформированных методом термического оксидирования, на изделиях из титановых сплавов ранее бывших в эксплуатации.

В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использовали технически чистый титан марки BT1-0 (в масс. %: 0,25 Fe; 0,12 Si; 0,07 C; 0,12 O; 0,04 N; 0,01 H; остальное – Ti). С целью исследования возможности восстановления защитных свойств покрытий на образцы предварительно было нанесено покрытие методом термического оксидирования согласно РД 5 Р.95066-90. Для имитации износа ТО-покрытий в ходе длительной эксплуатации на поверхность модельных образцов наносился дефект с применением трибометра TRB-S-DE (CSM Instruments, Швейцария). Процесс формирования покрытий осуществлялся в двухстадийном биполярном режиме ПЭО. В качестве электролита использовался водный раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Нева реактив, Россия) концентрацией 20 г/л.

СЭМ-изображения поверхности образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Согласно анализу, СЭМ изображений, представленных на рисунке 1 а покрытия, сформированные методом термического оксидирования, имеют сплошную структуру поверхности, без видимых дефектов и брака.

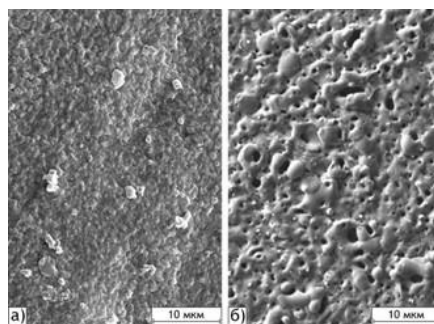


Рис. 1. СЭМ изображения ТО-покрытия (а) и ПЭО-покрытия (б) на сплаве титана BT1-0

Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия) (Cu K α -излучение). Согласно анализу полученных данных ТО-покрытия состоят из оксида титана в модификации рутил, наличие которого обусловлено высокой температурой (800 °С) и длительностью обработки (1 ч) исходных образцов титана. Анализ рентгеновских дифрактограмм ПЭО-покрытий свидетельствует об отличии фазового состава данных слоев, от состава покрытий, полученных методом термического оксидирования. После обработки слоя термического оксида методом ПЭО в составе покрытий была обнаружена метастабильная фаза диоксида титана – анатаз. Наличие данной фазы характерно для ПЭО-покрытий, несмотря на температуру плазменных микроразрядов, достигающую 10 000 °С, их длительность составляет всего лишь несколько десятков микросекунд, поэтому после их затухания зона пробоя резко охлаждается до температуры электролита, что повышает вероятность появления фазы анатаза.

Исследование механических свойств (измерение микротвердости и модуля упругости) проводилось с использованием динамического ультрамикротвердомера DUN-W201



(Shimadzu, Япония). Прикладываемая нагрузка во всех экспериментах составляла 100 мН. Формирование ПЭО-покрытий на поверхности образцов приводит к снижению микротвердости и модуля Юнга по сравнению с покрытиями, полученными термическим оксидированием (табл. 1). В первую очередь это связано с уменьшением концентрации после процесса ПЭО наиболее твердой фазы TiO_2 – рутила и появлением фазы анатаза.

Адгезионные свойства поверхностных слоев исследовали с помощью скратч-тестера Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария). Длина трека составляла 5 мм, нагрузка равномерно увеличивалась от 1 до 40 Н со скоростью 19,5 Н/мин. Для каждого покрытия определяли нагрузку, при которой начиналось отслаивание участков покрытия – L_{C2} . Результаты измерения адгезионных свойств покрытий коррелируют с результатами измерения микротвердости и модуля упругости (табл. 1). ТО-покрытия имеют более высокий модуль упругости, по сравнению с ПЭО-покрытиями, и начинают трескаться и отслаиваться при более низких нагрузках. В то время как ПЭО-покрытия начинают отслаиваться при более высоких значениях нагрузки, при этом площадь образующихся дефектов сильно ниже, по сравнению с ТО-покрытиями.

Табл. 1. Микротвердость и модуль Юнга полученных покрытий

Образец	Нд, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	L_{C2} , Н
Без покрытия	$4,8 \pm 0,5$	137 ± 15	
ТО-покрытие	$5,3 \pm 0,7$	167 ± 19	$6,7 \pm 1,1$
ПЭО-покрытие	$1,8 \pm 0,3$	74 ± 12	$20,8 \pm 1,3$

В результате проведенных исследований установлено, что формирование ПЭО-слоев повышает адгезионную прочность покрытий. Нагрузка, при которой начинают отслаиваться участки покрытий, для образцов обработанных методом плазменного электролитического оксидирования, повысилась в 2-3 раза по сравнению с ТО-покрытиями, для образцов из всех исследуемых сплавов.

1. Синябрюхов С.Л. и др. Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана: Ч 2. Контактная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. 2006. №. 7. С.34-38.

2. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. 399 с.

3. Pushp R. и др. Classification and applications of titanium and its alloys // Materials Today: Proceedings. 2022. №. 54. С.537-542.

4. Равин А.А. Экспериментальные исследования коррозии судовых трубопроводов в морской воде // Морские интеллектуальные технологии. 2012. №. 1. С. 25-28.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 24-79-00098).

СИНТЕЗ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ, ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Коковина О.О.^{1,2}, Тарасова Н.К.^{1,2}

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

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

olya9504@gmail.com

Защитные покрытия – ключевой метод повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов. В настоящее время широко используются защитные покрытия на основе эпоксидных смол. Несмотря на удобство и экономическую эффективность эпоксидных покрытий, в процессе их отверждения образуются дефекты, снижающие защитные свойства. Одним из путей решения этой проблемы является модификация исходной полимерной матрицы [1].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке антикоррозионных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной полиметилметоксисилсесквиоксаном.

В ходе исследования были использованы следующие компоненты: циклоалифатическая



эпоксидная смола марки ST-3000 (EP), обладающая низкой вязкостью и устойчивостью к УФ-излучению, кремнийорганический лак полиметилметоксисилесквиоксан (PMSS), а также аминпропилтриэтоксисилан (APTES).

На первом этапе проводился синтез связующего. Он осуществлялся в две стадии. На первой стадии синтеза эпоксидную смолу грели на водяной бане при 80°C в течение 1 часа. Затем добавляли APTES (3 мас.%) при постоянном перемешивании. В конце вводили PMSS и выдерживали смесь при 80°C в течение 40 минут. На второй стадии синтеза отгоняли метиловый спирт при пониженном давлении. Таким образом были получены связующие с массовым соотношением EP:PMSS 50:50 и 60:40 соответственно. Успешная модификация была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии.

Полученные связующие наносили на предметные стекла, предварительно смешав с отвердителями. После отверждения составов при комнатной температуре, были исследованы твердость и краевой угол смачивания покрытий. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Табл. 1. Свойства полученных покрытий

Характеристика	Соотношение EP и PMSS	
	60:40	50:50
Твердость, усл. ед	0,76	0,52
Краевой угол смачивания, °	82	79

Таким образом, покрытия продемонстрировали хорошие значения твердости, а также увеличение краевого угла смачивания по сравнению с немодифицированной смолой (71°).

Для дальнейших изучений физико-механических и антикоррозионных свойств был выбран состав с массовым соотношением EP:PMSS 50:50. На основе данного состава была изготовлена композиция: в барабан загружали связующее (60 мас.%), слюду-мусковит (35 мас.%) и TiO₂ (5 мас.%). Также в барабан загружался растворитель и фарфоровые шары. После 48 часов вращения шаровой мельницы на рольганге полученную суспензию выгружали, вводили расчетное количество отвердителя и наносили на стеклянные пластины, алюминиевые ленты и пластинки из стали с помощью аппликатора. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Табл. 2. Физико-механические свойства покрытия на основе 50 EP:50 PMSS

Характеристика	Результат
Прочность при изгибе, мм	3
Прочность при ударе, см	25
Адгезия, балл	0
Краевой угол смачивания, °	92
Твердость, усл. ед	0,18

Проанализировав результаты испытаний, можно сделать вывод, что данное покрытие обладает высокой адгезией к металлической подложке, а также гидрофобной поверхностью.

В дальнейшем планируется изучить антикоррозионные и противообрастающие свойства наиболее перспективных составов в условиях тропического климата.

1. Yu R. Hydrophobic and chemically bonded BNNSs@PDA/ODA nanosheets to enhance the protective properties of silicone-epoxy coatings on 2024 Al-alloy // Compos. Commun. 2024. V. 51. Art. 102096.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЯ Ni-SiC, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Куклин И.Э., Барашев Н.Р., Хлебников Н.А., Каштанкин И.Н.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

kuklin.ilya@urfu.ru

Использование специальных покрытий позволяет резко сократить потери металлов, расход ресурсов на их возмещение и дает возможность повысить качество, надёжность и долговечность машин, оборудования и конструкций [1]. Особенно остро данный вопрос стоит в отраслях, где при работе возникают различные виды износа вследствие трения скольжения, трения качения и соударения деталей и механизмов. Перспективным материалом для

повышения износостойкости изделий является карбид кремния поскольку он обладает высокой твердостью 30 ГПа, низким коэффициентом теплового расширения $4,3\text{--}4,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, химической стойкостью и термической стабильностью до 2000 $^{\circ}\text{C}$ [2]. При этом SiC является дешевым и доступным материалом, который изготавливается путем восстановления кварцевого песка углеродом. Перспективным методом нанесения покрытия является высокоскоростное воздушное кислородно-топливное напыление (HVOAF). Эта технология представляет собой процесс, при котором в камеру сгорания подаются материалы покрытия (порошки, проволоки, суспензии, шнуры), разогреваются в ней за счет сгорания топлива пропан-кислород, далее ускоряются сжатым воздухом сверхзвуковой скорости и распыляются. В данной работе представлено исследование структуры, пористости и элементного состава покрытия на основе плакированного никелем карбида кремния напыленного методом HVOAF.

Для напыления использовали плакированный никелем порошок карбида кремния Ni-SiC полученный методом химического осаждения. Порошок содержит 54 масс. % никеля и 46 масс. % карбида кремния, а средний размер частиц составляет 35 мкм. В качестве подложки для нанесения покрытия Ni-SiC использовали образцы из стали 12X18H10T размером 18x10x10 мм.

Покрытие наносили высокоскоростным воздушным кислородно-топливным напылением (HVOAF) с использованием пистолета PD-1000. В качестве горючего газа применяли пропан (чистота 96%) и в качестве газа-окислителя кислород (чистоты 99,95%). Для ускорения частиц до сверхзвуковой скорости в горелку подавали сжатый воздух. Схема процесса представлена на рисунке 1.

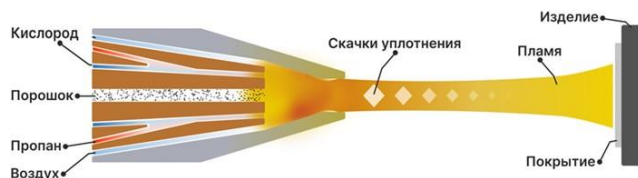


Рис. 1. Схема процесса напыления методом HVOAF

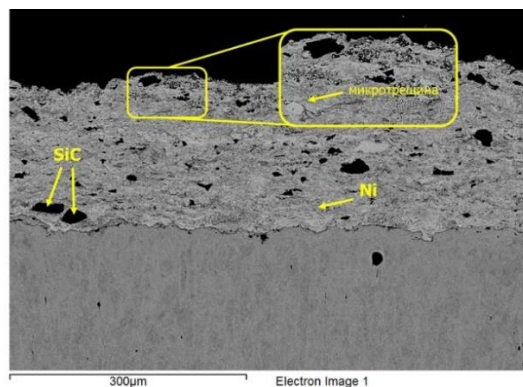


Рис. 2. Микрофотография структуры покрытия Ni-SiC

После напыления были получены микрофотографии бокового шлифа покрытия Ni-SiC и определены структура, пористость и элементный состав. Как видно на рисунке 2 покрытие имеет толщину 180-200 мкм, при этом обладает lamellarной структурой. В процессе напыления частицы нагрелись до необходимой температуры и сформировали плотное однородное покрытие. На границе раздела фаз (подложка-покрытие) не видно отслоение покрытия, что говорит о высокой адгезии. Покрытие представляет собой металлическую никелевую матрицу, в которую включены частицы карбида кремния. Также на фотографии видны нерасплавленные сферические частицы комплексного соединения никеля размером около 1-5 мкм. Данные частицы образовались во время проведения химического осаждения никеля из его раствора и не были полностью удалены из итогового порошка. Их общее содержание оценивается не более чем в 0,5-1 массовых %. Общее содержание кислорода в покрытии после напыления составляет около 4%. В покрытии присутствуют отдельные дефекты в виде пор и микротрещин. Вероятный механизм их формирования заключается в том, что при кристаллизации каплей происходит их усадка, приводящая к возникновению растягивающих напряжений на границах контакта и, как следствие, возможному развитию микротрещин в покрытии.

В результате работы были получены покрытия на основе системы Ni-SiC напыленные



методом HVAOF. Установлено, что необходимо провести серию экспериментов и оценить влияние параметров распыления на структуру самого покрытия. В дальнейшем предлагается проводить напыление с изменением дистанции между подложкой и горелкой, изменить скорость подачи порошка, а также варьировать соотношение газов пропан-кислород.

1. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.

2. Dorfman M. Thermal spray materials // Adv. Mater. Process. 2002. V. 160. P. 49-51.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-23-00715).

ПРОЗРАЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ФТОРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК SnO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кушакова А.И.^{1,2}, Коваленко А.С.², Николаев А.М.², Шилова О.А.^{1,2}

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

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

Диоксид олова (SnO_2) представляет собой высокоэффективный материал для прозрачных электропроводящих пленок, которые широко используются в электронике, фотонике, солнечных элементах, дисплеях и сенсорах. Этот материал отличается своей высокой прозрачностью в видимом диапазоне, отличной химической стабильностью, отсутствием токсичности и доступностью сырья. Фторирование SnO_2 позволяет значительно улучшить электронные свойства за счет повышения концентрации носителей заряда и снижения удельного сопротивления, но может негативно влиять на оптические характеристики, снижая прозрачность из-за усиления рассеяния света на границах кристаллитов. В связи с этим необходимо подобрать оптимальные условия синтеза тонких фторированных пленок SnO_2 , для достижения высокой прозрачности и низкого удельного сопротивления.

Для синтеза пленок был выбран золь-гель метод, отличающийся простотой, экономичностью и возможностью точного контроля структуры и морфологии на наноуровне. На первом этапе были приготовлены золь-гель системы на основе хлорида олова(II) и фторида аммония с использованием трёх растворителей: этанола, бутанола-1 и изопропанола. Полученные золи наносили на очищенные стеклянные подложки методом спин-коатинга, после чего проводили сушку при комнатной температуре и термообработку в муфельной печи при 450°C в течение 1 часа.

Для первоначальной оптимизации применялся метод латинского квадрата, показанный в Табл. 1, где варьировались три фактора на трех уровнях: тип растворителя, содержание фтора (от 5 до 15 ат.%) и количество слоев (от 10 до 20).

Табл. 1. Планирование эксперимента по методу латинского квадрата

Фактор В: количество фтора, ат.%	Фактор А: тип органического растворителя		
	A1 – этанол	A2 – бутанол-1	A3 – изопропанол
B1 – 5	C1 – 10 слоев (№1)	C3 – 20 слоев (№2)	C2 – 15 слоев (№3)
B2 – 10	C2 – 15 слоев (№4)	C1 – 10 слоев (№5)	C3 – 20 слоев (№6)
B3 – 15	C3 – 20 слоев (№7)	C2 – 15 слоев (№8)	C1 – 10 слоев (№9)

Прозрачность пленок оценивали с помощью УФ-видимого спектрофотометра в диапазоне 200–1100 нм. Результаты варьировались от 68 до 86 %, что говорит о том, что пленки достаточно прозрачные в видимом диапазоне. При этом наибольшая прозрачность (86 %) достигнута для образцов на основе этанола с содержанием фтора 5–10 ат.% и количеством слоёв 10–15 (№1, №4).

Статистическая обработка по методу латинского квадрата (Рис. 1) показала, что увеличение содержания фтора и количества слоёв снижает прозрачность до 68–77 % из-за роста кристаллитов и рассеяния света на них.

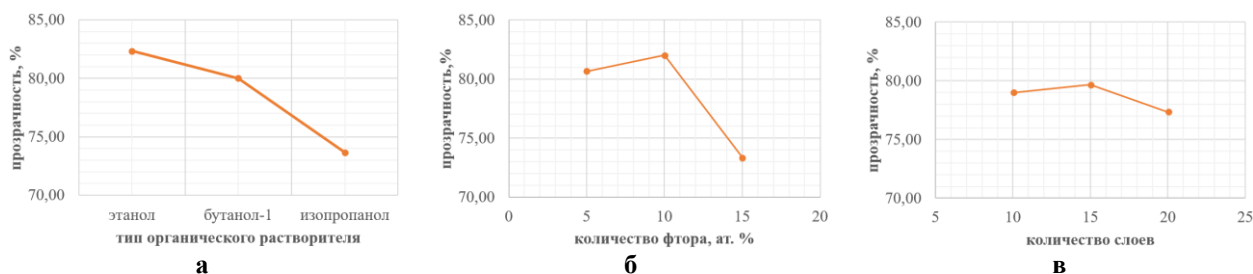


Рис. 1. Статистическая обработка результатов прозрачности по методу латинского квадрата (а – влияние типа растворителя, б – влияние количества фтора, в – влияние количества слоев)

Электропроводность оценивалась с использованием циклической вольтамперометрии, показав удельное сопротивление от $0,3 \cdot 10^{10}$ до $14 \cdot 10^{10}$ Ом/кв. Минимальное сопротивление наблюдалось для образца №6 (изопропанол, 10 ат.% фтора, 20 слоев), что указывает на оптимальное допирование и толщину пленки. Пленки на основе бутанола-1 имели сопротивление, сравнимое с подложкой без покрытия, что связано с низкой кристаллическостью и дефектами структуры.

Статистическая обработка по методу латинского квадрата (Рис. 2) показала, что пленки на основе этанола показывают сопротивление выше из-за меньшей плотности носителей заряда, а увеличение фтора и числа слоёв снижает его за счёт роста свободных электронов и улучшения проводящей структуры.

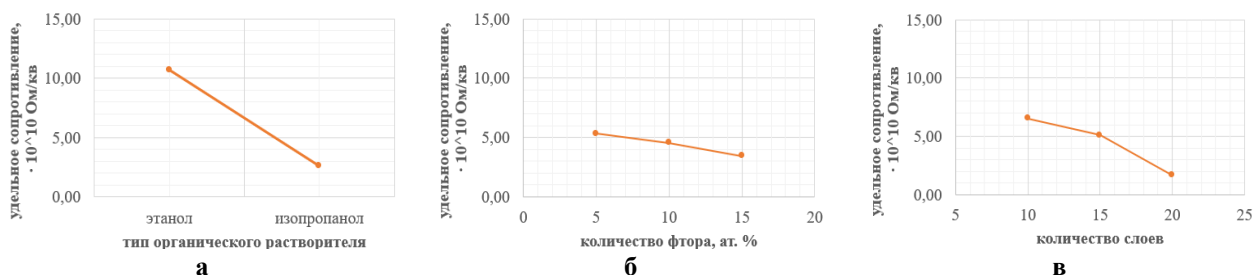


Рис. 2. Статистическая обработка результатов удельного поверхностного сопротивления по методу латинского квадрата (а – влияние типа растворителя, б – влияние количества фтора, в – влияние количества слоев)

На основании полученных данных дальнейшие исследования сосредоточили на наиболее прозрачных пленках, синтезированных с использованием этанола, с варьированием содержания фтора (5 и 10 ат.%) и числа слоёв (15–30).

Целью являлось изучение влияния условий синтеза фторированных тонких пленок SnO_2 на основе этилового спирта на их прозрачность и электропроводность.

Результаты прозрачности в видимом спектре (Табл. 2) варьировались от 72 до 81%. Для 5 ат.% фтора наилучшая прозрачность (81%) достигнута при 20 слоях, с последующим снижением на 5–9% при 25–30 слоях из-за накопления дефектов. Для 10 ат.% фтора пик (77%) приходится на 20 слоев, с меньшим разбросом (1–2%), что свидетельствует о стабилизирующем эффекте допирования. Дальнейшее увеличение количества слоев приводит к снижению прозрачности за счёт усиления рассеяния света на более крупных кристаллитах.

Табл. 2. Результаты измерения прозрачности образцов на основе этилового спирта

Количество слоев	5 ат. % F	10 ат. % F
15	75 %	76 %
20	81 %	77 %
25	74 %	76 %
30	72 %	75 %

Минимальное удельное поверхностное сопротивление (Табл. 3) зафиксировано для состава с 5 ат.% фтора и 20 слоями – $2,1 \cdot 10^8$ Ом/кв. (наилучший результат во всём исследовании), что отражает оптимальное соотношение концентрации носителей заряда и структурного совершенства пленки.



Табл. 3. Результаты измерения удельного поверхностного электрического сопротивления образцов на основе этилового спирта

Количество слоев	5 ат. % F	10 ат. % F
15	$3,7 \cdot 10^8 \Omega / \square$	$3,0 \cdot 10^8 \Omega / \square$
20	$2,1 \cdot 10^8 \Omega / \square$	$5,9 \cdot 10^8 \Omega / \square$
25	$5,0 \cdot 10^8 \Omega / \square$	$3,3 \cdot 10^8 \Omega / \square$
30	$3,3 \cdot 10^8 \Omega / \square$	$4,5 \cdot 10^8 \Omega / \square$

Таким образом, оптимальными характеристиками обладают пленки, полученные из растворов на основе этанола, содержащие 5 ат. % F, нанесенные в 20 слоев. Так обеспечивается прозрачность на уровне 81% при минимальном удельном сопротивлении, что делает пленки перспективными для оптоэлектронных применений, включая гибкие солнечные элементы, и соответствует стандартам стекол с покрытием FTO: 80–85%.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛЕННЫМИ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Новосадов Н.И.¹, Гудков М.В.¹, Гусаров С.С.¹, Тимофеева В.А.¹,
Савин В.С.², Мельников В.П.¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
nicknovosadov@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают огромным потенциалом для создания новых поколений материалов — от гибкой электроники и носимых сенсоров до высокопрочных покрытий. Однако их склонность к агрегации препятствует созданию однородных композитов с прогнозируемыми свойствами. Одним из ключевых методов решения этой проблемы является химическая модификация поверхности УНТ.

В данной работе исследовалось влияние типа окисления одностенных УНТ (с использованием перманганата калия, дихромата калия и их смеси) на структуру и механические свойства тонких пленок на основе поливинилового спирта (ПВС). Такой выбор модельной системы не случаен: ПВС широко используется в качестве основы для биосовместимых покрытий, мембран и подложек для гибкой электроники, где контроль механических свойств критически важен.

Установлен фундаментальный факт: максимальное упрочнение пленки (увеличение модуля упругости до 5907 МПа и прочности до 95 МПа) наблюдается при сверхнизкой концентрации ОУНТ — 0,01%. Это открывает путь к созданию экономичных и высокоэффективных композитов, где минимальное количество модифицированного наполнителя дает значительный эффект. Полученный результат особенно важен для разработки ультратонких функциональных покрытий, где необходимо сочетание гибкости и прочности.

При этом выявлена нетривиальная зависимость: увеличение концентрации наполнителя всего до 0,1% закономерно приводит к снижению прочностных характеристик из-за уменьшения степени кристалличности полимерной матрицы. Это указывает на существование оптимального «окна концентраций» для достижения заданных свойств, что является практическим руководством при проектировании материалов.

Важно, что максимальное усиление достигается не при максимальной, а при оптимальной степени окисления (соотношение нанотрубка:окислитель = 1:3). Это демонстрирует возможность тонкой «настройки» поверхности УНТ для управления структурой и свойствами конечного продукта.

Таким образом, работа не только углубляет фундаментальное понимание механизмов усиления полимеров нанонаполнителями, но и устанавливает четкие критерии для направленного синтеза композитов с заданным комплексом свойств. Полученные результаты



задают новые ориентиры для разработки перспективных материалов, в частности, для создания высокочувствительных сенсоров, где важна стабильность механических характеристик, и биосовместимых пленок с контролируемой упругостью.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Потапова С.С.^{1,2}, Копчук Д.С.^{1,2}, Зырянов Г.В.^{1,2}, Марков В.Ф.^{1,3}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия
svetlana.rybakova@urfu.ru

Газы занимают одну из основных позиций в биомедицине, науке, технологии и сельском хозяйстве. Химические и физические свойства большинства из известных газов были изучены еще в XVIII веке, когда они были открыты и описаны. В отличие от жидкостей и твердых субстанций газы гораздо труднее использовать для проведения тех или иных превращений. В дополнение молекулы газов электронейтральны, и поэтому электростатические взаимодействия газов с другими молекулами гораздо менее эффективны, чем, например, катионов или анионов такого же размера, хотя и некоторые газы обладают дипольными и квадрупольными моментами [1].

Из-за сильного вредного воздействия на окружающую среду и здоровье человека газы NO_x требуют систематического мониторинга в различных условиях. Эти условия требуют разработки новых, улучшенных методов и инструментов для фиксации NO_x, химического преобразования, хранения и утилизации [2–4].

Нами гидрохимическим осаждением из реакционной смеси, содержащей фиксированные концентрации водных растворов PbAc₂, Na₃Cit, NH₄OH, NH₄OH и N₂H₄CS при варьировании от 0.0024 до 0.005 мг органических соединений получены тонкопленочные соединения в системе PbS. Процесс осаждения проводили на подложки из фотостекла при температуре 353 К в течение 90 мин. Далее были изготовлены сенсорные элементы с чувствительной площадкой 5×7 мм. Сенсорные свойства обсуждаемых пленок по отношению к газообразному оксиду азота исследовали в специально изготовленной герметичной ячейке, в которой с помощью прижимных контактов устанавливали сенсорный элемент и подавали газозоодушную смесь, содержащую 220 мг/м³ NO.

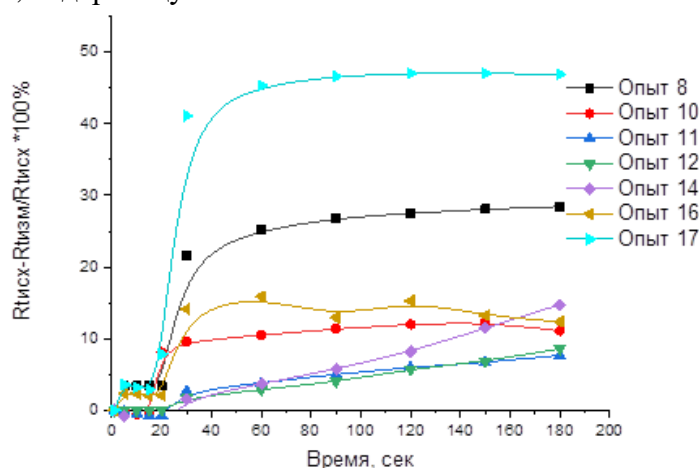


Рис. 1. Кинетические кривые отклика пленок PbS, осажденных на фотостекло к оксиду азота в воздушной смеси при концентрации NO= 220 мг/м³

На рис. 1 приведены кинетические зависимости изменения параметра $[(R_t R_0)/R_0] \cdot 100\%$ сенсорных элементов на основе синтезированных плёнок (R_0 и R_t – сопротивление до и после контакта с оксидом азота). Максимальное значение отклика (45%) получено у плёнок, полученных в ванне с 0.0036 г органического соединения,

предварительно растворенного в этиловом эфире уксусной кислоты. Стоит отметить, что изготовленные сенсорные элементы дают отклик к присутствию оксида азота в течении первых 5 сек и уже к 25 сек отклик практически достигает максимума. Омическое сопротивление сенсорных элементов после извлечения из измеряемой среды на воздух возвращается к своему исходному значению R_0 при комнатной температуре в течение 20–40 мин.

1. Zarra S. et al. Molecular containers in complex chemical systems//Chem Soc. Rev. 2015. Т. 44. №. 2. С. 419-432.
2. Rebek J. Assembly and encapsulation with self-complementary molecules//Chem. Soc. Rev. 1996. V. 25. P. 255–264.
3. Rebek J. Molecular behavior in small spaces // Acc. Chem. Res. 2009. Vol. 42. P. 1660–1668.
4. Cronin L. Inorganic Molecular Capsules: From Structure to Function//Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V.45. P. 3576–3578.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №25-73-30016).

МОДИФИКАЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Пронина Д.В.¹, Евдокимова Е.Н.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
pronina1779@yandex.ru

подавляющее большинство конструкционных металлических материалов подвержено воздействию атмосферной коррозии, что приводит к повреждению, снижению сроков эксплуатации и увеличению финансовых затрат [1]. Одним из путей решения данной проблемы является применение защитных покрытий на основе эпоксидной матрицы с добавками модифицированных углеродных наночастиц, в частности наноалмазов детонационного синтеза (ДНА). За счет большого количества разнообразных поверхностных функциональных групп ДНА обладают возможностью аппретирувания и модификации поверхности, что расширяет области их практического применения в качестве эффективных наполнителей для функциональных покрытий [2,3]. Модифицирование наноалмазов позволяет улучшить распределение наполнителя в матрице, повышению гидрофобности, что может способствовать предотвращению проникновения коррозионных агентов внутрь покрытия и его дальнейшего разрушения [4].

Целью данного исследования является разработка новых защитных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы и модифицированных полиметилметоксисилсесквиоксаном (PMSS) наноалмазов детонационного синтеза.

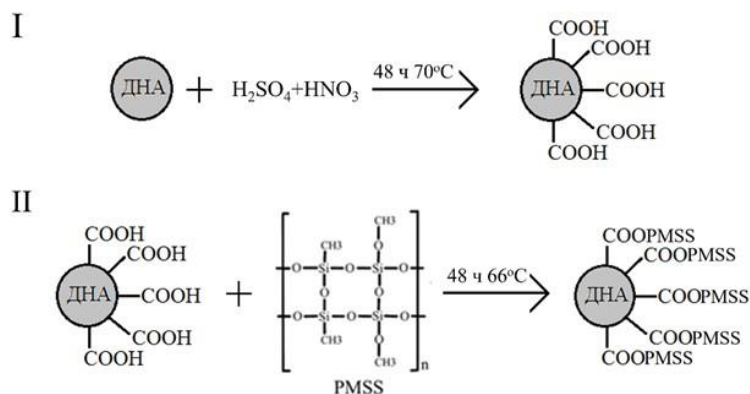


Рис.1 Схема модификации ДНА полиметилметоксисилсесквиоксаном (PMSS)

На первом этапе работы были получены модифицированные наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) по схеме, представленной на рисунке 1. Модификация проводилась по двухстадийной методике. На первой стадии происходило окисление ДНА смесью концентрированных серной и азотной кислот в течение 48 часов при температуре 70°C . После была проведена нейтрализация 2М раствором NaOH . Затем наноалмазы отделяли

от раствора центрифугированием ($4000 \text{ об. мин}^{-1}$, 20 мин), промывали 2М раствором NaOH и сушили 24 часа при комнатной температуре. Полученные частицы обозначали ДНА-СООН.

Вторая стадия заключалась во взаимодействии ДНА-СООН с полиметилметоксисилсеквиоксаном в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в течение 48 часов при температуре 66°C . Полученные частицы отделяли от раствора центрифугированием ($4000 \text{ об. мин}^{-1}$, 20 мин), промывали ТГФ и сушили при комнатной температуре.

Полученные модифицированные частицы ДНА были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии.

В настоящее время ведутся исследования физико-механических свойств и краевого угла смачивания покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы с различным количеством модифицированных ДНА.

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

2. Hajiali F., Shojaei A. Silane functionalization of nanodiamond for polymer nanocomposites-effect of degree of silanization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 506. P. 254-263.

3. Samardžija M. et al. Epoxy coating modification with metal nanoparticles to improve the anticorrosion, migration, and antibacterial properties // Coatings. 2023.V. 13. №. 7. P. 1201.

4. Qin S. et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-coated nanodiamonds for multifunctional applications // Journal of Materials Science. 2018. V. 53. №. 23. P. 15915-15926.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ПРЕПАРАТА ОС-20А НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЁРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ

Седусов И.В.

ООО “ОКТАХИМ”, Пермь, Россия

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

isedusov@gmail.com

Поверхностно-активные вещества и их смеси широко применяются в модифицировании поверхностей различных материалов за счёт создания адсорбционных слоёв. Для этого часто используют неионогенные поверхностно-активные вещества, относящиеся к классу амфифильных соединений. Гидрофильный фрагмент НПАВ нейтрален и обычно включает цепочку полиэтиленгликоля, гидрофобный представлен алкильной группой, алкилфенольным остатком или жирным спиртом [1].

Данное исследование посвящено изучению поведения на границе жидкость – твердое тело препарата ОС-20А, который представляет собой оксиэтилированный жирный спирт с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{OH}$. В качестве поверхности использовался окисленный полиэтиленовый воск.

Смачивание полиэтиленового воска изучали методом лежащей капли [2] на приборе DSA-25E фирмы KRUESS в широком интервале концентраций. Изотерма краевых углов смачивания ОС-20А в полулогарифмических координатах представлена на рисунке 1.

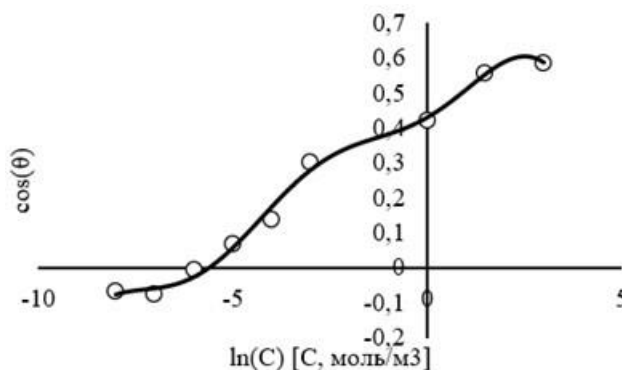


Рис. 1. Изотерма краевых углов смачивания полиэтиленового воска растворами препарата ОС-20А

На полученном графике можно выделить три участка: незначительное изменение краевого угла, уменьшение краевого угла, приводящее к инверсии смачивания, достижение



некоторого равновесного значения в области высоких концентраций.

Знание концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и краевого угла смачивания позволяет рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности твёрдого тела [3].

Полученная зависимость сходна с изотермой Лэнгмюра, описывающей мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородной поверхности. Однако представление данных в координатах $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ даёт низкие значения коэффициента корреляции $R^2=0,0254$.

Невыполнение Лэнгмюровской изотермы может быть связано с более сложным поведением молекул НПАВа на межфазной границе, обусловленным их структурой [4].

1. Schick M. J. (ed.). Nonionic surfactants: physical chemistry. CRC Press, 1987.

2. Berry J. D. et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry //Journal of colloid and interface science. 2015. Т. 454. С. 226-237.

3. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Влияние химической природы компонентов на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ // Вести Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 43. № 3. С. 186-194.

4. Somasundaran P., Kunjappu J. T. In-situ investigation of adsorbed surfactants and polymers on solids in solution //Colloids and Surfaces. 1989. Т. 37. С. 245-268.

Автор выражает благодарность к.х.н. М.Г.Щербань за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ОЦЕНКА КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМА МЕТАЛЛА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ TiO_2/V_2O_5

Синило Д.А., Кусов В.Е., Захарова Н.В.

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

sinilodanil.1@mail.ru

В последние годы, с учетом тенденций развития научно-технического прогресса, наблюдается растущий интерес к нанотехнологическим процессам, как к ключевому инструменту, для создания функциональных материалов, в частности металлооксидных хеморезистивных газовых сенсоров. Наряду с однокомпонентными оксидными газочувствительными покрытиями, перспективными являются двухкомпонентные системы, например, TiO_2/V_2O_5 , которые позволяют комбинировать преимущества отдельных компонентов с возможным проявлением синергетического эффекта. Перспективным методом создания таких покрытий на поверхности подложки является метод молекулярного наслаивания (МН), также известный за рубежом как Atomic Layer Deposition (ALD) или атомно-слоевое осаждение (АСО), обеспечивающий точность создания поверхностных структур на атомно-молекулярном уровне [1].

Титан-, ванадийоксидные покрытия синтезировали на поверхности керамических пластин $\square-Al_2O_3$ (А) с применением метода МН путем многократной попеременной обработки парами $TiCl_4$ (600 циклов обработки), с последующей обработкой парами $VOCl_3$ и H_2O варьируемое количество раз ($n = 25, 50$ и 75). Полученные двухкомпонентные покрытия состава $A-600TiO_2-nV_2O_5$ охарактеризованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). С целью разделения сложного спектра на составляющие, отвечающие различному координационному окружению атомов титана и ванадия, край фундаментального поглощения представляли суммой полос, описываемых распределением Ферми-Дирака [2]. Результаты математического разделения экспериментально полученных спектров ЭСДО представлены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты математического разделения ЭСДО-спектров

Обозначение образцов	1 полоса		2 полоса	
	E_1 , эВ	I_1 , %	E_2 , эВ	I_2 , %
A-600TiO ₂	3,5	91	3,2	9
A-600TiO ₂ -25V ₂ O ₅	3,5	66	2,6	33
A-600TiO ₂ -50V ₂ O ₅	3,5	58	2,6	42
A-600TiO ₂ -75V ₂ O ₅	3,4	58	2,5	42



В результате проведения 600 циклов обработки парами тетрахлорида титана и воды на поверхности формируется титаноксидное покрытие, содержащее искаженные тетраэдрические ($E_1 = 3,5$ эВ) и октаэдрические комплексы титана с ($E_2 = 3,2$ эВ). Обработка образцов $A-600TiO_2$ парами $VOCl_3$ и H_2O приводит к формированию на их поверхности ванадийоксидных комплексов, где координация атома ванадия аналогична его состоянию в кристаллическом V_2O_5 ($E_2 = 2,5-2,6$ эВ) [3-4]. При этом ванадийоксидное покрытие вызывает перестройку уже сформировавшихся титаноксидных комплексов, снижая координационное число титана ($KЧ_{Ti}$) с 6 до 4 и интенсивности полос поглощения I_1 , отвечающих тетраэдрически координированному титану в TiO_2 . Это свидетельствует о взаимодействии ванадийоксидных структур с титаноксидными с образованием связей $Ti-O-V$ и частичным перекрыванием поверхности TiO_2 .

1. Малыгин А.А. Метод молекулярного наслаивания: от фундаментальных исследований к коммерциализации // Российский химический журнал. 2013. Т. 57. №. 6. С.7-20.

2. Соснов Е.А., Соснов Д.Е. Патент № 2022613122 // Бюл. изобр. 2022. №. 4. С. 1.

3. Захарова Н.В. и др. Синтез и свойства ванадийоксидных нанопокровов на поверхности поликристаллического $\alpha-Al_2O_3$ // ЖПХ. 2023. Т. 96. №. 5. С.502-511.

4. Захарова Н.В. и др. Структурно-морфологические особенности поверхности поликристаллического оксида алюминия после нанесения титаноксидных нанопокровов различной толщины // ЖОХ. 2020. Т. 90. №. 9. С.1414-1421.

РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ

Тарасова Н.К.^{1,2}, Фролова А.А.²

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

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

Ngolubeva99@yandex.ru

Органо-неорганические композиционные материалы применяются для защиты от воздействия коррозии. В качестве матрицы используют различные полимеры, которые обладают ценными свойствами. Например, эпоксидные смолы превосходно выдерживают сверхнизкие температуры и обладают повышенной коррозионной стойкостью. Несмотря на свои уникальные свойства, эти полимеры имеют ограничения. Для улучшения присущих им характеристик применяется химическая модификация исходной полимерной матрицы различными функциональными группами.

В связи с этим, цель данного исследования - разработка и совершенствование технологий получения гибридных экологически безопасных защитных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы с высокой стойкостью к атмосферной коррозии. Методом химической модификации был синтезирован ряд гибридных связующих на основе эпоксидной матрицы (EP), модифицированной полиметилметоксисилсесквиоксаном (PMSS).

На первой стадии к эпоксидной смоле добавляли 3 мас. % аминпропилтриэтоксисилана для разрыва оксидных групп. На второй стадии к образовавшейся вторичной ОН-группе присоединяли PMSS (5, 10, 20, 25, 30 мас. %). Таким образом были получены покрытия с условными обозначениями: 95EP - 5PMSS, 90EP - 10PMSS, 80EP - 20PMSS, 75EP - 25PMSS, 70EP - 30PMSS.

Взаимодействие между EP и PMSS было исследовано методом ИК-спектроскопии. Появление пика при 846 см^{-1} подтверждает образование $C-O-Si$ – группы в циклоалифатической эпоксидной смоле, модифицированной PMSS. Наличие пика при 1446 см^{-1} свидетельствует о деформационных колебаниях N-H связи, что подтверждает успешную модификацию эпоксидной смолы. Также присутствуют полосы с максимумами 2930 см^{-1} и 2933 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям C-H- связей функциональных групп, присутствующих в эпоксидной матрице.

Было исследовано влияние химической модификации на показатель краевого угла



смачивания отвержденных связующих в сравнении с немодифицированной ЕР. Химическая модификация эпоксидной смолы кремнийорганическим связующим повышает краевой угол смачивания от 71° до $80^\circ - 84^\circ$.

На следующем этапе были разработаны композиции на основе связующих с наполнителями (слюда-мусковит и TiO_2). Для сравнения физико-механических свойств была разработана композиция на основе предварительно химически немодифицированной эпоксидной смолы.

Были исследованы физико-механические свойства покрытий на основе разработанных композиций. Введение наполнителей повышает показатель краевого угла смачивания и твердость покрытий. Значения краевого угла смачивания покрытий варьировались от 79° до 92° , при этом лучшие показатели имеют композиции на основе связующего 90ЕР-10PMSS и предварительно химически немодифицированного связующего. Покрытия характеризуются высокой прочностью при ударе (30–40 см). Испытание на прочность при изгибе показало, что композиции на основе связующих 70ЕР-30PMSS и 90ЕР-10PMSS обладают самой высокой эластичностью - 1 мм. Все покрытия имеют высокую адгезию к металлической подложке.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что предварительная модификация эпоксидной матрицы с помощью полиметилметоксисилсесквиоксана позволяет улучшить физико-механические свойства покрытий.

ИЗМЕНЕНИЕ УДАРНОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКОЛ ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ReAlSiN

Турсунханова Р.Б.¹, Сергеев В.П.^{1,2}

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

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

rbt1@tpu.ru

Кварцевое стекло является важным оптическим материалом, широко используемым в современных высокотехнологичных отраслях, включая авиацию и космонавтику, где критически важно сочетание высокой прозрачности в видимом диапазоне и достаточной прочности. В условиях эксплуатации поверхность стекла подвергаются воздействию высокоскоростных потоков различных частиц: в земной атмосфере – частиц песка, пыли и др., а в космическом пространстве – микрометеороидов и техногенного мусора. Многократные удары твердых частиц приводят к образованию кратеров, трещин, локальному измельчению материала и, как следствие, к деградации прочностных и оптических характеристик изделий [1].

Одним из наиболее перспективных подходов к повышению эрозионной стойкости стекла является формирование на его поверхности нанокompозитных защитных покрытий. В частности, нанокompозитные нитридные покрытия на основе AlSiN характеризуются высокой твердостью при сохранении достаточной оптической прозрачности, что делает их привлекательными для защиты оптических элементов [2]. Для кварцевого стекла уже показано, что нанокompозитные покрытия системы Al-Si-N , полученные методом импульсного магнетронного распыления, позволяют существенно увеличивать микротвердость поверхностного слоя и стойкость к воздействию высокоскоростных потоков железных микрочастиц [3, 4]. Однако в большинстве опубликованных работ, посвященных AlSiN -покрытиям на стекле, они рассматриваются с точки зрения модификации только структуры. В настоящей работе предлагается ввести в состав AlSiN -покрытия тяжелый элемент – рений. Это даёт основание предполагать, что его введение в состав нанокompозитного AlSiN -покрытия может одновременно способствовать увеличению физической плотности материала и повышению защитных противоударных характеристик покрытий на стекле.

Цель работы – установить закономерности влияния состава и структуры нанокompозитных покрытий ReAlSiN , полученных методом магнетронного напыления, на ударную стойкость кварцевого стекла.

Для решения поставленной цели нанокompозитные покрытия ReAlSiN синтезировали на подложках из кварцевого стекла марки «КВ» методом импульсного магнетронного распыления на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ» (НПП «Техимплант лтд», Томск) в среде аргона и азота. В качестве мишени использовали сплав $\text{Al}_{1-y-z}\text{Si}_y\text{Re}_z$. Средняя толщина покрытия ~ 4 мкм определялась с помощью сканирующего микроскопа в поперечном сечении образца. Плотность полученного покрытия $\text{Re}_{12}\text{Al}_{34}\text{Si}_{11}\text{N}_{43}$ оказалась равной $5,9 \pm 0,09$ г/см³. Ее рассчитывали по результатам измерения массы подложек до и после нанесения покрытия гравиметрическим способом. Плотность исходного кварцевого стекла составляла $2,7 \pm 0,05$ г/см³. Эти измерения свидетельствуют о формировании более плотного поверхностного слоя при нанесении исследуемых покрытий.

Структурно-фазовое состояние покрытий исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), морфологию поверхности после испытаний – методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Экспериментальные испытания на ударную стойкость проводили путём обстрела поверхности потоком микрочастиц железного порошка со скоростью 5-8 км/с с использованием легкогазовой пушки. Эти методики подробно описаны в [5]. Механические (микротвёрдость (H_μ) и модуль упругости (E^*)) характеристики покрытий определяли также согласно [5].

По данным РСА и ПЭМ установлено, что покрытия ReAlSiN имеют нанокompозитную структуру: столбчатые нанокристаллиты фазы AlN с гексагональной плотноупакованной решёткой (ICDD #01-088-2360) распределены в аморфной матрице ReAlSiN . Близко находящиеся друг к другу столбцы в покрытии располагаются нормально к поверхности подложки.

Сопоставление плотности исходного кварцевого стекла ($2,7$ г/см³) и средней плотности покрытия ReAlSiN ($5,9$ г/см³) показывает, что легирование рением и формирование нанокompозитной структуры приводят к существенному уплотнению поверхностного слоя. Такое уплотнение уменьшает объём пор и дефектов в покрытии, повышает модуль упругости и затрудняет распространение трещин при ударном воздействии. Механические свойства покрытия ReAlSiN составили: микротвёрдость $H_\mu = 22,9 \pm 0,88$ ГПа и приведенный модуль упругости $E^* = 217,3 \pm 3,9$ ГПа. Для подложки из кварцевого стекла SiO_2 характерны значения $H_\mu = 9,2 \pm 0,4$ ГПа и $E^* = 75,3 \pm 11,3$ ГПа.

На СЭМ-изображениях поверхности подложек без покрытия и с покрытием ReAlSiN после обстрела потоком микрочастиц железа (рис. 1) наблюдается формирование кратеров конусообразной формы. При этом для подложек с покрытием ReAlSiN отмечаются существенное снижение количества кратеров в 3,65 раза по сравнению с подложкой без покрытия, что свидетельствует об увеличении ударной стойкости поверхностного слоя стеклянных образцов.

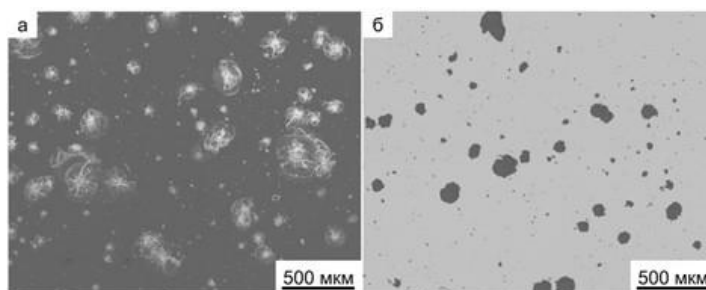


Рис. 1. СЭМ-изображения участков с образованием кратеров на поверхности подложки: без покрытия (а) и с покрытием ReAlSiN (б)

Таким образом, ключевым фактором, определяющим ударную стойкость системы «кварцевое стекло – многокомпонентное покрытие ReAlSiN », является формирование нанокompозитной структуры со столбцами из нанокристаллитов AlN в аморфной матрице, а также повышение плотности материала за счёт введения в покрытие легирующего элемента рения, имеющего большую атомную массу. При этом обеспечивается оптимальное сочетание высокой плотности и твёрдости, модуля упругости и ударной стойкости поверхностного слоя,



что приводит к эффективному сопротивлению процессам образования кратеров и развития ударных дефектов.

1. Воробьев Ю.А. и др. Влияние высокоскоростных ударов метеороидов и частиц космического мусора на прочность стекол иллюминаторов модулей Международной космической станции // Космическая техника и технологии. 2015. Т. 1. № 8. С. 53-66.
2. Mishra S.K., et al. Development of hard and optically transparent Al-Si-N nanocomposite coatings // Surface and Interface Analysis. 2017. Vol. 49. № 4. P. 345-348.
3. Божко И.А. и др. Экспериментальное исследование воздействия потока высокоскоростных микрочастиц на защитные покрытия системы Al-Si-N. 2017. Т. 14. № 1. С. 95-99.
4. Sergeev V.P. et al. The optical and mechanical properties of quartz glass with nanocomposite coatings based on Al-Si-N and In-Sn-O // AIP Conference Proceedings. 2022. Vol. 2509. P. 020169.
5. Sergeev V.P. et al. The peculiar alterations of the optical and mechanical characteristics of the quartz glass plates with a reinforcing coating under the collision with a hyper-velocity flux of microparticles // Acta Astronautica. 2024. Vol. 216. P. 428-436.

Исследование выполнено в рамках программ развития Томского политехнического университета и госзадания ИФПМ СО РАН (проект FWRW-2021-0003).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МЕДИ-СЕРЕБРА

Тюпеева С.А., Татов А.В., Пирогов М.А., Серов А.М., Голик Д.Б.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
tuppeev1975@icloud.com

В настоящее время изучение тонких пленок для сенсоров является актуальным направлением, в связи с их широким применением в таких областях, как медицина, научно-исследовательская деятельность и др. [1]. Особое внимание при изучении тонких пленок уделяется синтезу материалов, отвечающих за электрохимические реакции. Наночастицы ГЦФ меди-серебра являются перспективным материалом для измерения уровня глюкозы в крови, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [2], таким как высокие каталитические свойства, селективность и электропроводность. Таким образом целью данной работы является исследование морфологии тонких пленок ГЦФ меди-серебра.

Получение пленок проводилось методом Ленгмюра-Блоджетт [3]. На первом этапе были приготовлены эквимольные рабочие растворы 0,1 мМ ГЦФ калия ($K_3[Fe(CN)_6]$), нитрата серебра ($AgNO_3$) и сульфата меди ($CuSO_4$). Также был приготовлен 0,3 г/мл раствор стеариновой кислоты в гексане.

На следующем этапе добавляли раствор ГЦФ калия в ванну Ленгмюра-Блоджетт. После, добавляли раствор стеариновой кислоты на поверхность раствора ГЦФ калия в объеме 50 мкл и ожидали 20 минут для испарения гексана. Далее, последовательно вводили растворы нитрата серебра и сульфата меди в субфазу и ожидали 20 минут для получения наночастиц ГЦФ меди-серебра. На заключительном этапе проводили осаждение тонких пленок ГЦФ меди-серебра на подложку.

Морфологию пленок ГЦФ меди-серебра, исследовали на атомно-силовом микроскопе *Ntegra Maxima*. В результате получили 3D-изображения поверхностей пленок, плотность распределения шероховатостей на поверхности пленки, а также усредненный профиль сечения, представленные на рисунке 1.

В результате анализа полученных графиков и изображений установлено, что пленки формируются из агрегатов наночастиц ГЦФ меди-серебра диаметром от 0,1 до 1 мкм и обладают неравномерной поверхностью максимальной толщиной 160 нм. На поверхности пленки наблюдается 244 кристаллита, что позволяет сделать вывод о наличии большого числа активных центров. Результаты анализа плотности распределения шероховатости показывают, что большинство кристаллитов имеют высоту 43 нм.

На основе полученных данных, можно сделать вывод, что тонкие пленки ГЦФ меди-серебра обладают пористой структурой поверхности, так как на 2D-материале имеется большое количество кристаллитов, что позволяет использовать их для создания

высококочувствительных сенсоров для определения концентрации глюкозы. Это позволяет сделать вывод о широких перспективах использования полученного материала для создания высококочувствительных сенсоров, как на органические, так и неорганические соединения.

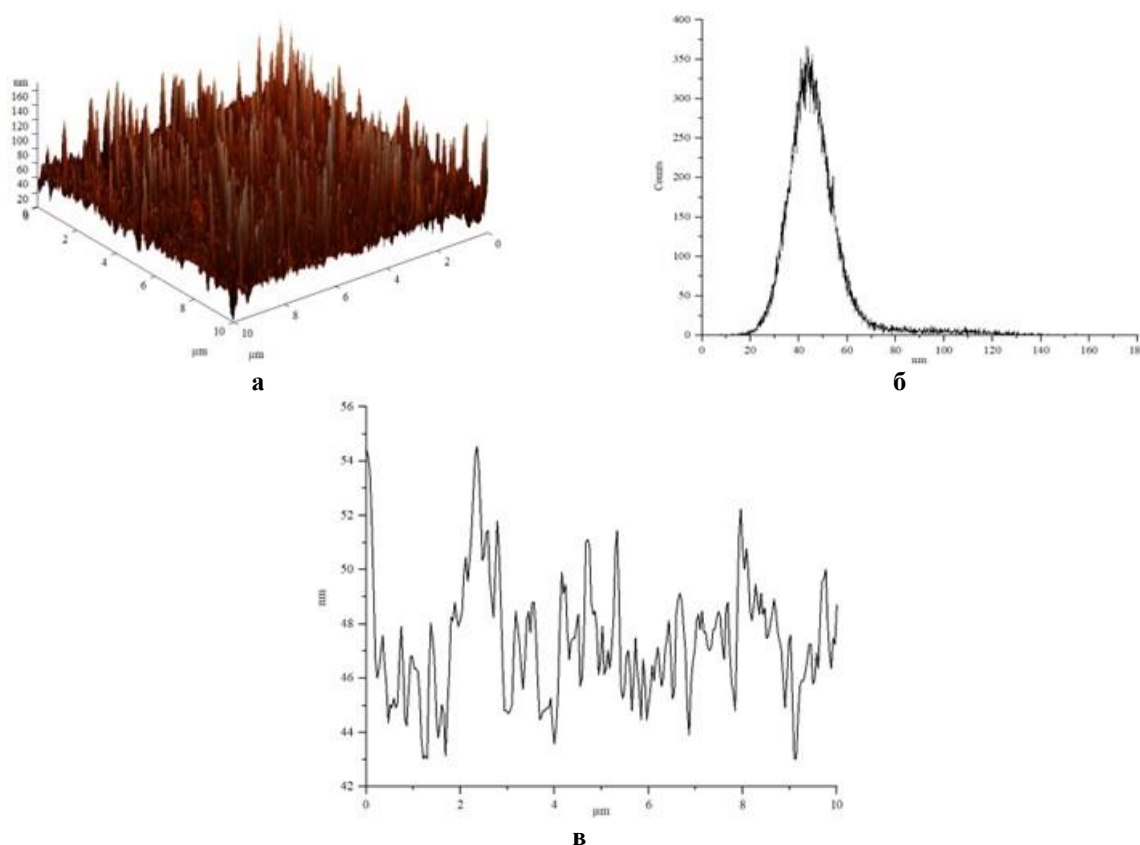


Рис. 1. Результаты атомно-силовой микроскопии тонких плёнок наночастиц ГЦФ меди-серебра: а – 3D-изображение; б – плотность распределения шероховатости; в – усреднённый профиль сечения

1. Пирогов М.А. и др. Исследование морфологии тонких пленок на основе наночастиц гексацианоферрата железа, стабилизированных различными поверхностно-активными веществами // Молодежь и наука. 2023. С. 104-106.

2. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №. 2. С. 92-100.

3. Иванов Н.С. и др. Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе октадециламина, содержащие гексацианоферраты железа и меди // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. №. 2. С. 163-163.

СТРУКТУРА И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИ-АМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНАМИ

Цыклинская А.М.¹, Тимохова Н.В.¹, Поливановская Д.А.¹, Бирин К.П.¹, Грамматикова Н.Э.², Соколов С.Е.³, Волков В.В.³, Жаворонок Е.С.⁴, Сенчихин И.Н.¹

¹ИФХЭ РАН, Москва, Россия

²ФГБНУ НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

³ИНХС РАН, Москва, Россия

⁴МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

Ka1iby@yandex.ru

Полимеры на основе эпоксидных олигомеров широко используются при создании композиционных материалов, однако их применение в качестве защитных покрытий ограничено низкой биорезистентностью. Одним из решений данной проблемы является модификация таких материалов порфиринами [1], генерирующими активные формы кислорода (АФК) при облучении. Однако на конечные свойства эпокси-аминных полимеров, модифицированных порфиринами, могут повлиять не только фотофизические свойства макрогетероциклов, но и характер их распределения в полимерной матрице. Это обусловлено тем, что для эффективной генерации АФК необходима диффузия триплетного кислорода к

фотосенсибилизатору.

В настоящей работе исследовано влияние распределения модификаторов и кислородной проницаемости эпокси-аминных полимеров, модифицированных тетраарилпорфиринами и их металлокомплексами, на антибактериальную активность полученных материалов. В качестве основных компонентов полимерной матрицы были выбраны эпоксидный олигомер ЭД-20 ($M_n=380$, $f_{\text{ЭП}}=1.99$, $m=0.12$) и аминный отвердитель Jeffamine D-230 (J230; $M_n=230$, $f_{\text{NH}}=3.99$, $n=2.5$) (рис.1). В роли модификаторов использовали порфирины, представленные на рис. 1.

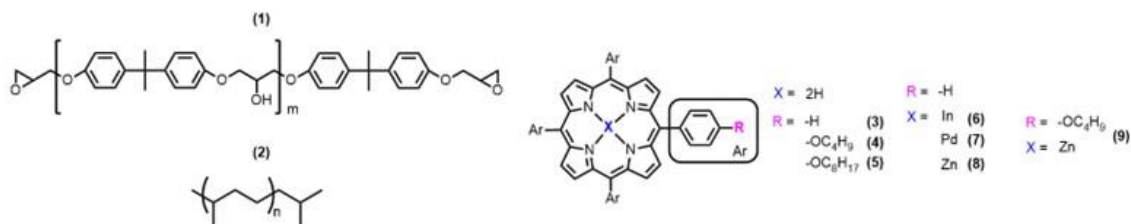


Рис. 1. Структурные формулы компонентов матрицы: ЭД-20 (1), Jeffamine D-230 (2) и порфиринов: TPP (3), $(\text{BuO})_4\text{TPP}$ (4), $(\text{OctO})_4\text{TPP}$ (5), In-TPP (6), Pd-TPP (7), Zn-TPP (8), $\text{Zn}-(\text{BuO})_4\text{TPP}$ (9)

Модифицированные порфиринами эпокси-аминные полимеры были получены в соответствии с ранее разработанным нами подходом [1] и охарактеризованы методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Исследование антибактериальной активности проводили по аналогии с ранее описанной методикой [2]. Газопроницаемость определяли по методу Дейнса – Баррера. Полученные материалы продемонстрировали низкие значения проницаемости по кислороду. Выявлена взаимосвязь между газотранспортными характеристиками и антибактериальной активностью модифицированных систем, а также распределением порфиринов по объему полимерной матрицы.

1. Tsyklinskaya A. M. et al. Biocidal polymer coatings based on porphyrin-modified epoxy-amine networks // Reactive and Functional Polymers. 2024. V. 205. 106099.

2. Grammatikova N. E. et al. Zinc phthalocyanine activated by conventional indoor light makes a highly efficient antimicrobial material from regular cellulose // Journal of Materials Chemistry B. 2019. V. 7, № 28. P. 4379-4384.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Выражаем благодарность н.с. ИФХЭ РАН, к.х.н. О. Ю. Графовой за измерение спектров РФЭС.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Шиянова К.А.¹, Гирина С.А.¹, Иштеев А.Р.¹, Чмутин И.А.², Комова Н.Н.², Иншаков Е.А.³, Рабчинский М.К.³, Шаповалова О.В.¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
shyanovakseniya@mail.ru

Сегодня особый интерес вызывают композитные покрытия, созданные на основе полимерных матриц, включающих углеродные наноматериалы. Эти покрытия отличаются высокими показателями теплопроводности, электрической проводимости, отличной адгезией и прочностью. Такие свойства делают их востребованными в разных промышленных сферах, включая авиастроение, судостроение, системы водопровода, канализации и энергоснабжения, особенно в суровых климатических зонах Крайнего Севера. Кроме того, данные покрытия дополнительно обладают высокими значениями электропроводности и находят свое применение в электронной промышленности, а также как антиобледенительные материалы и материалы для снижения заметности объектов. На данный момент проводятся многочисленные исследования различных типов покрытий из углеродных наноматериалов,



что подтверждает актуальность данной тематики. Несмотря на высокий потенциал, эта область находится лишь на начальном этапе развития. Это связано с множеством трудных вопросов, среди которых подбор оптимального наполнителя, сочетающего высокую электропроводность и химическое взаимодействие с полимерной матрицей, а также создание методов равномерного диспергирования, составляющих внутри полимера для достижения эффективного перколяционного эффекта при минимальном содержании добавок. Стоит отметить, что важно не только создать материал с необходимыми характеристиками, но и гарантировать простоту его использования. Разработка аэрозолей, которые сохраняют все достоинства покрытий, вызывает повышенный интерес, ведь подобные средства обеспечивают лёгкое и быстрое нанесение на разнообразные поверхности, существенно упрощая и повышая эффективность процесса обработки в различных областях применения.

В данной работе были получены суспензии, а в дальнейшем пленки толщиной 10–15 мкм, содержащие поливинилбутираль, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, а также некоторые из образцов содержали функционализированный графен. Для полученных покрытий были измерены электрические характеристики образцов при постоянном токе. Наибольшую электропроводность показали образцы, содержащие ОУНТ – 0.138×10^{-3} См/м. При анализе значений диэлектрической проницаемости были получены коэффициенты пропускания волн в СВЧ диапазоне, и было обнаружено, что покрытия, содержащие ОУНТ, толщиной более 0.3 мм не пропускают СВЧ излучение.

Полученные суспензии легко могут быть нанесены методом аэрографии, позволяя формировать электронагревающиеся покрытия на любых поверхностях. Первые тесты показали, что удельное электрическое сопротивление полученных покрытий составляет 100–150 мОм×м с тепловой мощностью 5–20 Вт/м² при напряжении питания 110 В. Установлено, что сформированные покрытия успешно справляются с удалением слоя льда толщиной 2–3 мм и могут обеспечивать постоянный нагрев до температур 50–60 °С при отсутствии механических повреждений или отслоения.

Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования России, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме "Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/наноструктурированных систем" (№ 125012200595-8).

СИНТЕЗ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Абрамова Е.О.^{1,2}, Грачева Е.В.^{1,2}

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
abramovaje@mail.ru

Благодаря своим фотофизическим свойствам, а также термической и фотостабильности, комплексы иридия(III) находят применение во многих отраслях, например, в фотовольтаике. Одно из актуальных направлений в данной области – дизайн комплексов, способных поглощать свет во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. [1] Для этой цели наиболее удобны комплексы иридия(III) состава $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, содержащие два циклометаллирующих лиганда ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) и один дииминный ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$), поскольку их спектральные свойства можно настраивать путем изменения структуры лигандов. [2]

В настоящей работе были синтезированы новые дииминные лиганды (Рис. 1), несущие дифенилфосфорильные группы ($\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$), которые являются сильными акцепторами и, соответственно, могут расширить диапазон поглощения комплексов на их основе вплоть до ближней инфракрасной области. С использованием этих лигандов были получены комплексы иридия(III) с различными циклометаллирующими лигандами (Рис. 1), для того, чтобы также рассмотреть их влияние на спектр поглощения целевых комплексов. После характеристики полученных соединений физико-химическими методами анализа были измерены их спектры поглощения в растворе.

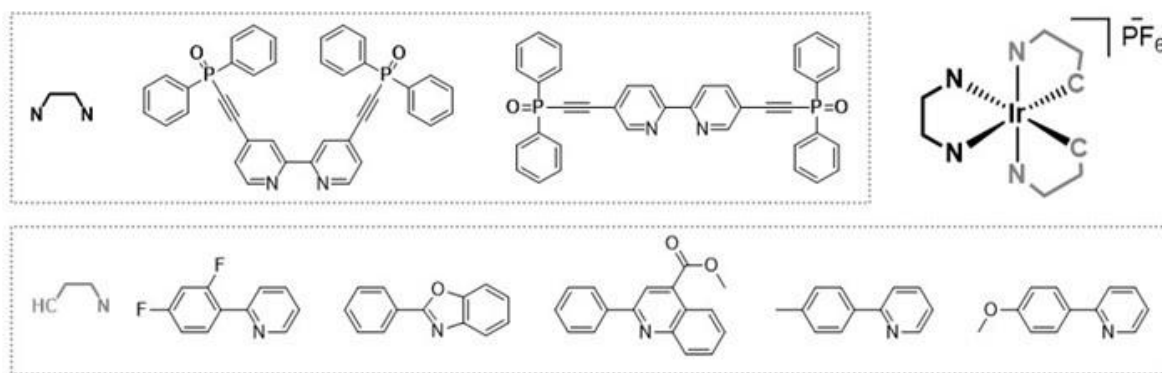


Рис. 1. Общая структура комплексов Ir(III), синтезированных в данной работе

1. Gao H. и др. Recent advances of organometallic complexes in emerging photovoltaics // J. Polym. Sci. 2022. Т. 60, № 6. С. 865–916.

2. Liu B. и др. Monocationic Iridium(III) Complexes with Far-Red Charge-Transfer Absorption and Near-IR Emission: Synthesis, Photophysics, and Reverse Saturable Absorption // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Т. 2019, № 16. С. 2208–2215.

Автор выражает благодарность Ресурсным центрам Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Криогенный отдел».

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЯРКО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СМЕШАННОАНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) И Tb(III) С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Болотко А.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Вараксина Е.А.², Сидоров А.А.², Ерёменко И.Л.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
al.bolotko@gmail.com

Люминесцирующие координационные соединения лантанидов привлекают внимание широким разнообразием применений, например, в качестве люминесцентных термометров,

агентов для биовизуализации, сенсоров, катализаторов, а также в качестве компонентов излучающих слоев органических светодиодов (OLED). В связи с этим, актуальной задачей является повышение эффективности их фотолюминесценции. Ранее было показано, что совмещение различных со-лигандов в структуре комплексов может способствовать стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения ряда нековалентных взаимодействий [1], а также приводить к улучшению их люминесцентных характеристик [2]. В связи с этим, ожидается, что одновременная координация анионов бензойной и фторированных бензойных кислот к иону редкоземельного металла приведет к формированию супрамолекулярных цепей, стабилизированных нековалентными взаимодействиями, что может оказывать положительное влияние на фотолюминесцентные свойства соединений.

В рамках данной работы для получения ярко люминесцирующих комплексов европия в качестве лигандов были выбраны анионы бензойной кислоты (bz), которые были совмещены с анионами пентафторбензойной (pfb) или 3,5-дифторбензойной кислот (dfb). В сочетании с карбоксилатными лигандами нами также были использованы различные N-донорные лиганды, поскольку варьирование заместителей в составе молекул лигандов может приводить к возникновению ряда дополнительных нековалентных взаимодействий, что также позволяет направленно влиять на строение и свойства соединений. Набор использованных N-донорных лигандов включает производные 1,10-фенантролина (phen) и 2,2'-дипиридила (bpy): 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (bathphen), 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (Me₄phen), 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил (Me₂bpy), пиразино[2,3-f][1,10]фенантролин (pyphen), 4,4'-динонил-2,2'-дипиридил (dnbpy). Был получен ряд бензоатно-пентафторбензоатных и бензоатно-дифторбензоатных комплексов европия различного состава и строения: [Eu₂(phen)₂(pfb)_{4-2x}(bz)_{2+2x}] (**1**_x; x = 0.2; 0.3; 0.45; 0.6; 0.75) (**1**), [Eu₂(bathphen)₂(pfb)₄(bz)₂] [Eu₂(bathphen)₂(pfb)₂(bz)₄] (**2**), [Eu₂(H₂O)₂(Me₄phen)₂(pfb)₄(bz)₂] (**3**), [Eu₂(pyphen)₂(pfb)(bz)₅] (**4**), [Eu₂(bpy)₂(pfb)_{2.4}(bz)_{3.6}] (**5**), [Eu₂(Me₂bpy)₂(pfb)_{2.6}(bz)_{3.4}] (**6**), [Eu₂(dnbpy)₂(pfb)₄(bz)₂] (**7**), [Ln₂(phen)₂(dfb)_x(bz)_{6-x}] (**8**_xEu, **8**_xTb, Ln=Eu, Tb, x=0.6; 1.3; 2.3; 2.6; 3.8; 4.3; 4.9; 5.1). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и СНН-анализа. Было показано, что одновременная координация bz- и pfb-(dfb-) анионов к иону европия в сочетании с N-донорными лигандами приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (C-H...F, C-F...π, π...π), стабилизирующих кристаллическую упаковку соединений. Также в случае совмещения указанных анионов в структурах соединений наблюдается формирование неупорядоченных позиций, в которых координированы либо бензоатные, либо пентафтор- или дифторбензоатные анионы, причем при переходе от pfb- к dfb-, увеличивается число таких позиций: бензоатно-дифторбензоатные комплексы содержат неупорядоченные позиции анионов по всем шести возможным положениям.

Были исследованы фотолюминесцентные свойства соединений, и на примере бензоатно-пентафторбензоатных комплексов, содержащих phen (соединения **1**) и bathphen (соединение **2**), было показано, комплексы с несколькими анионами обладают более эффективной люминесценцией: наблюдается рост квантового выхода фотолюминесценции на 46% в случае соединения **1**_{0.2} (по сравнению с [Eu₂(bz)₆(phen)₂] [3]) и на 29% или 19% в случае соединения **2** (по сравнению с [Eu₂(bathphen)₂(pfb)₆] [4] и [Eu₂(bathphen)₂(bz)₆] [5], соответственно). Также были исследованы фотофизические свойства бензоатно-дифторбензоатных соединений **8**_{1.3}Eu, **8**_{2.3}Eu, **8**_{4.3}Eu, **8**_{4.9}Eu, которые, напротив, продемонстрировали низкую эффективность сенсibilизации (от 18 до 27%) и квантовые выходы в диапазоне 11 - 14%.

Соединение [Eu₂(phen)₂(pfb)_{3.6}(bz)_{2.4}] (рис. 1), обладающее квантовым выходом 73%, было использовано при изготовлении OLED-устройства, максимальная яркость которого достигала 2917 Кд/м² при 10.3 В, что является одним из максимальных значений для карбоксилатных комплексов европия. При этом общая эффективность электролюминесценции составила 5.9%. Полученные показатели позволяют рекомендовать полученное устройство для практического применения.

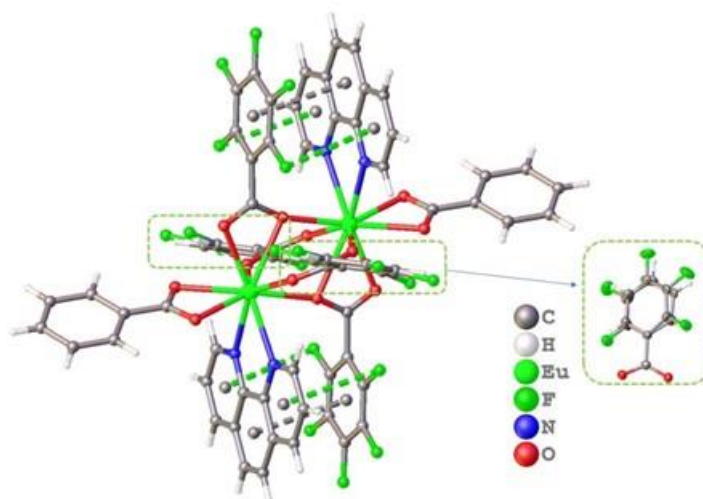


Рис. 1. Строение соединения $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{3.6}(\text{bz})_{2.4}]$. Пунктирными линиями показаны C-F $\cdots\pi$ и $\pi\cdots\pi$ взаимодействия

Таким образом, было показано, что использование разработанного подхода внутримолекулярного совмещения анионов монокарбоновых кислот в структуре комплексов редкоземельных металлов в сочетании с N-донорными лигандами дает возможность управления строением соединений и направленного улучшения характеристик их фотолюминесценции.

1. Cockcroft J. K. et al. The temperature dependence of C–H \cdots F–C interactions in benzene: hexafluorobenzene // CrystEngComm. 2018. T. 20. №. 42. С. 6677-6682.

2. Melo L. L. L. S. et al. Substantial Intensification of the Quantum Yield of Samarium(III) Complexes by Mixing Ligands: Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence Properties // Inorganic Chemistry. 2019. T. 58. №. 5. С. 3265-3270.

3. Alexander O. T. et al. Symmetry correlations between crystallographic and photoluminescence study of ternary β -diketone europium (III) based complexes using 1, 10-phenanthroline as the ancillary ligand // Dalton Transactions. 2019. T. 48. №. 42. С. 16074-16082.

4. González-Pérez S. et al. Highly luminescent film as enhancer of photovoltaic devices // Journal of Luminescence. 2018. T. 201. С. 148-155.

5. Utochnikova V. V. et al. Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs // Dalton Transactions. 2021. T. 50. №. 37. С. 12806-12813.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 25-73-10110).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА UiO-66 НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В 5-ГМФ И ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Вергун В.В.¹, Медведева Т.Б.², Лукьянов И.А.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

polubrat@mail.ru

В последнее годы все больше внимания уделяется конструированию каталитических материалов для переработки биомассы с получением молочной кислоты и 5-ГМФ. Одними из перспективных катализаторов для данных процессов считаются Zr-содержащие материалы. Согласно литературным данным металлоорганический координационный каркас UiO-66 , состоящий из кластеров $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$, соединенных линкерами бензол-1,4-дикарбоновой кислоты (H_2bdc) [1]. Благодаря своим уникальным текстурным и физико-химическим свойствам UiO-66 может быть использован для превращения глюкозы в фурановые производные и органические кислоты. Так, в присутствии UiO-66 из водного раствора глюкозы при 140°C получен 5-ГМФ с выходом 4.9%, а повышение его поверхностной кислотности путем введения в структуру линкера кислотной группы ($-\text{SO}_3\text{H}$) выход 5-ГМФ увеличивается до 7.9% [2]. Эти данные указывают на важную роль поверхностную

кислотность UiO-66. В литературе слабо изучено влияние кислотности и структурных факторов на каталитические свойства UiO-66 в реакции превращения глюкозы. Известно, что каталитические свойства UiO-66 зависят от количества дефектов в его структуре, которые влияют на его кислотные свойства. Природу и количество дефектов можно варьировать, изменяя условия его приготовления [3].

Цель данной работы изучение влияния условия проведения сольвотермального метода приготовления UiO-66 на его текстурные, кислотные и каталитические свойства в превращении глюкозы (рис. 1).

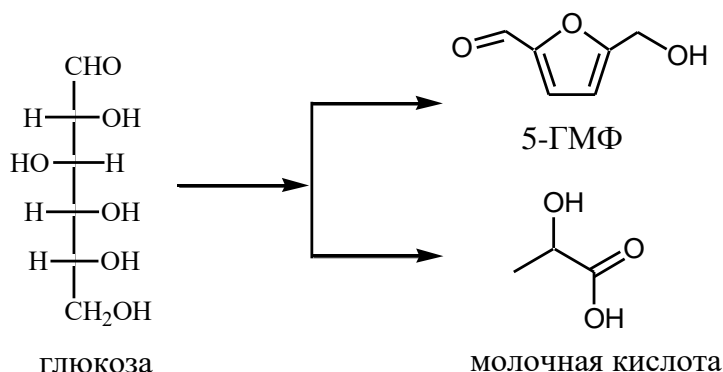


Рис. 1. Схема процесса каталитического превращения глюкозы

Образцы UiO-66 катализаторов были синтезированы из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и H_2bdc в растворе N,N-диметилформамида (ДМФ) сольвотермальным методом условиях традиционного теплового нагрева (ТН) и воздействием СВЧ-активации (СВЧ) на реакционную смесь. Мольное соотношение реагентов $Zr^{4+} : H_2bdc : ДМФ = 5 : 5 : 520$. Время синтеза образцов было 15, 30 и 45 мин. Было показано, что с увеличением времени синтеза, как в условиях ТН, так и СВЧ, выход UiO-66 возрастает (рис. 2). Время синтеза также влияло на текстурные свойства UiO-66. Удельная и внешняя поверхность образцов, а также количество мезопор возрастали с увеличением времени приготовления UiO-66 с 15 до 45 мин. Кроме того, увеличение продолжительности времени синтеза, как при тепловом, так и при микроволновом нагреве, способствовало росту поверхностной кислотности образцов ($pH_{ТНЗ}$ с 3.1 до 2.7), на что указывают данные ИК спектроскопии с использованием CD_3CN молекулы-зонда и данные адсорбции глюкозы из водного раствора на UiO-66 образцы.

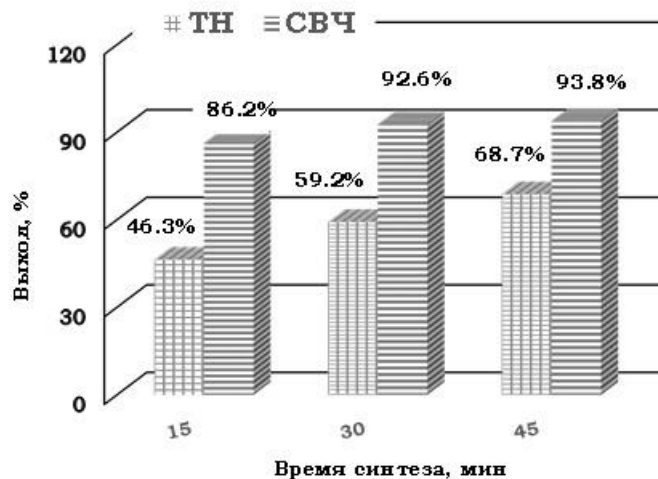


Рис. 2. Влияние условий синтеза UiO-66 на его выход

Каталитические свойства UiO-66 образцов были изучены в реакции трансформации глюкозы (10 г/л глюкоза, 10 атм аргона, 140-180°C, 7 ч). Основными продуктами реакции были 5-ГМФ и молочная кислота (МолК), а также небольшие количества левулиновой, муравьиной и уксусной кислот. Показано, что скорость реакции возрастает с увеличением времени синтеза UiO-66 вследствие увеличения поверхностной кислотности. Максимальный выход МолК

(19.7%) и МК (8.9%) наблюдался в присутствии UiO-66, синтезированного за 45 мин. Обратная зависимость наблюдалась между поверхностной кислотностью и выходом 5-ГМФ. В присутствии UiO-66-15, синтезированного за 15 мин наблюдался максимальный выход 5-ГМФ (12.4%) через 60 минут реакции. Сделано предположение, что реакция в присутствии UiO-66 протекает на дефектной Zr-(μ-OH)-Zr группе. На этом центре возможна одновременная адсорбция, как молекулы глюкозы, так и молекулы воды (растворителя). Адсорбированные молекулы воды оказывает влияние на «активацию» глюкозы, что облегчает ее дальнейшую трансформацию.

1. Cavka J. H., Jakobson S., Olsbye U. et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // J. of the American Chem. S. 2008. V. 120. P.13850-13851.

2. Chen J., Li L. Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Recyclable Sulfonic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks // Green Chem. 2014. V. 16. P. 2490-2499.

3. Feng X., Himanshu S. J., Krishnaraj C. et al. Generating Catalytic Sites in UiO-66 through Defect Engineering // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 60715-60735.

КОМПЛЕКСЫ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($Z = p-C_6H_4, C_6F_4$) С ПИРАЗИНОМ

Глухович Е.В., Кудина П.И., Помогаева А.В., Лисовенко А.С., Казаков И.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e7188@mail.ru

Важной особенностью бидентатных и полидентатных кислот Льюиса является способность выступать в качестве селективных хелатирующих агентов для оснований Льюиса, обеспечивая образование молекулярных комплексов типа «гость-хозяин» [1, 2]. Нами был разработан синтетический метод получения бидентатных кислот Льюиса $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($Z = p-C_6H_4, C_6F_4$) путем элиминирования пентафторбензола при взаимодействии растворов $B(C_6F_5)_3$ и соответствующего спирта в толуоле [3].

В данной работе синтезированы и охарактеризованы комплексы бидентатных кислот Льюиса $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($Z = p-C_6H_4, p-C_6F_4$) с бидентатным основанием пиразином. В результате синтеза получены координационные полимеры состава 1:1, демонстрирующие интенсивную окраску, нетипичную для молекулярных комплексов элементов 13 и 15 групп.

Для установления природы нехарактерной окраски проведено исследование методом спектроскопии диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области. В спектрах соединений зарегистрированы две интенсивные полосы поглощения (Рис. 1): для комплекса на основе $p-C_6F_4$ -линкера наблюдается широкая полоса в области 400–430 нм, в то время как для аналога с $p-C_6H_4$ -линкером полоса поглощения смещена в длинноволновую область (480–550 нм).

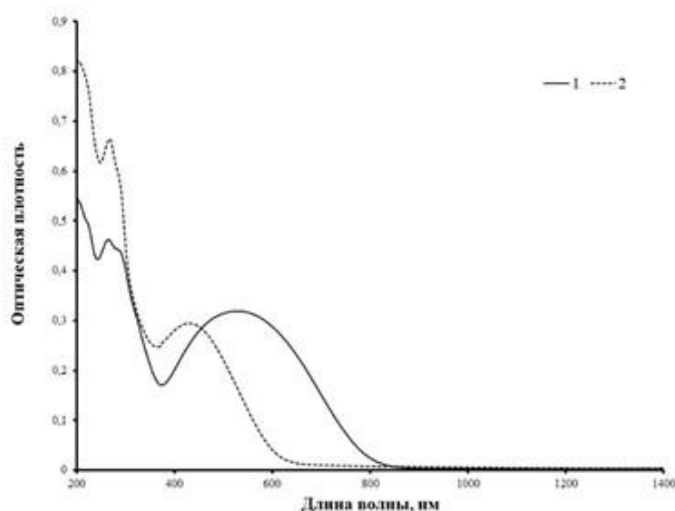


Рис. 1. Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области для $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ (1) и $p-C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ (2)



Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов показал, что в кристаллической фазе оба соединения образуют одномерные полимерные цепи. С целью интерпретации экспериментальных данных выполнены квантово-химические расчеты (B3LYP-D3/def2-SVP/TZVP) UV-Vis спектров для модельных фрагментов кристаллических структур в газовой фазе. Расчеты предсказали положения максимумов поглощения: 1180 нм для $Z = p\text{-C}_6\text{H}_4$ и 863 нм для $Z = \text{C}_6\text{F}_4$ на уровне теории def2-SVP, при переходе к базису def2-TZVP происходит гипсохромный сдвиг максимумов поглощения: 628 нм для $Z = \text{C}_6\text{F}_4$. Анализ молекулярных орбиталей свидетельствует о том, что электронные переходы обусловлены переносом заряда с донора на акцептор, в то время как вклад $\pi\text{-}\pi^*$ -переходов между ароматическими системами оказался незначительным.

Качественное соответствие расчетных и экспериментальных спектров позволяет объяснить интенсивную окраску комплексов межмолекулярным переносом заряда в паре донор-акцептор. Расхождение в положениях максимумов поглощения может быть объяснено влиянием кристаллической решетки, не учитываемыми при расчетах в газовой фазе, а также неполнотой базисного набора.

Выявленные уникальные оптические свойства, в частности, интенсивное поглощение в видимой области, обусловленное переносом заряда, позволяют рассматривать полученные координационные полимеры в качестве перспективных материалов для оптоэлектроники и сенсорных молекул.

1. Weisheim E. et al. Tridentate Lewis Acids Based on 1,3,5-Trisilacyclohexane Backbones and an Example of Their Host-Guest Chemistry // Chemistry - A European Journal. 2015. Т. 21. № 35. С. 12436-12448.

2. Niermeier P. et al. Bidentate Boron Lewis Acids: Selectivity in Host-Guest Complex Formation // Angewandte Chemie - International Edition. 2015. Т. 58. № 7. С. 1965-1969.

3. Kudina P.I. et al. Synthesis and Structures of Bidentate Lewis Acid Complexes $\text{R}[\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$) with Pyrazine // Journal of Structural Chemistry 2025. Т. 66. № 2. С. 346-352.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Лузанова М.Е.¹, Деримедведь Д.К.^{2,3,4}, Минаев Н.В.⁴, Михалев П.А.^{1,3,4}

¹Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия;

³МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

⁴Отделение Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

dinaluzanova@yandex.ru

Поверхностные характеристики оксидных наночастиц могут определять структуру и свойства межфазного слоя в полимерных и гибридных материалах. Эти закономерности особенно важны для полимеров с выраженными дипольными свойствами, таких как поливинилиденфторид (PVDF, ПВДФ) — сегнетоэлектрический материал, который сегодня активно внедряется в компактные носимые и имплантируемые медицинские устройства. В таких системах структура межфазного слоя, формирующегося на границе между поверхностью наночастицы и полимером, в значительной степени определяется химией поверхности наночастиц, поэтому влияние функционализации поверхности становится ключевым фактором, который необходимо учитывать. Он является инструментом управления взаимодействием наночастиц с матрицей и придания материалам новых функциональных свойств (антибактериальных, электроактивных, механических), поскольку именно поверхность задает энергию адсорбции, заряд и химическую активность частиц [1]. Кроме изменения свойств нанокомпозита на основе PVDF с оксидными наночастицами, функционализация позволяет также решить технологическую проблему агломерации оксидных наночастиц: модификация поверхности снижает их склонность к слипанию и



обеспечивает стабильное равномерное распределение в полимере, что является критически важным для получения однородных материалов [2].

Целью исследования является анализ влияния химического состава поверхности оксидных наночастиц на формирование межфазного слоя и его вклад в свойства полимерных нанокомпозитов.

Функционализация железоксидных наночастиц (4-8 нм) анионными и полимерными покрытиями позволяет контролировать диспергирование и заряд частиц. Тип лиганда определяет поверхностный заряд, гидродинамический размер и устойчивость дисперсий, переводя систему от склонности к растворению или агрегации к стабильным состояниям [3]. Анионные лиганды формируют стабилизирующие заряженные оболочки, тогда как макромолекулярные покрытия создают пространственное препятствие, предотвращающее агрегацию. Кроме того, поверхностные комплексы, такие как цитрат и аскорбат, изменяют реакционную способность поверхностного слоя наночастиц на границе «частица–раствор», что подчеркивает роль химии поверхности в межфазных процессах [3].

В полимерных нанокомпозитах ключевым является структурное состояние полимера вблизи поверхности наночастиц. Межфазный слой формируется за счет ограниченной подвижности полимерных сегментов, дипольных взаимодействий и адсорбции цепей, что приводит к измененной плотности, ориентации и поляризуемости материала в зоне контакта [4]. Эти изменения не являются локальными в масштабе отдельных групп, а распространяются на десятки нанометров.

Межфазный слой может формироваться и без химической модификации — только за счет контакта полимера с поверхностью наночастицы. Такой механизм особенно хорошо проявляется в системах PVDF/TiO₂, где TiO₂ вводится в полимер без функционализирующей оболочки. Методы Атомно-силовой микроскопии-инфракрасной спектроскопии (AFM-IR) и микроскопии пьезоотклика (PFM) выявили двуслойную конфигурацию межфазного слоя [5]:

- внутренний связанный слой толщиной ≈ 10 нм, содержащий плотно адсорбированные и ориентированные цепи;
- внешний полярный слой толщиной > 100 нм, характеризующийся повышенной поляризацией и частичным упорядочением сегментов.

Толщина и структура слоев зависят от межчастичного расстояния: при объемной доле TiO₂ около 0,35 об.% наблюдается максимум содержания полярных конформаций PVDF, диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического отклика d_{33} [5].

Для количественного выделения вклада межфазной области используют специально сформированные многослойные пленки. Например, Al₂O₃/PVDF/Al₂O₃ позволяют количественно выделить вклад интерфейса: локальная диэлектрическая проницаемость внутреннего связанного слоя PVDF достигает $\epsilon_r \approx 39$, что в несколько раз превышает значения для объемного PVDF ($\epsilon_r \approx 8$); внешняя полярная область имеет $\epsilon_r \approx 13$ [5].

Таким образом, поверхностная функционализация оксидных наночастиц задает структуру межфазного слоя и тем самым определяет макроскопические свойства нанокомпозитов. Управляя типом и плотностью функциональных групп, зарядом поверхности и расстоянием между наночастицами, можно целенаправленно проектировать материалы, в которых малые концентрации наночастиц обеспечивают резкое усиление диэлектрических, механических и функциональных характеристик за счет оптимизированного межфазного слоя.

Проведенный анализ литературы показывает, что управляемая поверхностная функционализация оксидных наночастиц является эффективным способом целенаправленного воздействия на формирование межфазного слоя в системах на основе поливинилиденфторида. Понимание того, как тип оксида, вид и плотность функциональных групп, заряд поверхности и расстояние между частицами влияют на структуру межфазного слоя, позволяет управлять диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками материала.

1. K. Wieszczycka, K. Staszka, M. J. Wozniak-Budych, et al. Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 436.

2. Zadehnazari A. Metal oxide / polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications // Polym. Technol. Mater. 2023. Vol. 62, № 5. P. 655–700.
3. Arndt D., Gesing T.M., Bäumer M. Surface Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles and their Stability in Different Media // Chempluschem. 2012. Vol. 77. P. 576–583.
4. Sanità G., Carrese B., Lamberti A. Nanoparticle Surface Functionalization: How to Improve Biocompatibility and Cellular Internalization // Front. Mol. Biosci. 2020. Vol. 7, № 26 November.
5. Li X. et al. Unraveling bilayer interfacial features and their effects in polar polymer nanocomposites // Nat. Commun. 2023. P. 1–10.

Работа выполнена при поддержке государственного задания МГТУ им. Баумана (тема № FSN-2024-0014) в части разработки новых сегнетоактивных полимерных материалов и сенсорных устройств на их основе и НИЦ «Курчатовский институт» в части разработки лазерных систем для УФ-микрообработки фторированных полимерных материалов и анализа образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Пилукова Е.А.^{1,2}, Редькин Р.В.^{1,2}, Бондаренко М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

e.pilyukova@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - класс соединений, в которых атомы металлов объединены в структуры разной размерности за счет координации к мостиковым органическим лигандам.

Особый интерес к изучению этих соединений связан прежде всего с высокими показателями пористости и удельной площади поверхности трехмерных структур, что позволяет применять их в качестве эффективных сорбентов для хранения и разделения смесей или газов. Введение различных функциональных групп может придавать полимерам уникальные каталитические и оптические свойства, а варьирования как металлоцентра, так и структуры лиганда позволяет получать дополнительные наборы характеристик [1].

В данной работе мы сосредоточили внимание на получении новых каркасов на основе Zn, La, Tb, Gd и Eu с рядом органических ацетиленидных карбоновых кислот (Таблица 1). Всего было получено 12 новых полимеров с различными комбинациями металлоцентра и лиганда.

Табл.1. Кислоты, использованные в работе

m-PEBA	Bb2-CIBAH ₂	Bb2-BrBAH ₂	Eb2-CIBAH ₂

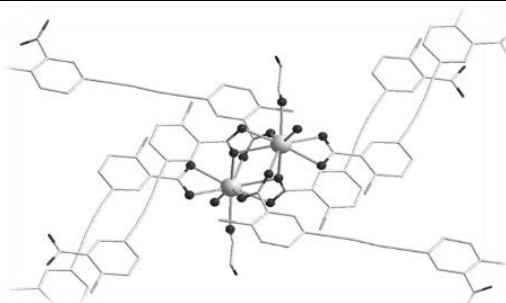


Рис. 1. Структурная единица [Eu₂(DMF)₄(Bb2-CIBA)₃]

1. Saraci F. et al. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications // Chemical Society Reviews. 2020. T. 49. №. 22. C. 7949-7977.

ГТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДОВ И ЗАМЕЩЁННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Редькин Р.В.^{1,2}, Пилюкова Е.А.^{1,2}, Бондаренко М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

r.redkin1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс пористых материалов, построенных из металлов, соединенных через органические мостиковые лиганды различной дентатности [1]. Благодаря своим особенностям эти вещества подходят для использования в различных областях: хранение газа, катализ, магнетизм, зондирование и т.д. Использование комбинации f-f элементов заинтересовало исследователей как поиск новых материалов с высокой световой эффективностью белого цвета. Как известно белый цвет получается смешением спектров красного, синего и зелёного цветов. Комплексы Gd^{3+} за счёт высокого уровня энергии возбужденного состояния демонстрируют свечение в синей области, а комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} излучают характерное красное и зеленое свечение соответственно. Поэтому данные ионы могут быть включены в комплексы, которые будут использоваться как трихроматические материалы, излучающие белый свет [2].

В данной работе нами получена серия МОКП с комбинацией металлов Gd-Dy и Eu-Dy на основе 5-иодизофталевой кислоты (5-*iip*H₂).

Серия $[Gd_xDy_{2-x}(5-iip)_3DMF_2] \cdot 0,33DMF$. В стеклянном флаконе смешивали 80 мг (0,27 ммоль) 5-*iip*H₂, соответствующее количество солей $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (табл. 1), добавляли 0,8 мл ДМФА и помещали смесь в ультразвуковую баню на 5 мин до полного растворения реагентов. После этого его перенесли в пипетки Пастера, запаивали и выдержали 2 суток при $t = 120\text{ }^{\circ}C$ с медленным охлаждением, в результате чего образовался порошок светло-желтого цвета.

Серия $[Eu_xDy_{2-x}(5-iip)_3DMF_2] \cdot 0,33DMF$. Синтез проводили аналогично Gd/Dy-MOF с использованием соответствующих солей.

Чистота полученных соединений была установлена методом РФА (рентгенофазовый анализ). Точное соотношение металлов было определено с помощью ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). С помощью EDX (энергодисперсионный рентгеновский анализ), а в частности картирования удалось доказать гомогенность полученных порошков.

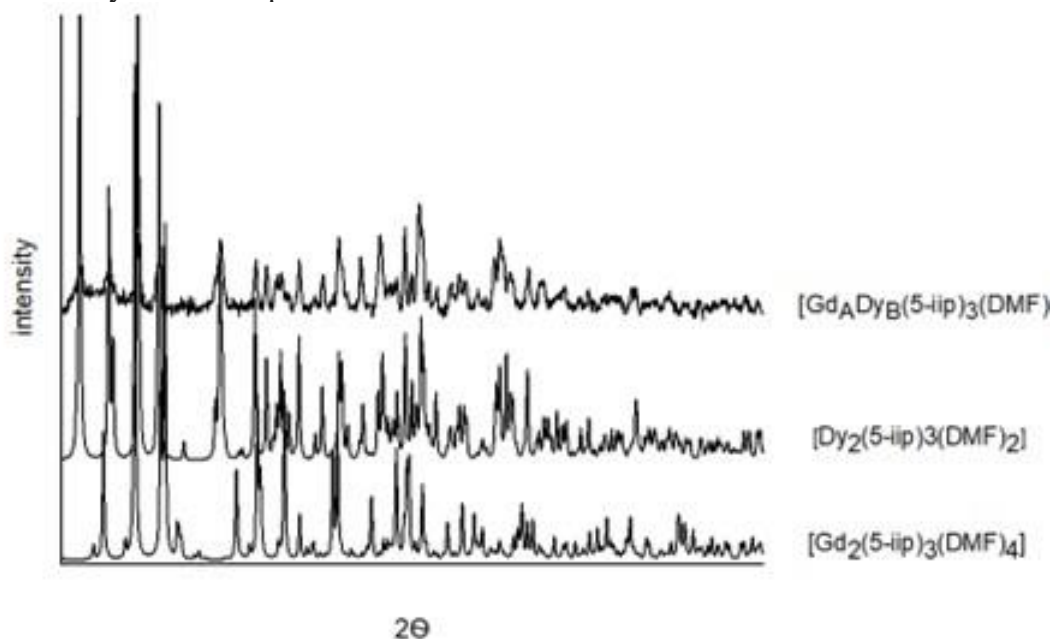


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы гетерометаллических каркасов

Также для полученных соединений были записаны спектры возбуждения и эмиссии.

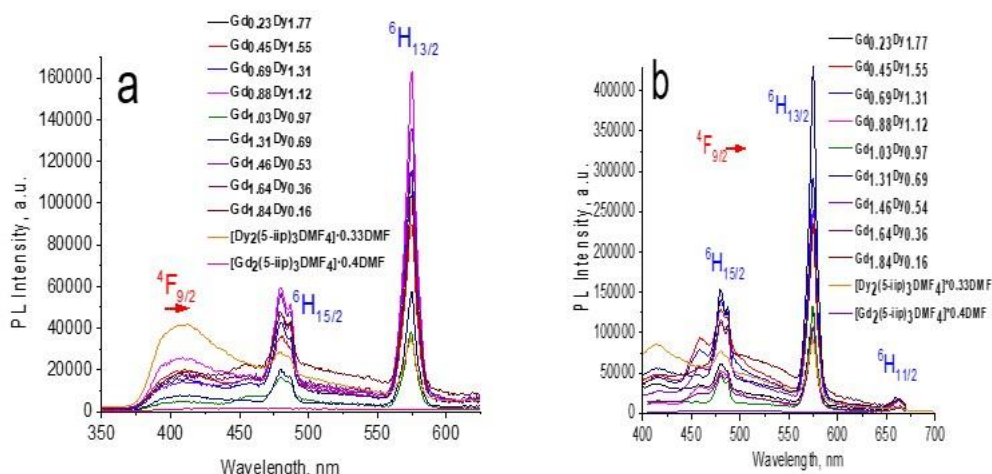


Рис. 2. Спектры испускания для $[Gd_xDy_{2-x}(5-ipp)_3DMF_2] \cdot 0.33DMF$: $\lambda_{ex} = 325$ нм (a) и 386 нм (b)

Также для полученных соединений были рассчитаны координаты цветности. Они отображены на цветовом пространстве.

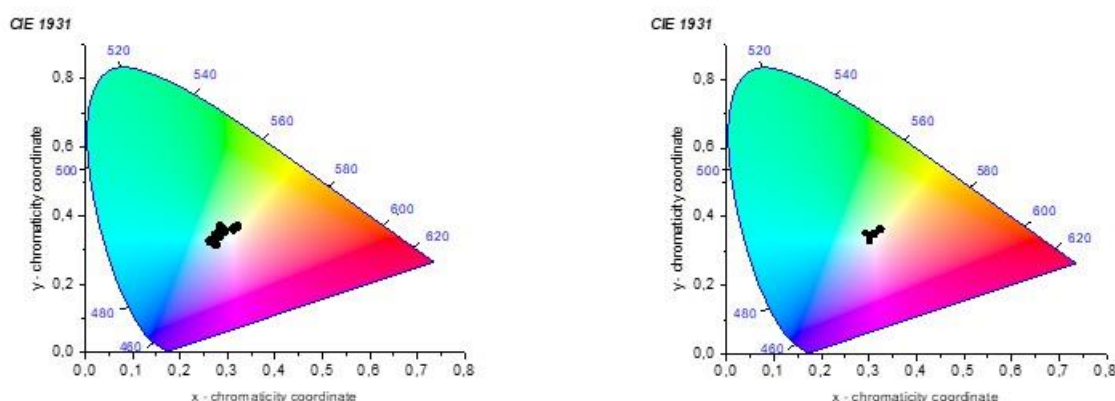


Рис. 3. CIE координаты для серии $[Gd_xDy_{2-x}(5-ipp)_3DMF_2] \cdot 0.33DMF$ при 300 К

1. Freund R. et al. The current status of MOF and COF applications //Angewandte Chemie International Edition. 2021. Т. 60. №. 45. С. 23975-24001.
2. Zhang L. et al. Color tunable and white light emitting lanthanide metal-organic framework materials //Inorganica Chimica Acta. 2018. Т. 477. С. 2-7.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №24-73-00209).
Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Бондаренко М.А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБОНАТА МАГНИЯ

Русев Н.А., Блинов А.В., Ветохин Т.П., Бочаров Н.М., Андиралов А.Ю.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

rusevscience@gmail.com

Разработка остеопластических материалов является актуальной задачей современной медицины. Перспективным направлением является создание биополимерных матриц, модифицированных остеогенными наполнителями, которые способствуют регенерации костной ткани. Введение наночастиц карбоната магния ($MgCO_3$) в биополимерную матрицу позволяет локально насыщать среду ионами магния, играющими ключевую роль в процессах костеобразования [1].

В данной работе были получены пленки на основе 3% смеси биополимеров метилцеллюлоза и гидроксипропилцеллюлозы в соотношениях 1 к 1, модифицированные наночастицами $MgCO_3$, синтезированными методом химического осаждения. Отдельно

готовили суспензию 0,75 г карбоната магния в 100 мл воды. Всыпали в суспензию 3 г смеси метилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в соотношении 1 к 1 и перемешивали до полного растворения биополимеров. Полученную смесь разливали в стерильные металлические формы и замораживали в течение 20 часов при температуре -50°C . Замороженные образцы сушили в лиофильной сушке при давлении вакуума в 50 Па в течение 20 часов до полного избавления от влаги.

Исследование морфологии поверхности полученных образцов проводили при помощи методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе MIRA-LMN. Полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.

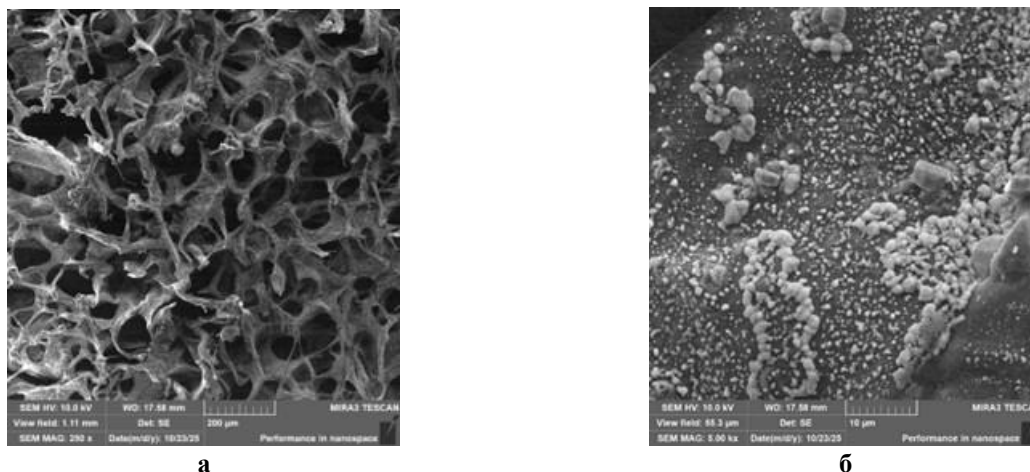


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии образцов скаффолда, модифицированного наночастицами карбоната магния: а – увеличение в 250 раз; б – увеличение в 5000 раз

На изображениях видны мелкие вкрапления карбоната магния на поверхности плёнки размером около 100 нанометров с образованием агломератов размерами до 5 микрометров, из чего можно сделать вывод, что наночастицы карбоната магния встраиваются в структуру плёнки.

Таким образом, использование методов СЭМ позволило установить, что разработанный метод получения биополимерных матриц обеспечивает равномерное распределение наночастиц карбоната магния в их объеме. Полученные материалы являются перспективными для дальнейших исследований в качестве остеопластических покрытий.

1. Захарова И.Н. и др. Остеотропные микронутриенты и их влияние на ремоделирование костной ткани // Педиатрия. Consilium Medicum. 2020. № С. 72-79.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

**НОВЫЕ
СТЕКЛООБРАЗНЫЕ И
СТЕКЛО-
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ**

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО GWYDDION

Аль-Камали М.Ф.С.Х.

Научно-исследовательская лаборатория «Техническая керамика и наноматериалы»

УО «ГГТУ им. П.О. Сухого», Гомель, Республика Беларусь

marwan_ye2@gstu.by

Исследованы морфология и распределение наночастиц с использованием СЭМ и программы Gwyddion нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{:Cu}^0$ синтезированных золь-гель методом с последующей термообработкой в среде водорода. Установлена высокая однородность структуры и эффективная интеграция меди в матрицу. Полученные материалы перспективны для применения в области функциональных покрытий и водоочистки.

Золь-гель метод представляет собой эффективную технологию синтеза широкого спектра материалов, включая нанокompозиты. Он основан на переходе золя в гель – коллоидную систему, состоящую из жидкой фазы и трёхмерной сети частиц. Формирование наночастиц в таких системах осуществляется с применением методов осаждения, сверхкритической флюидной обработки и физического воздействия. Для получения качественных покрытий методом вакуумного напыления критически важна высокая однородность гранулометрического и химического состава исходного сырья. Использование высокочистых реагентов и аэрозоля в качестве исходных компонентов, обеспечивает равномерное распределение легирующих компонентов на его поверхности, что способствует улучшению характеристик конечного материала. В этой связи актуально применение цифровой обработки изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для количественного анализа морфологии, размеров наночастиц и степени упорядоченности пористой структуры. Настоящее исследование направлено на изучение свойств нанокompозитов, синтезированных золь-гель методом, с акцентом на структурную оптимизацию с использованием компьютерных методов анализа.

Нанокompозиты $\text{SiO}_2\text{:Cu}^0$ были получены методом золь-гель с использованием оксида кремния и солей нитрата меди в различных концентрациях. После сушки при 80°C и термообработки при 800°C смесь измельчали до нанопорошка. Морфология поверхности изучалась с помощью СЭМ (S-4800, Hitachi, Япония). Анализ распределения наночастиц и пористой структуры проводился на основе микрофотографий с применением программного обеспечения Gwyddion [1-3].

Для обработки изображений, полученных методом СЭМ, использовалось программное обеспечение Gwyddion, обеспечивающее визуализацию и количественный анализ агломератов. Вычислялись параметры: число агломератов, их площадь, длина границ и средний размер. С применением масок уточнялись характеристики агломератов, включая пористость поверхности, рассчитанную по специализированной формуле. Результаты позволили определить среднюю площадь и размер сферических агломератов.

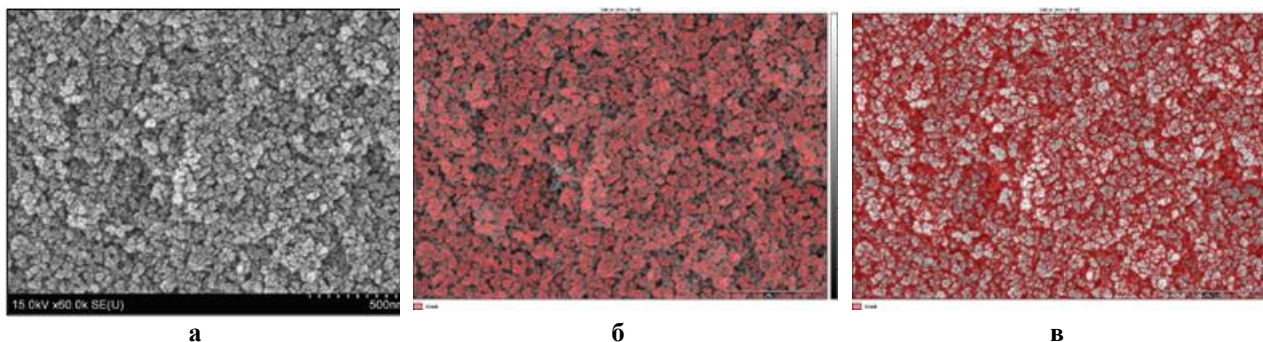


Рис. 1. Анализ СЭМ-изображения ксерогеля, обработанного программой Gwyddion (термообработан в среде водорода при $T=800^\circ\text{C}$, 1 час, концентрация меди 0,40 моля на содержания 1 моль SiO_2). а – исходное СЭМ изображение; б – изображение исследуемого образца с зёрнами, покрытыми «маской»; в – изображение инвертированной «маски» для поверхности исследуемого образца



Изображения ксерогелей, содержащих ионы меди, полученных при термообработке в среде водорода при 800 °С, демонстрируют выраженные структурные изменения. Визуальный анализ (см. рисунок) подтверждает трансформацию морфологии образцов под воздействием высокой температуры.

В таблице приведены результаты статистического анализа размеров агломератов, выполненного с использованием программного обеспечения Gwyddion, СЭМ и РФА. Средний размер сферических агломератов остаётся стабильным и составляет несколько нанометров. Данные подтверждают однородность распределения частиц в исследуемых образцах.

Табл. 1. Результаты статистического анализа размеров агломератов, выполненного с использованием программного обеспечения Gwyddion, СЭМ и РФА

Состав	Параметры					
	Количество агломератов	Общая площадь $\mu\text{м}^2$	Средняя площадь сферических агломератов $S_{\text{сф}}, \text{нм}^2$	средний размер сферообразных агломератов, нм		
				Gwyddion	СЭМ	РФА
$\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$	900	1,76	480,87	24,7	24,1	22,49

На основе проведённого анализа установлено, что программа Gwyddion демонстрирует высокую степень согласованности с результатами СЭМ и рентгенографических исследований, обеспечивая комплексную оценку поверхности образцов. Несмотря на отдельные погрешности, связанные с точностью выделения областей, полученные данные подтверждают надёжность метода. Восстановленный металл равномерно распределяется в структуре SiO_2 -глобул, формируя оболочку с концентрационным градиентом. Модифицированные ксерогели и микропорошки характеризуются высокой однородностью и эффективным распределением легирующих компонентов. Применение золь-гель технологии с использованием аэросила способствует улучшению параметров спекания и формированию монолитной стеклообразной структуры. Средний размер наночастиц в порошке $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ составляет 17–35 нм, что соответствует данным литературы.

1. AL-Kamali M.F.S.H. et al. Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ & $\text{SiO}_2:\text{Cu}^\circ$ prepared by sol-gel method // Al-Andalus Journal of Applied Sciences. 2021. Vol. 8. № 13. P. 99–117.

2. Аль-Камали М.Ф.С.Х. и др. Структурообразование SiO_2 -ксерогелей, содержащих соединения меди различного фазового состава // Проблемы физики, математики и техники. 2020. № 3(44). С. 7–12.

3. Manual pages. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software [Электронный ресурс] // Название сайта: [gwyddion.net]. URL: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/presentations-masks.html> (дата обращения: 27.08.2021)

4. An V. et al. Optical and AFM studies on p-SnS thin films deposited by magnetron sputtering // Chalcogenide Letters. 2015. Vol. 12. No. 9. P. 483 – 487.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--WO}_3\text{--ZnO}$

Аляева В.М., Федотова И.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

irina.goreva89@mail.ru

Теллуридные стёкла представляют собой перспективный класс неорганических материалов, используемых в оптоэлектронике, волоконной оптике, лазерной технике, нелинейной оптике и фотонике [1]. Свойства теллуридных стекол определяются их макросоставом. Одним из направлений исследования в данной области является поиск новых стеклообразующих систем на основе диоксида теллура и исследование свойств полученных стекол. При исследовании новых стеклообразующих систем актуальной задачей является установление границ области стеклования и подбор оптимальных составов для получения устойчивых к кристаллизации стекол.

Для установления границ области стеклования используются теоретические [2] и экспериментальные методы [3]. Теоретические методы не требуют проведения предварительных экспериментов и заключаются в расчетах критериев стеклообразования на



основе некоторых свойств макрокомпонентов стекла. Экспериментальные методы основываются на плавлении шихты различного состава с последующим охлаждением расплава и дальнейшего установления природы полученного образца. Целью данной работы являлось установление границ области стеклования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3 - \text{ZnO}$ с содержанием триоксида вольфрама 15 % (мол.).

Границы области стеклования в исследуемой системе были определены по значению количественного критерия стеклообразующей способности, показывающему возможность получения образца в стеклообразном состоянии. Этот критерий рассчитывается исходя из состава образца, жесткости электронного каркаса химической связи и некоторых атомно-структурных характеристик атомов, входящих в систему [2]. По результатам расчета установлено, что в исследуемой системе устойчивые к кристаллизации стекла образуются при содержании оксида цинка до 30%, триоксида молибдена до 70%. Дальнейшее увеличение содержания оксидов ZnO и MoO_3 приводит к заметному снижению способности расплава к стеклованию.

Найденные на основе теоретического расчета границы области стеклования в исследованной системе были проверены экспериментально. Для этого смеси оксидов теллура, цинка, молибдена и вольфрама различных составов плавил при температуре 850 – 1000°C, далее выливали полученный расплав в стальную форму комнатной температуры. Природу полученного образца устанавливали методом рентгенофазового анализа. Получить устойчивые к кристаллизации стекла в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3 - \text{ZnO}$ удалось при содержании оксида цинка до 42.5%, триоксида молибдена до 30%. Дальнейшее увеличение содержания этих компонентов вызывает кристаллизацию образца.

Экспериментально найденные границы области стеклования несколько уже рассчитанных по количественному критерию стеклообразующей способности. Это может быть связано с недостаточной скоростью охлаждения расплава. Однако, использованный в работе теоретический подход к расчету границ области достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными и может быть использован для прогнозирования стеклообразующих составов в системах на основе диоксида теллура.

1. El-Mallawany, R.A.H. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data. 2nd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. P. 532.
2. Байдаков Л.А. Количественный критерий стеклообразующей способности вещества на основе учёта природы химической связи // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20 № 3. С. 341-347.
3. Satoru Inoue, Shinichi Todoroki, Takehisa Matsumoto, et al. Combinatorial methodologies for determination of glass-forming region // Applied Surface Science. 2002. V. 189, P. 327-332.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3$

Ключев Ф.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Анфимова И.Н.¹, Данилович Д.П.²

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

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

Оксиды марганца находят широкое применение в стекольной технологии для придания материалам заданных функциональных свойств [1]. Они выступают в роли модификаторов, оказывая влияние на коэффициент термического расширения, окраску стекол и эмалей и др. [2]. Марганецсодержащие стекла перспективны в качестве люминесцентных материалов [3], основ для сенсорных систем [4], а также компонентов магнитных запоминающих устройств [5]. Однако влияние оксидов марганца на фазовое разделение в склонных к ликвации стеклах остаётся малоизученным. В частности, это относится к натриевоборосиликатной (НБС) системе, представляющей значительный интерес для создания пористых матриц, используемых в мембранных и сорбционных технологиях. Целью данной работы является исследование влияния легирования НБС стёкол оксидом марганца (Mn_2O_3) на фазовое

разделение и физико-химические свойства стёкол НБС системы для оценки перспектив их использования в качестве пористых стекол с управляемой морфологией.

Были исследованы стёкла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3$. Содержание Na_2O варьировалось в интервале от 2 до 12 мол. % при постоянных концентрациях SiO_2 (70 мол. %) и Mn_2O_3 (8 мол. %). Стёкла синтезировали плавлением шихты в платиновом тигле при 1450–1500 °С с последующим отжигом. Исходными компонентами служили: молотое кварцевое стекло (SiO_2), карбонат натрия (Na_2CO_3), ортоборная кислота (H_3BO_3) и Mn_2O_3 . Для инициирования фазового разделения проведена термическая обработка стёкол по двум режимам: 550 °С, 96 часов и 700 °С, 2 часа. Стёкла изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD–6100. Микроструктура исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN VEGA 3 SBH. Для выявления ликвационной морфологии сколов образцов подвергали 5-ти секундному травлению в 5% водном растворе HF. Плотность (d) определена методом гидростатического взвешивания в воде при комнатной температуре. Погрешность измерения составила ± 0.005 г/см³.

По данным РФА все синтезированные стекла имеют рентгеноаморфную природу. Для всех образцов наблюдается широкое аморфное гало в области $2\theta = 10-35^\circ$, что характерно для силикатных стекол. Единственный выраженный дифракционный максимум наблюдается при $2\theta \approx 26.5^\circ$, что соответствует низкотемпературному α -кварцу. При этом рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам, содержащим марганец, не обнаружены.

По результатам СЭМ видно, что при содержании Na_2O 2 мол. % (Рис. 1, а) наблюдается типичная капельно-матричная ликвационная структура. С увеличением концентрации Na_2O до 4 мол. % появляются признаки капельно-канальной структуры, где капли соединяются узкими каналами нестойкой фазы. При 6 мол. % Na_2O (Рис. 1, б) формируется двухкаркасная структура с взаимопроникающими фазами. Травление сколов в HF выявляет ликвационный рельеф, растворяя верхний слой SiO_2 -каркаса, что на микрофотографиях проявляется в виде зерноподобных образований каркаса и пустот между ними, соответствующих ликвационным каналам. Дальнейшее увеличение содержания Na_2O до 8–10 мол. % приводит к уменьшению размеров участков кремнеземного каркаса, а при 12 мол. % Na_2O (Рис. 1, в) морфология изменяется от двухфазной к однофазной.

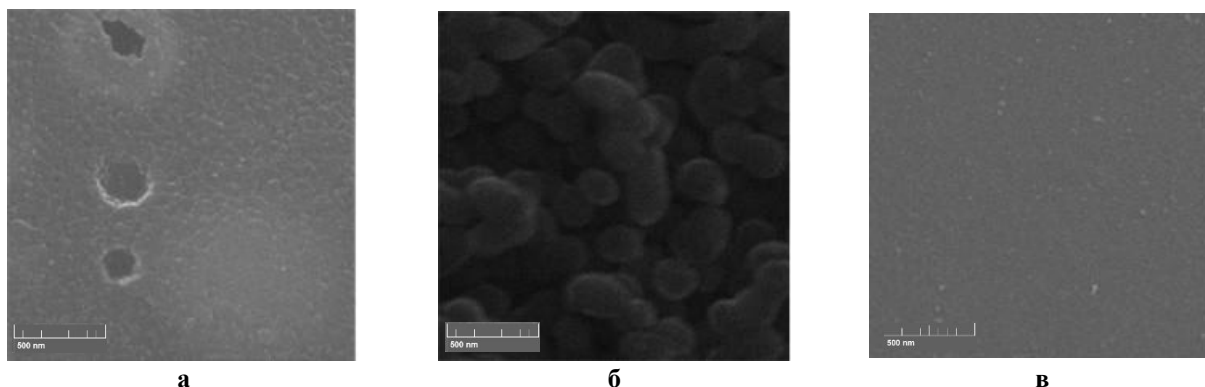


Рис. 1. Микрофотографии стекол с Mn снятые при увеличении в 100 тыс. раз, где концентрация Na_2O : 2 мол. % (а), 6 мол. % (б), 12 мол. % (в)

Увеличение содержания Na_2O приводит к увеличению плотности (от 2.442 до 2.651 г/см³). В свою очередь значения молярного объема уменьшаются (от 26.0 до 23.7 см³/моль) при увеличении d , что характерно для боросиликатных стекол.

1. Саруханишвили А.В. О состоянии марганца в стеклах силикатных, боросиликатных и боратных систем // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. №. 6. С. 660-665.

2. Сардак Э.М. О некоторых свойствах марганцевых стеклоэмалевых фритт с перманентным содержанием окислов натрия и бора // Вопросы химии и химической технологии. 1973. № 31. С. 128-131.

3. Savidh K. at all. Luminescence, mechanical and non-isothermal crystallization kinetics properties of MnO-doped borosilicate glasses for photonics applications // Journal of Solid State Chemistry. 2025. Vol. 353. 125608.

4. Панов Д.Ю. и др. Технология и свойства калиево-алюмоборатного стекла допированного ионами Fe и Mn // Альманах научных работ молодых ученых (XLV научной и учебно-методической конференции

Университета ИТМО). 2016. Т. 4 С. 121-123.

5. Эдельман И.С. и др. Спектральные и магнитооптические свойства калиевоалюмооборатных стекол, содержащих железо и марганец // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 4. С. 481-486.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС на 2025-2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3).

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТЕКЛОГЕРМЕТИКА В КОНТАКТЕ С МАТЕРИАЛОМ ИНТЕРКОННЕКТОРА В ТОТЭ

Коновалова В.А., Солодянкин А.А., Кучугуров А.В., Ерпалов М.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
v.a.nikonorova@mail.ru

Изоляция газовых пространств друг от друга, а также от внешней среды в стеках твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) осуществляется герметиками на основе стекла и стеклокерамики. Для получения герметичного соединения стеклогерметик должен обладать химической стабильностью на границе раздела фаз с другими компонентами ТОТЭ [1]. Взаимодействие стекла с интерконнектором является более интенсивным, чем с другими материалами в ТОТЭ, так как оно зависит от состава материалов, атмосферных условий и условий герметизации [2].

Цель работы – исследование химической стабильности стеклогерметика в контакте с материалом интерконнектора в результате длительных испытаний.

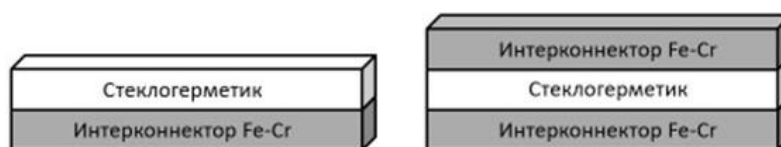


Рис. 1. Образцы для длительных испытаний в конфигурации металл-стекло и металл-стекло-металл

На рисунках 2-3 представлены микрофотографии границы металл-стекло-металл после длительных испытаний в течение 400 и 1000 часов, полученные с применением сканирующего электронного микроскопа.

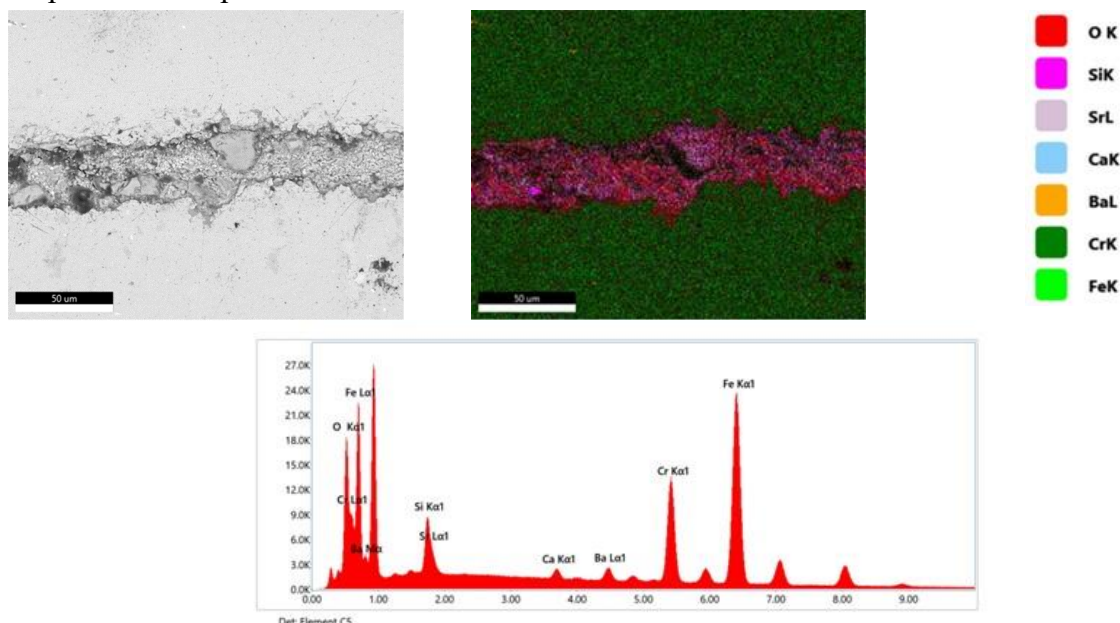


Рис. 2. Микрофотография границы металл-стекло-металл после длительных испытаний в течение 400 часов

В качестве соединительного материала выбрано алюмоборосиликатное стекло на основе оксидов щелочноземельных металлов с температурным коэффициентом линейного расширения $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, температурой стеклования 474°C и температурой размягчения 681°C . В качестве материала интерконнектора использовался ферритный сплав на основе

железа и хрома с температурным коэффициентом линейного расширения $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Нанесение стеклогерметика на интерконнектор осуществлялось методом трафаретной печати. Чернила для трафаретной подготовки с использованием классических органических материалов: терпинеол и этилцеллюлоза. Для длительных испытаний подготовлены образцы в двух конфигурациях: металл-стекло и металл-стекло-металл (рис. 1). Полученные образцы подвергались термической обработке с первичным нагревом до 300°C для обеспечения равномерного выгорания органического связующего и последующим нагревом до температуры эксплуатации стеков ТОТЭ (800°C). Длительные испытания проводились 200-1000 часов в окислительной атмосфере без приложения нагрузки.

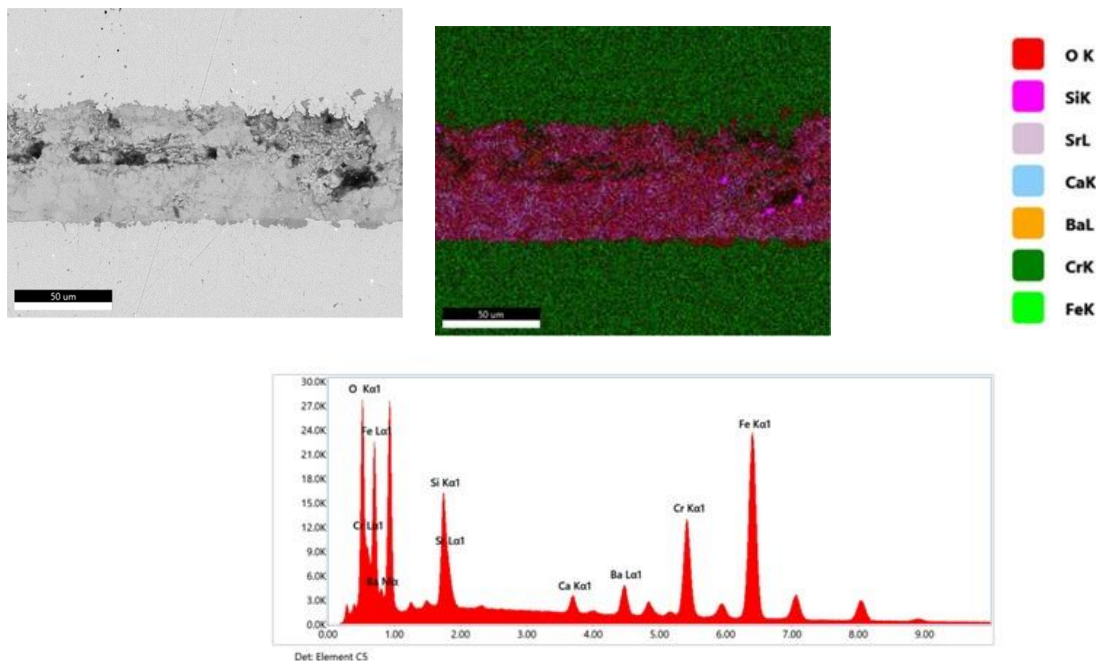


Рис. 3. Микрофотография границы металл-стекло-металл после длительных испытаний в течение 1000 часов

По результатам экспериментов не обнаружено образование нежелательных фаз с летучими частицами хрома. Наличие пористости не влияет на герметичность соединения, так как данная проблема может быть решена приложением нагрузки при термической обработке.

Стеклогерметик обладает высокой химической стабильностью в контакте с материалом интерконнектора в течение 1000 часов при температуре 800°C .

1. Howe J.M. Bonding, Structure, and Properties of Metal/Ceramic Interfaces: Part 2 Interface Fracture Behaviour and Property Measurement // International Materials Reviews. 1993. 38. P. 257-271.

2. Yang Z., Weil K.S., Paxton D.M., Stevenson J.W. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications // Journal of The Electrochemical Society. 2003. 150. A1188-A1201.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ НА СВОЙСТВА, СВЯЗАННЫЕ С ТРАНСПОРТОМ ИОНОВ

Лаврова М.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Семенова Е.А.¹, Дикая Л.Ф.¹, Куриленко Л.Н.¹

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

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

may.lavrova@mail.ru

Присутствие щелочных оксидов в составе боросиликатных стекол обуславливает появление метастабильной ликвации, в ходе которой однородное стекло делится на две стеклообразующие фазы: щелочноборатную и кремнеземную, формирующие в стекле канальную, капельную или смешанную типы структур. Натриевоборосиликатные стекла являются модельными для изучения этого явления. Фазовое разделение также характерно и для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (НКБС); к тому же они требуют более низких



температур в процессе синтеза за счет введения оксида калия как дополнительного плавня [1]. Интерес к этим материалам обусловлен возможностью их проработки в среде минеральных кислот и последующем получении нанопористых матриц, используемых в некоторых композиционных материалах. Хорошо известно, что для стекол, содержащих равное количество двух щелочных оксидов в составе, присуще явление полищелочного эффекта (ПЩЭ), нарушающее линейный ход изменения транспортных свойств (электропроводности и коэффициента диффузии). В таком случае, особенности протекания кислотного травления НКБС стекол могут быть объяснены вышеописанными явлениями, поскольку в процессе химического взаимодействия щелочнообратная фаза вместе с ионами натрия и калия выходит в раствор. Очень часто влияние двух щелочных оксидов в составе также оценивают при изучении электрической проводимости. Помимо состава стекла на электропроводность может оказывать влияние и тип ликвационной структуры двухфазных стекол. Таким образом, работа направлена на исследование совместного влияния фазового разделения и содержания Na_2O и K_2O на электропроводность, химическую устойчивость НКБС стекол и возможность получения из них пористых матриц.

Объектами являются двухфазные стекла составов $(6-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $x = (0 \div 6)$ мол. % (серия 6/60), и $y(\text{Na,K})_2\text{O}-(40-y)\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $y = (2 \div 5)$ мол. % (серия Р60); синтез и структура представлены в [1]. Оценку химической устойчивости осуществляли в ходе кислотного травления в 3М растворе HCl при кипячении с последующим концентрационным анализом аликвотных порций раствора. Результаты расчета выходов компонентов Q , эффективных коэффициентов диффузии D^* и скоростей выхода компонентов j приведены в [2]. Исследование электрической проводимости и определение энергии активации электропроводности E_a и логарифма электрической проводимости $\lg p_{300^\circ\text{C}}$ также было ранее проведено авторами этой работы в [3]. Транспортные характеристики стекол представлены в таблицах 1 и 2.

Табл. 1. Полученные параметры стекол серии 6/60 в зависимости от молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$. Данные приведены из [2, 3]

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, мол. %	E_a , эВ	$\lg p_{300^\circ\text{C}}$, Ом·см	$D^* \cdot 10^{-7}$, cm^2/c		$j \cdot 10^{-8}$, г-ат/ $\text{cm}^2 \cdot \text{c}$	
			Na	K	Na	K
0	1,16	8,12	4,1	-	4,87	-
0,34	1,02	8,42	1,4	0,4	1,90	0,54
0,5	1,04	8,42	0,9	0,8	1,10	1,05
0,67	1,01	8,49	2,1	1	1,17	1,69
1	1,04	8,49	-	0,8	-	2,14

Примечание – Значения эффективного коэффициента диффузии и скорости выхода компонентов определены через 15 мин после начала эксперимента.

На основе предшествующих исследований был сделан вывод о том, что последовательная замена оксида натрия на оксид калия не оказывает значительного влияния на электрические и диффузионные (D^* , j) свойства стекол серии 6/60 [2, 3]. Тем не менее, у тех же зависимостей D^* и j прослеживается тенденция к экстремальному изменению значений при сохранении двухфазной структуры, что может указывать на снижение подвижности щелочных катионов вследствие их различия в ионных радиусах. Транспортные характеристики, отличающиеся для чистых натриево- и калиевоборосиликатных стекол, подчиняются характеру диффузии Na^+ и K^+ , путь которых протекает по вакансиям и междузлиям и зависит от размеров катионов.

Табл. 2. Полученные характеристики стекол серии Р60 в зависимости от мольного содержания K_2O и Na_2O . Данные приведены из [2, 3]

$\text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}$, мол. %	E_a , эВ	$\lg p_{300^\circ\text{C}}$, Ом·см	$D^* \cdot 10^{-7}$, cm^2/c		$j \cdot 10^{-8}$, г-ат/ $\text{cm}^2 \cdot \text{c}$	
			Na	K	Na	K
2	0,99	8,47	1,0	0,7	0,78	0,63
3	1,04	8,42	0,9	0,8	1,10	1,05
4	1,06	8,30	-	-	-	-
5	1,05	8,26	0,9	0,7	1,98	1,68

Примечание – Кислотное травление стекол, содержащих 4 мол. % K_2O и Na_2O , не осуществлялось.



Заметных изменений свойств стекол серии Р60 также не наблюдается, однако виден их линейный ход, объясняющийся повышением суммарного содержания щелочных оксидов в случаях увеличения электропроводности, D^* и j , а также связанный с переходом от одного типа ликвационной структуры к другому в случае уменьшения E_a [2, 3].

Полученные в этой работе данные для НКБС стекол свидетельствуют о том, что вышеупомянутые факторы, будучи рассмотренные в области малощелочных составов, не оказывают значительного влияния на транспортные свойства. Об этом также писали авторы подобных работ [4, 5]. Однако, при изменении D^* и j прослеживается тенденция к взаимному влиянию щелочных катионов, находящихся в ограниченном пространстве каналов, что отражено на зависимостях этих характеристик от $K_2O/(Na_2O+K_2O)$.

После химического травления стекол были получены пористые пластины из состава, содержащего 4 мол. % Na_2O и 2 мол. % K_2O . Другие образцы оказались разрушенными в ходе эксперимента. Повышение выживаемости стекол представляет интерес для дальнейших исследований.

1. Конон М.Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург: ИХС РАН, 2016. 139 с.

2. Лаврова М.К. и др. Химическая устойчивость стекол системы $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ // Сборник тезисов конференции (Четвертая Российская научная конференция с международным участием «СТЕКЛО: НАУКА И ПРАКТИКА» GlasSP2025), 2025 (в печати).

3. Лаврова М.К. и др. Электрические свойства ликвировавших двущелочных боросиликатных стекол // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки, 2025 (в печати).

4. Макарова Т.М. Химическая устойчивость боросиликатных стекол, содержащих два щелочных окисла // Журнал прикладной химии, 1964. Т. 37. № 3. С. 200-202.

5. Никулин В.Х. и др. Зависимость электросопротивления малощелочных боросиликатных стекол от их состава // Физика и химия стекла, 1986. Т. 12. № 1. С. 37-41.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС на 2025-2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КРОТОНАТСОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА

Чубенко П.А.¹, Пушкин Д.В.¹, Григорьев М.С.²

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
chubice31@yandex.ru

Методом изотермического испарения из водно-ацетонового раствора получено новое комплексное соединение состава $(N(but)_4)_2[(UO_2)_2(crt)_6(UO_2(crt)_2(H_2O)_2)]$ (I) (где crt $(C_3H_5COO)^-$ - кротонат-ион, $N(C_4H_9)_4^+$ - ион тетрабутиламмония). Исходные реагенты и мольные соотношения представлена в таблице 1.

Табл. 1. Состав синтезированного соединения и условия его получения

Исходные реагенты	Исходные мольные соотношения
$UO_3 : C_3H_5COOH : (C_4H_9)_4NBr$	1 : 10 : 4

Кристаллическая структура комплекса I установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Соединение I кристаллизуется в моноклиной сингонии. Пространственная группа $P2_1/c$ с параметрами ячейки ($a = 9.6475(5)$ Å; $b = 19.2242(10)$ Å; $c = 41.782(2)$ Å). Все ионы уранила являются практически линейными (угол $O=U=O$ соответствует $179.0(2)^\circ$) и равноплечными (длины связей $U=O$ лежат в диапазоне $1.760(4)1.788(4)$ Å).

В структуре I присутствуют три кристаллографических сорта ионов уранила. Два иона уранила координируют в экваториальной плоскости три кротонатат-иона образуя комплексные группировки $[UO_2(crt)_3]^-$ (рис. 1), которым отвечает кристаллографическая формула $A(B^{01})_3$, где (A – ион уранила, B^{01} – кротонат-ион). Третий ион-уранила координирует в экваториальной плоскости два кротонат-иона и две молекулы воды находящиеся в транс

положении образуя комплексную группировку $[\text{UO}_2(\text{crt})_2\text{M}^1_2]$ (рис. 1), которой отвечает кристаллохимическая формула и $A(B^{01})_2(M^1)_2$, где ($A = \text{UO}_2^{2+}$ – ион-уранила, B^{01} – кротонат-ион, M^1 – молекулы H_2O). Обозначение типов координации дано в соответствии с [1].

Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана в структуре I представляют собой гексагональные призмы объемом 9.3, 9.4 и 9.4 \AA^3 , что хорошо соответствует со средним значением для атомов U(VI), находящихся в кислородном окружении (9.3(2) \AA^3 [2]).

Проведено ИК спектроскопическое и термogrавиметрическое исследование полученного соединения.

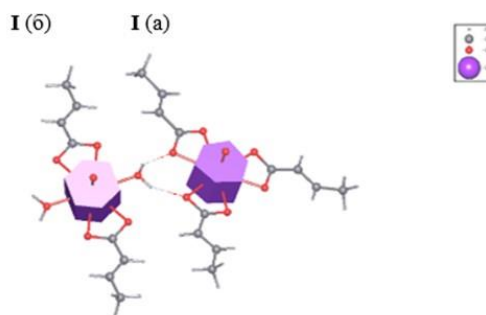


Рис 1. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана в структуре I (а) и I (б)

1. Serezhkin V.N. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal-ligand complexes - a pyridine-2,6-dicarboxylate example // Acta Cryst. 2009. V. B65. P. 45–53.

2. Сержкин В.Н., Карасев М.О., Сержкина Л.Б. О причинах нелинейности ионов уранила в структурах кристаллов // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97–105.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА MgO-ZnO-TiO_2 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОЧИСКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Эльшербини С.М.Э., Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.

Научно-исследовательская лаборатория «Техническая керамика и наноматериалы»,

ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь

salah1997@gstu.by

В работе представлен синтез композиционных керамических материалов на основе MgO-ZnO-TiO_2 методом золь-гель. Исследованы морфология, пористость и сорбционные свойства полученных образцов. Проведена термообработка при различных температурах (500–650 $^{\circ}\text{C}$) с целью оптимизации структуры. Установлено, что образцы, обработанные при 650 $^{\circ}\text{C}$, обладают наилучшей фильтрационной способностью. Материалы перспективны для применения в системах очистки воды от нефтепродуктов.

Ведутся активные исследования по созданию керамических материалов с высокой эффективностью фильтрации воды, загрязнённой нефтепродуктами. Ключевым параметром является объём дисперсионной среды, проходящей через фильтр за определённое время. Для повышения эффективности разрабатываются пористые структуры, способные задерживать углеводороды. Оптимизация геометрии фильтров позволяет увеличить площадь фильтрации в ограниченном объёме. Исследуются химические и физические взаимодействия между керамикой и загрязнённой водой [1-2].

Цель работы — разработка технологии получения керамических матриц на основе MgO с добавлением наночастиц ZnO и TiO_2 .

Синтезированы золь-гель методом диски диаметром 12,5 мм и толщиной 3–10 мм. Технологические этапы включали: диспергирование дисперсного MgO в 440 мл воды, затем вводили соли Zn и Ti. Гелирование проводилось в открытых формах, сушка – при 80 $^{\circ}\text{C}$, термообработка — при 650 $^{\circ}\text{C}$. Полученные ксерогели измельчались до микропорошков с высокой сорбционной способностью [3]. Диски формировали методом пресования на временной связке.

Исследована фильтрационная способность и адсорбция загрязнённой воды

нефтепродуктами, композитами MgO-ZnO-TiO_2 .

Использование золь-гель метода синтеза обеспечило возможность точного контроля над морфологией, пористостью и равномерным распределением компонентов в структуре материала. Процесс синтеза включал стадии гидролиза и конденсации прекурсоров оксидов металлов с последующим термическим отжигом, способствующим формированию стабильной кристаллической фазы.

Оксид магния (MgO) в составе композита обеспечивал высокую адсорбционную способность и термическую устойчивость, в то время как оксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2) придавали материалу фотокаталитические свойства. Благодаря высокой удельной поверхности и развитой пористой структуре, композиты эффективно сорбировали углеводородные соединения. Дополнительно, под воздействием ультрафиолетового излучения наблюдалась фотодеградация органических загрязнителей, что обусловлено активностью TiO_2 и ZnO .

Проведённые лабораторные испытания подтвердили высокую эффективность разработанных композитов при очистке водных сред, загрязнённых нефтепродуктами, включая моделирование условий аварийных разливов нефти (см. рисунок). Полученные результаты демонстрируют перспективность применения данных материалов в системах водоочистки и экологической реабилитации.



Рис. 1. Внешний вид фильтров, полученных из мишени состава MgO-ZnO-TiO_2 при температуре термообработки 650°C , 600°C и 500°C

На рисунке представлены результаты оценки эффективности фильтров, синтезированных из композиционного материала MgO-ZnO-TiO_2 . Установлено, что образцы, подвергнутые термообработке при 650°C , демонстрируют наилучшие фильтрационные характеристики, что обусловлено их более высокой структурной связностью по сравнению с образцами, обработанными при более низких температурах.

Разработана методика синтеза композиционные керамические материалы на основе MgO-ZnO-TiO_2 с высокой эффективностью сорбции нефтепродуктов. Применение золь-гель метода обеспечило контроль над структурой и пористостью образцов. Термообработка при 650°C способствовала формированию прочной и однородной матрицы. Лабораторные испытания подтвердили высокую фильтрационную способность полученных материалов. Установлена перспектива их применения в системах очистки воды. Полученные результаты могут быть использованы для создания экологически безопасных технологий водоочистки.

1. Аль-Камали М.Ф.С.Х. и др. Композиционные материалы на основе оксида магния для сорбции нефтепродуктов, полученные золь-гель методом // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого: научно-практический журнал. 2023. № 3. С. 28-35.

2. Аль-Камали М.Ф.С.Х. и др. Мишени $\text{SiO}_2: \text{CuO}$ (Cu^0) для нанесения тонких пленок ионно-лучевым распылением, полученные золь-гель методом // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2022. Т. 66. № 3. С. 348–355.

3. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А. Мишени (MgO: CoO И ZnO: CoO), получаемые золь-гель методом для вакуумного напыления // Сборник тезисов конференции (X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов»). 2023. С. 142-144.

**ФИЗИКОХИМИЯ
МИНЕРАЛОВ И ИХ
СИНТЕТИЧЕСКИХ
АНАЛОГОВ**

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕШУЕК ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ

Ведерников А.А.^{1,2}, Кочергина А.В.¹

¹ООО «Силур», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
vedernikov@sealur.ru

Свойства и качество уплотнений из терморасширенного графита (ТРГ), прежде всего, зависят от особенностей исходного сырья и технологических решений на стадиях интеркалирования, терморасширения и получения готовых материалов и уплотнений [1].

Получение материалов с нужными эксплуатационными свойствами и характеристиками зависит не только от исходного сырья — природного чешуйчатого графита (ПЧГ), но, в том числе, и способа его интеркалирования. В промышленности большей частью используется сернокислотная технология изготовления интеркалированного графита (ИГ) методом жидкофазного синтеза соединения внедрения акцепторного типа с применением различных окислителей, которые могут оказать влияние на свойства получаемых ИГ и ТРГ. Что с большей долей вероятности, в свою очередь, скажется на свойствах графитовых материалов и уплотнений. Различные окислители по-разному ведут себя в процессе окисления по отношению графиту, оказывая влияние, как на глубину протекания процесса, так и на поверхностные свойства, а также на разрушение частиц по дефектам структуры.

В продолжение работ по исследованию поверхностных свойств материалов в цепочке: ПЧГ – ИГ – ТРГ – материалы ТРГ [2] было исследовано влияние различных окислителей (H_2O_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) при интеркалировании в концентрированной серной кислоте на линейные размеры продуктов интеркалирования – толщину и латеральные размеры чешуек ИГ.

Для проведения исследования был использован крупнокристаллический чешуйчатый графит тайгинского месторождения марки ГТ-1 с преобладающим размером чешуйки $\geq 0,18$ мм (80 меш). Синтез ИГ проводился в системе «ПЧГ – H_2SO_4 – окислитель» из графита от одной партии в идентичных условиях на всех технологических стадиях (синтез, гидролиз, отмывки, сушка).

При исследовании размеров толщин чешуек для всех образцов были изготовлены серии шлифов на прозрачной смоле с применением шлифовально-полировального станка LECO PX-300. Измерение толщин проводилось методом оптической светопольной микроскопии по методике [3] с использованием стереомикроскопа Carl Zeiss Stemi 305 с камерой ADF PRO08 и ПО ADFImageCapture.

Для исследования изменения латеральных размеров чешуек определяли фракционный состав в виде остатка на индивидуальном сите по методике [4]. Для этого использовали набор сит № 1,0; № 0,5; № 0,315; № 0,18; № 0,125; № 0,074; № 0,040 и вибропривод ВПС ВТ-253.00.000 (с регулировкой амплитуды).

Результаты исследования изменения толщин чешуек ИГ, полученных при интеркалировании с различными окислителями, представлены на рисунках 1 и 2.

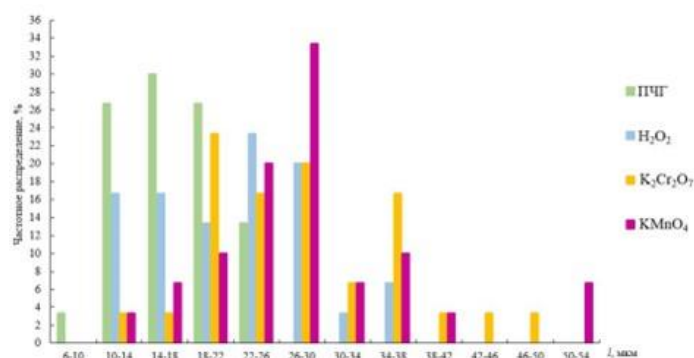


Рис. 1. Размеры толщин чешуек исходного ПЧГ и ИГ, полученных с применением различных окислителей

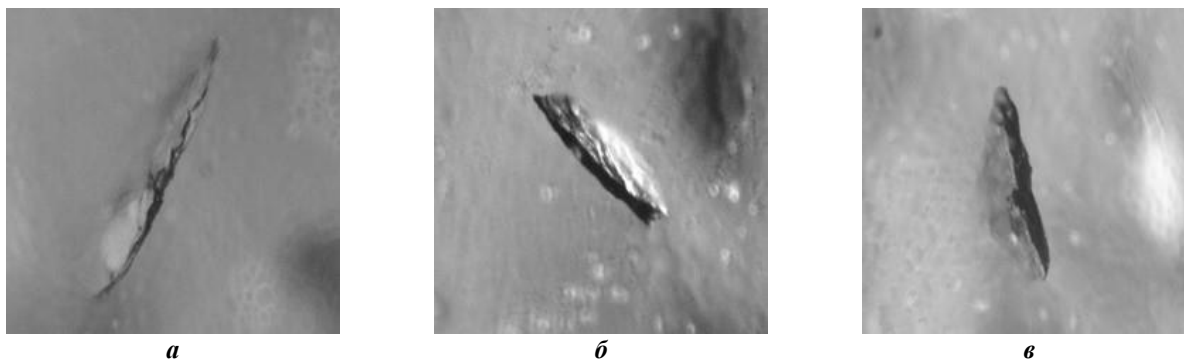


Рис. 2. Микрофотографии чешуек ИГ, полученных с применением различных окислителей: а – H_2O_2 ; б – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; в – KMnO_4

Результаты изучения латеральных размеров чешуек исходного ПЧГ и ИГ, полученных при интеркалировании с различными окислителями, представлены на рисунке 3.

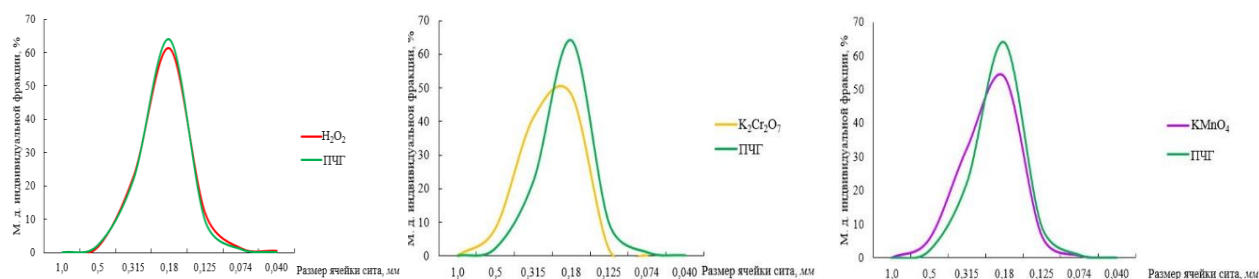


Рис. 3. Фракционный состав чешуек исходного ПЧГ и ИГ, полученных с применением различных окислителей

Полученные результаты свидетельствуют о наличии влияния применяемого окислителя на линейные размеры чешуек ИГ. Замечено, что для ИГ, полученного с применением KMnO_4 в качестве окислителя, наблюдается наибольшее увеличение толщины чешуйки относительно исходного ПЧГ. Для всех изученных ИГ наблюдается снижение доли преобладающей фракции по сравнению с исходным ПЧГ, что, вероятно, может быть вызвано неконтролируемым раздиранием чешуек в ходе синтеза ИГ.

1. Белова М.Ю. От черного мела к уплотнениям из ТРГ // Арматуростроение. 2008. № 1 (52). С. 36-43.
2. Ведерников А.А., Щербань М.Г. и др. Исследование свойств поверхности природных чешуйчатых графитов различных месторождений // Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 3–6 декабря 2024 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2024. – С. 234-235.
3. СТО 39-93978201–2025 Графит природный чешуйчатый. Общие технические требования и методики испытаний.
4. СТО 23-93978201–2020 Графит интеркалированный. Общие технические требования и методики испытаний.

Авторы выражают благодарность начальнику ОИНТО ООО «Силур» Беловой М.Ю. за организацию работ и помощь в интерпретации результатов.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА

Верченко П.А.¹, Волкова И.А.^{1,2}, Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Сеткова Т.В.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черногловка, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
yapoleta@mail.ru

Минералы надгруппы турмалина – широко распространенные боросиликаты с обобщенной кристаллохимической формулой $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{T}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{V}_3\text{W}$ [1], где $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ или остаются вакантными \square ; $\text{Y} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{2+/3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Ti}^{4+}$; $\text{Z} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{2+/3+}, \text{Mg}^{2+}$; $\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{B}^{3+}$; $\text{V} = (\text{OH})^-, \text{O}^{2-}$; $\text{W} = (\text{OH})^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-}$, представляют практическую ценность благодаря своим физическим свойствам, определяемым их сложной

кристаллохимией. Наиболее известным физическим свойством турмалинов является пьезо- и пирозлектричество – способность генерировать электрический заряд при механическом воздействии или изменении температуры. Это делает их ценными компонентами в датчиках давления и других электронных устройствах. Кроме того, турмалины отличаются высокой механической и химической стойкостью, а их разнообразная окраска, обусловленная присутствием различных хромофоров (Fe, Mn, Cr, Cu и др.), определяет их главную коммерческую значимость, как ювелирных камней. Помимо этого, минералы надгруппы турмалина являются важными геохимическими индикаторами. Их состав, чувствительный к изменениям *РТХ*-параметров, «фиксирует» информацию об условиях образования горных пород, что помогает геологам в поиске месторождений полезных ископаемых [1].

Цинксодержащие турмалины обнаружены в ряде месторождений Бразилии, Конго и России (до 3.83 мас.% ZnO) [2]. Наиболее обогащенные цинком до 7.5 мас.% ZnO фтор-эльбаит и эльбаит были найдены в пегматитах Юлианна в Пилава-Гурне, Польша [3]. В данной работе представлен первый успешный рост на затравку цинксодержащего турмалина.

Эксперименты по гидротермальному синтезу проводились в автоклавах объемом 20 мл, изготовленных из титанового сплава при температуре 450-550°C и давлении 80-100 МПа по ранее разработанной методике [4]. Источником цинка служили кристаллогидрат хлорида цинка. В качестве затравок использовались призматические кристаллы эльбаита, питательной шихтой служили смесь из кварца и корунда, взятые в соотношениях, близких по стехиометрии к турмалину. Химический состав полученных в экспериментах образцов определяли с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. Спектры комбинационного рассеивания получены на приборе Renishaw (RM1000), оснащенный микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера $\lambda = 532\text{ нм}$, спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100с, в диапазоне 150-4000 см^{-1} .

В результате, в экспериментах наблюдалась кристаллизация новообразованного турмалина на затравку. Наросший слой толщиной до 800 мкм характеризуется бесцветной окраской (рис.1а) и наблюдается в направлении оптической оси *c* и грани призмы. Наросший слой охарактеризован методом электронно-зондового микроанализа. В каждом профиле присутствовала зона без цинка, соответствующая затравке и новообразованный наросший слой (рис.1б) с равномерным распределением элементов. Усредненное содержание цинка и других элементов в наросшем слое турмалина представлено в таблице 1. Содержание цинка составляет порядка ~4.5 масс.% ZnO или 0.5 атомов на формулу.

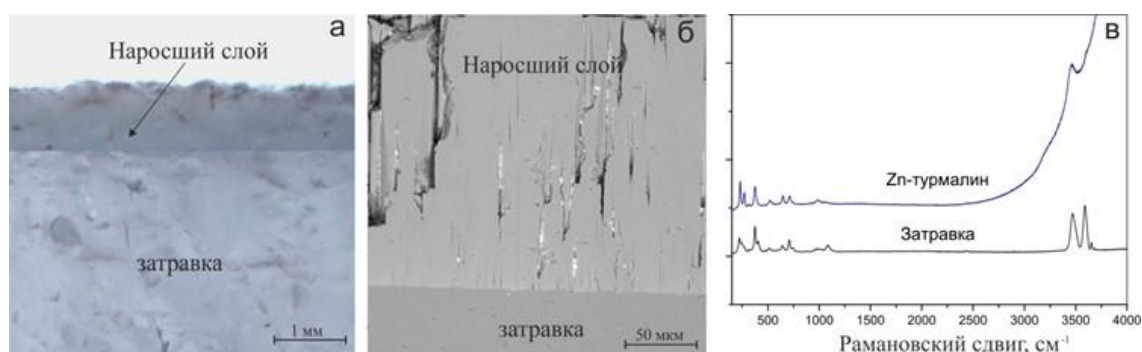


Рис. 1. Наросший слой Zn-содержащего турмалина, образованный на поверхности природной затравки под бинокулярным микроскопом (а) и его СЭМ-изображение (б); КР-спектры Zn-содержащего турмалина и затравки в диапазоне от 150 до 4000 см^{-1} (в)

Для наросшего слоя и затравки были сняты спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 150-4000 см^{-1} (рис.1в). Топология полученных спектров для Zn-содержащего турмалина схожа с КР-спектрами природной эльбаитовой затравки в диапазоне 150-1200 см^{-1} . В высокочастотной области спектра (3000-4000 см^{-1}) наросшего слоя наблюдается интенсивная люминесценция, что вероятно связано с катионами цинка в составе турмалина. Ионы цинка (Zn^{2+}) или созданные ими дефекты в кристаллической решётке могут выступать центрами рекомбинации, вызывая люминесценцию [5].



Табл. 1. Химический состав нарощенного слоя Zn-содержащего турмалина

Состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	B ₂ O ₃ *	H ₂ O*	Total
Мас. %	29.83	49.44	4.66	1.19	10.62	3.38	99.12
Атомов на формулу	Si	Al	Zn	Na	B	OH	O
	4.89	9.55	0.56	0.38	3.00	3.30	0.70

* рассчитанные значения

Таким образом, в ходе работы был впервые успешно осуществлен гидротермальный рост Zn-содержащего турмалина (с содержанием до ~4.5 мас.% ZnO) на природной затравке. Сравнительный анализ КР-спектров затравки и нарощенного слоя показал, что полученный образец сохраняет структурные характеристики турмалина, вместе с тем, наблюдается интенсивная люминесценция в высокочастотной ОН-области спектра. Дальнейшие исследования будут направлены на уточнение кристаллической структуры и изучение люминесцентных свойств синтезированного Zn-содержащего турмалина.

1. Henry D.J., Dutrow B.L. Tourmaline studies through time: contributions to scientific advancements // Journal of Geosciences (Czech Republic). 2018. V. 63. №. 2. P. 77.

2. Соколов П.Б., Горская М.Г., Крецер Ю.Л. Цинксоодержащие турмалины редкометалльных пегматитов // ЗРМО. 1988. Вып. 1. С. 70–74.

3. Pieczka A. et al. Crystal structure and Raman spectroscopic studies of OH stretching vibrations in Zn-rich fluor-elbaite // American Mineralogist. 2020. V. 105. №. 11. P. 1622–1630.

4. Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное изучение устойчивости и синтез минералов группы турмалина // Геохимия. 2019. Т. 64. №. 10. С. 1064–1078.

5. Кулыгин Д. А. Особенности люминесценции // Символ науки. 2016. №. 12-1. С. 10–11.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 25-27-00194 <https://rscf.ru/project/25-27-00194>.

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В СУЛЬФАТАХ РУБИДИЯ

Демина С.В.¹, Шаблинский А.П.¹, Бирюков Я.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
demina.sofiya@bk.ru

Исследовано термическое расширение сульфатов β -Rb₂SO₄, α -Rb₂SO₄ и Rb₂Ca₂(SO₄)₃ в широком температурном интервале от –177 до 1000 °С. Низкотемпературная модификация β -Rb₂SO₄ кристаллизуется в пр. гр. *Rmcs* ($a = 5.9834(1)$, $b = 10.4492(2)$, $c = 7.8292(2)$ Å). Кристаллическая структура β -Rb₂SO₄ описывается как гетерополиэдрический каркас [Rb₂SO₄]^{–1}, построенный из фундаментальных структурных единиц — микроблоков Rb(SO₄)₆. Впервые методом низкотемпературной порошковой терморентгенографии изучено термическое расширение в интервале –177—25 °С. Установлено, что в диапазоне –177–140 °С β -Rb₂SO₄ проявляет отрицательное термическое расширение по всем трём кристаллографическим направлениям ($\alpha_a = -10.3(3)$, $\alpha_b = -8.6(2)$, $\alpha_c = -9.7(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при –170 °С), которое при дальнейшем нагревании сменяется положительным. При комнатной температуре расширение практически изотропно ($\alpha_a = 65.4(3)$, $\alpha_b = 59.7(2)$, $\alpha_c = 58.6(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Отрицательное термическое расширение объясняется возрастанием гофрировки колонн при охлаждении, обусловленной анизотропией связей в полиэдрах Rb(1)O₁₀: короткие связи ориентированы преимущественно вдоль b и c , а длинные — вдоль a . При нагревании гофрировка сглаживается за счёт вращения тетраэдров SO₄, что приводит к положительному расширению.

При 663 ± 12 °С происходит обратимый полиморфный переход $\beta \rightarrow \alpha$, сопровождающийся изменением симметрии до гексагональной (*P6₃/mmc*, $a = 6.129(2)$, $c = 8.460(5)$ Å). Кристаллическая структура высокотемпературной фазы α -Rb₂SO₄ уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии при 700 и 1000 °С. Термическое расширение α -модификации сильно анизотропно ($\alpha_a = 55(5)$, $\alpha_b = 115(9) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 800 °С).



и, как и в случае β -фазы, обусловлено вращением SO_4 -тетраэдров и распрямлением гофрированных колонн вдоль оси c . Установлена структурная связь между двумя полиморфами, объясняющая природу анизотропии их теплового расширения.

Сульфат $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в структурном типе лангбейнита, пр. гр. P2_13 ($a = 10.553(3) \text{ \AA}$). В интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$ фазовых переходов не обнаружено. Термическое расширение почти изотропное ($\alpha_a \approx 10.4(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25°C). Основными механизмами термического расширения являются «покачивающиеся» полиэдры и шарнирные деформации в микроблоках $M(\text{TO}_4)_6$. Кристаллохимический анализ позволил выявить причины изменения этих углов с температурой.

Результаты могут быть использованы при создании новых функциональных материалов с регулируемым коэффициентом теплового расширения, перспективных для применения в прецизионной оптике, аэрокосмической технике и др.

1. Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., Granzin J., Siegert H. J. Phys. Condens. Matter 1, 1989, 8543–8547.

2. Шаблинский А.П., Демина С.В., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Литосфера, 2024, 24(2), 254–263.

3. Shablinskii A.P., Demina S.V., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Ceramics International, 2025, *In press*.

4. Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. Acta Crystallogr, 2007, E63, I157.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Li-Fe-МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Ияхмаева А.А., Храпова Е.К., Глебова Н.В., Красилин А.А.

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

asya.gitinova@gmail.com

Монтмориллонит относится к подклассу слоистых силикатов со структурой типа 2:1, в котором 1 октаэдрический слой (магний-кислородный) соединяется с двумя тетраэдрическими (кремний-кислородными). Минералы со структурой монтмориллонита за счет таких свойств, как термостойкость, высокий модуль Юнга и гидрофильность, находят широкое применение в сфере производства литий-ионных аккумуляторов [1]. Благодаря вышеприведенным характеристикам гидросиликаты проявляют себя перспективными компонентами сепараторных мембран. Цель работы заключается в отслеживании изменений в характере термических превращений в широком диапазоне температур при изменении состава образцов синтетических монтмориллонитов и условий их синтеза.

В ходе исследования методом гидротермального синтеза были получены образцы состава $\text{Li}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) при 200°C , а также при 240 и 350°C для $x = 0.5, 0.9$. Дифференциальный термический анализ проводился в диапазоне температур $35\text{--}1000^\circ\text{C}$, были получены термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые (рис. 1). При нагревании до 180°C наблюдалась значительная потеря массы образца, связанная с удалением адсорбированной воды. Дальнейший нагрев до 500°C не вызывал сильных изменений, а в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ происходило, скорее всего, объемное дегидроксилирование (удаление структурно связанной воды в виде ОН-групп), сопровождавшийся потерей массы [2]. Увеличение температуры синтеза способствовало увеличению потерь массы полученных образцов. С увеличением содержания железа в потере массы, наоборот, уменьшались.

По сравнению со слоистыми силикатами типа 1:1, исследованные силикаты типа 2:1 содержали в два раза меньше ОН-групп на формульную единицу, и поэтому эффект в области $500\text{--}600^\circ\text{C}$ был выражен значительно слабее. Для большинства образцов наблюдался резкий пик потери массы при температурах $>600^\circ\text{C}$, интенсивность которого была пропорциональна содержанию магния и, вероятно, вызвана кристаллизацией пироксена $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и SiO_2 кристобалита (рис. 2). Обращает на себя внимание факт того, что фазовый состав после термической обработки для образца $x = 0.5$ менялся с изменением температуры синтеза. Для образца, полученного при температуре 200°C , было характерно наличие фазы $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$,

SiO_2 и следы $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, в то время как для продуктов гидротермальной обработки при более высоких температурах основной фазой был $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ со следами $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и SiO_2 . Одной из возможных причин данного явления может быть разное содержание катионов лития в межслоевом пространстве или в самом слое силиката.

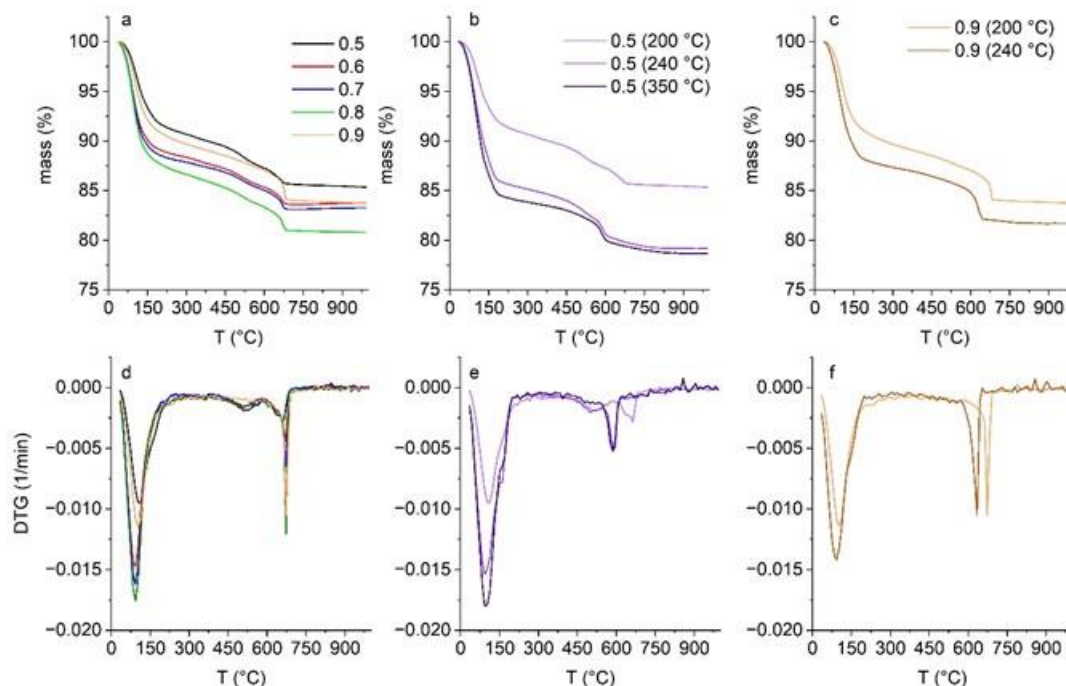


Рис. 1. ТГ и ДТГ кривые: а,д) продукты гидротермального синтеза при 200 °С с разным x ; образцы с $x=$ б,е) 0.5 и с,ф) 0.9, полученные при разных температурах

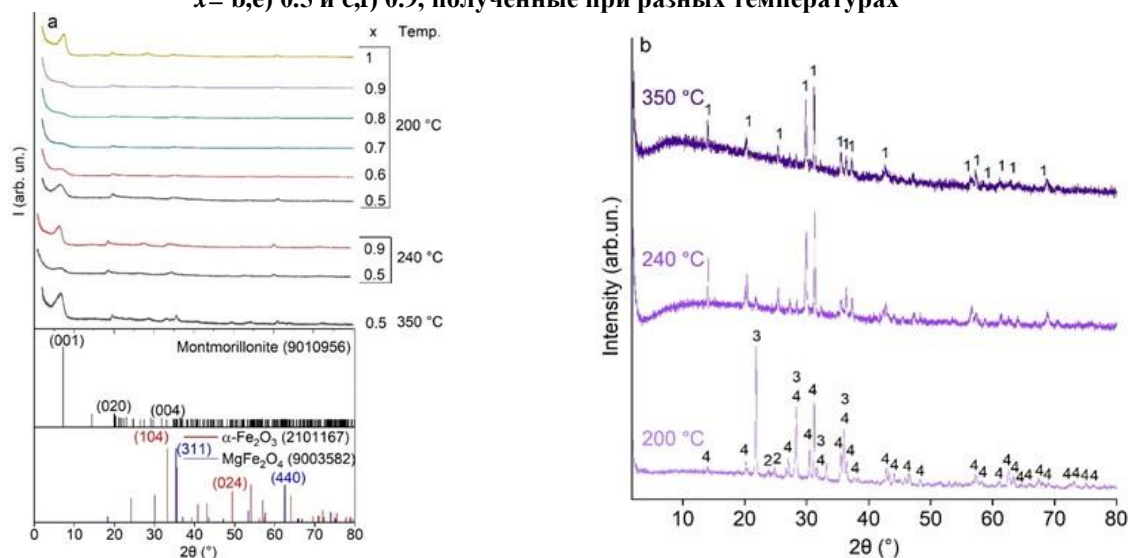


Рис. 2. Результаты порошковой рентгеновской дифракции а) продуктов гидротермальной обработки и б) образца $\text{LiFeMgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ после термического анализа. Фазы обнаружены с помощью базы данных PDF-2: “1” – $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (89-225), “2” – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (40-376), “3” – SiO_2 (75-923), “4” – MgSiO_3 (71-786)

Данное исследование позволило отследить закономерность изменения ТГ и ДТГ кривых для полученных образцов с изменением условий синтеза и содержания железа в нем. Для сохранения большего количества массы образца стоит проводить синтез при 200 °С, однако тогда фазовый состав получается более аморфным.

1. Qin Y. et al. Effect of Montmorillonite Layer Charge on the Thermal Stability of Bentonite // Clays Clay Miner. 2021. V. 69. № 3. P. 328–338.
2. Fajnor V. Š. et al. Differential thermal analysis of montmorillonite // Journal of Thermal Analysis. 1996. V. 46. P. 489–493.

Исследование выполнено за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда и Российского научного фонда № 25-19-20096, <https://rscf.ru/project/25-19-20096/>.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ*****REE₃BSi₂O₁₀ (REE = Nd, Eu, Gd) И Eu₂B₂SiO₈***Копылова Ю.О.^{1,2}, Кржижановская М.Г.^{1,2}, Верещагин О.С.², Юхно В.А.¹, Бубнова Р.С.¹¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

yuliua.kopylova@gmail.com

Термическое поведение поликристаллических образцов ромбических редкоземельных боросиликатов *REE₃BSi₂O₁₀* (*REE* = Nd, Eu, Gd) и монокристаллов *Eu₂B₂SiO₈* было исследовано методом терморентгенографии в интервале температур от 30 до 1200 °С. Соединения типа *REE₃BSi₂O₁₀* (*REE* = La–Nd, Sm–Tb) кристаллизуются в пространственной группе *Pbca*, структура состоит из чередующихся вдоль оси *c* псевдо-слоев изолированных групп [BSiO₆] (тетраэдр SiO₄ и треугольник BO₃, соединенные через общую вершину) и тетраэдров SiO₄. Слои связаны через три кристаллографически независимых иона РЗЭ в различной координации (VIII, IX) [1]. Кристаллическая структура *REE₂B₂SiO₈* (*REE* = Eu, Tb) (пр. гр. *Pbcn*) состоит из слоев восьмичленных колец боро- и кремнекислородных тетраэдров, между которыми расположены полиэдры *REEO₇* [2, 3].

Полученная зависимость параметров элементарной ячейки *REE₃BSi₂O₁₀* (*REE* = Nd, Eu, Gd) от температуры практически линейная, структура демонстрирует стабильное, близкое к изотропному, тепловое расширение ($\langle \alpha_{11} \rangle = 9.6$, $\langle \alpha_{22} \rangle = 8.3$, $\langle \alpha_{33} \rangle = 9.7$, $\langle \alpha_v \rangle = 26.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Средний объемный КТР незначительно уменьшается с увеличением размера катиона от 27.3 для *Eu₃BSi₂O₁₀* и 26.9 для *Gd₃BSi₂O₁₀* до $25.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для *Nd₃BSi₂O₁₀* [4].

Соединение *Eu₂B₂SiO₈* также практически изотропно расширяется в изученном диапазоне температур ($\langle \alpha_{11} \rangle = 5.9(1)$, $\langle \alpha_{22} \rangle = 7.7(2)$, $\langle \alpha_{33} \rangle = 7.5(2)$, $\langle \alpha_v \rangle = 21.1(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) в основном за счет увеличения полиэдра РЗЭ: средние значения длин связей $\langle \text{Eu-O} \rangle$ возрастают от 2.401 Å (30 °С) до 2.417 Å (1000 °С).

1. Chi L. et al. A New Europium Borosilicate, *Eu₃BSi₂O₁₀* // Acta Crystallographica Section C. 1996. V. 52. P. 2385-2387.

2. Heyward C.C. et al.. Europium valence control in the hydrothermal synthesis of apatites and borosilicates // Journal of Alloys and Compounds. V. 2016. P. 656. 206-212.

3. Teichtmeister T.A. et al.. High pressure synthesis and crystal structure determination of *Tb₂SiB₂O₈* // Zeitschrift Für Naturforschung B. 2023. V. 78. P. 25-31.

4. Kopylova Yu.O. et al. Thermal expansion of *REE₃BSi₂O₁₀* (*REE* = Nd, Eu, Gd) borosilicates // Glass Phys. Chem. 2025. 51. 344-349.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-13-00317-Р).

Автор выражает благодарность ресурсному центру «Рентгенодифракционных методов исследований» СПбГУ за проведение инструментальных исследований.

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА**

Кроль В.А., Кургузкина М.Е.

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

viktoria_k31@mail.ru

Задачей исследования является синтез и изучение физико-химических и физико-механических свойств керамических композитов на основе циркона, для последующего использования их в качестве матриц для захоронения актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов, а также сорбции опасных компонентов загрязненных растворов (например, изотопов цезия или стронция) [1]. Введение гидросиликатных нанотрубок в систему будет способствовать улучшению механических свойств композита, а также усилит сорбционные свойства [2].

Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры системы *ZrSiO₄–xMg₃Si₂O₅(OH)₄*, где *x* = 10, 20 и 50 мас.%, для дальнейшего получения керамических образцов их спеканием.

Синтез осуществлялся с помощью золь-гель методики приемом обратного осаждения [3]; водный раствор оксихлорида циркония соединяли с раствором ТЭОС в этиловом спирте затем добавляли раствор аммиака для получения композиций в виде гелей. Далее в коллоидные растворы $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2$ добавили при перемешивании навески нанотрубок 0.1 г, 0.2 г и 0.5 г, предварительно смешанные с 100 мл воды.

Для анализа продуктов синтеза и термообработки использовали метод РФА; термическое поведение порошков исследовали методом ДСК/ТГ. Рассмотрено влияние добавки гидросиликатных нанотрубок на сорбционную способность порошков образцов, а также на микротвердость керамических образцов.

Широкие рефлексы на дифрактограммах подтверждают наноразмерность исходных порошков (рис. 1).

Кривые ДСК/ТГ исходных наноразмерных порошков отвечают превращениям, происходящим в композиционных смесях при нагревании на воздухе до 1500°C (рис. 2). В начале наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с удалением воды из образцов и сопровождающиеся потерей массы. Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны с процессом кристаллизации циркона (ZrSiO_4), рефлексы которого на дифрактограммах отчетливо проявляются при 900°C , и с процессом кристаллизации форстерита (Mg_2SiO_4) при 800°C (рис. 1). Экзоэффект (без потери массы) выше 1250°C , отвечает, процессам разложения ZrSiO_4 на ZrO_2 и SiO_2 , рефлексы которых на дифрактограммах отчетливо проявляются при 1100°C (рис. 1).

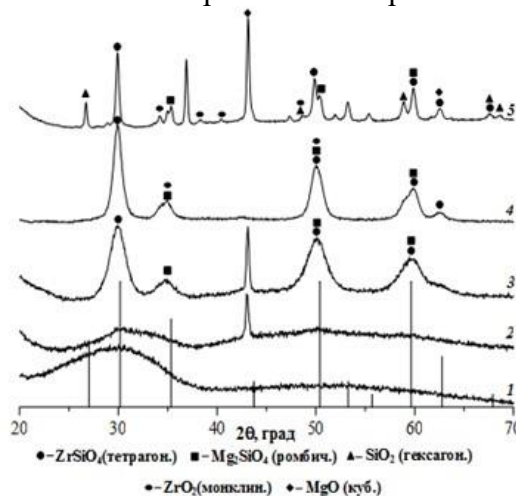


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы состава $\text{ZrSiO}_4\text{--}50$ мас.% нанотрубок ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) после обжига в течение 2 ч при температурах ($^\circ\text{C}$): 700 (1), 800 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100°C (5) и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 2 2022.

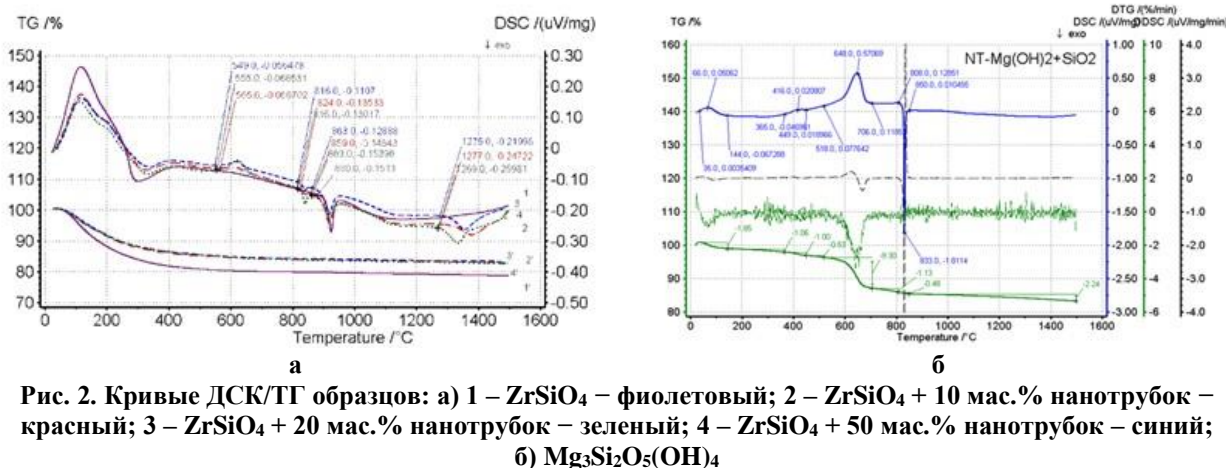


Рис. 2. Кривые ДСК/ТГ образцов: а) 1 – ZrSiO_4 – фиолетовый; 2 – ZrSiO_4 + 10 мас.% нанотрубок – красный; 3 – ZrSiO_4 + 20 мас.% нанотрубок – зеленый; 4 – ZrSiO_4 + 50 мас.% нанотрубок – синий; б) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

С увеличением температуры спекания наблюдается рост микротвердости по Виккерсу керамических образцов. Добавление армирующего агента (нанотрубки) также способствует росту величин микротвердости.

Табл. 1. Значения микротвердости по Виккерсу образцов $ZrSiO_4$ –Mg-НТ, спеченных в интервале температур 1000–1300 °С при нагрузке 200 г

Состав образца, масс. %	Время термообработки, ч.	Микротвердость, ГПа, ± 0.1		
		Температура спекания, °С		
		1000	1200	1300
$ZrSiO_4$	24	7.6	13.8	17.9
$ZrSiO_4$	2	5.4	8.9	12.1
$ZrSiO_4 + 50$ $Mg_3Si_2O_5(OH)_2$		6.1	10.7	14.5

В ходе изучения сорбционных свойств, были построены кинетические кривые (рис. 3 а) сорбции метиленового голубого порошками образцов. Для выяснения механизма сорбции были построены изотермы сорбции (рис. 3 б).

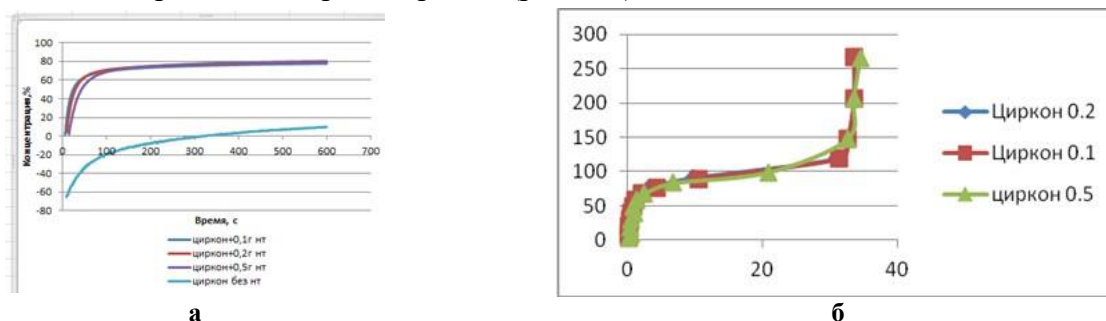


Рис. 3. а) Кинетические кривые сорбции; б) изотермы сорбции

1. Akatov A.A. et al. Thermal and chemical stability of composite ceramic matrices based on zircon // Glass Phys. Chem. 2025. V. 51. № 2. P. 195–203.

2. Масленникова Т.П. и др. Формирование наноситков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация // Неорг. Матер. 2022. Т. 58. № 11. С. 1192–1201.

3. Ugolkov V.L. et al. Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. № 5. P. 503–509.

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова № (0081-2025-0002) 2025/2028 № 1024030700042-1-1.4.3.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ЭВКСЕНИТА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА

Малинина И.А.^{1,2}, Кургузкина М.Е.², Беспрозванных Н.В.², Деркачева Е.С.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
irinamalinina2709@gmail.com

Минерал эвксенит-(Y) – $(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$ относится к метамиктовым оксидам с общей формулой AB_2O_6 ($A = PЗЭ$ (редкоземельные элементы), Fe^{2+} , Mn , Ca , Th , U , Pb ; $B = Nb$, Ta , Ti , Fe^{3+}) [1,2]. В природе минералы группы эвксенита находятся в аморфном состоянии из-за воздействия радиоактивного облучения (U , Th) в кристаллической структуре. Сложный и изменчивый состав этих минералов в сочетании с их уникальной природой и свойствами представляют большой интерес для исследователей. Природный эвксенит и синтетические материалы на его основе являются перспективными матрицами для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов [3]. В настоящее время в лабораторных условиях можно получить синтетические материалы со структурой эвксенита и химической формулой $Y(NbTi)_2O_6$ несколькими методами, а именно гидротермальным методом синтеза с последующим отжигом [4] и твердофазным методом [5].

Для гидротермального синтеза в тefлоновом тигле смешивали растворы $NbCl_5$ в пропанолe, $TiOCl_2$, YCl_3 с растворами $NaOH/NH_3 \cdot H_2O$. Тигель с суспензией помещали в автоклав из нержавеющей стали и проводили гидротермальную обработку в течение 5 часов, при температуре 240 °С. Полученный аморфный осадок промывали водой до $pH = 7$,

высушивали при 60 °С, затем спрессовывали в таблетки при 5 МПа и обжигали их при температуре 1200 °С. Для твердофазного синтеза использовали оксиды ниобия (Nb_2O_5), титана (TiO_2) и иттрия (Y_2O_3), которые перемешивали и измельчали с помощью планетарной мельницы. Полученную смесь прокаливали при температуре 1260 °С в течение 4 часов. После прессовали таблетки и спекали при температуре 1300 °С в течение 5 часов.

Рентгеновская дифрактограмма образца, синтезированного твердофазным методом представлена на Рис. 1. Как видно из данных рентгенофазового анализа образец имеет однофазный состав и соответствует фазе со структурой эвксенита.

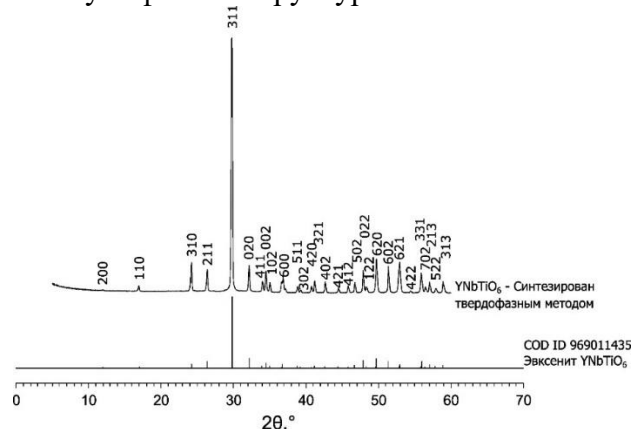


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца YNbTiO_6 , полученного методом твердофазного синтеза

По результатам элементного анализа синтезированный твердофазным методом образец получился беспримесным и имел состав $-\text{Y}_{1.00}\text{Nb}_{1.23}\text{Ti}_{1.14}\text{O}_{6.84}$ (количество О условное). В образце, полученном гидротермальным методом с использованием аммиака в качестве осадителя содержание Ti преобладает над Nb – $\text{Y}_{1.00}\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{1.10}\text{O}_{6.06}$, а образец, синтезированный с NaOH, имеет в составе примесный Na – $\text{Na}_{1.41}\text{Y}_{1.00}\text{Nb}_{1.06}\text{Ti}_{1.18}\text{O}_{7.22}$, что может быть связано с недостаточной степенью очистки образца после гидротермальной обработки.

1. Ewing R.C. A numerical approach toward the classification of complex, orthorhombic, rare-earth, AB_2O_6 -type Nb-Ta-Ti oxides // The Canadian Mineralogist. 1976. V. 14. №. 2. P. 111-119.
2. Tomasić N., et al. Metamict minerals: an insight into a relic crystal structure using XRD, Raman spectroscopy, SAED and HRTEM // Croatica Chemica Acta. 2008. V. 81. №. 2. P. 391-400.
3. Hosseinpour Khammiri M., et al. On the issue of comparing the immobilization characteristics of matrix materials based on Nb-Ta-Ti-oxides of the types AB_2O_6 and $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // Scientific Reports. 2024. V. 14. 17992.
4. Hirano M., Sato S. Hydrothermal synthesis of yttrium and niobium co-doped anatase-type titania nanoparticles // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2011. V. 119. №. 6. P. 464-469.
5. Dhvajam D.B., et al. Optical and dielectric properties of lanthanide titanium tantalate and niobate ceramic composites // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2011. V. 22. №. 3. P. 384-388.

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОАЛМАЗОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БОРА

Рыбалов Г.Д.¹, Филоненко В.П.¹, Волкова З.Н.²

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Алмазы с высоким содержанием бора в кристаллической решетке являются уникальным материалом. В зависимости от степени легирования они могут быть полупроводниками p –типа с высоким показателем подвижности носителей заряда, иметь металлическую проводимость и быть сверхпроводниками при низких температурах [1]. В работе представлены результаты исследования микроалмазов, легированных бором в концентрациях ~1 % (BDD–1) и ~2,5 % (BDD–2), синтезированных методом высоких давлений и высоких температур [2]. Целью исследования было выяснение локального атомного окружения бора и природы точечных дефектов в алмазной решетке. В работе использовались методы

рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и, в особенности, ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Синтез борированных алмазов проводился в камерах высокого давления типа «тороид» из смеси пека, наноуглерода и аморфного бора. Процесс синтеза происходил без металлического катализатора при давлениях 7.0–8.0 ГПа и температурах 1550–1750 °С. Ключевыми варьируемыми параметрами были скорость нагрева (15 и 500 °С/с) и время выдержки (100 и 5 с), что позволило получить два основных образца с разной концентрацией бора и степенью дефектности.

Анализ полученных порошков методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показал увеличение параметра элементарной ячейки алмаза с ростом содержания бора, а также наличие в образцах примесных фаз - карбида бора (B_4C) и кубического нитрида бора (сBN).

Центральное место в работе занимает детальное ЯМР-исследование. На рисунке 1 представлены ЯМР ^{11}B спектры двух образцов, полученные при различных временах повторения импульсных последовательностей (10 и 0.05 секунд). Они показывают, что внедрение бора приводит к разупорядочению решетки алмаза, которое возрастает с увеличением степени легирования. Суммарные спектры образцов были успешно смоделированы суперпозицией четырех компонент. Было установлено, что широкий сигнал со сдвигом – 4 ppm соответствует бору в решетке карбида бора, а узкий сигнал с максимумом около 2 ppm – алмазоподобному нитриду бора, образование которого связано с наличием азота в исходных компонентах.

Основной вклад в суммарный спектр дает широкая линия с химическим сдвигом 21–28 ppm, которая представляет собой наложение сигналов от одиночных атомов бора в тетраэдрическом (BC_4) и тригональном (BC_3) окружениях. Смещение максимума этой линии от 27 ppm в BDD-1 до 21 ppm в BDD-2 отражает изменение соотношения BC_4/BC_3 в сторону преобладания тетраэдрических позиций при увеличении общей концентрации бора. Дополнительный сигнал при 63–65 ppm, может быть обусловлен атомами бора в зонах с пониженной симметрией окружения (BC_2 ?), таких как скопления дислокаций и субграницы. Природа этого сигнала до настоящего времени дискутируется.

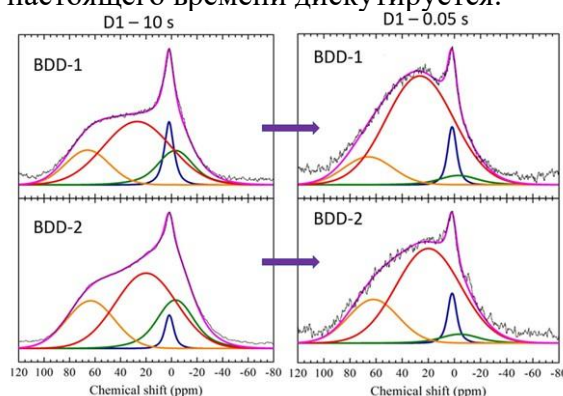


Рис. 1. ЯМР ^{11}B спектры микропорошков борированного алмаза: синяя кривая – сигнал от кубического нитрида бора, зеленая кривая – сигнал от карбида бора, красная кривая – основной сигнал от борированного алмаза, оранжевая кривая – дополнительный сигнал от борированного алмаза

Таким образом, ЯМР-спектроскопия позволила не только идентифицировать различные локальные окружения бора в решетке алмаза и уточнить полученные ранее результаты [3], но и связать характер борных дефектов с условиями синтеза и структурным совершенством кристаллов.

1. Ekimov E.A. et al. Superconductivity in diamond // Nature. 2004. V. 428. P. 542–545.
2. Filonenko V.P. et al. Structural features of heavily boron-doped graphite and diamond microcrystals synthesized at high pressures // Diamond and Related Materials. 2022. V. 29. P. 109383.
3. Murakami M. et al. ^{10}B and ^{11}B high-resolution NMR studies on boron-doped diamond // Phys. C: Supercond. Appl. 2010, V. 470. P. S625-S626.

Работа выполнена в рамках программы Министерства науки и высшего образования РФ (FFUW-2021-0003).



НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ОКСОБОРАТОВ $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{VO}_3)_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

Сизов Г.С.^{1,2}, Кржижановская М.Г.^{1,2}, Поволоцкий А.В.¹, Сухаржевская Е.С.¹,
Власенко Н.С.¹, Филатов С.К.¹, Бубнова Р.С.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
sizov-george@mail.ru

Многие бораты благодаря своим кристаллохимическим и физическим свойствам широко используются как материалы для лазерных и оптических технологий [1]. Одной из важных характеристик таких материалов является термическая стабильность в большом диапазоне температур [2]. В настоящей работе методом твердофазных реакций синтезированы неизвестные ранее оксобораты $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{VO}_3)_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) (триг. сингония, пр. гр. $R3c$). Для всех фаз исследовано термическое поведение в температурном диапазоне 30-1200°C и расшифрованы кристаллические структуры при комнатной температуре.

Порошковые дифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Miniflex II: $\text{CuK}\alpha$, 30 кВ/15мА, $\theta/2\theta$ геометрия, PSD детектор D/teX Ultra. Синтез и термообработка образцов осуществлялась в муфельной печи Nabertherm L в интервале 1000-1200 °С. Монокристаллы исследовали на Rigaku XtaLAB Synergy-S: $\text{MoK}\alpha$, 50 кВ/1 мА, НРС детектор HyPix-6000HE. Термическое поведение изучено на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV, $\text{CuK}\alpha$, 40 кВ/30 мА, θ/θ геометрия). Соотношение Ln/Ca в полученных соединениях контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного энергодисперсионным спектрометром AzTec Energy 350 (Oxford Diffraction, Великобритания). Для обработки результатов использовались программные комплексы PDXL2 с базой PDF-2-2020, Topas 5, RietToTensor, CrysAlis Pro, Olex2.

Соединения семейства $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{VO}_3)_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) изоструктурны друг другу; их структуры могут быть решены в двух нецентросимметричных пространственных группах – $P-62c$ – разупорядоченная ячейка и $R3c$ – упорядоченная сверхструктурная (Табл. 1). Однако проведенный прецизионный дифракционный эксперимент надежно показывает наличие сверхструктурных рефлексов, подтверждающих правильность упорядоченной ячейки. Структуру можно описать, как каркас, образованный 6-тью смешанозаселенными полиэдрами $(\text{Ln}, \text{Ca})\text{O}_7$, $(\text{Ln}, \text{Ca})\text{O}_8$, $(\text{Ln}, \text{Ca})\text{O}_9$. Каркас формируется из слоев, расположенных перпендикулярно оси c , соединенных между собой тройными кольцами с 3-мя дополнительными атомами кислорода. Треугольники VO_3 расположены в каналах вдоль направления $[001]$, образуя два типа боратных колонн: треугольники расположены строго один над другим и повернуты относительно друг друга. Различие упорядоченной и разупорядоченной модели отражено в строение колонны с повернутыми треугольниками VO_3 . В разупорядоченном решении все атомы в треугольниках VO_3 заселены на 1/3. Верность в выборе пространственных групп подтверждена наличием отклика генерации второй гармоники, при этом отмечается увеличение интенсивности ГВГ с уменьшением ионного радиуса лантаноида.

Табл. 1. Соотношение параметров и объема элементарных ячеек для упорядоченной ($R3c$) и разупорядоченной ($P-62c$) моделей структуры $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{VO}_3)_{10}$ на примере $\text{Ln} = \text{La}$

Пр. гр.	$R3c$	$P-62c$
$a = b, \text{\AA}$	15.5930(2)	9.0052(2)
$c, \text{\AA}$	25.3279(5)	8.4416(2)
$V, \text{\AA}^3$	5333.21(17)	592.85(3)

По данным терморентгенографии семейство стабильно в температурном диапазоне 30-1100°C. С увеличением температуры наиболее интенсивное увеличение отмечается у параметра c (Рис. 1 слева). При замещении лантаноида на элемент с большим радиусом в ряду от Gd до La отмечается слабый рост коэффициентов термического расширения в плоскости слоя и небольшое сжатие перпендикулярно слоям (Рис. 1 справа). Несмотря на это объемные КТР почти не меняются и их значения в ряду остаются близки между собой. Средние значения

КТР для $Ln = \text{La} - \text{Gd}$: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8$, $\alpha_{33} = 19$, $\alpha_V = 35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Тенденция термического расширения всего ряда носит единый характер с максимальным расширением вдоль оси c , перпендикулярным плоскости треугольников VO_3 и слоев каркаса. При температурах выше 1100°C отмечается исчезновение сверхструктурных пиков на порошковых рентгенограммах, что может быть связано с переходом кристаллической структуры из упорядоченного состояния в разупорядоченное. После охлаждения сверхструктурные пики появляются снова.

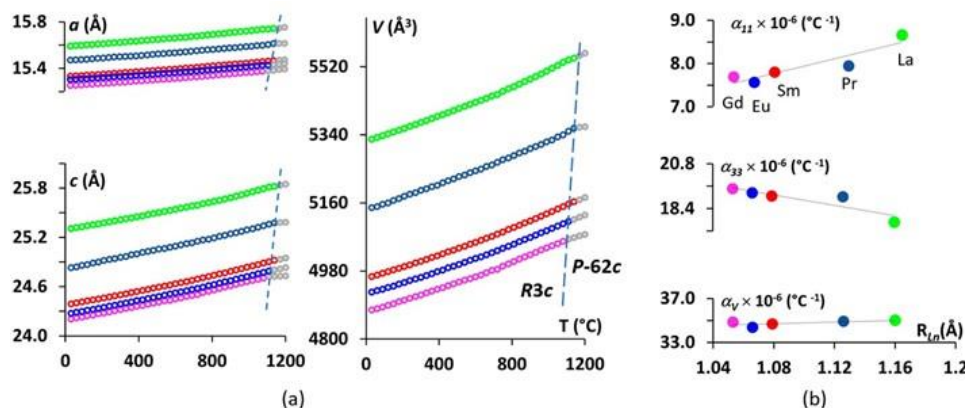


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_6\text{Ln}_{12}\text{O}_9(\text{VO}_3)_{10}$ (а) и зависимости КТР от ионных радиусов Ln [3] (б)

1. Mutailipu M., et al. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021. V. 121(3). P. 1130-1202.
2. Zhang J. et al. High-efficiency third harmonic generation at 355nm based on $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ // Opt. Express. 2011. V. 19 № 18 P. 16722-16729.
3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 925–945.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-13-00317-П).

Исследования проведены в ресурсных центрах «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСОБОРОГЕРМАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$ ($Ln = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

Сукачев Н.В.¹, Шаблинский А.П.², Кржижановская М.Г.^{1,2}, Бубнова Р.С.¹

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

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

e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Впервые исследовано термическое расширение оксоборогерманата празеодима и европия семейства $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$, кристаллизующегося в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}1$, методом терморентгенографии в интервале температур $30\text{--}1200^\circ\text{C}$. Рассчитаны коэффициенты термического расширения:

$\text{Ln}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_a, 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c, 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	$\alpha_V, 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Pr	25	10.72(17)	5.54(21)	1,94	26.98(23)
	600	12.771(39)	7.937(49)	1,61	33.480(55)
	1200	14.77(16)	10.30(19)	1,43	39.85(21)
Sm [1]	25	9.59(12)	7.63(13)	1,26	26.74(30)
	600	12.039(30)	9.163(32)	1,31	33.241(74)
	1200	14.44(12)	10.74(13)	1,35	39.61(28)
Eu	25	9.990(76)	7.20(12)	1,39	27.18(21)
	600	12.256(19)	8.872(31)	1,38	33.383(53)
	1200	14.471(75)	10.51(13)	1,38	39.46(21)

Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки оксоборогерманатов $\text{Ln}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$ демонстрирует слабую анизотропию термического



расширения. Максимальное термическое расширение происходит в плоскости ab , минимально – вдоль оси c , поскольку в этом направлении расположены плоскости изолированных треугольных радикалов VO_3 , т.е. расширение максимально перпендикулярно плоскости треугольников. Такой характер термического расширения хорошо согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов – в этом направлении атомы бора и кислорода максимально колеблются, эти колебания возрастают с ростом температуры. [2]

Отмечено, что характер термического расширения (наклон зависимостей) не меняется с изменением номера и размера РЗЭ. С увеличением размера радиуса РЗЭ возрастают и ПЭЯ.

Примечательно, что проведение исследования оптических свойств для $\text{Pr}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$, $\text{Sm}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$ и $\text{Eu}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$ не продемонстрировало способности к генерации второй гармоники (ГВГ), что приводит к мысли об уточнении пространственной группы этих фаз.

1.Сукачев Н.В., Шаблинский А.А., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Термическое расширение оксоборогерманата $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ // Физика и химия стекла. 2024. Т.50. №6. С.535-542

2.Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00317-П (Рентген-дифракционные исследования) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 1023033000085-7-1.4.3, ИХС РАН) (синтез образцов). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

Авторы выражают благодарность к. т. н. В.Л. Уголку за выполнение эксперимента ДСК и ТГ, д.ф.-м.н., проф. А.В. Поволоцкому (за проведение экспериментов по измерению оптических свойств.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ МАТЕРИАЛОВ ТВЭЛ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЯЭУ

Тимчук А.В.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,2,3}

¹Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Сосновый Бор, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

³Филиал НИЦ «Курчатовский институт»–ПИЯФ–ИХС, Санкт-Петербург, Россия
avtimchuk@etu.ru

Для поддержания конкурентоспособности атомной энергетики необходимо внедрение новых технологий. Стремление к вовлечению в ядерный топливный цикл плутония и минорных актинидов требует развития технологии реакторов на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем. В отличие от наиболее распространенных легководных реакторов, в данных реакторах теплоносителем выступает расплавленный натрий, свинец или сплавы на их основе. Использование жидкометаллических теплоносителей приводит к необходимости применения коррозионностойких стальных оболочек ТВЭЛ. В качестве материала топливных композиций может использоваться как смешанное керамическое, так и металлическое уран-плутониевое топливо. Инновационными отечественными проектами по замыканию ядерного топливного цикла являются быстрые реакторы БН-1200М с натриевым теплоносителем и МОКС-топливом, и БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем и СНУП-топливом [1].

Эксплуатация ядерных энергетических установок (ЯЭУ) сопряжена с рисками выхода радиоактивных веществ в окружающую среду и радиационного облучения населения. В связи с этим безопасность эксплуатации является важнейшим критерием при разработке любых проектов ЯЭУ. Неотъемлемым этапом обоснования безопасности ЯЭУ является моделирования аварийных режимов, включая различные сценарии запроектных, в том числе тяжелых, аварий. Аварии на АЭС Три-Майл-Айленд, Чернобыльской АЭС и АЭС Фукусима-1 дали толчок к исследованию тяжелых аварий на легководных реакторах. За последние десятилетия были накоплены экспериментальные данные о высокотемпературном взаимодействии материалов активной зоны легководных реакторов, разработаны термодинамические базы данных и тяжелоаварийные расчетные коды. Тяжелые аварии на



быстрых реакторах остаются в меньшей степени исследованными. Существуют значительные пробелы в знаниях о высокотемпературных фазовых равновесиях между компонентами новых материалов активной зоны реакторов с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем и нитридным топливом [2].

В настоящей работе представлен критический обзор термодинамических свойств чистых и смешанных мононитридов урана и плутония – основных компонентов СНУП-топлива. Обоснована экстраполяция свойств нитридов до высоких температур. Проанализированы экспериментальные данные о плавлении чистых и смешанных нитридов урана и плутония, а также о плавлении в системах «мононитрид урана – железо» и «мононитрид урана – сталь». На основе термодинамических и экспериментальных данных проведен расчет фазовых равновесий в системе UN-PuN и UN-Fe. Термодинамические модели экстраполированы на систему PuN-Fe.

Полученные данные о фазовых равновесиях могут быть использованы при моделировании высокотемпературного взаимодействия материалов активной зоны быстрых реакторов с нитридным топливом и стальными оболочками ТВЭЛ.

1. Адамов Е.О. и др. Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами. М: Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники им. Н.А. Доллежала, 2020. 496 с.

2. Timchuk A.V., et al. Review of phase equilibria in the Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-U-N system – Basis for a “heavy liquid metal coolant – fuel cladding steel – nitride fuel” interactions // J. Nucl. Mater. 2024. V. 589. Art. 154852. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154852>.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ



ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ахматнабиев М.Ф.¹, Балабанова Е.А.¹, Тимошенко М.В.¹, Долгин А.С.¹, Тюрнина Н.Г.¹,
Тюрнина З.Г.¹, Вилевич Т.А.², Балабанов С.В.¹, Сычев М.М.¹, Дроздовский А.В.²

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

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

marsel.akhmatnabiev@mail.ru

Для современных радиотехнических устройств требуются материалы, позволяющие точно формировать распределение диэлектрических свойств в объёме конструкции. Благодаря развитию аддитивных технологий стало возможно изготовление подобных изделий в виде сложных ячеистых структур [1], включая архитектуры на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии [2]. Такие структуры обеспечивают контролируемую пористость [3], что позволит реализовать плавный градиент диэлектрической проницаемости (ϵ), что имеет ключевое значение при создании элементов СВЧ-диапазона, включая антенные линзы и другие профилированные компоненты.

Для практической реализации 3D-печатных антенных устройств требуется композитный материал, удовлетворяющий требованиям по заданным значениям диэлектрической проницаемости и низким потерям ($\tan \delta$). Композиты на основе полимерной матрицы, модифицированной диоксидом титана, представляют собой перспективное решение, поскольку позволяют сочетать необходимые электромагнитные параметры с достаточной механической прочностью конструкции.

В данной работе синтезированы композиты на основе АБС пластика (акрилонитрилбутадиенстирол) с наполнением 20 и 40 масс. % TiO_2 . Изучены механические и диэлектрические свойства полученных материалов. Наиболее перспективным признан состав АБС-40% TiO_2 , обладающий $\epsilon \approx 8.1$, $\tan \delta \approx 0.02$ (3 ГГц) и высокой прочностью ($\sigma_p = 29.8$ МПа, $\sigma_{\text{н}} = 48.3$ МПа) (Табл. 1).

Табл. 1. Механические и диэлектрические характеристики разработанных композитов

Композит	σ_p , МПа	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	ϵ	$\tan \delta$
АБС + 20 TiO_2	27.1	44.1	5.4	0.011
АБС + 40 TiO_2	29.8	48.3	8.1	0.021

Из разработанных композитов был получен филамент для 3D-печати радиотехнических элементов. Он успешно протестирован при изготовлении сферической антенной линзы Лüneберга с архитектурой на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии. Полученный материал сочетает повышенную диэлектрическую проницаемость с улучшенными механическими характеристиками, что делает его перспективной альтернативой традиционным керамическим составам. Кроме того, возможность формования филамента обеспечивает совместимость с технологиями аддитивного производства, что упрощает процесс изготовления сложнопрофильных радиотехнических устройств.

1. Royanco J.-M. и др. 3D-printed dielectric GRIN planar wideband lens antenna for 5G applications // 2021 15th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP). 2021. С. 1-4.

2. Ахматнабиев М. Ф. и др. Перспектива применения градиентных ячеистых структур с управляемой диэлектрической проницаемостью для 3D-печати линзы Лüneберга // ЖТФ. 2025. Т. 95. № 7. С. 1328–1334

3. Yu, S. и др. Investigation of Functionally Graded TPMS Structures Fabricated by Additive Manufacturing // Materials & Design. 2019. С. 1080215.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КАРБИДОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Богданова А.С.^{1,2}, Богданов С.П.^{1,2,3}, Жуков А.С.¹, Чекуряев А.Г.¹

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

asabogdanova387@gmail.com

Сплавы, используемые для 3D печати, такие как нержавеющая сталь и силумины, обладают хорошей свариваемостью, пластичностью и текучестью. Однако механические свойства данных

сплавов не высоки. Решением данной проблемы может стать добавка твердой дисперсной фазы, например, карбидов в исходный порошок. При этом возникает проблема хорошего смачивания введенных добавок расплавом. В работе [1] было предложено, вводимые в сплав тугоплавкие частицы, предварительно плакировать металлами.

Цель данной работы: исследовать влияние добавок плакированных карбидов WC/Ni и W_4C/Ti , SiC/Ni на свойства 3D-сплавов.

В работе была использована добавка порошка WC/10Ni в количестве 10, 15, 20 и 30 мас. % в сталь 12X18H10T, добавка порошка SiC/50Ni в количестве 15 мас. % в сталь 12X18H10T и добавка порошка $W_4C/10Ti$ в количестве 10, 15 мас. % в AlSi10Mg.

У напечатанных образцов были изучены механические свойства (табл. 1, 2), а для стали также проверена ее коррозионная стойкость (рис. 1).

Табл. 1. Механические свойства напечатанных образцов сталей.

Образец	Работа удара, Дж	Ударная вязкость, Дж/см ²	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относит. удлинение, %	Износ, мм ³	Твердость	
							HRC	HV ₃₀
Литая 12X18H10T	283	356	285	600	55,0	1,60		138
3D-12X18H10T	76	100	442	675	56,7	0,99	9,2	193
3D-12X18H10T-10(WC/Ni)	-	-	581	722	13,5	0,91	18,1	238
3D-12X18H10T-15(WC/Ni)	-	-	613	710	4,7		33	340
3D-12X18H10T-20(WC/Ni)	-	-	667	707	3,8	0,30	33,4	441
3D-12X18H10T-30(WC/Ni)	Множество трещин, пор. Образец деформирован.			481	0	-	70	557

Введение в сталь карбида вольфрама, плакированного никелем (WC/10Ni), позволило увеличить пределы прочности и текучести. Твёрдость и износостойкость материала выросли в 3 раза [1].

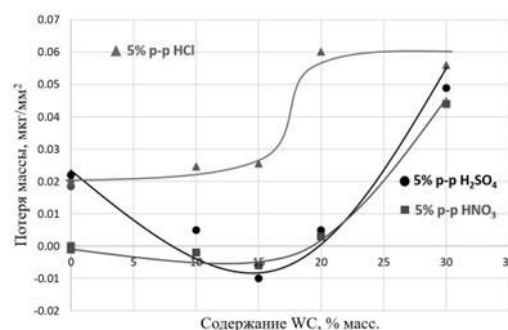
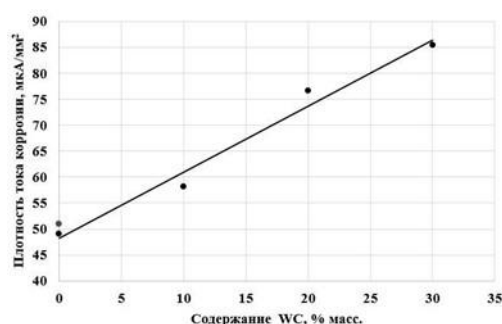


Рис. 1. Зависимость плотности тока коррозии от содержания WC (а), потеря массы в кислотах за 24 часа (б)

Исследование коррозионной стойкости карбидостали проводили как потенциометрическим методом, так и весовым методом в 5% растворах кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl. С помощью программы ES8 проводили построение тафелевских кривых и рассчитывали ток коррозии и потенциал при минимуме тока. Плотность тока коррозии растет с увеличением содержания WC в сплаве. Но даже при содержании в сплаве до мас. 20% WC, сталь остается коррозионностойкой.

В кислородсодержащих кислотах H_2SO_4 и HNO_3 изменение массы образцов в течении



24 часов значительно меньше, чем в соляной кислоте. Это связано с образованием оксидной пленки на поверхности сплава, которая препятствует дальнейшей коррозии. Максимальную стойкость в серной и азотной кислотах имеет карбидосталь с 15 мас. % WC.

Таким образом аддитивные карбидостали стойки в растворах H_2SO_4 и HNO_3 . По стойкости в HCl они близки к традиционной коррозионностойкой стали 12X18H10T.

Известно, что в настоящее время активно исследуется и практикуется добавка разных соединений в силумины [2] в процессе 3D печати. Введение в силумин карбида бора, плакированного титаном, значительно повышает износостойкость. Твердость возрастает при добавлении 10 мас. % B_4C . Дальнейшее увеличение содержание карбида бора приводит к возрастанию пористости и падению механических свойств.

Табл. 2. Механические свойства напечатанных образцов силуминов.

Образец	Плотность, г/см ³	Износ, мм ³	Твердость		
			HRB	HB, МПа	H _ц , ГПа
3D-AlSi10Mg	2,51	0,2390	40,2	82,8	1,42
3D-AlSi10Mg-10(B ₄ C/Ti)	2,54	0,0782	57,4	135	1,70
3D-AlSi10Mg-15(B ₄ C/Ti)	2,29	0,0655	-	70,8	-

1. Богданов С.П. и др. 3D печать карбидосталей с использованием порошков «ядро-оболочка» WC/Ni и WC/Co // Сборник научных трудов Международного семинара «Нанозифика и Наноматериалы». 2024. С. 39-45.

2. Zhu Z. et al. Recent progress on the additive manufacturing of aluminum alloys and aluminum matrix composites: Microstructure, properties, and applications // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2023. V. 190. 104047.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21-73-30019).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТОМ (DLP)

Бутузов А.В., Лебедева Ю.Е., Серкова Е.А., Семина А.В., Кукушкина Е.А.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, Москва, Россия

butuzov_av@viam.ru

В настоящее время достаточно перспективной задачей представляется использование новых методов получения керамических изделий, таких как аддитивные технологии [1], которые позволили бы получить керамические изделия любой сложности и исключаяющие механическую обработку керамики из производственного цикла, что существенно снижает трудоемкость и время производства керамических изделий. На сегодняшний день, метод цифровой обработки светом (DLP), является одним из наиболее распространенных среди технологий аддитивного производства в области изготовления керамических материалов [2].

Для аддитивного производства керамических изделий по технологии DLP, разработка стабильной фотоотверждаемой керамической суспензии с высоким содержанием частиц и обладающей низкой вязкостью (≤ 3 Па·с) имеет особо важное значение [3]. Однако высокая степень наполнения керамическими частицами не всегда позволяет добиться положительного результата. Поэтому целью данной работы было изучение влияния температуры на реологические свойства высоконаполненной (56,4 объемн. % Al_2O_3) фотоотверждаемой керамической суспензии, разработанной в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

С целью снижения вязкости фотоотверждаемой керамической суспензии были проведены исследования по определению влияния температуры на реологическое поведение суспензий. На основании проведенного реологического анализа фотоотверждаемой керамической суспензии были построены графики зависимостей вязкости и течения (рис. 1 (а,б)). Реологическое поведение полученных суспензий хорошо описывалось при помощи модели Гершеля-Балкли:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n,$$

где τ - напряжение сдвига, τ_0 - предел текучести, K - показатель консистенции, $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига, а n - индекс течения, который показывает степень отклонения от ньютоновского поведения. Высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 \geq 0,9989$) говорит о хорошей сходимости экспериментальных данных с расчетными (таблица 1). На основе полученных значений параметров модели были построены их зависимости от температуры (рисунок 1 (в)). Как можно видеть из графика, с увеличением температуры происходит уменьшение значений показателей K , n и τ_0 . Таким образом, можно сказать, что с ростом температуры не только уменьшается вязкость фотоотверждаемой керамической суспензии (от 4,55 до 1,31 Па·с при 30 c^{-1}), но также изменяется ее реологическое поведение от дилатантного до вязкопластичного течения (в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 100 c^{-1}), а также уменьшается прочность начальной структуры. При этом стоит отметить, что вязкопластичное поведение суспензий, является предпочтительным для технологии DLP, поскольку оно препятствует седиментации частиц в состоянии покоя и способствует надлежащему течению суспензии при воздействии скорости сдвига.

Табл. 1. Влияние температуры на параметры модели Гершеля-Балкли фотоотверждаемой керамической суспензии на основе оксида алюминия.

Параметры	Температура, °C				
	25	30	40	50	60
τ_0	4.7153	4.2411	3.1540	2.5195	2.0318
K	2.9437	2.3850	2.0150	1.6676	1.4961
n	1.1202	1.1144	1.0417	0.9976	0.9511
R^2	0.9994	0.9990	0.9990	0.9989	0.9991

Для того, чтобы определить возможность длительного процесса DLP-печати при повышенной температуре, были проведены исследования изменения динамической вязкости фотоотверждаемой керамической суспензии во времени и на основании реологического анализа построены реокинетические кривые (рис. 2).

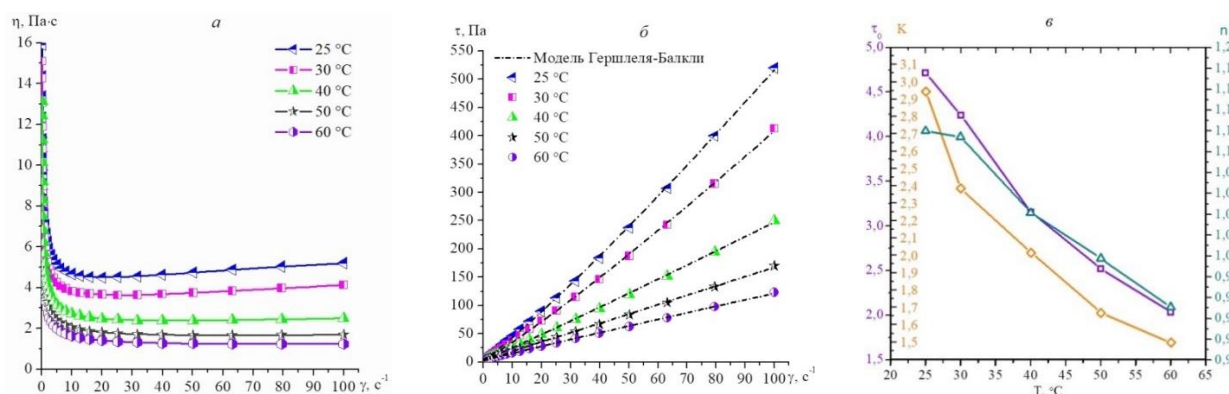


Рис. 1. Влияние температуры на кривые вязкости (а) и течения (б) фотоотверждаемой высоконаполненной керамической суспензии и параметры модели Гершеля-Балкли (в)

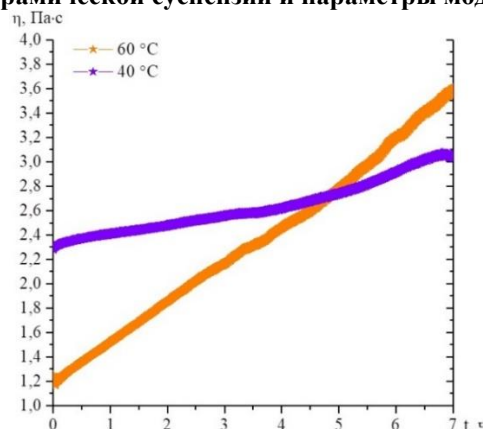


Рис. 2. Реокинетические кривые фотоотверждаемой керамической суспензии (при 30 c^{-1})

Таким образом, как можно видеть из графика, с увеличением температуры уменьшается время, при котором суспензия сохраняет значения низкой вязкости. Поэтому нам кажется перспективным проведение 3D-печати при температуре 40 °С при которой динамическая вязкость уменьшается в 2 раза (от начальной при 25 °С) и в течении 7 ч остается в необходимом диапазоне.

В заключении отметим, что увеличении температуры позволило использовать на DLP принтере, предназначенного для 3D-печати фотополимерными смолами и не имеющего в своей конструкции ракеля, высоконаполненную фотоотверждаемую керамическую суспензию и улучшить ее реологические свойства.

1. Турченко М.В. и др. Получение керамических материалов методом стереолитографии // Труды ВИАМ. 2023. № 9. С. 79-89.

2. Lacelle T. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // APL Materials. 2023. V. 11. P. 1-29.

3. Camargo I.L. et al. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // Ceramics International. 2021. V. 47. P. 11906-11921.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИСУЛЬФОНОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

m.sc.yuri@vstu.ru

Актуальной задачей в области аддитивных технологий является разработка фотополимеризующихся композиций (ФПК) с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перспективным направлением представляется модификация ФПК термопластами, в частности полисульфоном (ПСФ). Ранее было установлено, что введение 0.5-3% ПСФ в состав ФПК для DLP-печати позволяет улучшить прочностные характеристики и детализацию изделий [1]. Однако повышение концентрации ПСФ свыше 3% ограничивалось его недостаточной совместимостью с коммерческими олигомерами.

Для решения проблемы был предложен синтез низковязкого ароматического эпоксиакрилата, который позволил бы достичь высокой совместимости с ПСФ благодаря наличию в его структуре ароматических фрагментов, сходных со структурой полимера. Вязкость олигомера составила 183 мПа·с. Измерения проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+Pro(LV) (США). Контроль синтеза выполняли методом ИК-Фурье спектроскопии и по кислотному числу. Эпоксиакрилат образует стабильные растворы с полисульфоном до 20 мас.%. Это расширяет возможности создания модифицированных ФПК.

На основе синтезированного эпоксиакрилата получены образцы методом 3D DLP-печати. Установлено, что введение 5% ПСФ увеличивает твердость изделия с 53 до 67 усл. ед. по Шор А. Детализация образцов, содержащих полисульфон, значительно повышается (рис. 1). Полученные композиции характеризуются хорошей технологичностью и стабильностью.



Рис. 1. Образцы для оценки детализации получаемых изделий

1 – Изделия без ПСФ, 2 – Изделия с ПСФ

Образцы для оценки свойств получаемых материалов изготавливают на DLP 3D-принтере Minicube ULTRA (источник излучения - УФ светодиод 405 нм,

ООО «Миникуб», РФ). После печати необходима постобработка образцов, включающая удаление неполимеризовавшейся ФПК путем отмыwania в растворителе, последующую сушку и досветку в УФ-камере при температуре 60 °С. Поскольку ПСФ нерастворим в традиционно применяемом изопропанолe, в качестве растворителя использовали циклогексанон.

1. Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. Модифицированные растворенным полисульфоном фотополимери-зующиеся композиции для прецизионной 3D-печати // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (г. Москва, Россия, 1-3 июля 2024 г.) : сб. тез. / Отделение химии и наук о материалах РАН, Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям, МГУ им. М. В. Ломоносова. - [Москва], 2024. - С. 383. – URL: https://www.kargin.msu.ru/files/abstracts_2024.pdf.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2025-450 от 17.01.2025 с изменениями).

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ В СОСТАВ ЦЕМЕНТНОЙ СМЕСИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОГО БЕТОНА

Раченко К., Потапов А.Е.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия.

kirill20062802@gmail.com

Ключевым препятствием массовому распространению 3D-печати является проблема подбора состава бетонной смеси из материалов доступных в районе строительства. Индустрия строительной 3D-печати нуждается в многочисленных экспериментах и систематизации знаний о различных цементных составах и их свойствах на ранних сроках твердения.

Целью данного исследования является определение и анализ изменений в физико-механических характеристиках бетона, при замене части кварцевого песка на полевые шпаты.

Введение в состав алюмосиликатных добавок (например, полевых шпатов) как показывают исследования, может существенно изменять реологические свойства смеси, а также влиять на структурообразование и долговечность материала [1]. В эксперименте исследованы два состава смесей для строительной 3D-печати, в том числе смеси на основе чистого кварцевого песка («образец №1») и на основе карьерного песка, содержащего примеси магнезиального эгирина и полевых шпатов: альбита и анортита («образец №2»). Исследование фазово-минералогического состава образцов проведено на дифрактометре Bruker D8, оснащённом линейным детектором VANTEC и источником CuK α излучения. Фазово-минералогический состав представлен на рисунке 1.

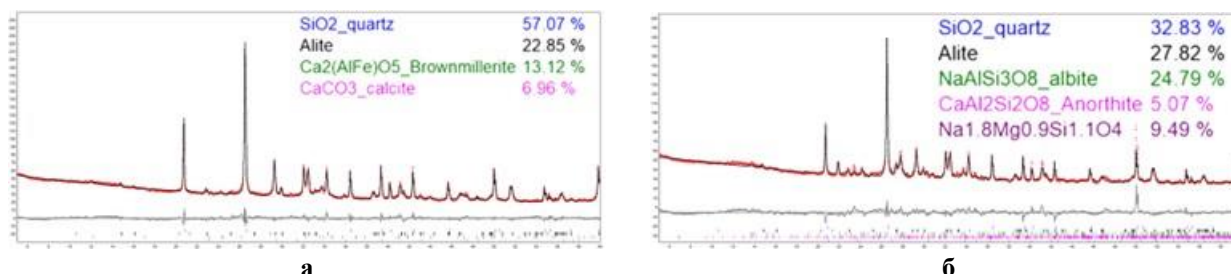


Рис.1. Фазово-минералогический составов: а) – образец № 1; б)-образец №2

Табл. 1. Прочность образцов при сжатии.

Время твердения, сут.	Прочность при сжатии, МПа	
	Образец № 1	Образец № 2
1	11,1	9,5
7	16,5	13,9

Для технологии строительной 3D-печати ключевым требованием является быстрый набор прочности на первые сутки. Это необходимо для обеспечения формоустойчивости и предотвращения деформации нижних слоев под весом нового слоя наносимого материала. В



связи с этим, были проведены механические испытания полученных образцов бетона на прочность при сжатии на 1 и 7 сутки твердения. Результаты представлены в таблице 1.

В работе показано, что уменьшение доли чистого кварцевого песка и увеличение содержания алюмосиликатных и щелочных фаз (альбит, анортит, магнезиальный эгирин) приводит к снижению прочности.

Выявленные различия в фазовом составе подчеркивают важность строгого входного контроля сырья и готовых композитов для аддитивного строительства, так как изменения в составе кардинально меняют технологические и эксплуатационные свойства материала.

1. Логанина В. И., Жегера К. В. Плиточные сухие строительные смеси с применением синтезированных алюмосиликатов // Сухие строительные смеси. – 2016. – №. 6. – С. 39-40.

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ИНКОНЕЛЬ 625 НАНОРАЗМЕРНЫМ КАРБИДОМ ТИТАНА ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Суворова В.С.

Московский политехнический университет, Москва, Россия

ivanov@mail.ru

Растущие потребности высокотехнологичных отраслей промышленности в повышении эффективности энергетических установок за счет увеличения рабочих температур стимулируют поиск новых материалов и усовершенствование существующих сплавов. Аддитивные технологии предоставляют уникальные возможности для реализации сложнопрофильных изделий за один производственный цикл. Однако их внедрение в серийное производство ограничено, в том числе, отсутствием разнообразия металлопорошковых композиций на рынке.

Жаропрочные никелевые сплавы системы Ni-Cr-Mo (Инконель) находят широкое применение в различных отраслях благодаря комплексу свойств [1]. Перспективным направлением для повышения эксплуатационных свойств Инконелей является модификация дисперсными керамическими частицами, которые сдерживают рост зерен, что увеличивает длительную прочность и сопротивление ползучести. Однако применение композиционных порошков в аддитивных технологиях сталкивается с рядом проблем: (1) нарушение сферической морфологии и ухудшение текучести при механическом смешивании [2], (2) неоднородное распределение упрочняющих частиц, что приводит к снижению свойств напечатанных изделий [3].

Композиционные порошки TiC/Инконель 625 были получены методом низкоэнергетической механической обработки в планетарной шаровой мельнице. В качестве модифицирующей добавки применяли наноразмерный карбид титана (средний размер частиц ~ 75 нм), синтезированный гидридно-кальциевым методом. Ключевой задачей процесса являлось сохранение сферической морфологии частиц исходного порошка Инконель 625 и обеспечение равномерного распределения карбидных частиц по их поверхности. Подобранный оптимальный режим обработки позволил не только добиться однородного распределения наноразмерного TiC, но и обеспечить его прочную интеграцию с поверхностью матричного сплава.

1. Александрова А.А. и др. Прямое лазерное выращивание композиционного материала инконель 625/TiC: влияние структурного состояния исходного порошка // Физика металлов и материаловедение. 2019. Т. 120. №. 5. С. 498-504.

2. Fereiduni E. et al. Characterization of composite powder feedstock from powder bed fusion additive manufacturing perspective // Materials. 2019. Т. 12. №. 22. С. 3673.

3. Guo C. et al. Effects of Y_2O_3 nanoparticles on the high-temperature oxidation behavior of IN738LC manufactured by laser powder bed fusion // Corrosion Science. 2020. Т. 171. С. 108715.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках программы грантов им. П.Л. Капицы (IV очередь).
Автор выражает благодарность к.т.н. Московских Д.О., к.т.н. Непанушеву А.А. и к.т.н. Володько С.С. за помощь в проведении исследований.*



ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Al-Zn-Mn, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Утяганова В.Р., Семин В.О.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия
vr.utiaganova@misiss.ru

Технология аддитивного производства предлагает новые подходы локальной металлургии, обладающие гибкостью и эффективностью проектирования изделий в различных секторах. В частности, наблюдается экспоненциальный рост числа использования аддитивных методов в аэрокосмической и автомобильной промышленности благодаря возможности изготавливать изделия сложной геометрии, которые затруднительно выполнить с использованием обычных токарных или литейных методов [1].

Известно, что аддитивное производство, являясь передовым методом изготовления различных инструментов и деталей, может обеспечить быстрое изготовление сложных изделий. В настоящее время селективное лазерное плавление и электродуговое аддитивное производство являются наиболее доступными аддитивными методами, адаптированными для получения магниевых сплавов [2-3]. В этом случае метод селективного лазерного плавления основан на лазерном сканировании порошка магния, что может увеличить риск взрыва в процессе печати. Кроме того, селективное лазерное плавление имеет ряд недостатков, таких как разбрызгивание, образование агломератов из нерасплавленного порошка и окисление. Поэтому для печати крупногабаритных деталей из магниевых сплавов целесообразно разрабатывать методы аддитивного производства, лишенные отмеченных выше недостатков.

Впервые метод электронно-лучевого аддитивного производства для изготовления сплава AZ31(Mg-Al-Zn-Mn) был успешно применен в работе [4]. Было показано, что испытуемые образцы продемонстрировали высокую прочность на разрыв (до 230 МПа) и относительное удлинение до 13,5%, что сопоставимо с характеристиками материалов, изготовленных методами литья. Авторы данной работы отметили, что при быстром охлаждении ванны расплава образуется гетерогенная крупнозернистая кристаллическая структура с размером зерен матричной фазы от 20 до 40 мкм и формируются вторичные фазы (например, Mg₁₇Al₁₂). Важно отметить, что тонкостенный (300 мм × 65 мм × 8,5 мм) сплав AZ31 также может быть успешно получен с помощью электродугового аддитивного производства [5]. Сплав AZ31, изготовленный с использованием электродуговой проволоочной печати, характеризовался высокой плотностью дефектов, отсутствием текстуры, незначительным содержанием вторичных фаз и средним размером зерен ~25 мкм. Несмотря на вышесказанное, в работах [4, 5] детальные исследования структурно-фазовых состояний магниевых сплавов AZ31, полученных методами электронно-лучевого аддитивного производства, не проводились. Поэтому целью данной работы было определение структурных особенностей магниевых сплавов AZ31, изготовленного методом электронно-лучевого аддитивного производства.

В качестве сырья использовали проволоку толщиной 2 мм (диаметр) и пластины (подложки) толщиной 15 мм, изготовленные из магниевых сплавов AZ31 производства Tankii Group (Китай). Химический состав прекурсоров, согласно сертификату производителя, составлял: Mg 95-97 мас. %, Al 2,5-3,5 мас. %, Zn 0,6-1,4 мас. %, Mn <0,2 мас. %, другие элементы (Si, Cu, Ca, Fe, Ni) < 0,1 масс. %. Электронно-лучевая печать образцов осуществлялась с помощью сварочной установки, оснащенной механизмом подачи присадочной проволоки и блоком питания ELA-40I, работающим при ускоряющем напряжении 60 кВ.

На рис. 1 показано СЭМ-изображение напечатанного сплава AZ31, изготовленного электронно-лучевым аддитивным производством и вырезанного из средней части стенки. В табл. 1 приведен химический состав спектров ЭДС, полученных из отмеченных областей на рис. 1. Результаты анализа спектра 1 (табл. 1) демонстрируют высокое содержание алюминия (~55 ат. %), марганца (~37 ат. %), но заметное меньшее количество Mg (~8 ат. %). Спектр 2 (табл. 1), полученный от скопления частиц, характеризуется наличием лишь Al и Mn.

Обнаружено, что высокое содержание марганца имеет место лишь внутри частиц, имеющих более светлый оттенок, по сравнению с матрицей, в то время как на участках, свободных от частиц, Mn не обнаруживается (спектр 3, табл. 1). Спектр 3, табл. 1, показывает, что содержание алюминия коррелирует с химическим составом исходной проволоки, в то время как цинк частично испаряется. Этот эффект характерен для электронно-лучевого производства, так как Zn имеет очень высокое давление паров. Поэтому ожидается, что в условиях вакуума селективное испарение цинка будет происходить гораздо интенсивнее, чем, например, при лазерной наплавке.

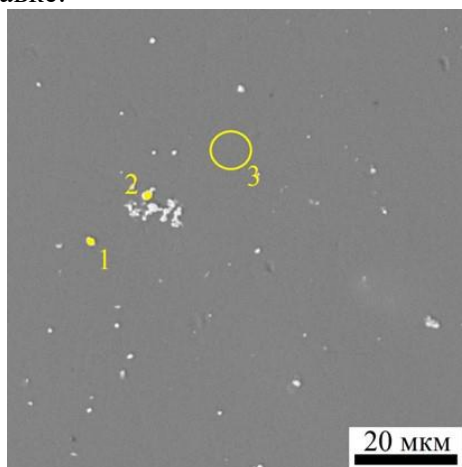


Рис. 1. СЭМ-изображение с использованием режима обратно-рассеянных электронов сплава AZ31, изготовленного электронно-лучевым аддитивным производством

Табл. 1. ЭДС-анализ отмеченных областей на рис. 1

Спектр	Mg (ат. %)	Al (ат. %)	Zn (ат. %)	Mn (ат. %)
1	8	55	-	37
2	-	55	-	45
3	97	2	<0,3	<0,2

1. Utyaganova V. R. et al. Controlling the porosity using exponential decay heat input regimes during electron beam wire-feed additive manufacturing of Al-Mg alloy // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2020. V. 108. №. 9. P. 2823-2838.

2. Wu B. et al. A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement // Journal of manufacturing processes. 2018. V. 35. P. 127-139.

3. Shamsaei N. et al. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control // Additive manufacturing. 2015. V. 8. P. 12-35.

4. Zhang X. et al. Processing, microstructure, and mechanical behavior of AZ31 magnesium alloy fabricated by electron beam additive manufacturing // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 938. P. 168567.

5. Fang X. et al. Additive manufacturing of high performance AZ31 magnesium alloy with full equiaxed grains: microstructure, mechanical property, and electromechanical corrosion performance // Journal of Materials Processing Technology. 2022. V. 300. P. 117430.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 25-29-00912).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

**К**

Kamzin A.S. 17
Kexin Zhang 225

Р

Puqing Jiang 225

Z

Zhihong Zeng 225

А

Абдюханов И.М. 126
Абиев Р.Ш. 63, 97, 129
Абрамова Е.О. 249
Агликов А.С. 68
Акимова Е.Б. 215
Аксенова Т.В. 125
Аксентьева Е.Г. 27
Александров Н.С. 72
Алексеев А.А. 29, 78, 116
Алексеев М.В. 126
Алексеевко А.А. 100, 114
Аликина Ю.А. 78, 150
Аль-Камали М.Ф.С.Х. 263, 271
Альмяшев В.И. 288
Альмяшева О.В. 51
Аляева В.М. 264
Андиралов А.Ю. 258
Андреев Е.В. 92
Андреева О.М. 31
Антропова Т.В. 175
Анфимова И.Н. 132, 265
Апарнев А.И. 126
Арапова М.В. 135
Арлашкин И.Е. 32, 179
Артахинова С.Ф. 189
Артемяева В.А. 217, 222
Астравух Я.В. 100
Ахматнабиев М.Ф. 293

Б

Бабич К.И. 34, 134, 135
Баграмов Р.Х. 110
Балабанов С.В. 293
Балабанова Е.А. 293
Банникова А.А. 35
Барашев Н.Р. 230
Барсуковский К.А. 143
Бархударов К.В. 198
Бастриков Р.М. 37
Баян Ю.А. 114
Безпрозванный А.Р. 218
Беленов С.В. 66
Белотелова Ю.Н. 126
Белоусова В.Д. 38

Белоусова О.Л. 63, 97
Бербекова Е.И. 40
Беспрозванных Н.В. 209, 283
Бетке И.А. 41
Биндюг Д.В. 42
Бирин К.П. 243
Бирюков Я.П. 43, 278
Блинов А.В. 258
Боброва Е.М. 44
Богданов С.П. 165, 293
Богданова А.С. 293
Бойко А.А. 271
Бойцова Т.Б. 173
Болицкая В.М. 45
Болотько А.Е. 249
Болховская Т.Д. 47
Бондаренко М.А. 256, 257
Бордубанова Е.Г. 147
Бородин В.П. 48
Бородин О.А. 50
Бочаров Н.М. 258
Брагина О.А. 135
Бразовская Е.Ю. 31, 116
Бубнова Р.С. 43, 278, 281, 286, 287
Буланов Е.Н. 47
Бурункова Ю.Э. 90
Бутузов А.В. 295
Буяков А.С. 131
Буякова С.П. 131
Быстревский И.Д. 51

В

Вайнштейн И.А. 170, 227
Валеева А.А. 185
Ваниев М.А. 297
Вараксина Е.А. 249
Васильева Д.Н. 52
Вахрушин Д.В. 77
Вдовенков Ф.А. 54
Ведерников А.А. 275
Велигжанин А.А. 210
Вепрева А.И. 118
Вергун В.В. 251
Веремей И.С. 57, 167
Верещагин О.С. 281
Верещагина К.В. 59
Верченко П.А. 276
Веселова В.О. 55
Ветохин Т.П. 258
Викулова Е.С. 154
Вилевич Т.А. 293
Владимирова А.Е. 60
Власенко Н.С. 286
Власов И.И. 110
Власов С.А. 62
Власова М.М. 47
Во Тхи Хоай Тху 55
Возняковский А.А. 210
Волик К.К. 114
Волков В.В. 243
Волкова З.Н. 284



Волкова И.А. 276
Волкова С.В. 63
Волчек А.А. 64
Ворнакова Е.А. 138
Вохминцев А.С. 170
Вялова В.А. 65

Г

Гаврилова А.А. 66
Гагарина А.Ю. 68
Гадомский С.Я. 221
Галетлале П.Б. 69
Галушко А.С. 132
Гареев Т.И. 41
Гаркушин И.К. 136
Гармаев Б.З. 207
Гатина Э.Н. 70, 71, 209
Герасимов Е.Ю. 114
Герцен М.М. 72
Гирин С.А. 244
Гирсова М.А. 175
Глазкова Д.А. 74
Глебова Н.В. 279
Глухович Е.В. 253
Гоголева Н.В. 45, 60
Голик Д.Б. 197, 242
Голосов Е.В. 221
Голубева О.Ю. 29, 65, 78
Гонгола М.И. 62
Горбунова В.В. 173
Гордеев К.М. 74
Горлова А.М. 197
Горобцов Ф.Ю. 184
Готлиб Е.М. 205
Грамматикова Н.Э. 243
Грачева А.В. 104
Грачева Е.В. 249
Грибченкова Н.А. 181
Григорьев М.С. 270
Григорьева А.К. 76
Губин В.Ю. 77
Гудков М.В. 234
Гусаров С.С. 234
Гусейнова А.Ф. 219
Гырдазова О.И. 35

Д

Данилович Д.П. 265
Дворянова Е.М. 160
Демина С.В. 278
Дендебер В.В. 72
Денисов Ю.С. 34, 135
Дергунова Е.А. 169
Деримедведь Д.К. 173, 254
Деркачева Е.С. 283
Дикая Л.Ф. 268
Дилабирова А.Р. 78
Динь Тхи Тху Транг 55
Докучаева А.А. 48
Долгин А.С. 100, 165, 183, 293
Дорина Я.В. 221

Дорогов М.В. 224
Дроздовский А.В. 293
Дубинич В.Н. 79
Дубов В.В. 38
Дубовцев Д.Ю. 118
Дубровина К.Р. 205
Дудаев А.Е. 102
Думова Т.Б. 81
Дунаев А.М. 82, 93, 105

Е

Евдокимова Е.Н. 217, 222, 236
Елецкий П.М. 50
Епифанов Е.О. 173
Еременко И.Л. 60, 84, 249
Ермолов Я.М. 18
Ермошин А.А. 154
Ерохин К.С. 95
Ерпалов М.В. 267
Ефимов Ф.М. 82, 93

Ж

Жаворонок Е.С. 243
Жжоных А.М. 81
Живописцев А.А. 110
Жидков М.В. 221
Жидоморова К.А. 70
Жирнова К.Р. 84
Жосан И.А. 32
Жуков А.С. 293
Жуланова Т.Ю. 23, 154
Журавлев И.А. 85

З

Зайцев О.В. 41
Зайцева Э.А. 87
Зайчук Т.В. 152
Заплавнов Д.А. 224
Зарипов В.И. 31
Захарова А.С. 89
Захарова Н.В. 238
Захарченко Е.С. 276
Зверева И.А. 85, 128, 148, 204
Зедоми Т.Э. 90
Зорина-Тихонова Е.Н. 60, 84
Зур И.А. 225
Зырянов Г.В. 159, 235

И

Иванов Н.П. 198
Иванова Ю.В. 92
Ильяшенко И.Н. 227
Имангалиева А. 108, 144
Имшинецкий И.М. 227
Иншаков Е.А. 244
Иштеев А.Р. 244
Ищенко А.В. 227
Ияхмаева А.А. 279

**К**

Кадашева Ж.	108, 144
Казаков И.В.	253
Казанцев С.О.	138
Казанцева Е.А.	215
Калашникова Е.И.	210
Каледин Ю.В.	72
Калинина М.В.	129, 193
Калугина Е.В.	196
Капитонова Ю.В.	176, 188
Каплин А.С.	82, 93
Карсакова А.А.	69
Карташов В.В.	37
Карташян М.А.	95
Каспржицкий А.С.	18
Каштанкин И.Н.	230
Кесслер Е.И.	102
Кирсанова С.Р.	97
Кискин М.А.	60
Клименко Л.С.	142
Клюкова К.Е.	104
Клюшев Ф.К.	265
Ковалев И.С.	159
Ковалева С.А.	57, 167
Коваленко А.С.	232
Коваль А.Р.	100
Кожокаръ Е.Л.	100
Козадеров О.А.	54
Козлова Т.О.	52
Кокатев А.Н.	219
Коковина О.О.	229
Колесников Л.Е.	97
Колесникова Ю.Р.	97
Колобанов А.И.	123
Колчанова Д.А.	150
Комаров А.А.	102
Комарова Е.Г.	215
Комарова О.С.	90
Комендо И.Ю.	38
Комова Н.Н.	244
Коновалов П.В.	126
Коновалова В.А.	44, 267
Конон М.Ю.	265, 268
Константинов М.С.	104
Коптяев А.И.	74
Копчук Д.С.	159, 235
Копылова Ю.О.	281
Кораблева Е.А.	158
Коржова А.Г.	176
Коробов М.А.	93, 105
Королёнок К.А.	106
Коршунов А.А.	108
Костылев Д.А.	110
Котова Л.В.	90
Коханов А.А.	66, 111
Кочергина А.В.	275
Кочерешко В.П.	90
Кочина Т.А.	106
Красилин А.А.	279
Кренёв В.А.	40
Кретов Е.А.	112
Кржижановская М.Г.	281, 286, 287

Криводубский Д.П.	114
Кроль В.А.	281
Кругликов А.А.	18
Крылач И.В.	97
Крючкова Т.А.	120
Кудина П.И.	253
Кудреватых А.А.	142
Кудрявцев О.С.	110
Кудряшова Ю.С.	63, 97
Кузнецов Д.К.	154
Кузнецов М.С.	43
Кузнецов Н.Т.	143
Кузьмин А.В.	17, 118
Кузьмина А.В.	116
Кузьмина К.А.	118
Куклин И.Э.	230
Кукушкина Е.А.	295
Кургузкина М.Е.	281, 283
Курзина И.А.	176
Куриленко Л.Н.	31, 116, 132, 268
Курносенко С.А.	85, 128, 148, 204
Куропятник А.М.	118
Кусов В.Е.	238
Кучин А.В.	147
Кучугуров А.В.	267
Кушакова А.И.	232

Л

Лаврова М.К.	268
Лазарева Н.Н.	176, 188
Лазаренко А.С.	120
Лазерко В.А.	121
Лазоренко Г.И.	18
Лаптинов А.А.	126
Лапуть О.А.	176
Ле Тхи Хуе	55
Лебедева М.В.	50
Лебедева Ю.Е.	295
Левин Д.О.	123
Легонькова В.С.	125
Лёзов Д.В.	106
Липин В.А.	195
Лисицкая Т.Б.	132
Лисовенко А.С.	253
Литвинцева А.А.	100
Лобков Я.А.	126
Логинов А.В.	126, 128
Ложкомоев А.С.	138
Локтюшкин Н.Р.	129
Лузанова М.Е.	254
Лукоянов И.А.	251
Лукьянец М.П.	131
Лушанкин Я.П.	132
Лысенков А.С.	143
Люлюкин М.Н.	162
Лядов А.С.	147

М

Макарова С.В.	134, 135
Маковский М.А.	159
Малинина И.А.	283



Мальцева М.В.	126
Мамонова В.Е.	135
Марков В.Ф.	235
Мартемьянов Н.А.	227
Матвеев А.А.	136
Матильская Е.И.	138
Матюхина А.К.	60, 84
Медведева Т.Б.	251
Медзатый Н.А.	139, 140
Мельников В.П.	234
Менг Г.	190
Минаев Н.В.	173, 254
Мирошникова О.Г.	209
Митина М.Ю.	142
Михайлов М.С.	132
Михалев П.А.	173, 254
Мкртчян Ю.М.	297
Могучих Е.А.	100
Мозылева М.А.	50
Мокрушин А.С.	143
Морозов Н.С.	77
Мостовая О.А.	187
Моталов В.Б.	82, 93, 105
Мочалова А.Б.	48
Муренцева В.А.	72
Мусаев М.Э.	142
Мякин С.В.	193

Н

Нагдалян А.А.	197
Нагорнов И.А.	143
Насибулин А.В.	190
Науkenов М.	108, 144
Невельская А.К.	66, 111
Немудрый А.П.	62, 135
Нигматуллин И.Х.	146
Низамов Т.Р.	156
Николаев А.М.	63, 97, 232
Никонов Р.А.	147
Новиков А.И.	156
Новиков Н.С.	81
Новиков С.С.	148
Новосадов Н.И.	234
Новосилова Д.С.	126
Номоев А.В.	207
Норберт К.Р.	76
Носикова Л.А.	123

О

Оболкина Т.О.	192
Оганесова Э.Ю.	147
Олехнович Р.О.	97
Осминина А.А.	70, 71, 149
Остроушко А.А.	23, 154
Охлопкова А.А.	176, 188

П

Павлец А.С.	100
Паляница А.В.	150

Панков И.В.	114
Парих К.А.	150
Пастернак Д.Г.	110
Пахарукова В.П.	197
Переломов Л.В.	72
Перкин Ю.А.	152
Пермякова А.Е.	23, 154
Пескова О.Л.	156
Петрова Д.А.	157
Петрова М.Г.	195
Печенкина Е.Н.	40
Пиирайнен В.Ю.	44
Пиллюкова Е.А.	256, 257
Пимкин Р.А.	158
Пирогов М.А.	242
Пищальникова С.В.	69
Платонов В.А.	159
Плешаков К.Д.	160
Поволоцкий А.В.	286
Подзорова М.В.	161
Поливановская Д.А.	243
Польских Д.А.	162
Помогаева А.В.	253
Попов М.П.	62
Потапов А.Е.	298
Потапова С.С.	235
Прахов А.А.	205
Преображенский И.И.	164
Прилежаев К.С.	165
Провоторов П.С.	173
Пронина Д.В.	236
Пророкова Н.П.	154
Пушкин Д.В.	270

Р

Рабчинский М.К.	244
Раченко К.	298
Редькин Р.В.	256, 257
Ремпель А.А.	185
Ретивов В.М.	38
Ридель Н.С.	57, 167
Рогожников В.Н.	197
Ромшин А.М.	110
Русев Н.А.	258
Ручкин И.А.	168
Рыбалов Г.Д.	284

С

Савельев И.И.	169
Савин В.С.	234
Савченко С.С.	170, 227
Саетова Н.С.	118
Сазонов Г.А.	171
Сазонова Д.А.	173
Сампара О.Е.	173
Саратовский А.С.	175
Северенков И.А.	152
Седусов И.В.	237
Селищев Д.С.	162
Семенова Е.А.	268
Семенова С.В.	120



Семин В.О.	300
Семина А.В.	295
Сенчихин И.Н.	243
Сергеев В.П.	240
Серкова Е.А.	295
Серов А.М.	197, 242
Сеткова Т.В.	276
Сидоренко А.Ю.	19
Сидоренко Н.В.	297
Сидоров А.А.	249
Сидорова Д.Н.	176
Сизов Г.С.	286
Силукоков О.И.	85, 128, 182
Силютин А.Н.	178
Симоненко Е.П.	143, 184
Симоненко Н.П.	143, 184
Симоненко Т.Л.	143, 184
Синельщикова О.Ю.	27, 201, 209
Синило Д.А.	238
Синичкина А.А.	32, 179
Смирнов А.Н.	34
Смирнов А.С.	181
Смирнов Е.А.	74
Смирнова Е.А.	157
Смирнова Т.М.	182
Сморчков К.Г.	181
Снетов В.Н.	134, 135
Снытников П.В.	21
Соколов С.Е.	243
Солдатов А.А.	118, 183
Солодянкин А.А.	267
Соломатов И.А.	184
Софронова Е.Д.	195
Спивак А.В.	276
Спивак Ю.М.	68
Старицын М.В.	132
Старовойтов В.Н.	218
Стасенко К.С.	47
Степанова О.М.	168
Стойков И.И.	187
Стонкус О.А.	197
Субботин Д.И.	134, 135
Суворова В.С.	299
Сукачев Н.В.	287
Сулиз К.В.	138
Сухаренко М.А.	136
Сухаржевская Е.С.	286
Сушникова А.А.	185
Сысоев Е.И.	183
Сычев М.М.	293

Т

Табаков А.А.	205
Танаева И.В.	187
Тараканов П.П.	54
Тарасов В.Е.	90
Тарасова Н.К.	229, 239
Тарасова П.Н.	176, 188
Татов А.В.	197, 242
Тимофеева В.А.	234
Тимофеева Н.Н.	189
Тимохова Н.В.	243

Тимошенко М.В.	293
Тимчук А.В.	288
Тронеv И.В.	190
Трутнев М.В.	18
Тумаркин А.В.	201
Турсунханова Р.Б.	240
Тюппеева С.А.	242
Тюрнина З.Г.	201, 293
Тюрнина Н.Г.	201, 293

У

Упорова А.М.	35
Успенская М.В.	97
Устинова А.И.	182
Уткин Д.А.	192
Утяганова В.Р.	300

Ф

Фадейкина И.Н.	92
Фарафонов Н.В.	193
Федоренко Н.Ю.	63, 97
Федоров Д.Л.	90
Федоров Ф.С.	190
Федорова А.В.	139, 140, 171
Федотова И.Г.	264
Федотова Ю.А.	225
Федюченко Н.Р.	195
Фенько М.А.	196
Филатов С.К.	278, 286
Филиппов Д.Д.	197
Филиппова А.Д.	55
Филоненко В.П.	110, 284
Фисенко Н.А.	184
Фомин П.В.	54
Фомичев В.В.	123
Фомичев С.В.	40
Фролова А.А.	239

Х

Хамова Т.В.	63, 97
Харитонов Д.В.	152, 158
Харченко Н.А.	197
Хачиниколаев В.В.	218
Хлебников Н.А.	230
Хорошавцева Н.В.	37
Храпова Е.К.	51, 279

Ц

Цаплева А.С.	169
Цветков С.С.	18
Цыганков Д.К.	198
Цыганкова Д.И.	27, 201
Цыганова Т.А.	132
Цыклинская А.М.	243

Ч

Чаплыгина О.В.	81
----------------	----



Чебанова Е.С.	203	Шмаков В.В.	131
Чекуряев А.Г.	293	Шманай Е.Е.	225
Чепелева Е.В.	48	Шмелев М.А.	45, 249
Чередниченко А.Г.	120	Шурпик Д.Н.	187
Черепанов В.А.	125		
Черняев А.С.	204	Щ	
Чикишев С.А.	17	Щетинин И.В.	156
Чмутин И.А.	244		
Чубенко П.А.	270	Э	
Чупахина Т.И.	35	Эварестов Р.А.	148
		Эльшербини С.М.Э.	271
Ш		Ю	
Шаблинский А.П.	278, 287	Южаков И.А.	207
Шавкин С.В.	164	Юсиф А.Т.	209
Шакиров Т.Р.	205	Юхно В.А.	281
Шаповалова О.В.	244		
Шаркеев Ю.П.	215	Я	
Шевченко Р.В.	18	Яковлев А.В.	76
Шейченко Е.Д.	55	Яковлева А.Д.	210
Шешко Т.Ф.	120	Янжимаев Б.Ю.	210
Шилова О.А.	232		
Шишкин Р.А.	37		
Шишова В.А.	206		
Шиянова К.А.	244		

Сборник тезисов докладов
Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием
«Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение»
YOUNG ISC 2025

Оригинал-макет подготовлен
Филиал НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ПИЯФ – ИХС
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Компьютерная верстка: Федоренко Н.Ю., Коваленко А.С.

Подписано в печать г.
Формат . Бумага . Печать цифровая.
Усл. печ. л. . Тираж экз.
Заказ № .

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство “Лема”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemaprint.ru>

