2020

МИССФМ-3

3-я Всероссийская конференция

«МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

МИССФМ-2020

1 - 4 сентября 2020 г., Новосибирск

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Новосибирск 2020

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Научный совет по катализу

3-я Всероссийская конференция

«МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

МИССФМ-2020

1 - 4 сентября 2020, Новосибирск

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Новосибирск, 2020

УДК 539.21
ББК Ж3
М54

М54 **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (МИССФМ-3). III Всероссийская конференция** (1-4 сентября, 2020 г., Новосибирск) [Электронный ресурс] : Сборник тезисов докладов / Институт катализа СО РАН; под ред.: Зубавичуса Я.В., Цыбули С.В. – Новосибирск : ИК СО РАН, 2020. URL: http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/abstracts-missfm-2020.pdf
ISBN 978-5-906376-29-9

В надзаг.: *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Научный совет по катализу

Сборник включает тезисы пленарных лекций, ключевых, устных, стендовых и презентационных докладов следующих направлений:

- Перспективные направления диагностики состава и структуры функциональных материалов, в том числе, с использованием синхротронного излучения;
- ИК-, КР-спектроскопия и методы определения химического состава функциональных материалов на макро-, микро- и наноуровне;
- Методы изучения магнитных свойств функциональных материалов;
- Методы определения параметров кристаллической структуры и наноструктуры;
- Методы определения дисперсности и текстурных характеристик;
- Комплексные исследования структуры и свойств материалов;
- Методы определения электронных характеристик вещества;
- Термоаналитические методы.

УДК 539.21
ББК Ж3

ISBN 978-5-906376-29-9
© Институт катализа СО РАН, 2020

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

Бухтияров В.И.,	**ИК СО РАН,**	**Новосибирск – председатель**
Пармон В.Н.,	**ИК СО РАН,**	**Новосибирск – председатель**
Ведягин А.А.,	**ИК СО РАН,**	**Новосибирск – зам. председателя**
Золотов Ю.А.,	**ИОНХ РАН,**	**Москва, МГУ – Советник**
Антипов Е.В.,	МГУ,	Москва
Болдырева Е.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Громилов С.А.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Зверева И.А.,	СПбГУ,	Санкт-Петербург
Зубавичус Я.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Колесов Б.А.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Коптюг И.В.,	МТЦ СО РАН,	Новосибирск
Кулипанов Г.Н.,	ИЯФ СО РАН,	Новосибирск
Латышев А.В.,	ИФП СО РАН,	Новосибирск
Малахов В.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Надолинный В.А.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Окотруб А.В.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Ракшун Я.В.,	ИЯФ СО РАН,	Новосибирск
Ремпель А.А.,	ИХТТ УрО РАН,	Екатеринбург
Сапрыкин А.И.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Сидельников В.Н.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Толочко Б.П.,	ИХТТМ СО РАН,	Новосибирск
Трунова В.А.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Федин В.П.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Цыбуля С.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Зубавичус Я.В.,	**ИК СО РАН,**	**Новосибирск – председатель**
Ракшун Я.В.,	**ИЯФ СО РАН,**	**Новосибирск – зам. председателя**
Ведягин А.А.	ИК СО РАН,	Новосибирск
Каичев В.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Сайко А.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Сидельников В.Н.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Цыганкова А.Р.,	ИНХ СО РАН,	Новосибирск
Цыбуля С.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Шашков М.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Шмаков А.Н.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Якушкин С.С.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Половяненко Д.Н.,	НИОХ РАН,	Новосибирск
Тихова В.Д.,	НИОХ РАН,	Новосибирск

СЕКРЕТАРИАТ

Замулина Т.В.,	ИК СО РАН,	Новосибирск
Тихова В.Д., к.х.н.,	НИОХ СО РАН,	Новосибирск

ЗОЛОТОЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ МИССФМ-3

TechnoInfo

MEDIA PARTNERSHIP

crystals

an Open Access Journal by MDPI

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1

SCIENTIFIC OPPORTUNITIES AT MAX IV, THE 4th GENERATION SYNCHROTRON RADIATION SOURCE

Andrey Shavorskiy

MAX IV Laboratory, Lund, Sweden

MAX IV Laboratory in Lund, Sweden is the first diffraction limited Synchrotron Light Source in the world. It was inaugurated in June 2016 and four years later has 10 beamlines taking users with 6 more in different state of construction or commissioning. When fully completed MAX IV will have 26 operational beamlines (all with IDs) placed on three accelerators: 1.5 GeV and 3 GeV storage rings and 3 GeV linac. Through successful implementation of 7-bend achromat magnetic lattice design on its 3 GeV storage ring MAX IV was able to achieve world-leading 300 pm*rad (or 200 pm*rad with installed IDs) emittance. This allowed to reach unprecedented levels of brightness and coherence which enabled new opportunities in a broad range of scientific areas with far greater resolution in space, energy, and time than ever before.

Higher brightness of the source allows focusing more light in a narrow bandwidth on a sample for spectroscopy, scattering, or imaging. To achieve diffraction-limited spot size or form interference fringes only coherent portion of light could be used. Imaging techniques that depend on a nanofocused beam of X-rays or that use methods such as ptychography, holography, and coherent diffraction directly benefit from this unparalleled coherent flux. These techniques open new possibilities for understanding the function as well as structure in biological systems, new materials and more efficient sensors and devices, nanomaterials and composites. In addition, the intense coherent beams produced by MAX IV accelerators enable study of phase transitions, response to external stimuli, and dynamical evolution of complex materials, polymers and liquids using time-resolved coherent X-ray scattering methods such as X-ray photon correlation spectroscopy.

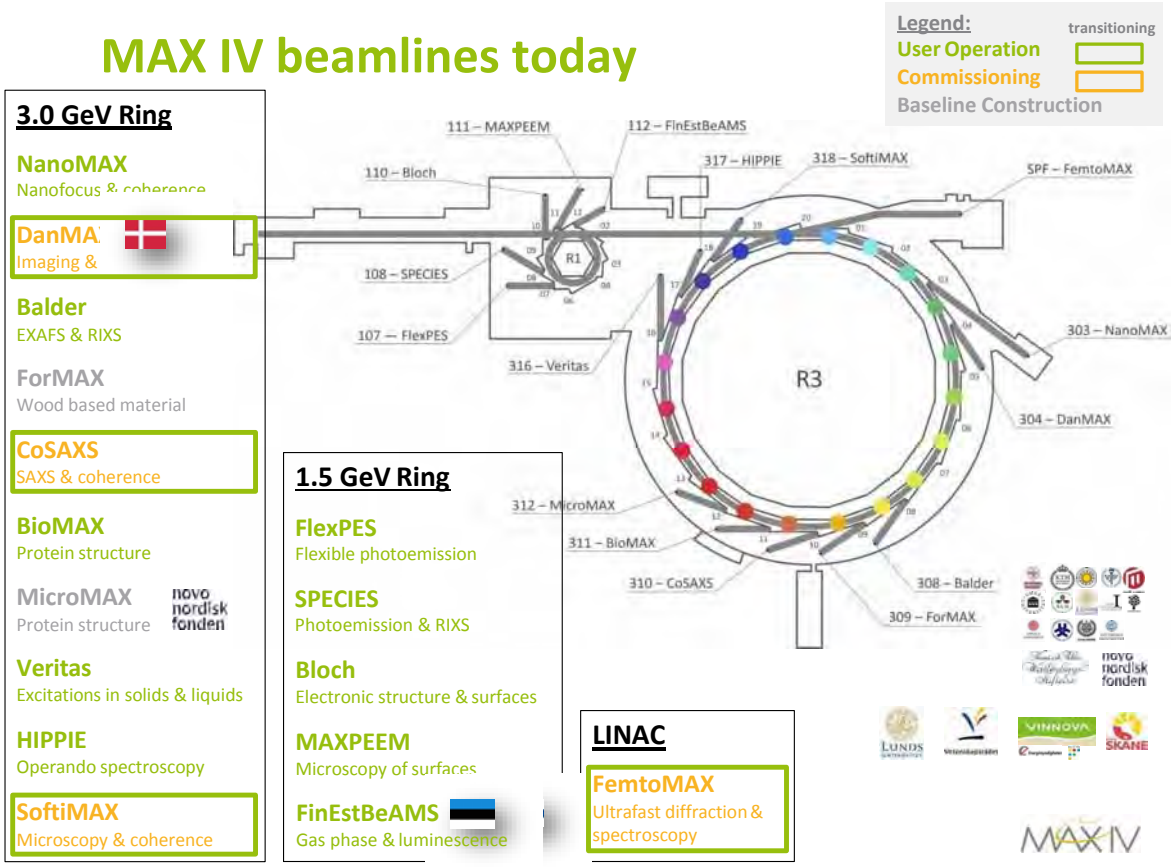
The spectral brightness of MAX IV makes it possible to perform resonant inelastic X-ray scattering measurements with a greater degree of control over energy and momentum transfer than ever before allowing unparalleled sensitivity and resolution, down to the level of individual vibrational excitations in molecular systems. The resulting improvement in spectral quality will open the door to an understanding of

new classes of phenomena, and it is envisioned that, for example, local ultrafast electron-phonon interactions.

High brightness of MAX IV will also enable crystallography experiments on protein crystals as small as one micrometer and serial crystallography on difficult-to-crystalise proteins in a time regime complementary to that addressed by X-ray free-electron lasers, microseconds to milliseconds.

A number of beamlines at the 1.5 GeV and 3 GeV ring also provide a legacy support for a very wide spectroscopy community in Sweden and rest of the world driving unique programs and offering state-of-the-art experimental techniques in ambient pressure photoemission, angular resolved photoemission, photoluminescence, gas- and liquid- phase spectroscopy, soft X-ray absorption, and high-resolution photoemission.

This presentation will guide through the history of the facility, briefly discuss few important technical concepts making MAX IV current leading facility in X-ray science and show few examples of science enabled by the unique properties of the light produced by MAX IV accelerators.



ПЛ-2

СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ремпель А.А.

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: rempel.imet@mail.ru

В докладе рассматриваются большеугловые и малоугловые методы определения структуры и морфологии наноматериалов с использованием рассеяния рентгеновского обычного и синхротронного излучения.

В качестве конкретных примеров приводятся результаты исследования порошков наночастиц оксидов, карбидов и сульфидов металлов [1-2], а также стеклокерамики, с включениями наночастиц люминесцентных сульфидов [3-5].

Список литературы

[1] Rempel, A., & Magerl, A. (**2010**). Non-periodicity in nanoparticles with close-packed structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, *66*(4). https://doi.org/10.1107/S010876731001250X

[2] Rempel, A. A., Vorokh, A. S., Neder, R., & Magerl, A. (**2011**). Disordered structure of cadmium sulphide nanoparticles. *Journal of Surface Investigation*, *5*(6). https://doi.org/10.1134/S1027451011110152

[3] Kuznetsova, Y. V., Rempel, A. A., Meyer, M., Pipich, V., Gerth, S., & Magerl, A. (**2016**). Small angle X-ray and neutron scattering on cadmium sulfide nanoparticles in silicate glass. *Journal of Crystal Growth*, *447*. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.058

[4] Popov, I. D., Kuznetsova, Y. V., Rempel, S. V., & Rempel, A. A. (**2018**). Tuning of optical properties of CdS nanoparticles synthesized in a glass matrix. *Journal of Nanoparticle Research*, *20*(3). https://doi.org/10.1007/s11051-018-4171-0

[5] Popov, I. D., Sochor, B., Schummer, B., Kuznetsova, Y. V., Rempel, S. V., Gerth, S., & Rempel, A. A. (**2020**). Baking nanoparticles: Linking the synthesis parameters of CdS nanoparticles in a glass matrix with their size and size distribution. *Journal of Non-Crystalline Solids*. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119781

Благодарность

Автор благодарен поддержке работы государственным заданием ИМЕТ УрО РАН и своим соавторам.

ПЛ-3

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ: ЧТО ХИМИКАМ ДАЕТ СИНХРОТРОН?

Хрусталев В.Н.

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва
khrustalev-vn@rudn.ru

Несмотря на то, что станции, специализирующиеся в области проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллов низкомолекулярных соединений (химической кристаллографии), являются одними из наиболее востребованных и результативных в мировых центрах СИ, в России подобная станция в составе Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ, НИЦ «Курчатовский институт», Москва) появилась лишь в самом конце 2014 года [1]. Использование синхротронного излучения позволяет принципиальным образом снизить требования, предъявляемые к качеству кристалла. Успешно расшифровываться могут достаточно мелкие (размером до 10 мкм) кристаллы с частичной разупорядоченностью. Существенно сокращается среднее время эксперимента, что позволяет реализовать режим высокопроизводительного скрининга.

На станции «БЕЛОК» КИСИ проводятся систематические рентгеноструктурные исследования самых разных классов кристаллических материалов, включая полиядерные каркасные металлорганосилоксаноляты, гибридные органические перовскиты, оптически чистые аналоги природных соединений, координационные соединения металлов, проявляющие каталитические, магнитные, электро- и фотолюминесцентные свойства и т.п.

В докладе описывается общая последовательность шагов по съемке, расшифровке и уточнению структур, приводятся примеры геометрически необычных и «*красивых*» молекулярных структур. На нескольких примерах продемонстрированы очевидные преимущества использования источника синхротронного излучения по сравнению с современными лабораторными дифрактометрами.

Список литературы

[1] Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N. High-throughput small-molecule crystallography at the ‘Belok’beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study // Crystals. **2017**. V. 7. P. 325-1-19.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы РУДН «5-100».

ПЛ-4

ПОРОШКОВЫЙ РЕНТГЕНО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чернышев В.В.

Химический ф-т МГУ имени М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы, 1-3, 119234 Москва, Россия,
vladimir@struct.chem.msu.ru

Рентгеновская порошковая дифракция уже много десятилетий считается обязательным методом исследования новых твердофазных материалов, получаемых в различных университетских и промышленных лабораториях. Используя легкодоступный арсенал экспериментального рентгеновского оборудования, порошковая дифракция позволяет довольно быстро проводить многие актуальные исследования, такие как классический фазовый анализ, анализ тонких и очень тонких пленок, многослойных покрытий, анализ наноразмерных порошков и материалов, анализ распределения размеров наночастиц с использованием малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, определение фазовых переходов при изменении параметров кристаллической структуры образца, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, определение неизвестных кристаллических структур.

В настоящей лекции основное внимание будет уделено проблемам, возникающим при работе с новыми порошковыми материалами в процессе определения кристаллических структур непосредственно из порошковых дифракционных данных. Методы порошкового рентгено-структурного анализа (пРСА) активно развиваются с начала 90-х годов прошлого века, и к настоящему времени зарекомендовали себя надежным «поставщиком» новых кристаллических структур, что подтверждается десятками тысяч структур в Кембриджской кристаллографической базе и таким же количеством статей в международных научных журналах. Однако, создание и развитие новых методов пРСА не избавляет от необходимости учета «старых» проблем, с которыми постоянно сталкиваются разработчики новых функциональных материалов. К числу таких проблем относятся, в частности, неоднофазность образца; слабая кристалличность новой фазы; нестабильность образца на открытом воздухе либо под воздействием других внешних факторов (например, температуры или рентгеновского излучения); чрезвычайно малые количества

образца; несоответствие элементного состава образца, почти всегда содержащего и аморфную фазу, фактическому составу изучаемой кристаллической фазы.

Наряду с кратким обзором современных возможностей методов пРСА в лекции будут разобраны возможные пути преодоления вышеперечисленных «старых» проблем в процессе работы с новыми материалами и установления кристаллической структуры новой «нужной» фазы. Хотя современные лабораторные порошковые дифрактометры способны обеспечить надежный экспериментальный материал для решения подобных задач, будет продемонстрировано критически важное значение синхротронной дифракции высокого разрешения в структурной характеризации новых материалов. В заключение будут приведены практические примеры работы с различными материалами, такими как металл-органические каркасы (MOF) и нанопористые углеродные материалы на их основе; органические каркасы, образованные за счет водородных (HOF) или ковалентных (COF) связей; комплексы тетрапиррольных макроциклов с редкоземельными элементами; металлсодержащие цеолиты; бета-замещенные металлопорфирины; тройные интерметаллиды с редкоземельными элементами; оптически активные производные терефталевой кислоты; хиральные фосфиты; фармацевтические субстанции.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19126).

ПЛ-5

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Балаев Д.А.

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
dabalaev@iph.krasn.ru

Исследование магнитных свойств является неотъемлемой частью характеризации получаемых функциональных материалов, содержащих магнитные ионы, магнитоупорядоченные фазы, магнитные наночастицы. На примере ряда объектов [1-5] в докладе будет проиллюстрированы возможности применения «магнитной характеризации» для получения информации о магнитном состоянии материала, магнитной структуры материала, фазовом составе материала, наличии магнитных примесей. Особое внимание будет уделено магнитным наночастицам (оксиду никеля, модификациям оксида железа), их магнитной структуре, влиянию магнитных межчастичных взаимодействий, а также поверхностным и размерным эффектам, проявляющимся в магнитных свойствах. Будет проведён обзор подходов к описанию магнитных свойств магнитных наночастиц ферро- ферри- и антиферромагнитных материалов.

Список литературы

[1] A.I. Pankrats, D.A. Balaev, S.E. Nikitin, A.L. Freydman, A.A. Krasikov A.D. Balaev, S.I. Popkov, M.I. Kolkov, Magnetic and thermodynamic properties and spin-flop-driven magnetodielectric response of the antiferromagnetic $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ single crystals, J. Magn. Magn. Mater. 479, 114 (**2019**).

[2] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, O.A. Bayukov, V.L. Kirillov, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, O.N. Martyanov, ε-Fe_2O_3 nanoparticles embedded in silica xerogel – Magnetic metamaterial, Ceramics International 44 17852 (**2018**).

[3] S.I. Popkov, A.A. Krasikov, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev, Formation of the magnetic subsystems in antiferromagnetic NiO nanoparticles using the data of magnetic measurements in fields up to 250 kOe, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 483, 21-26 (**2019**).

[4] S.I. Popkov, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, M.N. Volochaev, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev, Size effects in the formation of an uncompensated ferromagnetic moment in NiO nanoparticles, J. Appl. Phys. 126, 103904 (**2019**).

[5] D.A. Balaev, S.V. Semenov, A.A. Dubrovskiy, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interactions, J. Magn. Magn. Mater. 440, 199 (**2017**).

ПЛ-6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Васильев А.Л.[1,2]

[1]НИЦ «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, 123098, Москва
[2]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Ленинский проспект, д. 59, 119333, Москва

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and high resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM) together with energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis and electron energy loss spectroscopy (EELS) are in many cases the only tools for the determination of crystal structure peculiarities. These methods are unique for the determination of:

1. Unknown phase determination if particle sizes are in nanometers scale range,
2. The extended and especially point crystal structural defects.

The utilization of spherical aberration (Cs) correctors improve the spatial resolution of HRTEM and HRSTEM down to less than 0.1 nm. That allows observing nearly all crystal structures with atomic resolution in various low-indexed zones. The use of electron diffraction (ED) and even convergent beam ED for a crystal structure determination could be knotty in the presence of crystal defects, which lowers the symmetry of the diffraction pattern and introduces uncertainties in the determination of the spatial group of the unknown phases. The unknown phases and even point defects study can be done with high angle annular dark field detector in HRSTEM. This is the only one method of precise determination of point defects including vacancies or atomic substitutions position and their density. Several examples of phase determination and point defects study in different materials are presented in the work.

Задача определения новых фаз в поликристаллических мелкодисперсных или нано-материалах методами рентгеноструктурного анализа и рентгенофазового анализа часто невозможна по следующим причинам:

1. Малые размеры частиц неизвестной фазы,
2. Присутствие структурных дефектов,
3. Большой набор дифракционных максимумов, ассоциированных с различными фазами, в том числе низко симметричными, присутствующими в образце,
4. Различная ориентация частиц.

В этих обстоятельствах единственной возможностью решения задачи определения кристаллической структуры может быть просвечивающая/

растровая электронная микроскопия (П/РЭМ) высокого разрешения (ВР) и электронная дифракция (ЭД). При размерах частиц менее 10 нм, практически невозможно использование селективной диафрагмы для получения высококачественной электронограммы от выделенной области. В этом случае приходится использовать методы дифракции в сходящемся пучке, микро- и нано-дифракцию. В этих условиях происходит уменьшение точности определения параметров элементарной ячейки. Более того, присутствие структурных дефектов в частицах понижает симметрию дифракционной картины и вносит неопределенности в определение пространственной группы неизвестной фазы.

Использование П/РЭМ ВР позволяет выявить структурные дефекты и значительно повысить точность определения геометрических параметров кристалла. Причем, если использование ПЭМ ВР требует моделирования изображения, то темнопольное ПРЭМ ВР с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, часто легко интерпретируется и не нуждается в моделировании. В сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) высокого разрешения и/или спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ), интерпретация становится еще проще – удается установить структуру с определением атомных позиций и состав основной фазы и дефектов с атомным разрешением.

Определение новых фаз в алюминиевых сплавах Al-TM-RE

В исследованиях новых мелкодисперсных алюминиевых сплавов Al-TM-RE, где TM – переходной, а RE – редкоземельный элемент были определены новые фазы. Несколько исследований было выполнено методом ПЭМВР [1],[2],[3]. Изучались тройные, четверные и пятерные сплавы Al-Ni-Y и Al-Ni(Co)-Gd(Y). ПЭМ ВР изображение новой фазы $Al_{19}Ni_5Y_3$ с дефектом в виде прослойки фазы $Al_{23}Ni_6Y_4$ представлено на Рис. 1.

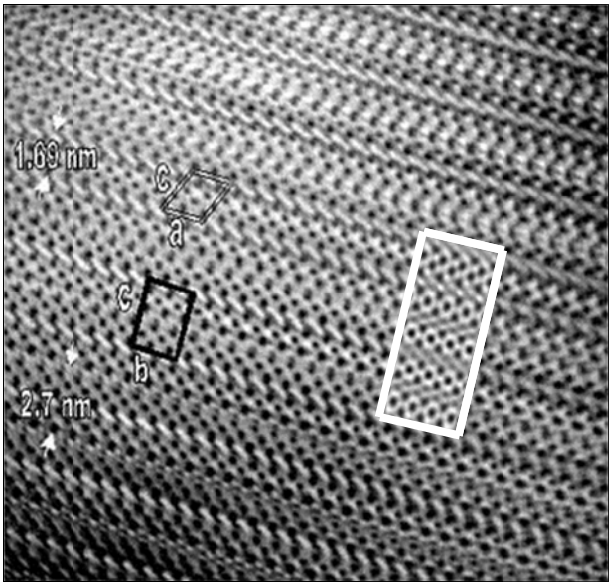


Рис. 1. Изображение кристаллической решетки новой фазы $Al_{19}Ni_5Y_3$ с дефектом в виде прослойки фазы $Al_{23}Ni_6Y_4$, полученное методом ПЭМ ВР. В белой рамке расчетное изображение. Черной и черно-белой рамкой выделены элементарные ячейки фаз $Al_{19}Ni_5Y_3$ в проекции [100] и $Al_{23}Ni_6Y_4$ в проекции [010]

Для сравнения на экспериментальное изображение наложено расчетное изображение, полученное методом Блоховских волн с помощью программного

обеспечения CrystalKit и MacTempas. Для определения атомных позиций по изображению были получены серии изображений для различных дефокусировок и толщин кристалла. Присутствие плоских дефектов, в представленном случае – вставок второй фазы, как и отмечалось выше, из-за их высокой плотности существенно усложняло электронно-дифракционные методы фазового анализа. В представленном случае при определении атомных позиций неизвестной фазы $Al_{19}Ni_5Y_3$ методом ПЭМ ВР существенную помощь оказало, как ни странно, присутствие дефектов прослоек фазы $Al_{23}Ni_6Y_4$, которая была известна ранее. Сравнение контраста, соответствующего позициям атомов Al, Ni и Y в обеих соединениях позволило решить задачу определения кристаллической структуры неизвестной фазы. Похожая задача была решена и для соединения Al-Ni-Gd, где была определена кристаллическая структура родственной фазы $Al_{23}Ni_6Gd_4$.

Другой подход был продемонстрирован в работе [4], в которой представлены результаты изучения сплавов $Al_{85}Ni_{11-x}Fe_xLa_4$ (где x = 2 и 4 ат.%). В этом исследовании совместными методами растровой электронной микроскопии, ПЭМ, ПРЭМ, ЭРМ, рентгеновской дифракции кроме известных фаз ГЦК-Al, $Al_{11}La_3$, $Al_3Ni_{1-x}Fe_x$, $Al_9Ni_{2-x}Fe_x$ были выявлены и охарактеризованы сразу несколько неизвестных фаз, а именно:, $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ и $Al_{3.2}Fe_{1-x}Ni_x$. Последняя фаза присутствовала в виде δ-слоев в частицах $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$. Обнаружена и определена кристаллическая структура других дефектов в частицах $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$. Основной вклад в определении кристаллической структуры этой фазы было сделано методом ПРЭМ ВР с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы и ЭРМ атомного разрешения. ПРЭМ ВР изображение, зарегистрированное высокоугловым кольцевым детектором темного поля (ВКДТП) этой фазы и результаты элементного картирования методом ЭРМ представлены на Рис. 2.

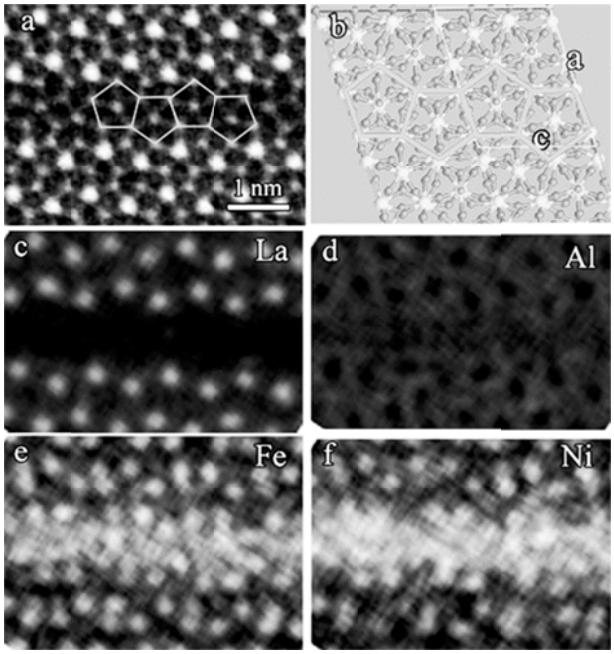


Рис. 2. (a) – ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение сплава $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ с прослойкой $Al_{3.2}Fe_{1-x}Ni_x$ в виде δ-слоя. (b) – модель структуры. (c-f) – результаты элементного картирования атомного разрешения La, Al, Fe и Ni, соответственно

Контраст при регистрации электронов, рассеянных на большие углы зависит от номера атома Z как

~Z^2 [5] Поэтому было сравнительно легко определить позиции «тяжелых» атомов La. Оказалось, что атомы Ni и Fe могут замещать друг друга во всех соединениях в случайных позициях без образования сверх-структуры. Исследования позволили сделать и несколько выводов относительно формирования дефектов. Было предположено, что на их образование связано с дендритным типом роста фазы $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$. Комплексом методов была определена термическая стабильность тройной и четвертичной фаз. Так выяснилось, что фаза $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ является метастабильной и претерпевает необратимое превращение: $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa \rightarrow Al_9Ni_{2-x}Fe_x + Al_{11}La_3$. На основании этих данных предложена последовательность твердофазных реакций в этих сплавах при охлаждении и нагреве.

Исследование кластеров и точечных дефектов методом ПРЭМ ВР.

Исследования кластеров и точечных дефектов прекрасно выполнены и представлены в ряде публикаций, например [6],[7].

Нами были исследованы кластеры Bi в стеклах [8]. Изображение такого кластера представлено на Рис. 3.

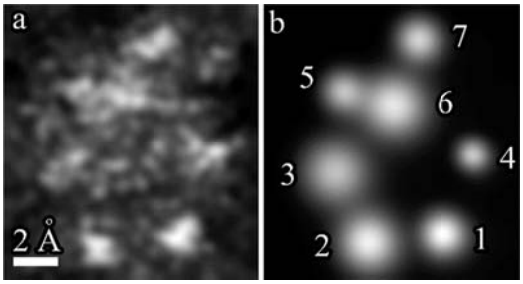


Рис. 3. (a) - ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение Bi кластера в стекле, (b) – результаты обработки изображения

Необходимо отметить, что интенсивность пятен на изображении соответствует количеству атомов в цепочках, параллельных пучку электронов [9]. Поэтому, было предположено, что интенсивность пятен 1, 4, 5 и 7 соответствует одиночным атомам, а интенсивности пятен 2, 3 и 6 – парам атомов, расположенным, как указано выше, параллельно электронному пучку.

Еще один пример – исследование нанокомпозитов в одностенных углеродных нанотрубках [10]. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение композита – кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке представлено на Рис. 4. В этом исследовании была использована разнице в интенсивности максимумов Z-контраста атомов Cu и I. Определение интенсивностей пятен, соответствующим различным комбинациям атомов Cu и I, позволило реконструировать трехмерную модель кристалла, которая представлена на Рис. 5. В этом случае решить задачу определения новой структуры кристалла CuI удалось только применением обработки результатов ПЭМ ВР, без использования моделирования.

Как один из примеров использования ПРЭМ ВР (ВКДТП) в определении точечных дефектов можно привести исследования кристаллов Pr_2MoO_6, легированных магнием [10]. Использование существенного Z-контраста в ПРЭМ (ВКДТП) позволило обнаружить, что атомы Mg занимают позиции Mo (Рис. 6).

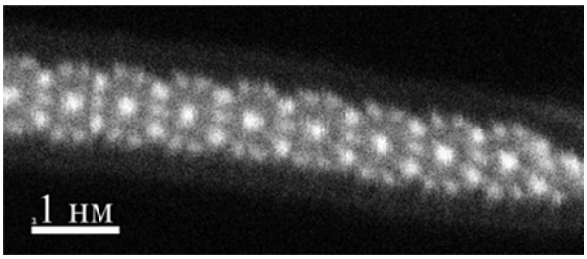


Рис. 4. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение композита – кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке

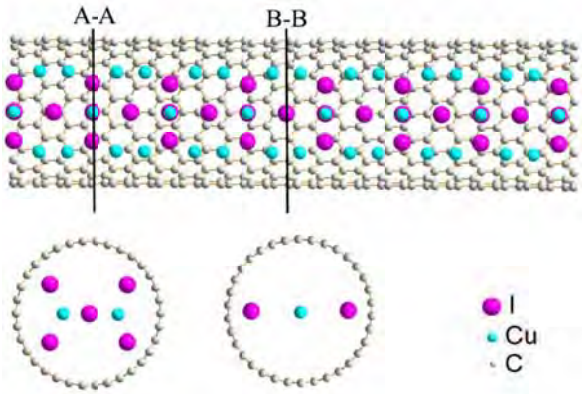


Рис. 5. Модель кристаллической структуры композита – кристалла CuI в одностенной углеродной нанотрубке

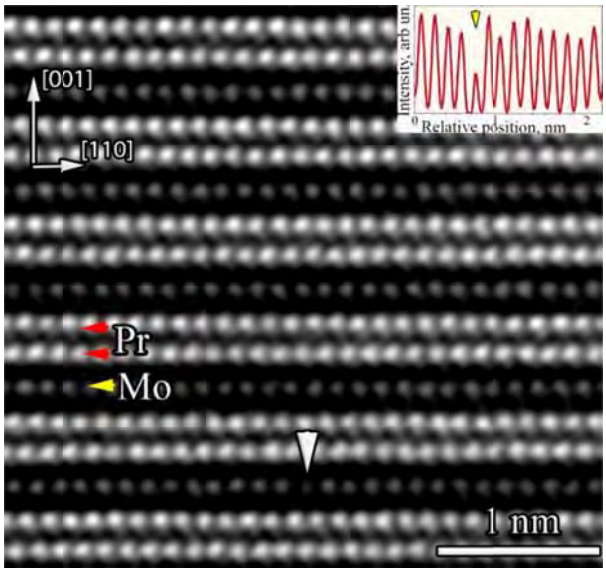


Рис. 6. ПРЭМ ВР (ВКДТП) изображение кристалла Pr_2MoO_6, легированного Mg. Цепочки атомов Pr и Mg указаны горизонтальными стрелками. Предполагаемое замещение атома Mo атомом Mg обозначено вертикальной стрелкой. На вставке гистограмма интенсивностей, полученная вдоль цепочки пятен от атомов Mo с атомом Mg (указан стрелкой)

Таким образом, использование высокоразрешающих методов ПЭМ/ПРЭМ существенно помогает в определении ряда структурных особенностей кристаллов. Необходимо заметить, что применение других структурных и спектроскопических методов часто все-таки бывает необходимо для однозначной интерпретации результатов электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

[1] A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, and T. J. Watson, Intermetallics 12, 349 (**2004**).

[2] A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, and T. J. Watson, Intermetallics 13, 741 (**2005**).

[3] A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, and T. J. Watson, Scr. Mater. 52, 699 (**2005**).

[4] A. L. Vasiliev, N. D. Bakhteeva, M. Y. Presniakov, S. Lopatin, N. N. Kolobylina, A. G. Ivanova, and E. V. Todorova, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 50, 1995 (**2019**).

[5] K. Ishizuka, J. Electron Microsc. (Tokyo). 50, 291 (**2001**).

[6] G. Van Tendeloo, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, and D. Van Dyck, Adv. Mater. 24, 5655 (**2012**).

[7] S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. Van Dyck, and G. Van Tendeloo, Ultramicroscopy 109, 1236 (**2009**).

[8] F. O. Milovich, L. D. Iskhakova, M. Y. Presniakov, A. L. Vasiliev, V. I. Bondarenko, S. E. Sverchkov, and B. I. Galagan, J. Non. Cryst. Solids 510, 166 (**2019**).

[9] W. Van den Broek, A. Rosenauer, B. Goris, G. T. Martinez, S. Bals, S. Van Aert, and D. Van Dyck, Ultramicroscopy 116, 8 (**2012**).

[10] A. S. Kumskov, V. G. Zhigalina, A. A. Eliseev, M. Y. Presnyakov, N. I. Verbitskii, A. V. Lukashin, N. A. Kiselev, V. I. Bondarenko, and A. L. Vasil'ev, Nanotechnologies Russ. 11, 166 (**2016**).

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ-1

КОМБИНИРОВАННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОАБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МИКРО- И НАНОПУЧКАМИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Солдатов М.А.[1], Гуда А.А.[1], Положенцев О.Е.[1], Золотухин П.В.[1], Беланова А.А.[1], Cotte M.[2], Castillo-Michel H.[2], Pradas del Real A.E.[2], Кучма Е.[1], Солдатов А.В.[1]

[1]Южный федеральный университет, Институт интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия
[2]The European Synchrotron Radiation Facility
mikhail.soldatov@gmail.com

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области биомедицинских технологий. Который стал возможен в первую очередь благодаря использованию новых материалов и разработки новых методов их исследования. Новые материалы и методы исследования для биомедицины предполагают широкое использование междисциплинарного подхода, в рамках которого объединяются инструменты физики, химии, биологии и медицины.

Одним из примеров междисциплинарного исследования может быть разработка и исследование физико-химических свойств и тестирование токсичности и динамики свойств наночастиц оксида железа в тканях и в мышах.

Для определения влияния приповерхностных атомов на структуру магнитных наночастиц оксида железа (НЧ) была получена серия образцов различных размеров. Порошковая рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия и вибрационная магнитометрия показали небольшие магнитные НЧ размером от 5 до 30 нм с большим количеством дефектов, характерных для малых НЧ. Мессбауэровская и рентгеновская абсорбционная (XANES) спектроскопии были использованы для изучения локальной атомной и электронной структуры НЧ. В этом случае, в дополнение к стандартному методу анализа спектров XANES с помощью линейной комбинации спектров референтных соединений, была разработана методика для определения соотношений тетраэдрических T_d и октаэдрических O_h позиций атомов железа с различными степенями окисления на основе анализа рассчитанные спектров XANES [1-2]. Суть методики заключается в использовании линейной комбинации теоретических спектров XANES, рассчитанных для

неэквивалентных позиций железа с различными окружениями и степенями окисления T_d^{3+}, O_h^{3+} и O_h^{2+}. Этот подход позволил получить количественное данные концентрациях неэквивалентных позицией атомов железа T_d^{3+}, O_h^{3+} и O_h^{2+} в зависимости от размера НЧ [3]. Разработанная методика была использована, в частности, для оценки распределения неэквивалентных позиций в НЧ по спектрам микро-XANES в клеточных культурах *Mh22a* (мышиная гепатома) и тканях самок *Mus musculus* линии *nude*.

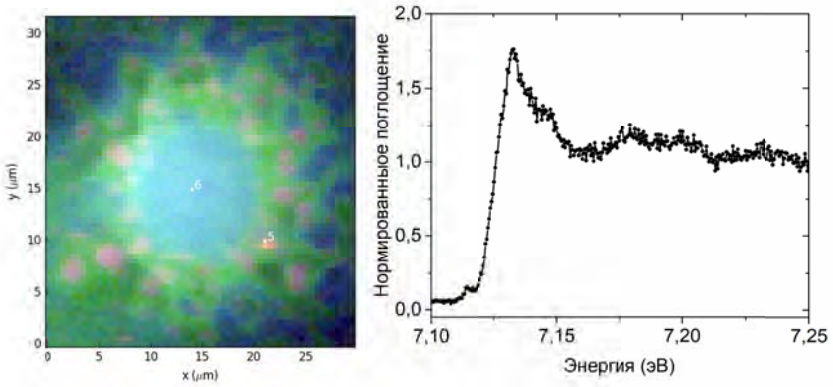


Рисунок 1. Слева: Распределение химических элементов в клетке (синий - фосфор, зелёный - сера, красный - железо).
Справа: Спектр микро-XANES, измеренный с субмикрометровой области

Был проведён ряд экспериментов по проверке токсичности и биосовместимости полученных НЧ. НЧ проявившие минимальную токсичность были отобраны для дальнейшего тестирования. Так была проведена проверка метаболизма наночастиц на клетках и животных при различном времени инкубации. Для отобранных образцов были зарегистрированы и проанализированы спектры микро-XANES, микро-ИК, микро-РФА (Рисунок 1) на станции id21 европейского синхротронного центра ESRF [4].

Список литературы

[1] Guda, S.A., et al., *J. Chem. Theory Comput.* ***2015***, 11, 4512-4521.
[2] Soldatov, M.A., *Polyhedron* **2018**, 155, 232-253.
[3] Soldatov M.A., et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 8543-8552.
[4] Cotte M. et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, *32*, 477-493.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-70227.

КЛ-2

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФЭС) КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И РЕАКЦИЙ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

Михлин Ю.Л.

Институт химии и химической технологии, ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, e-mail: yumikh@icct.ru

РФЭС является сегодня, пожалуй, основным методом исследования химического состояния поверхности, который позволяет получить информацию о ее составе, природе химической связи и электронной структуре. Сульфиды металлов активно исследуются в различных областях, прежде всего, материаловедения, а также науках о земле и в переработке минерального сырья, т.к. это основной минеральный источник тяжелых и благородных металлов. Интерес представляют как особенности строения объема и поверхности, в т.ч. наноразмерных частиц, так и процессы на межфазных границах.

Применение РФЭС для исследования сульфидов металлов имеет ряд важных особенностей. Сульфиды легко окисляются при контакте с атмосферой, поэтому измерения «чистых» поверхностей требуют скола в вакууме, где РФЭС обнаруживает интересные явления, связанные с реконструкцией и т.п. Реакции на воздухе и в водных средах приводят к образованию элементной серы и других продуктов, которые улетучиваются в вакууме, поэтому необходимо «замораживание» образцов уже в шлюзовой камере спектрометра, до или в ходе вакуумирования, сухое (freeze-drying) или быстрое замораживание влажной пасты (fast-freezing) [1]. Последний метод позволяет сохранить не только летучие соединения, но и прилегающий слой водной фазы, и информацию о двойном электрическом слое и межфазной границе. Методы РФЭС высокого давления (NAXPS) пока для таких задач на сульфидах, по-видимому, не использовались. Помимо элементной серы, ее кислородсодержащих соединений, (гидр)оксидов металлов, в реакциях обычно образуются металлдефицитные поверхности за счет более быстрого выхода из катионов решетки сульфидов. С помощью РФЭС высоких энергий (HAXPES) установлено, что нестехиометрические сильно разупорядоченные приповерхностные области имеют слоистую структуру, где полисульфидные

анионы находятся на поверхности, а глубже формируется слой значительной толщины, содержащий дисульфидные группы [2,3]. Эти явления должны играть определяющую роль в поведении сульфидов металлов, включая реакционную способность («пассивацию» при выщелачивании), гидрофобность и флотируемость, физические свойства пленок и наночастиц, но пока недостаточно изучены. В последние годы РФЭС исследования с разрешением по глубине становятся возможны не только с использованием синхротронного излучения, но и в коммерческих лабораторных спектрометрах с Cr и Ga источниками. Взаимодействие сульфидов со средой приводит к латеральной неоднородности поверхности, возможно, связанной с исходной неоднородностью состава и структуры, особенно для природных и дисперсных материалов (минералов). На сегодня методы сканирующей фотоэлектронной спектроскопии и фотоэмиссионной микроскопии доступны, в основном, в центрах СИ, и мало применяются. Для природных и технологических систем, содержащих сульфидные материалы, важной проблемой остается отбор и приготовление образцов. Таким образом, в идеальном РФЭС исследовании нужно (и, в принципе, уже можно) избежать ex situ изменений поверхности, сохранить неустойчивые продукты и получить информацию о реальной межфазной границе (крио-РФЭС или РФЭС высокого давления), выделить вклад продуктов, внешнего и более глубоких слоев сульфидной фазы (HAXPES), иметь субмикронное и нанометровое латеральное разрешение.

Список литературы

[1] A. Shchukarev, M. Ramstedt. Cryo-XPS: probing intact interfaces in nature and life. Surf. Interface Anal. **2017**, 49, 349-356.

[2] Y. Mikhlin, V. Nasluzov, A. Romanchenko, Y. Tomashevich, A. Shor, R. Félix. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite ($CuFeS_2$): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies. Phys. Chem. Chem. Phys. **2017**, 19, 2749-2759.

[3] V. Nasluzov, A. Shor, A. Romanchenko, Y. Tomashevich, Y. Mikhlin. DFT+*U* and low-temperature XPS studies of Fe-depleted chalcopyrite ($CuFeS_2$) surfaces: a focus on polysulfide species. J. Phys. Chem. C **2019**, 123, 21031-21041.

Благодарность

Работа поддержана РНФ, грант 18-17-00135, и РФФИ, грант 18-03-00526а.

КЛ-3

НЕЙТРОННОЕ РАССЕЯНИЕ ДЛЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Авдеев М.В.

Объединенный Институт Ядерных Исследований,
Дубна, Московская область, Россия,
avd@nf.jinr.ru

Лекция посвящена основным аспектам использования рассеяния нейтронов малых энергий (тепловые и холодные нейтроны с энергиями порядка 1-10 мэВ) в структурных и динамических исследованиях магнитных материалов. Конкурентные особенности нейтронного излучения включают в себя: большую (до нескольких сантиметров) глубину проникновения в материалы, широкие возможности контрастирования с помощью изотопного (преимущественно водород-дейтерий) замещения и прямое магнитное взаимодействие с атомами веществ из-за наличия у нейтронов спинового магнитного момента (s = 1/2). На практике в структурных исследованиях магнитной структуры материалов используют пучки как неполяризованных нейтронов (смешанное состояние), так и поляризованных нейтронов. Во втором случае существует дополнительная возможность анализа деполяризации при рассеянии.

В лекции рассмотрены основные подходы в анализе распределения намагниченности в материалах на основе применения различных методик на основе рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов, включая: структурную дифракцию (магнитные структуры в кристаллических материлах), малоугловое рассеяние (магнитные наночастицы) и рефлектометрию (планарные магнитные гетероструктуры). Также представлены возможности исследований магнитных возбуждений (магнонов) в кристаллических материалах методом неупругого рассеяния нейтронов.

КЛ-4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И РАЗМЕРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Володин В.А.[1,2]

[1]*Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Развитие оптических методов контроля фазового состава плёнок функциональных материалов для определения доли кристаллической фазы является актуальной задачей. Наиболее перспективным методом является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Чтобы определить объёмную долю кристаллической фазы в двухфазной системе необходимо найти интегральные интенсивности «кристаллического» и «аморфного» пиков и воспользоваться известной формулой: $\rho_c = I_c / (I_c + \gamma\ I_a)$. Проблема состоит в том, что параметр γ, который представляет собой отношение сечений КРС кристаллического материала (Σ_c) и аморфного материала (Σ_a) ($\gamma = \Sigma_c/\Sigma_a$), обычно не известен. Более того, если кристаллическая фаза состоит из нанокристаллов, то сечение КРС может зависеть от размеров нанокристаллов.

На примере плёнок кремния [1] и германия был предложен подход для определения параметра γ, была также найдена его зависимость от размеров нанокристаллов кремния и германия.

Для определения размеров нанокристаллов германия, кремния и алмазов была уточнена известная модель локализации фононов. В этом случае дисперсию фононов была рассчитана в расширенной модели Китинга либо в модели «заряд-на-связи», а не из приближённых феноменологических выражений, а также была учтена дисперсия продольных и поперечных фононов и её зависимость вдоль различных кристаллографических направлений. Обсуждаются вопросы влияния механических напряжений на сдвиг частот локализованных фононов. Также обсуждается влияние локального нагрева образцов лазерным пучком в процессе записи спектров КРС на точность определения размеров нанокристаллов.

Список литературы

[1] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, and V.A. Volodin. On Raman Scattering Cross Section Ratio of Crystalline and Microcrystalline to Amorphous Silicon. Appl. Phys. Lett., v.113, pp. 023101(1-4), (**2018**).

[2] H. Richter, Z.P. Wang and L. Lay. The one phonon Raman spectrum of microcystalline silicon. Solid State Comm. v.39. pp. 625-629, (**1981**).

КЛ-5

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лапина О.Б.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
olga@catalysis.ru

Знание строения локального окружения ядра является ключевым моментом, определяющим свойства функциональных материалов. Благодаря высокой чувствительности метода ЯМР к локальному окружению ядра метод ЯМР стал одним из самых информативных в материаловедении и катализе. Тем не менее имеющиеся ограничения в чувствительности метода ЯМР и необходимость решения задач, стоящих на границах смежных дисциплин, предполагают развитие новых методологий, новых подходов. Для преодоления ограничения Больцмана и значительного увеличения чувствительности ЯМР спектроскопии используются методы динамической ядерной поляризации, методы лазерной гиперполяризации, а также измерения в высоких магнитных полях. Повышение чувствительности метода в свою очередь является мощным толчком развития многоядерной и многомерной ЯМР спектроскопии в твердом теле. В сочетании с современными квантово-химическими расчетами в начале 2000-х сформировалось новое направление – ЯМР кристаллография.

ЯМР-кристаллография объединяет современные твердотельные ЯМР-эксперименты с высоким разрешением и современные квантово-химические расчеты, что позволяет исследовать структурные и динамические характеристики различных систем.

В докладе на примере литературных данных и данных, полученных в нашей группе, будут продемонстрированы современные возможности многоядерной ЯМР кристаллографии в приложении к исследованию различных функциональных материалов.

Применение высоких магнитных полей до 23 Тл и выше значительно увеличивает чувствительность метода ЯМР, что позволяет включать в исследования все большее число различных ядер. Так называемые проблемные ядра, т.е. ядра с низким природным содержанием, с низким гиромагнитным отношением становятся наблюдаемы (для ядер со спином 1/2 это изотопы: ^{13}C, ^{29}Si, ^{15}N, ^{77}Se, ^{89}Y, ^{103}Rh, ^{109}Ag, ^{113}Cd, ^{119}Sn, ^{195}Pt, ^{199}Hg, ^{125}Te, ^{207}Pb).

КЛ-5

Для квадрупольных ядер помимо ядер с низким гиромагнитным отношением и ядер с низким содержанием изотопа в проблемные ядра попадают и ядра с большим электрическим квадрупольным моментом. В высоких магнитных полях уменьшается ширина линии, обусловленная вторым порядком ядерного квадрупольного взаимодействия. Т.о. в сильных магнитных полях становится возможным проводить ЯМР исследования на следующих квадрупольных ядрах: ^{17}O, ^{25}Mg, ^{39}K, ^{43}Ca, ^{47}Ti, ^{49}Ti, ^{67}Zn, ^{71}Ga, ^{73}Ge, ^{87}Sr, ^{91}Zr, ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{115}In, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{185}Re, ^{187}Re, ^{209}Bi.

В качестве одного из примеров будут продемонстрированы результаты, полученные методом ^{93}Nb ЯМР кристаллографии. Изотоп ниобий-93 обладает максимально известным высоким спином ($I=7/2$), большим квадрупольным моментом и, как все тяжелые ядра, значительной величиной анизотропии химического сдвига. Используя метод ЯМР кристаллографии, в данном случае представляющий собой сочетание ЯМР экспериментов в различных магнитных полях (до 21 Тл) с различными скоростями вращения (до 70 кГц) с квантовохимическими расчетами и *in situ* XRD экспериментами, был исследован процесс поликонденсации, происходящий при увеличении температуры в оксалате ниобия. Такой подход позволил установить механизм процесса поликонденсации ниобий-кислородных полиэдров. Эти результаты оказались базовыми при установлении механизма формирования NbTiOx наночастиц из слоистых соединений KTiNbOx, перспективных катализаторов разложения биомассы.

Для кислород-содержащих систем высокие магнитные поля открыли эру ЯМР спектроскопии на изотопе ^{17}O. Количество публикаций в этой области растет с каждым годом. Уникальные данные о локальном строении на атомарном уровне были получены для различных типов материалов: стекла, оксидные соединения, катализаторы, твердые растворы, металл-органические соединения, цеолиты и т.д. Для этих исследований существенным моментом, дополняющим ЯМР кристаллографические подходы, оказалось целевое обогащение изотопом ^{17}O различных структурных позиций кислорода, что позволяет наблюдать в ЯМР неэквивалентные центры, различные слои или другие особенности структуры.

Благодарность

Автор выражает благодарность бюджетному проекту Института катализа СО РАН.

КЛ-6

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИАГНОСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
irina.zvereva@spbu.ru

В докладе будут продемонстрированы возможности основных методов термического анализа и калориметрии (термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, синхронного термического анализа, изотермической калориметрии, термогравиметрии сорбции водяных паров) в сочетании с масс-спектрометрическим и ИК-спектроскопическим анализом выделяющихся газов для исследования процессов формирования материалов и практически значимых процессов с их участием, определения термохимических свойств.

Особое внимание будет уделено развитию методов термического анализа для решения актуальных проблем материаловедения, в частности, для определения состава гибридных органо-неорганических перовскитоподобных соединений и фотокаталитических материалов [1,2].

Список литературы

[1] S.A. Kurnosenko, O.I. Silyukov, A.S. Mazur, I.A. Zvereva. Synthesis and thermal stability of new inorganic-organic perovskite-like hybrids based on layered titanates $HLnTiO_4$ (Ln = La, Nd). https:// Ceramics International. **2020**. V. 46(4), P. 5058-5068.

[2] I.A. Rodionov, E.A. Maksimova, A.Y. Pozhidaev, S.A. Kurnosenko, O.I. Silyukov, I.A. Zvereva. Layered Titanate $H_2Nd_2Ti_3O_{10}$ Intercalated with n-Butylamine: a New Highly Efficient Hybrid Photocatalyst for Hydrogen Production from Alcohol Solutions. Frontiers in Chemistry. **2019**. 7. Article 863.

Благодарность

В докладе использованы результаты, полученные при поддержке гранта РФФИ №18-03-00915 и гранта РНФ № 19-13-00184.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ I.
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

УД-I-1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Толочко Б.П.[1], Шарафутдинов М.Р.[1], Анчаров А.И.[1], Тен К.А.[2], Рубцов И.А.[2], Аракчеев А.С.[3], Аульченко В.М.[3], Жуланов В.В.[3], Шехтман Л.И.[3]

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

[2]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

[3]Институт ядерной физикиим. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

B.P.Tolochko@inp.nsk.su; L.I.Shekhtman@inp.nsk.su

В настоящее время полная информация об элементарном химическом акте химических реакций отсутствует. Это объясняется коротким временем процесса (пико- фемтосекунды) и отсутствием адекватных скоростных методов исследования. Энергия, выделяющаяся в одном элементарном химическом акте может не успеть диссипировать в окружающую среду (твердое тело, жидкость и т.п.) и быть использована для протекания другого химического акта. Поэтому информация о передаче энергии также очень важна. Синхротронное излучение позволяет проводить эксперименты в этом временном интервале и получать информацию о механизме химических процессов. Для получения уникальной информации разрабатываются уникальные методы исследования.

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового излучения исследуются быстрые процессы, которые инициируются детонацией, ударными волнами, лазерным нагревом, коротким импульсом тока. В результате этих воздействий в образце инициируются процессы (адиабатическое сжатие и нагрев, развитие тепловых напряжений, повышение давления в локальной области), которые создают экстремальные условия (температура 10000 °C, давление 1 млн атмосфер), приводящие к необратимым структурным изменениям, связанным с химическими реакциями, фазовыми переходами, разрушением материала. Эти процессы настолько необычны и трудны для исследования из-за отсутствия соответствующих инструментов, что природа этих явлений, происходящих только в экстремальных условиях, до настоящего времени неизвестна. Поэтому крайне важно разработать новые методы и установки на каналах синхротронного излучения, чтобы понять природу быстропротекающих химических реакций.

УД-I-1

В ИЯФ СО РАН для взрывных экспериментов используется коллайдер ВЭПП-4 при энергии E = 4,5 ГэВ и 9-полюсный вигглер с полем 2 Т. Ток одного сгустка составляет 20 мА. Количество сгустков от 1 до 16. Длина сгустка составляет 73 пс. Реализованный минимальный интервал между сгустками составляет 20 нс.

Рентгеновская оптика. Рефракционная оптика изготавливается по технологии LIGA. Одна линза состоит из 150000 микропризм из СУ-8.

Детекторы. Быстрый однокоординатный рентгеновский детектор был разработан для экспериментов с одной группой. Детектор обеспечивает быструю запись 100 дифракционных кадров с временем экспозиции 73 пс, пространственным разрешением 50 микрон и периодичностью 20 нс. Таким образом, мы можем записывать рентгеновские «фильмы» с высоким временным разрешением, которые хранят информацию о динамике изменения структуры объекта под воздействием внешних факторов.

Взрывная камера и газодинамическая пушка. В настоящее время используются две взрывные камеры, которые имеют диаметр 60 см и 120 см соответственно. В них можно взрывать заряд взрывчатого вещества 15 г и 200 г соответственно.

Для исследования ударных волн изготовлена пушка, имеющая следующие параметры: скорость пули – 600 м/с, диаметр пули – 20 мм, масса пули – 500 г.

Методы исследования. Три режима исследования были реализованы в режиме одного сгустка: рентгеновская интроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние и рентгеновская дифракция. Рентгеновская визуализация используется для томографической реконструкции распределения плотности продуктов детонации во время взрыва (особый интерес представляют зона реакции и структура фронта детонации), для изучения распределения ударных волн и плотности продуктов детонации. Малоугловое рентгеновское рассеяние используется для изучения зарождения и роста наночастиц – твердых продуктов химической реакции при детонации (например, наноалмазов), используется для анализа размеров частиц, образующихся в процессах откола. Дифракция рентгеновских лучей используется для изучения изменения кристаллической структуры материала первой стенки термоядерного реактора при разряде ЭЛМ, моделируемого нагревом лазерного импульса с параметрами: E = 100 Дж, длительностью импульса 120 мкс.

УД-I-2

АВТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИИ: *OPERANDO* ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Каичев В.В.*, Винокуров З.С., Сараев А.А.

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

* vvk@catalysis.ru

Нелинейные явления в гетерогенном катализе активно изучаются на протяжении последних нескольких десятилетий. Отличительная черта этих явлений состоит в том, что при определенных условиях закономерности каталитических процессов описываются нелинейными уравнениями. Нелинейность определяется взаимодействием частиц на атомно-молекулярном уровне, а также влиянием температуры и процессов переноса вещества и тепла на скорость химического превращения. Наиболее характерными примерами нелинейных явлений служат концентрационный гистерезис, температурный гистерезис, регулярные и затухающие автоколебания, химические волны и детерминированный хаос. Во всех этих случаях наблюдаются необычные зависимости от времени, концентрации реагентов и температуры основного параметра каталитической системы – скорости реакции.

Наиболее известным примером нелинейных явлений являются автоколебания при окислении CO на платине [1]. Причиной возникновения регулярных осцилляций скорости является периодическая реконструкция поверхности платины под воздействием реакционной среды. Устойчивые автоколебания наблюдаются также и в других окислительных реакциях, например при окислении метана или пропана на никеле [2-4]. *Operando* исследования методами РФЭС и рентгеновской дифракции показали, что в этом случае автоколебания возникают вследствие периодического окисления-восстановления никеля. Ni в металлическом состоянии более чем на порядок активнее NiO в окислении углеводородов.

В данной работе представлены результаты *operando* исследований методами рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии автоколебаний в реакции окисления метана на Pd. Эксперименты проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения на станции “Прецизионная

дифрактометрия” [4]. Перед проведением исследований были подобраны условия, при которых период колебаний достаточен для записи дифрактограмм. Для этого соотношение CH_4:O_2 варьировалось в диапазоне от 3:1 до 6:1, что приводило к изменению периода в диапазоне от 446 до 736 секунд при средней температуре катализатора 483-489 °C. Увеличение температуры приводило к уменьшению периода. Например, при соотношении CH_4:O_2 = 3:1 при средней температуре 485 и 505 °C период составлял 446 и 327 с, соответственно.

Запись дифрактограмм поверхности катализатора – палладиевой фольги непосредственно при окислении метана при атмосферном давлении позволило показать, что автоколебания в реакции окисления метана на Pd есть результат периодического окисления и восстановления Pd. Состоянию с большей активностью соответствует Pd в металлическом состоянии, переход в состояние с меньшей активностью определяется ростом пленки PdO на поверхности катализатора. После восстановления слоя PdO наблюдается интенсивное растворение углерода, продукта диссоциации метана, в приповерхностных слоях Pd. Это связано с избытком углерода на поверхности Pd. В результате происходит образование «карбида PdCx» (x = 0-0.15) - раствора углерода в металлическом палладии. Через некоторое время карбид разлагается, однако, активность катализатора остается высокой. Т.е. активность палладия не меняется при растворении углерода.

Представленные данные демонстрируют возможности применения методов рентгеновской дифракции в режимах *in situ/operando* для исследования функциональных материалов, в том числе катализаторов, в потоках газов при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 1000 °C.

Список литературы

[1] G. Ertl, Adv. Catal. **1990**, 37, 213.

[2] V.V. Kaichev, D. Teschner, A.A. Saraev, S.S. Kosolobov, A.Yu. Gladky, I.P. Prosvirin, N.A. Rudina, A.B. Ayupov, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A.V. Latyshev, V.I. Bukhtiyarov, J. Catal. **2016**, 334, 23.

[3] A.A. Saraev, Z.S. Vinokurov, V.V. Kaichev, A.N. Shmakov, V.I. Bukhtiyarov, Catal. Sci. Technol. **2017**, 7, 1946.

[4] А.А. Сараев, З.С. Винокуров, А.Н. Шмаков, В.В. Каичев, В.И. Бухтияров, Кинетика и катализ. **2018**, 59, 776.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-03-00419.

УД-I-3

MAPPING THE TWINNING IN MULTIFERROIC SINGLE CRYSTALS

I. Gudim[1], E. Ovchinnikova[2], K. Kozlovskaya[2], F. Wilhelm[3], V. Ivanov[4], A. Mukhin[4], V. Dmitrienko[5], A. Rogalev[3], and M. Platunov[1]*

[1]Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia
[2]Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[3]ESRF-The European Synchrotron, Grenoble, France
[4]Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia
[5]Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia
**e-mail: platunov@iph.krasn.ru*

The *RE* $Fe_3(BO_3)_4$ compounds possess a huntite-type non-centrosymmetric trigonal structure that consists of helical chains of edge-sharing FeO_6 octahedra running along the *c*-axis of the crystal, interconnected by two kinds of BO_3 triangles and RO_6 distorted prisms. In the case of *RE* = Sm, the structure is described by the space group *R*32. Since the space group *R*32 is not centrosymmetric, there should exist two chiral atomic arrangements, left- and right-handed. In addition, the existence of inversion twins in these crystals can strongly affect electric polarization, i.e. the electric polarization can be suppressed by the existence of inversion twins possessing opposite orientation of polarization for the same spin configuration. For the $SmFe_3(BO_3)_4$ crystals, the magnetoelectric measurements have already revealed that there is disagreement with each other in the maximum magnetoelectric polarization values [1-3]. Sometimes repeated measurements of the same crystals show different polarization temperature dependencies[1].

Here we have studied structural domain distribution in a multiferroic $SmFe_3(BO_3)_4$ crystal using x-ray natural circular dichroism (XNCD) effect. XNCD [4] is defined as a difference in absorption cross sections for right $\sigma+$ and left $\sigma-$ circularly polarized X-rays beams. And it is a relatively novel powerful method, which can provide a plain procedure for enantiomorphous identification using the process of high-throughput mapping. Moreover, XNCD makes it possible to determine the absolute configuration of chiral crystals similarly to natural circular dichroism or optical rotation in visible but with an element selectivity that is inherent to X-ray spectroscopy. This experimental approach can change and improve significantly our understanding of the crystallographic orientation of the racemic single crystals.

References

[1] A.L. Freydman, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, I.A. Gudim, Journal of Applied Physics **2018**, 124(13), 134101.

[2] A.A. Mukhin, G.P. Vorob'ev, V.Y. Ivanov, A.M. Kadomtseva, A.S. Narizhnaya, A.M. Kuz'menko, I.A. Gudim, JETP Letters **2011**, 93(5), 275-281.

[3] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin, Phys. Rev. B **2013**, 87, 024413.

[4] A. Rogalev, J. Goulon, F. Wilhelm, A. Bosak, in Magnetism and Synchrotron Radiation: New Trends, X-Ray Detected Optical Activity, Vol. 133 (Eds: E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, J.-P. Kapler), Springer, Berlin, Heidelberg, Germany **2010**, pp. 169-190.

Acknowledgements

This work is supported by the Russian Science Foundation [grant 19-72-00002].

УД-I-4

РАСШИФРОВКА БИО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЛЕТОПИСЕЙ ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНДЕНЦИЙ ИЗМЕНЕНИЙ КЛИМАТА И ЛАНДШАФТОВ БАЙКАЛЬСКОЙ ТЕРРИТОРИИ МЕТОДОМ РФА-СИ

Трунова В.А.[1,3], **Легкодымов А.А.**[2], **Карпунин Д.А.**[3], **Федотов А.П.**[4]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,* valna-t@mfil.ru
[2]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск,* a_legkodymov@mail.ru
[3]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск,* danilkarpunin@gmail.com
[4]*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск,* mix@lin.irk.ru

Выполнение исследований по расшифровке биогеохимических летописей из донных осадков сочетает в себе мультидисциплинарное использование методов, литологии, классической биологии, геохимии, физической химии, ядерной физики и многомерной математической статистики. Настоящая часть работы представляет собой только детализацию и индивидуализацию палеолетописей на основе расшифровки элементного состава по данным SRXRF метода. Были проведены измерения влажных, ненарушенных фрагментов кернов из зоны смешивания р. Баргузин и оз. Байкал, с высоким разрешением считывания информации от 0.1 до 1 мм по длине керна. Изученные архивы палеоклиматических изменений охватывают временной период последних 30 тыс. лет.

В качестве источника синхротронного излучения использовался накопитель VEPP-3 (INP SB RAS, Novosibirsk). Рабочая энергия электронного сгустка в накопителе составляла 2 ГэВ при среднем токе электронов около 100 мА. Сканирование керна донных осадков проводилось на специализированной станции «элементного анализа», при энергии возбуждающих квантов 23 кэВ. Длина керна составляла 211 см. Керн был разделен на 11 сегментов, с перекрытием по длине соседних сегментов в 4 см. Шаг сканирования составлял 1 мм. На основании данных сканирования SRXRF определенны концентрации: породообразующих K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, редких и рассеянных Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U элементов. На основе данный радиоуглеродного датирования средняя скорость осадконакопления составила 1 мм в 13 лет. Таким образом, проведенные исследования по своей

разрешающей способности соответствуют основной мировой тенденции в области палеоклиматологии, изучение разрезов с точностью год-десятилетие.

На основании полученных данных SRXRF по сканированию керна донных осадков зоне смешивания одного из основных притоков в оз. Байкал р.Баргузин делаются следующие выводы. Максимум снижения интенсивности стока в озеро Байкал пришелся на финальную стадию Каргинского мегастадиала (24-57 тыс. лет назад), а не на Сартанское оледенение (12.5 – 28.5 тыс. лет назад), как это предполагалось ранее. Уровень поставки терригенной взвеси р. Баргузин был низким в периоды 31,5-30,4; 26-25 и 22,5-21,5 тыс. лет назад. Обнаружена ритмика в поставке терригенной составляющей и накоплению биогенной составляющей в оз. Байкал, близкая к тысячелетней. Данная ритмика наиболее отчетливо проявлена в летописях 23-16,4 тысячелетнего периода. Обнаружение этой цикличности также является свидетельством того, что в период Сартанского оледенения режим увлажнения территории не был постоянно аридным.

Благодарности

В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Новосибирский ЛСЭ"/ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022, грант РФФИ №17-29-05016.

УД-I-5

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ PDF: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Мороз Э.М.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
ellmoroz@mail.ru

К изучению структуры нанообъектов целесообразно применять методы, которые используются для изучения рентгеноаморфных материалов-жидкостей, стекол, сплавов, поскольку дифракционные картины от таких материалов часто идентичны: они характеризуются размытыми пиками и диффузными гало. Наиболее полная информация содержится во всем профиле рентгенограммы, поэтому для определения структурных характеристик наноматериалов, прежде всего, необходимо развитие методов, способных использовать эту информацию. К таким методам относится рентгенографический метод радиального распределения атомов (РРА) или электронной плотности (РРЭП), называемый также методом распределения парных функций (atomic pair distribution function) PDF-method [1-3].

В докладе будут обсуждены основные трудности экспериментального и расчетного характера при использования этого метода. В частности, проблема исключения малоуглового рассеяния из общей кривой рассеяния рентгеновских лучей, учёт Комптоновского рассеяния, проблема исключения ложных пиков, появляющихся из-за использовании интеграла Фурье в конечных интервалах и т.д. В докладе предполагается сделать обзор данных по изучению структурных характеристик наноматериалов различного химического состава: это металлы, оксиды, углеродные материалы, а также нанесенные на них металлические катализаторы.

Список литературы

[1] S.J.L. Billinge and M.G. Kanatzidis. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and rystallographically challenged materials with pair distribution functions // Chem. Comm. **2004**. P. 749-760.

[2] Э.М. Мороз. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов. // Успехи химии. **2011**.Т. 80. С. 315-334.

[3] E.M. Moroz // Current Topics in Catalysis. **2016**. V. 12. P. 101-126.

Благодарности

Работа выполнена в рамках ББФ и при поддержке гранта РФФИ (проект 19-03-00530).

УД-I-6

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ XPS И NEXAFS

Корусенко П.М.[1,2], **Несов С.Н.**[1,2], **Соколов Д.В.**[1], **Поворознюк С.Н.**[1,2], **Болотов В.В.**[1,3]

[1]ОНЦ СО РАН, Омск, Россия
[2]ОмГТУ, Омск, Россия
[3]ОмГУ, Омск, Россия
korusenko_petr@mail.ru

В настоящее время разработка новых электродных материалов для применения в суперконденсаторах является перспективным направлением современного материаловедения. Одним из перспективных материалов для электродов суперконденсаторов являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), что связано с их высокой прочностью, стабильностью к циклическим нагрузкам, высокой удельной площадью поверхности, а также низким удельным сопротивлением [1]. При этом сформированные электроды на основе МУНТ зачастую обладают мезопористой структурой, которая образовывается вследствие переплетения индивидуальных нанотрубок. Наличие мезопористой структуры обеспечивает возможность проникновению ионов из электролита в глубь материала, тем самым повышая электрохимические характеристики суперконденсатора [2].

В данной работе проведено исследование локальной атомной, электронной структуры и электрохимических свойств электродов суперконденсаторов на основе азотсодержащих МУНТ (N-МУНТ), модифицированных пучком ионов аргона при различных параметрах энергетического воздействия (энергии: 5-15 кэВ, флюенса: $1\cdot10^{16}$ - $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$). Модифицирование N-МУНТ было проведено с целью повышения электрохимических характеристик суперконденсаторов путем увеличения вклада псевдоемкости от дефектов и функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок в общую удельную емкость электродов. Исследования атомной и электронной структуры N-МУНТ, а также электродов на их основе методами XPS и NEXAFS были проведены с использованием синхротронного излучения электронного накопительного кольца BESSY II (Берлин, Германия) на оборудовании Российско-Германской канала (RGBL), станции RGL-PES. Электрохимические

свойства электродов были исследованы в цикловольтамперометрическом режиме при различной скорости развертки потенциала (5, 10, 20, 40, 80 и 120 мВ/с) в диапазоне напряжений от 0 до 1 В. В качестве электролита был использован 1М раствор H_2SO_4.

Сравнительный анализ электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов на основе исходных и модифицированных ионным пучков N-МУНТ показал, что в ЦВА электродов на основе модифицированных N-МУНТ наблюдается наличие пиков, связанных с протеканием redox процессов на дефектах и функциональных группах на поверхности углеродных нанотрубок (Рис. 1). Показано, что удельная емкость электрода из модифицированных ионным пучком N-МУНТ при скоростях развертки потенциала 5 мВ/с составляет 25-30 Ф/г.

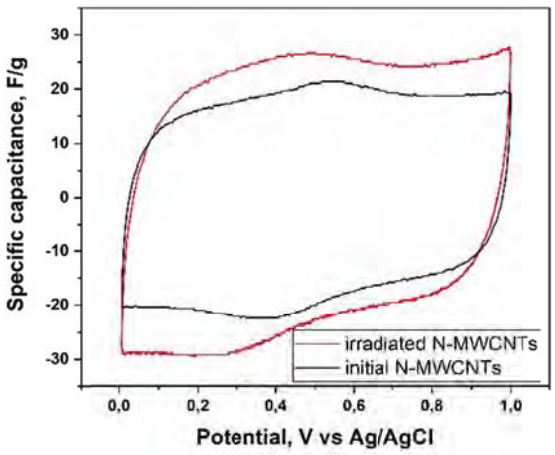


Рисунок 1. ЦВА кривые исходных и облученных N-МУНТ

Для электродов на основе исходных N-МУНТ значение данного параметра составляет 18-20 Ф/г. Более высокое значение удельной емкости модифицированных N-МУНТ может объясняться высоким вкладом псевдоемкости из-за протекания фарадеевских процессов с участием структурных дефектов, функциональных кислородсодержащих и азотсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок.

Список литературы

[1] H. Lee, B.-J. Kim, S.-J. Kim, Y.-K. Park, S.-C. Jung, Int. J. Mol. Sci. **2018**, 19, 3830.

[2] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, Nanoscale Res Lett. **2010**; 5, 654.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8.

УД-I-7

MODIFIED MESO-MACROPOROUS SILICA AND ITS APPLICATION IN ALDOL CONDENSATION OF BUTYRALDEHYDE

Frank Roessner and Andreas Thomé

Department of Industrial Chemistry II, Institute of Chemistry,
Carl v. Ossietzky University Oldenburg, D-26111 Oldenburg
e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

Ordered mesoporous silica materials attract a high scientific interest since their first synthesis in the early nineties. Due to their highly ordered setup of evenly sized pores they can be used as model substances and are often discussed as possible adsorbents, drug delivery systems or catalysts or catalyst carriers. For these processes, adsorption kinetics play an important role that are closely related to the diffusion through the pores. Generally, a higher pore diameter correlates to a less restricted pore diffusion. Thus, one option to facilitate the diffusion in and out of the pores would be to increase the diameter of the mesopores. However, for mesoporous systems the radius of maximal pore size is limited by the properties of micelles, acting as structure regulating templates. Introducing macro-porosity could overcome this obstacle. Different approaches for combining macro and mesopores are reported in the literature. Top-down approaches result in so-called hierarchical structured materials [1].

The application of biotemplates, like yeast cells or other biogenic templates, opens the route to a new class material with bi-modal pore size distribution. The synthesis follows the general procedure for ordered materials with addition of yeast cells into the reaction mixture. The formed product features ordered mesopores, created by the used template, and as wellas well as macropores. The size of macropores can be varied by different aged yeast cells.

Both types of pores become accessible after calcination [2]. The low temperature adsorption of nitrogen analyzed by BET method shows a narrow pore size at 3.9 nm, i.e slightly shifted to higher values compared to the mesoporous MCM-41 (3.4 nm).

Mesoporous materials and these bi-modal macro- mesoporous materials were modified The modification with silanes containing primary, secondary, tertiary and aromatic amino groups creates creating basic surface centers differing in basic strength.

The degree of modification was determined applying thermogravimetry, solid state MAS NMR and CHN analysis.

The main drawback of these analytical methods is either the lack of structural information nor or the insufficient accuracy. Therefore, a new method was applied which based on liquid phase ^{1}H and ^{13}C NMR. Details are described previously [3]. The amount of grafted silanes varied in the range between 57 and 91 μmol/g.

The aldol condensation of butyraldehyde was studied in microscale parallel reactor system at 60 °C. Tetrahydrofuran was used as solvent.

The A material modified with N-methyl-3 triaminopropyltrimethoxysilane (secondary nitrogen atom) shows a conversion of 65 % with a selectivity for the required 2-ethyl-hex-2-enal of 38 %. In contrary, the system containing *N,N*-dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane (tertiary nitrogen atom) was nearly inactive (X = 0.8 %, S = 0.4 %). This is in agreement with consideration pK_a of the N-containing groups, which cannot deprotonate butyraldehyde.

Therefore, a reaction mechanism is proposed which claims the formation of hemiaminal by protonation of the carbonyl group by a hydrogen atom of the surface group. Consequently, tertiary and pyridine groups should not be active in this reaction as shown by catalytical experiments.

So, the synthesized materials with bi-modal pore structure and modified by N-containing silanes have the potential to substitute sodium hydroxide as homogeneous catalyst.

References

[1] Machoke A.G., Beltran A.M., Inayat A., Winter B., Weissenberger T., Kruse N., Güttel R., Spiecker E., Schwieger W., Advanced Materials, **2015**, 27, 1066-1070.

[2] Thomé A.G., Harms C., Roessner F., Chemie Ingenieur Technik, **2017**, 89, 944-948. DOI: 10.1002/cite.201600168.

[3] Thomé A.G., Schroeter F., Bottke P., Wittayakun J., Roessner F. Microporous Mesoporous Materials 274 (**2019**) 342-346.

УД-I-8

X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY PROBING Pd CATALYSTS UNDER WORKING CONDITIONS AT HIGH PRESSURE

Doronkin D.E., Wang S., Deschner B.J., Dittmeyer R., Behrens S., Grunwaldt J.D.

Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany
dmitry.doronkin@kit.edu

Hydrogen peroxide is an important and environmentally friendly oxidant widely used in chemical industry. Nearly all H_2O_2 is produced via the large scale anthraquinone process [1] which also generates large amount of organic waste and uneconomical at a small scale. There is a need to develop alternative small-scale green and sustainable processes capable of producing H_2O_2 at the point of use [2]. The direct synthesis of H_2O_2 from H_2 and O_2 may be able to provide H_2O_2 economically at a small-scale. However, the implementation of the direct H_2O_2 synthesis requires safe process concepts and better understanding of the factors governing activity and selectivity of the respective catalysts.

Previously, we developed a safe H_2O_2 synthesis process concept which avoids mixing H_2 and O_2 in the gas phase [3]. Here, the designed setup was used to establish structure-activity relationships of supported mono- and bimetallic Pd, PdSn, and PdIn nanoparticles (NPs) during the direct H_2O_2 synthesis in ethanol at 80 bar operating pressure while recording *operando* X-ray absorption spectroscopy (XAS). The measurements were performed at the Karlsruhe Research Accelerator (KARA) using a fixed bed plug-flow reactor made of passivated stainless steel with 2 mm thick polyether ether ketone (PEEK) X-ray windows. Spectra were measured at Pd K, Sn K, and In K absorption edges to derive the local geometry around the corresponding elements. Catalysts containing highly uniform 3-6 nm Pd (4.2 wt. %), PdSn (4.1 wt. % Pd and 2.8 wt. % Sn), and PdIn (3.4 wt. % Pd and 1.15 wt. % In) NPs supported on TiO_2 were studied. Pure H_2 and O_2 were dissolved in separate streams of acidified ethanol (0.12M H_2SO_4) and were then mixed together and passed through the catalyst bed at a residence time of approx. 0.4 s. H_2:O_2 ratios were varied between 10:1 and 1:10. Unreacted gases were analyzed using an online mass spectrometer while amounts of H_2O_2 and water were determined using photometric titration with $TiOSO_{42}$ and Karl-Fischer titration, respectively.

Figure 1 shows the comparison of catalytic and structural data obtained from the monometallic Pd and bimetallic PdSn catalysts. The setup, optimized for XAS, allowed productivities up to 580 $mmol_{H2O2}/(g_{cat} \cdot h)$ at H_2O_2 yields up to 50 % which are among the highest ones reported up to now. The studied NPs were fully reduced in a flow of ethanol (even when saturated with O_2) and converted to the corresponding β-hydrides under H_2 excess. Alloying Pd with a second metal significantly influenced hydrogen uptake capacity and the corresponding lattice expansion as well as the stability and catalytic performance of the resulting bimetallic NPs. The second metal was partially present in form of the corresponding oxide alongside the bimetallic PdM nanoparticles under all studied conditions.

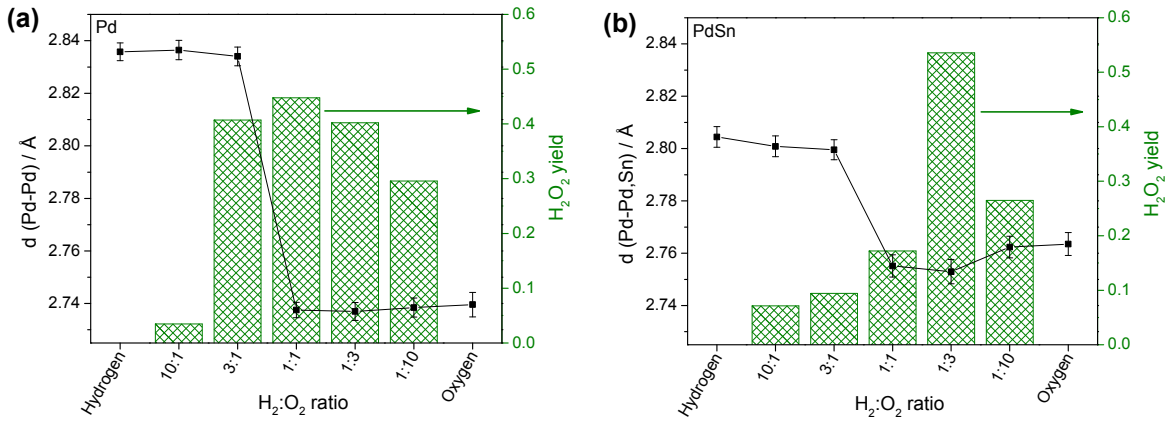


Figure 1. Pd-Pd(Sn) average interatomic distances obtained from *operando* EXAFS analysis and simultaneously measured H_2O_2 yields over (a) monometallic Pd and (b) bimetallic PdSn NPs

The structural dynamics of mono- and bimetallic NPs were analyzed using XAS in a wide range of H_2:O_2 ratios during continuous H_2O_2 synthesis at 80 bar in liquid medium. Introducing a second metal in the Pd lattice decreased amount of hydrogen dissolved in the Pd lattice. This, together with the second metal oxide decorating the metallic NPs, influenced catalytic activity, selectivity, and longevity.

References

[1] D.W. Flaherty, ACS Catal. 8 (2018) 1520.

[2] R. Dittmeyer, J.-D. Grunwaldt, A. Pashkova, Catal. Today 248 (2015) 149.

[3] M. Selinsek, B.J. Deschner, D.E. Doronkin, T.L. Sheppard, J.-D. Grunwaldt, R. Dittmeyer, ACS Catal. 8 (2018) 2546.

[4] D. Sharapa, D.E. Doronkin, F. Studt, J.-D. Grunwaldt, S. Behrens, Adv. Mater. 31 (2019) 1807381.

УД-I-9

INSIGHTS INTO Cu-CHABAZITE CATALYSTS FOR NH_3-SCR OF NO_X BY *OPERANDO* XAS AND VALENCE-TO-CORE-XES

Boubnov A.A., Doronkin D.E., Günter T., Zengel D., Becher J., Casapu M., Grunwaldt J.D.

Karlsruhe Institute of Technology, Engesserstr. 20, 76131 Karlsruhe, Germany
alexey.boubnov@kit.edu

Introduction

Cu-chabazite zeolites (e.g. Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34) are widely used as catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NOx by NH_3 (NH_3-SCR) [1]. However, the mechanism of SCR over Cu-chabazites is still under discussion. Elucidating the mechanism is an essential component in the rational design of improved catalysts as well as for modelling of the exhaust after-treatment control algorithms.

Insight into the mechanism can be gained by characterization under reaction conditions, when the catalyst is in an active state and interaction of the catalyst with reaction educts, intermediates and products can be detected. X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a characterization method applicable to catalysts under realistic reaction conditions (*operando*) to obtain information such as oxidation state and coordination geometry. Complementary information about species reacting with the metal site can be gained using valence-to-core X-ray emission spectroscopy (V2C-XES), which allows e.g. to distinguish between ligands with close atomic numbers like O and N (Fig. 1) [2], which XAS is not able to specifically probe. In this way, the nature and coordination geometry of the NH_3 and NO ligands on the Cu sites is probed.

We focused our XAS and V2C-XES study on explaining the peculiar NOx conversion profile with dual maxima, having a “seagull” shape for Cu loadings >1 % (Fig. 2) [3].

Materials and Methods

The Cu-SSZ-13 zeolite was prepared by hydrothermal synthesis and ion-exchange [4] and characterized by XRD, BET, AAS, XAS and UV-Vis. *Operando* XAS and V2C-XES studies were conducted on the catalyst loaded into a quartz capillary micro-reactor with plug-flow geometry heated by a hot air gun. Gas compositions of 1000 ppm NO, 1000 ppm NH_3, 10 % O_2, 1.5 % H_2O and balance He at a total flow of 50 mL/min were used and gas analysis at the reactor outlet was performed using an FTIR analyzer (MKS MultiGas 2030). XAS and V2C-XES data

were acquired at the ID26 beamline (European Synchrotron Radiation Facility). Additionally, V2C-XES spectra were simulated using DFT for validation of the experimental results.

Results

Using the ligand-specific Cu Kβ”-transition of the V2C-XES (Fig. 1), we detected N-ligated ammonia on Cu as an intermediate in the SCR reaction. Additionally, we showed that NO competes with H_2O for the Cu binding site [2].

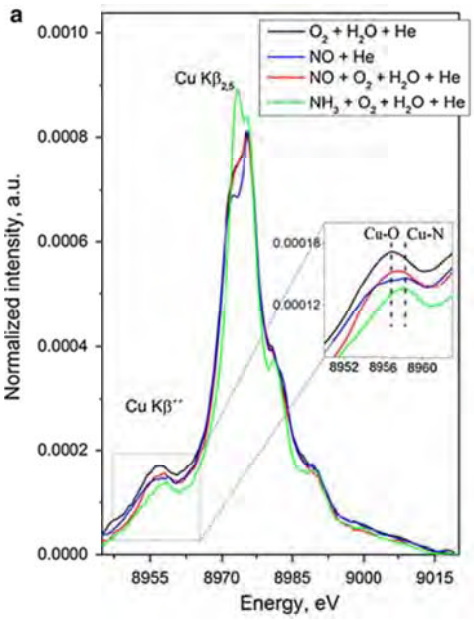


Figure 1. V2C-XES spectra of 1.2 % Cu-SSZ-13 at 200°°C under model reaction conditions. Detail view of ligand-specific Cu Kβ” region. Source [2]

This result is in contrast to a similar study on a Fe-ZSM-5 zeolite, where NH_3 and NO bound via an oxy-group on Fe [5]. Insight into the “seagull” curve allowed us to understand the requirement of higher Cu loadings for activity at low temperatures. In short, monomeric sites become poisoned by NH_3 and become inactive, whereas this is prevented by desorption of NH_3 from Cu sites that can simultaneously dimerize with their neighboring Cu atoms.

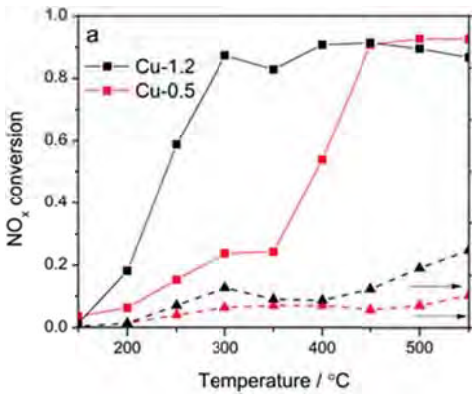


Figure 2. NOx conversion profiles over 1.2 % and 0.5 % Cu-SSZ-13, with the “seagull” shape being apparent for the higher loading. Source: [3]

References

[1] I. Nova, E. Tronconi (Eds.), *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*, Springer Science+Business Media New York (2014).

[2] T. Günter, D.E. Doronkin, A. Boubnov, H.W.P. Carvalho, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, Top. Catal. 59 (2016) 866-874.

[3] A.R. Fahami, T. Günter, D.E. Doronkin, M. Casapu, D. Zengel, T.H. Vuong, M. Simon, F. Breher, A.V. Kucherov, A. Brückner, J.-D. Grunwaldt, *React. Chem. Eng.* 4 (2019) 1000-1018.

[4] T. Günter, H.W.P. Carvalho, D.E. Doronkin, T. Sheppard, P. Glatzel, A.J. Atkins, J. Rudolph, C.R. Jacob, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9227.

[5] A. Boubnov, H.W.P. Carvalho, D.E. Doronkin, T. Günter, E. Gallo, A.J. Atkins, C.R. Jacob, J.-D. Grunwaldt, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13006.

Acknowledgements

Presented work was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF, projects 05K10VKB and 05K13VK2), German Research Association (DFG, GR 3987/5-1) and the German Federal Environmental Foundation (DBU). ESRF (Grenoble, France) is acknowledged for providing beam time.

УД-I-10

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Pd-In/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРА В ХОДЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДАМИ *IN SITU* XAFS И DRIFTS

Смирнова Н.С.[1], **Храмов Е.В.**[2], **Машковский И.С.**[3], **Баева Г.Н.**[3], **Брагина Г.О.**[3], **Марков П.В.**[3], **Бухтияров А.В.**[4], **Просвирин И.П.**[4], **Зубавичус Я.В.**[4], **Бухтияров В.И.**[4], **Стахеев А.Ю.**[3]

[1]*Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова, Москва, Ленинский проспект, 31*

[2]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Курчатова, 1*

[3]*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47*

[4]*Институт катализа им Г.К. Борескова, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5*

felisine@gmail.com

Биметаллические палладий-индиевые системы являются перспективными катализаторами для процессов селективного гидрирования алкинов. Предполагается, что наблюдаемое увеличение селективности для таких катализаторов достигается за счет образования интерметаллических соединений [1, 2]. Поскольку для подбора оптимальных условий приготовления катализатора необходимо знать условия формирования и устойчивость биметаллической фазы к окислительной среде, целью данной работы являлось исследование структурных превращений Pd-In/Al_2O_3 катализатора в условиях восстановительных и окислительных обработок методами *in situ* XAFS и DRIFTS.

Согласно данным *in situ* XAFS, восстановление биметаллического Pd-In/Al_2O_3 катализатора при 500 °C в токе H_2/He приводит к образованию фазы интерметаллида PdIn. Обработка в окислительной атмосфере уже при комнатной температуре (воздух, 30 мин) вызывает частичное разрушение PdIn с образованием частиц металлического палладия и оксида индия. Дальнейший нагрев в токе O_2/N_2 до 250 °C способствует переходу части индия в In_2O_3, при этом, согласно XANES, доля сохраняющегося в объеме PdIn составляет ~ 55 %.

В спектре CO-DRIFT свежевосстановленного катализатора Pd-In/Al_2O_3 присутствует единственная полоса поглощения (п.п.) с максимумом ~ 2066 см$^{-1}$, соответствующая адсорбции линейной формы CO на атомах палладия. Отсутствие сигналов в области 2000-1800 см$^{-1}$ свидетельствует об образовании

структуры, в которой атомы палладия изолированы друг от друга атомами индия. Обработка в окислительной среде при 25 °C приводит к сдвигу полосы поглощения линейного CO и появлению нового пика при 1965 см$^{-1}$, относящемуся к мостиковой адсорбции CO на двух близлежащих атомах палладия. Дальнейшее окисление при 100 и 250 °C сопровождается сдвигом п.п. линейного CO до 2090 см$^{-1}$, что соответствует п.п. линейного CO в монометаллическом образце. Полученные данные свидетельствуют о том, что поверхность катализатора является более лабильной и менее устойчивой к действию окислительных обработок, тогда как некоторое количество PdIn фазы сохраняется в объеме частиц.

Список литературы

[1] Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. // Кинет. Катал. **2019**, Т. 60, №6. С. 816.

[2] Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O, Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A. Yu. // Mend. Comm. **2018**, V. 28, P. 603.

Благодарности

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-13-00285).

УД-I-11

ВОЗМОЖНОСТИ XAFS СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, НА ПРИМЕРЕ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА УНУ СТАНЦИЯ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ СЦСТИ

Кривенцов В.В.[1,2]

[1]*ИК СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия*
kriven@mail.ru

С развитием современных источников синхротронного излучения, метод XAFS (XANES/EXAFS) спектроскопии, становится общепризнанным мощным инструментом исследования состояния элементов и локальной структуры разнообразных систем в любых агрегатных состояниях: сплавов, дисперсных систем, растворов, ультраразбавленных систем, стекол и др. В наши дни разнообразные методические варианты метода XAFS реализованы и успешно развиваются в Центрах синхротронного излучения, как за рубежом, так и в России – КИСИ (Москва) и СЦТСИ (Новосибирск). Следует отметить, что метод XAFS спектроскопии наиболее эффективен при изучении наноразмерных систем “сложного” состава, с характерным размером менее 10 нм и низким содержанием по исследуемому элементу, когда применение других структурных методов не информативно и заведомо проблематично.

В заявленном докладе, на примере многочисленных работ, выполненных на УНУ станция EXAFS спектроскопии Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦТСИ, Новосибирск), рассмотрены аппаратурные и методические особенности, методики обработки экспериментальных данных и анализа полученной структурной информации. Для широкого круга разнотипных наноразмерных систем продемонстрированы возможности XAFS спектроскопии, как самостоятельного метода, так и в комплексе с другими физическими методами исследования – РФА СИ, ПЭМВР, РФЭС, СЭМ и др.

Показана перспективность использованного комплексного подхода для исследования различных функциональных наноматериалов: наноструктурированых систем для хранения актиноидов; наносплавов с улучшенными характеристиками (включая модифицированные наноразмерными оксидными добавками); модельных капсулированных упорядоченных наноструктур; биологических наноматериалов;

низкопроцентных нанокомпозитных катализаторов; тестовых геологических образцов сложного состава; тонких металлических и полупроводниковых пленок и др. В результате выполненных исследований получена новая достоверная информация об усредненной кристаллической структуре, элементном и фазовом составах, зарядовых состояниях, локальной структуре для исследованных систем. Данные, полученные различными методами хорошо согласуются между собой.

Благодарность

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ 19-03-00530, 19-05-50046, 18-03-01251. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

УД-I-12

ПОЧЕМУ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ И НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МОГУТ БЫТЬ РАЗНЫМИ?

Захаров Б.А.[1,2], **Богданов Н.Е.**[1,2], **Болдырева Е.В.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
b.zakharov@yahoo.com

Исследования на источниках синхротронного излучения (СИ) прочно вошли в нашу жизнь и становятся все более доступными. Иногда возникает мнение, что при возможности провести эксперимент с использованием СИ, именно ему, а не исследованию на лабораторном дифрактометре, следует отдать предпочтение. Одними из преимуществ дифракционных исследований с использованием СИ являются их более высокая скорость и возможность исследовать гораздо меньшие образцы, либо локальные области более крупных образцов. Для ряда научных задач – это однозначный аргумент в пользу выбора именно СИ. В то же время, многие процессы в кристаллах развиваются принципиально различным образом, в зависимости от того, как долго образец находится при определенных условиях, например, при высоком давлении, низкой или высокой температуре, и как быстро эти условия изменяются. Из-за того, что время сбора данных в дифракционных экспериментах на лабораторном оборудовании и с использованием СИ различается на порядки, из-за кинетических эффектов можно наблюдать образование совершенно разных фаз, которые, к тому же, не превращаются друг в друга в твердом состоянии. Дополнительное влияние на процессы может оказывать радиационное воздействие, различное в двух типах экспериментов. В докладе мы иллюстрируем это на примере дифракционных исследований при переменных температурах и давлениях, а также облучении видимым светом ряда координационных и органических соединений, в том числе, L-аланина, L-серина, β–аланина, полиморфных модификаций хлорпропамида, глицина, фосфита глициния.

Список литературы

[1] Zakharov B.A., Boldyreva E.V. **2019**, CrystEngComm. 21, 10-22.

[2] Fisch M., Lanza A., Boldyreva E., Macchi P., & Casati N., **2015**, J. Phys. Chem. C, 119(32), 18611-7.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3).

УД-I-13

ТРИГГЕРНЫЕ НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Бурковский Р.Г., Литягин Г.А., Князева М.А., Ганжа А.Е., Флорес Х.Э.Г.

Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, spbstu.ru,
Roman.Burkovsky@gmail.com

Антисегнетоэлектрические перовскитоподобные материалы являются ключевым компонентом самых широко употребляемых пьезо- и пироэлектрических твердых растворов ЦТС, а также интересны с точки зрения перспективных применений в технологиях хранения энергии, энергонезависимой памяти, рефрижераторах. Основной особенностью антисегнетоэлектриков является наличие конкурирующих по энергии фаз – сегнетоэлектрической, с однородной поляризацией, и антисегнетоэлектрической – с анти-полярным упорядочением катионных сдвигов. Помимо этих основных типов упорядочения, существуют также несоразмерные фазы, в которых катионные сдвиги упорядочены в виде волны с периодом, не привязанным к размеру ячейки.

Мы показываем, что несоразмерные фазы в антисегнетоэлектриках могут формироваться необычным образом – посредством триггерного перехода. Такие переходы возникают, в рамках теории Ландау, при специфической форме би-квадратичной связи между волнами катионных сдвигов и анти-фазными наклонами кислородных октаэдрических групп. При этом, критическая динамика – картина мягких решеточных мод – аналогична таковой для чисто антиферродисторсионных переходов, и не содержит характерных признаков подготовки материала к несоразмерному переходу.

Обнаружение такой картины оказывается возможным с применением наиболее современных методов рассеяния рентгеновского излучения – дифракции, диффузного и неупругого рассеяния, реализуемого на синхротронных источниках третьего поколения. Наши результаты получены на линии ID28 ESRF.

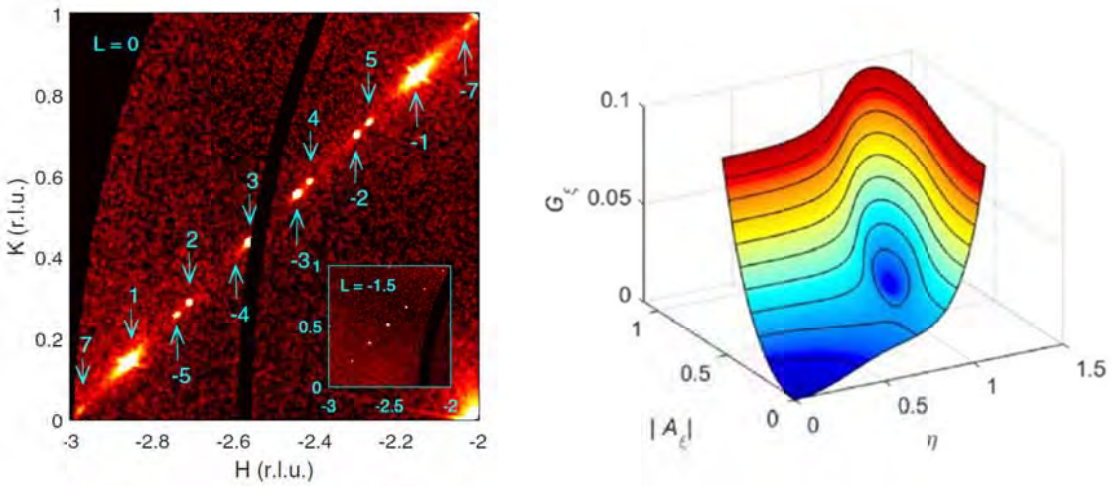


Рис. 1. (Слева) Отражения-сателлиты, соответствующие сильно несинусоидальной модуляционной волне в несоразмерной фазе $PbHfO_3$. Вставка – отражения, связанные с анти-фазными наклонами кислородных октаэдров. (Справа) Ландшафт свободной энергии, как функции амплитуды катионных волн (A) и наклонов кислородных октаэдров (η), содержащий минимум, приводящий к триггерному переходу

Список литературы

[1] Roman G. Burkovsky, Iurii Bronwald, Daria Andronikova, Georgiy Lityagin, Julita Piecha, Sofia-Michaela Souliou, Andrzej Majchrowski, Alexey Filimonov, Andrey Rudskoy, Krystian Roleder, Alexei Bosak, and Alexander Tagantsev, Triggered incommensurate transition in $PbHfO_3$, Phys. Rev. B 100, 014107 (2019).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 20-32-70215.

УД-I-14

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ПИСЬМЕННЫХ ПАМЯТНИКОВ ДРЕВНЕЙ РУСИ

Созонтов Е.А.[1], Преснякова Н.Н.[1], Пахунов А.С.[2], Демкив А.А.[1], Сафронов В.В.[3], Грешников Э.А.[1], Малахов С.Н.[1]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
[2]Институт археологии РАН, Москва
[3]Лаборатория космического материаловедения ИК РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Калуга
esozontov@gmail.com

Аналитическая диагностика предметов искусства и культурных ценностей становится все более востребованной в современном междисциплинарном исследовании. В настоящей работе мы развиваем естественнонаучный подход для исследования письменных объектов культурного наследия, используя комплекс неразрушающих аналитических методов.

Объектами изучения были фрагменты средневековых пергаменных рукописей из коллекции Государственного исторического музея, а также уникальные образцы письменной культуры Древней Руси – новгородские берестяные грамоты, текст которых предположительно написан чернилами. Таких «чернильных» грамот в новгородской коллекции рукописей на бересте известно всего три: №13 – вторая четверть XVв., №496 – вторая четверть XVв., №1089 – вторая половина XIVв., одна из которых (грамота №13) считается утерянной.

В результате проведенных исследований:

- Экспериментально продемонстрирована возможность рентгеновского цифрового изображения фрагментов рукописного текста на пергамене, включая угасшие фрагменты текста, используя технику рентгеновского флуоресцентного анализа при сканировании поверхности образца коллимированным пучком синхротронного излучения. На основе численного моделирования методом Монте-Карло с использованием программного пакета Geant4, версия 10.1.2 экспериментальных спектров синхротронного рентгеновского флуоресцентного излучения сделана количественная оценка элементного состава средневекового пергамена и чернил красного цвета, в качестве которых, наиболее вероятно, использовался свинцовый сурик (*minium*). Интегральные данные о состоянии структуры коллагена средневекового пергамена,

полученные в работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния на Курчатовском синхротронном источнике, являются важными характеристиками для контроля состояния пергамена в целом, а также для совершенствования процессов реставрации, консервации и хранения пергаменных рукописей.

- В результате проведенных исследований новгородской берестяной грамоты №496 второй четверти XV века визуализированы скрытые фрагменты угасшего и плохо читаемого текста методом цифрового мультиспектрального анализа. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что текст грамоты №496 действительно написан чернилами. Определен состав используемых чернил, а также вероятный тип используемого пишущего инструмента. Для грамоты №1089 второй половины XIV века определен элементный состав и проведено элементное картирование участков поверхности, включая области нанесенных букв и области основы пробкового слоя бересты вне текста. Визуализированы нечитаемые буквы текста с использованием техники мультиспектрального фотографирования. На основании детального анализа процесса написания текста и природы формирования цветового контраста букв на берестяной грамоте №1089 мы пришли к заключению и подтвердили экспериментально на тестовых образцах сравнения, что буквы на изучаемой берестяной грамоте могли быть нанесены пишущим инструментом (писалом) с широкой (~1 мм) рабочей кромкой с использованием приема механического вдавливания без применения специально приготовленных чернил. Формирование цветового контраста букв связано с процессом самоокрашивания природными органическими красителями в процессе разрушения субериновой структуры межклеточных стенок пробкового слоя бересты при механическом вдавливании пишущего инструмента. Насколько нам известно, это первое комплексное аналитическое исследование «чернильных» новгородских берестяных грамот как объектов письменной культуры Древней Руси.

Благодарности

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-29-04476 офи-м) и частичной финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт». Образцы для исследований предоставлены Институтом археологии РАН и Государственным историческим музеем, Москва в рамках Соглашений о научном сотрудничестве между НИЦ «Курчатовский институт», ИА РАН и ГИМ.

УД-I-15

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II, IV) – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Якушев И.А.[1], **Столяров И.П.**[1], **Черкашина Н.В.**[1], **Дороватовский П.В.**[2], **Зубавичус Я.В.**[3], **Варгафтик М.Н.**[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва*
[3]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
cs68@mail.ru

В настоящее время биметаллические каталитические системы на основе карбоксилатных комплексов палладия показали свою эффективность в гомогенном катализе и в качестве прекурсоров нанесенных гетерогенных катализаторов. Однако аналогичные комплексы платины до недавнего времени не были доступны. В настоящей работе синтезированы более 20 ранее не известных гомо- и гетерометаллических ацетатных комплексов платины (Рис. 1) и их производных с N-донорными лигандами (Рис. 2). Разработаны два метода синтеза исходя из ацетатной платиновой сини $Pt(OOCMe)_{2.5}$ [1] и гексагидроксоплатината калия $K_2[Pt(OH)_6]$ [2]. Структура комплексов установлена методом монокристальной рентгеновской дифракции на синхротронном излучении (Станция «Белок», «Белок-2» Курчатовского источника синхротронного излучения).

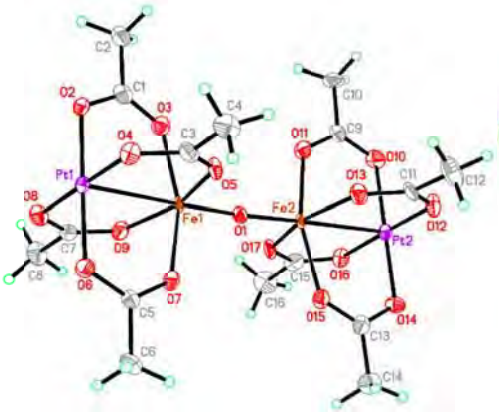


Рис. 1.

Рис. 2.

Список литературы

[1] N.V. Cherkashina, D.I. Kochubey, V.V. Kanazhevskiy, V.I. Zaikovskii, V.K. Ivanov, A.A. Markov, A.P. Klyagina, Zh.V. Dobrokhotova, N.Y. Kozitsyna, I.B. Baranovsky, O.G. Ellert, N.N. Efimov, S.E. Nefedov, V.M. Novotortsev, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Inorg. Chem. 53 (**2014**) 8397-8406.

[2] Ilya A. Yakushev, Igor P. Stolarov, Natalia V. Cherkashina, Andrei V. Churakov, Yan V. Zubavichus, Alexander A. Markov, Alexander E. Gekhman, Michael N. Vargaftik, Inorganica Chimica Acta, **2020** (in press).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ II.
ИК-, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МАКРО-, МИКРО- И НАНОУРОВНЕ

УД-II-1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДАМИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ *IN SITU* И *OPERANDO*

Паукштис Е.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
pau@catalysis.ru

Современные методы исследования поверхности функциональных материалов, в том числе катализаторов, стремятся к измерению в условиях реальной эксплуатации изучаемых образцов. Среди методов исследования поверхности важное место занимает ИК-Фурье спектроскопия с вариацией температур измерения от 77 до 773 К. Экспериментально используются два близких подхода изучения поверхности, в ранних работах развивался метод обозначаемый термином in situ. В этом подходе съемка спектров проводится при температуре эксплуатации катализаторов в присутствии реакционной смеси и ее отдельных компонентов. В последние годы в литературе чаще исследования такого рода обозначаются термином operando. Различие подходов состоит только в том, что кроме измерения спектров поверхности в методе operando также измеряется (контролируется) результат взаимодействия реакционной смеси на поверхности катализатора. Для полноценного исследования свойств поверхности и химических превращений обязательным является применение обоих подходов. Метод in situ позволяет варьировать температуру измерений в более широком температурном интервале, чем условия каталитической реакции, когда превращения реагентов практически не происходит. В методе operando возможно прямое соотнесение скоростей поверхностных реакции с результатами каталитического эксперимента.

В данном докладе описаны оборудование и методики измерения ИК-Фурье спектров в режимах operando и in situ для решения задач измерения свойств поверхности при температурах катализа. Предлагается методология этих исследований, включающая три этапа. Первый этап – детальное охарактеризование свойств поверхности. Второй этап – изучение адсорбции и превращения молекул реагентов методом in situ, в области температур не превышающих температуру катализа. Третий этап – исследование методом

operando целевой реакции с одновременным измерением состава продуктов реакции при условиях реального катализа.

Приведены примеры исследований кислотности по высокотемпературным спектрам адсорбированного пиридина и окислительного превращения этилового спирта на некоторых оксидных катализаторах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации в рамках гранта № 075-15-2019-1876.

УД-II-2

СПЕКТРОСКОПИЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В АНАЛИЗЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Шеремет Е.С.[1], **Аверкиев А.А.**[1], **Щаденко С.В.**[1], **Кольчужин В.**[2], **Петров И.С.**[1], **Свиридова Е.**[1], **Постников П.С.**[1], **Дорожко Е.В.**[1], **Родригес Р.Д.**[1]

[1]*Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Qorvo Munich GmbH, Konrad-Zuse-Platz 1, 81829 München, Germany*
esheremet@tpu.ru

В силу своей оптической природы и информативности, КР спектроскопия применяется для контроля качества фармацевтических препаратов, судебной экспертизы, мониторинга протекания химических реакций, обнаружения загрязнений, изучения строения биологических веществ, клинических исследования, контроля качества пищевых продуктов и многого другого [1-3]. Большим препятствием к повсеместному внедрению этой технологии является ее низкая чувствительность. Метод гигантского КР (ГКР) увеличивает сигнал более чем в 10^7 раз (до 10^{11} локально) [4], что достаточно для обнаружения единичной молекулы [5]. Неудивительно, что сейчас на основе ГКР активно разрабатываются подходы для ответа на важнейшие вызовы общества, такие как диагностика болезней и обнаружение опасных химических веществ. Усиление падающего и рассеянного света в ГКР спектроскопии достигается за счет усиления электромагнитного поля диполем, индуцированным в наноантенне в условиях резонанса света с локализованными плазмонами [6]. Такое усиленное поле экспоненциально падает при удалении от поверхности наноантенны, создавая локализованный наноразмерный источник света, что позволяет достичь разрешения гораздо меньшего, чем дифракционный предел света [7].

В данном докладе будут представлены работы группы в области разработки подложек ГКРС для усиления от органических молекул сигналов и анализа материалов с наноразмерным разрешением. Предложенные гибкие ГКРС подложки основаны на интеграции золотых наноантенн в полимеры для задач мониторинга лекарственных молекул и их эффектов и включают в себя наночастицы, интегрированные в полиуретан. Эффект наноразмерного разрешения использовался для анализа углеродных наноматериалов [7], а также эффектов материала и кривизны подложки [8] на усиление и локальную деполяризацию электрического поля (Рисунок 1).

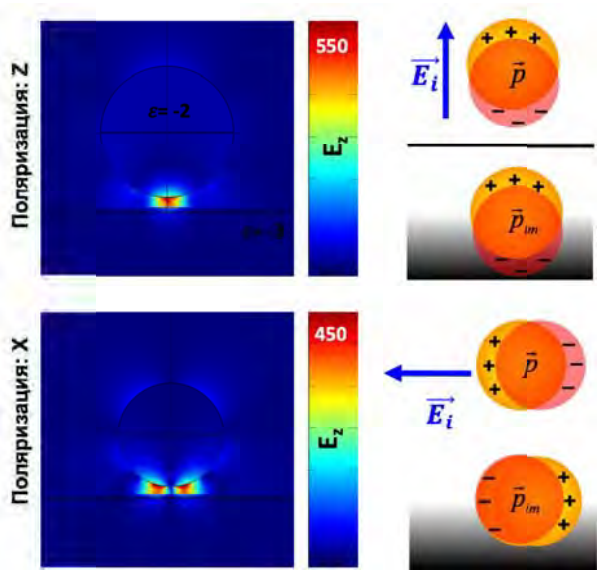


Рисунок 1.

Левый ряд: Конечно-элементное моделирование усиления электромагнитного поля для сферы с радиусом 10 нм на высоте 2 нм над подложкой. Диэлектрическая постоянная сферы и подложки равна -2

Верхний ряд: Поляризация внешнего поля направлена вертикально

Нижний ряд: Поляризация внешнего поля направлена горизонтально

Правый ряд: Иллюстрация эффекта отраженного диполя для двух поляризаций, который определяет локальную деполяризацию поля

Список литературы

[1] Z. Movasaghi, S. Rehman, and I.U. Rehman, “Raman Spectroscopy of Biological Tissues,” Appl. Spectrosc. Rev., vol. 42, no. 5, pp. 493-541, Sep. **2007**.

[2] H.G.M. Edwards and T. Munshi, “Diagnostic Raman spectroscopy for the forensic detection of biomaterials and the preservation of cultural heritage,” Anal. Bioanal. Chem., vol. 382, no. 6, pp. 1398-1406, Jul. **2005**.

[3] D.I. Ellis, V.L. Brewster, W.B. Dunn, J.W. Allwood, A.P. Golovanov, and R. Goodacre, “Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination,” Chem. Soc. Rev., vol. 41, no. 17, p. 5706, Aug. **2012**.

[4] E.C. Le Ru and P.G. (Pablo G. Etchegoin, Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy : and related plasmonic effects. Elsevier, **2009**.

[5] K. Kneipp et al., “Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS),” Phys. Rev. Lett., vol. 78, no. 9, pp. 1667-1670, **1997**.

[6] K.A. Willets and R.P. Van Duyne, “Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing,” Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 58, no. 1, pp. 267-297, **2007**.

[7] Sheremet, E., Rodriguez, R.D., Agapov, A.L., Sokolov, A.P., Hietschold, M., & Zahn, D.R.T. (**2016**). Nanoscale imaging and identification of a four-component carbon sample. Carbon, 96, 588-593.

[8] E. Sheremet, L. Kim, D. Stepanichsheva, V. Kolchuzhin, A. Milekhin, D.R.T. Zahn, R.D. Rodriguez. Localized surface curvature artifacts in tip-enhanced nanospectroscopy imaging. Ultramicroscopy **2019**, vol 206.

Благодарность

Представленная работа поддержана грантами РФФИ 18-42-700014 и РНФ 19-75-10046.

УД-II-3

ПРИМЕНЕНИЕ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЦЕНТРОВ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ Pt (Pd) /γ-Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ

Данилова И.Г.[1], **Бельская О.Б.**[2], **Ведягин А.А.**[1], **Габриенко А.А.**[1], **Гуляева Т.И.**[2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: danig@catalysis.ru*
[2]*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*

Возможность контролировать дисперсность и морфологию промышленно-важных Pt(Pd)/γ-Al_2O_3 катализаторов (типичные характеристики, определяющие их производительность), является основной целью дизайна катализаторов и может быть достигнута благодаря пониманию природы взаимодействия металла с подложкой на разных этапах синтеза. Закономерности взаимодействия металлокомплекс – носитель на стадиях нанесения и сушки широко обсуждаются в литературе, в то время как последующее формирование фазы оксида Pt(Pd)O_x в катализаторах при прокаливании и его влияние на электронное состояние, способность металла к восстановлению и дисперсность изучены недостаточно.

В качестве носителя использовали γ-Al_2O_3 фирмы Sasol ($T_{пр.}$ 550 и 700 °C). Для модифицирования функционального покрова Al_2O_3 использовали метод гидротермальной обработки (ГТО) [1]. Для выяснения степени участия поверхностных центров носителя (различные типы ОН-групп, Льюисовские кислотные (ЛКЦ), Основные центры (ОЦ)), в закреплении металла и удерживании его в ходе прокаливания; носители и катализаторы были исследованы методами ИКС, в том числе с использованием адсорбированных зондов CO и $CDCl_3$. Для определения величин интегральных молярных коэффициентов поглощения (Ao) различных типов ОН-групп Al_2O_3 использовали метод ^{1}H MAS ЯМР, опробованный для определения Ao ОН-групп цеолитов [2]. Для выяснения способа закрепления металла варьировали как тип и концентрацию нанесенных Pt или Pd, так и хлоридный предшественник: H_2PtCl_6 (0.5-1 % Pt(a)), H_2PdCl_4 (0.125-1 % Pd(a)) и $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (0.5-1 % Pt(c) катализаторы). Электронное состояние Pt(Pd) в оксидных формах катализаторов исследовали методами ЭСДО и ТПВ H_2; дисперсность восстановленных при 450 °C образцов оценивали по хемосорбции CO и H_2.

Установлено, что за стабилизацию палладия в виде изолированных ионов в оксидных формах катализаторов отвечают терминальные ОН-группы носителя (Рис. 1, Pd (a)), в первую очередь связанные с пятикоординированными атомами алюминия (п.п. 3775 см$^{-1}$) и сильные основные центры,

предположительно мостиковые атомы кислорода Al-O-Al (в соотношении 1 атом Pd : 1 OH-группа + 1 ОЦ). ЛКЦ оксида алюминия участвуют в стабилизации остаточных атомов хлора. В отличие от плоскоквадратных комплексов Pd (II), для стабилизации дисперсных оксидных кластеров Pt (IV), имеющих октаэдрическое окружение, требуется многоцентровая адсорбция с участием как терминальных Al-OH, так и мостиковых Al^{VI}-O(H)-Al^{VI} – групп. Сильные основные центры также участвуют в стабилизации дисперсных PtO_x частиц. Данная ситуация реализуется при синтезе Pt/γ-Al_2O_3 катализаторов из H_2PtCl_6 (Рис. 1, Pt (a)). Удаление части мостиковых Al^{VI}-O(H)-Al^{VI} – групп (п.п. 3735 $см^{-1}$) оксида алюминия при ГТО сопровождается закреплением PtO_x кластеров преимущественно на терминальных Al-OH группах, что почти в два раза снижает концентрацию OH-групп Al_2O_3, участвующую в стабилизации кластера. Это приводит к резкому падению дисперсности металлической платины по водороду со 100-96 % для 0.5-1 % Pt(a)/γ-Al_2O_3 до 73-67 % для 0.5-1 % Pt(a)/γ-Al_2O_3-ГТО (Рис. 2). Сорбция платины из $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (Pt (II)) способствует стабилизации PtO_x кластеров только на терминальных Al-OH группах (Рис. 1, Pt (c)); дисперсность платины при этом минимальна (68-64 % для 0.5-1 % Pt(c)). Данная работа позволила количественно оценить роль различных поверхностных функциональных групп Al_2O_3 при синтезе нанесенных Pt и Pd катализаторов.

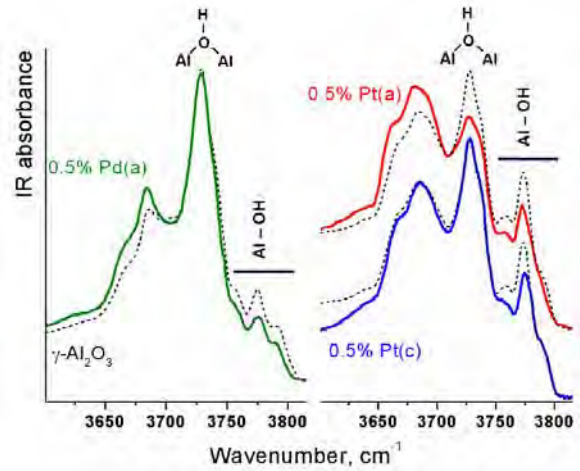


Рис. 1. Изменение ИК-спектров γ-Al_2O_3 после нанесения активного компонента ($T_{пр.}$ = 550 °C). Pt(a) и Pd(a) получены из растворов H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4, соответственно, а Pt(c) – из $Pt(NH_3)_2Cl_2$

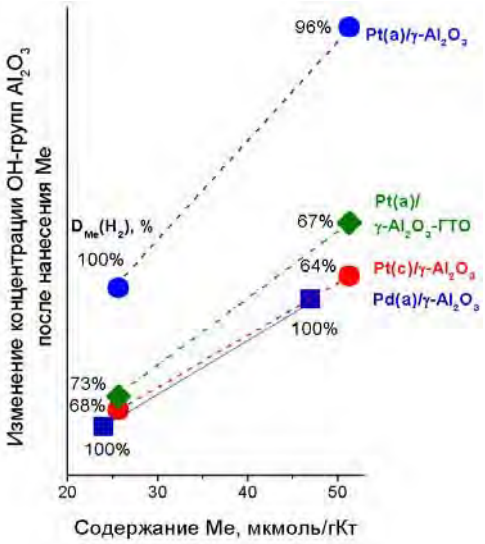


Рис. 2. Влияние способа синтеза Pt(Pd)/Al_2O_3 Кт на концентрацию OH-групп, участвующих в закреплении оксидных кластеров, и дисперсность металлических частиц

Список литературы

[1] Belskaya O.B., Danilova I.G., Kazakov M.O., Mironenko R.M., Lavrenov A.V., Likholobov V.A., Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology. In-Tech, 2012. P. 149-178.

[2] Gabrienko A.A., Danilova I.G., Arzumanov S.S., Pirutko L.V., Freude D., Stepanov A.G. J. Phys. Chem, C. 2018. V. 122. P. 25386-25395.

УД-II-4

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛОТО-НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Колмыков Р.П., Захаров Ю.А.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово
kolmykoff.roman@yandex.ru

Наночастицы Ni–Au типа ядро-оболочка представляют собой большой фундаментальный и практический интерес, о чем говорится в работах [1-2]. Одним из перспективных их применений является использование в магниторезонансной гипертермии, что подразумевает введение этих частиц в организм человека для локального нагрева раковых опухолей. Иными словами, данная система будет являться компонентом фармацевтического препарата. Несмотря на этот факт, в литературе отсутствуют информация о систематических исследованиях, посвященных определению химического состава таких частиц, что делает представленную работу весьма актуальной.

Со дня своего создания, метод оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) широко применяется для анализа металлов и их сплавов. Как следствие, существует большое количество ОЭС-ИСП методик элементного анализа, в частности, для определения содержания примесей в золоте [3].

Известно, что в ювелирной промышленности к золоту добавляют такие цветные лигатуры как медь, никель и цинк для изменения твердости, окраски изделий и других свойств. Однако, сочетания цветных и благородных металлов в сопоставимых количествах в сплавах встречаются редко. В описываемом же нами анализе золото-никелевых наночастиц цветной металл является не лигатурой, а равнозначным компонентом сплава или гетерогенной смеси золота и никеля, что существенно меняет методический подход к ОЭС-ИСП анализу выбранного объекта по сравнению с анализом золотых или никелевых матриц по-отдельности. Таким образом, для успешного определения элементного состава объектов исследования, состоящих преимущественно из золота и никеля, необходимо провести тщательный подбор условий ОЭС-ИСП анализа, что и было сделано в данной работе.

Для проведения экспериментов использовали эмиссионный спектрометр iCAP 6500 Duo с классической жидкостной системой ввода пробы. Параметры работы спектрометра были подобраны в ходе соответствующих экспериментов, проведенных с использованием растворов, составы которых смоделированы согласно исследуемым объектам, из соответствующих ГСО и аттестованных многоэлементных смесей. В ходе экспериментов с модельными растворами были определены оптимальные аналитические длины волн, мощность генерации плазмы, интенсивность распылительного потока пробы и т.д. В результате чего стало возможным одновременное определение Au, Ni, B, Fe, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, Mg, Ca, Na, K, Pt, Pd, Ru и Ag в анализируемых наночастицах. Перечень элементов определен паспортами качества исходных реагентов, а также возможными загрязнениями при синтезе наночастиц Ni–Au. Данный метод определения элементного состава применялся на всех стадиях получения золото-никелевых наночастиц: при анализе их суспензий и порошков, реакционных смесей, а также исходных реагентов синтеза.

Разработанная методика успешно использована при определении состава наночастиц [1-2, 4], сплошности золотой оболочки никелевого ядра, структуры и среднего расчетного размера частицы типа ядро-оболочка [2]; исследовании влияния химического состава на структурные свойства никелевых ядер [4] и магнитные свойства получаемых наночастиц [1].

Список литературы

[1] Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Korchuganova K.A., Russakov D.M., Kolmykov R.P. Influence of NicoreAushell Nanoparticles' Morphology on Their Magnetic Properties. **2020**, 124 (1), 1008-1019 DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07897.

[2] Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Kolmykov R.P., Russakov D.M., Dodonov V.G., Obraztsova I.I., Prosvirin I.P., Ivanova N.V., Ivanov N.N. Morphology of Ni (core) / Au (shell) nanoparticles. Gold Bulletin. **2017**, 50 (3), 225-234. DOI: 10.1007/s13404-017-0212-1.

[3] ГОСТ 27973.2-88 Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивной плазмой. 6 с.

[4] Zakharov Yu.A., Kolmykov R.P., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Russakov D.M., Obraztsova I.I., Prosvirin I.P., Yakubik D.G., Ivanova N.V., Ivanov N.N., Hitsova L.M. The characteristics of the atomic structure and morphology of the Ni-cores in the Ni/Au core-shell nanoparticles. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. **2019**, 29 (1), 22–32. DOI: 10.1007/s10904-018-0960-2.

Благодарности

Авторы работы выражают признательность Научно-аналитическому центру исследования химического состава и структуры углеродистых веществ (КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН) за предоставленное для ее выполнения оборудование.

УД-II-5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н., Добринская Т.А.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск
tikhova@nioch.nsc.ru

Развитие фторорганической химии – яркий пример важности фундаментальных исследований, которые первоначально не сулят особенных выгод, но приводят со временем к таким выдающимся результатам, как фторкаучуки и фторволокна, ПАВы и хладоны, искусственная кровь и анестетики, непревзойденные смазочные материалы и тефлон, новые лекарства и пестициды, и т.д. Практическая значимость фторорганических соединений делает разработку методов их анализа актуальной задачей аналитической химии.

Реакционная способность фторорганических соединений часто значительно отличается от реакционной способности их нефторированных аналогов, что затрудняет априорное предсказание их химического поведения. Для количественного определения фтора в виде фторид-иона существует большое количество методов, обзор которых представлен в работе [1]. Однако в случае фторорганических соединений задача осложняется необходимостью полного разложения исследуемого вещества и исключения матричного влияния. Высокая энергия связи C — F, а также плотная и объемная оболочка из атомов F, изолирующая углеродную цепь от внешних химических воздействий, способствуют высокой термо- и химической стойкости фторорганических соединений. Поэтому для их минерализации требуются особые, более жесткие условия.

В зависимости от природы органического вещества описаны различные способы деструкции: сплавление в тигле или микробомбе (микроавтоклаве) с KOH, Na_2O_2, Na_2CO_3, KNO_3, сожжение в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера), микроволновое разложение, пиролитическое сожжение в трубке в токе кислорода, восстановительное разложение в низкотемпературной плазме, автоматизированная система, основанная на сжигании с последующей реакцией пирогидролиза. В последнее время наряду с классическими

приемами предварительного разложения веществ разрабатываются методы, элементного анализа с использованием недеструктивных физических приемов (РФА, ЯМР, НАА и др.)

В данной работе показана универсальность разработанного в лаборатории микроанализа НИОХ спектрофотометрического метода определения фтора после сожжения в колбе, наполненной кислородом. Для определения фтора в трудно-сгораемых и сложных полифторорганических соединениях применяются специальные добавки для достижения полного разложения. С использованием спектрофотометрической методики, основанной на образовании комплекса фтора с лантаном и ализарин-комплексоном, были проанализированы разнообразные соединения, в том числе графиты и графены, с содержанием фтора от 1.5 до 70 %, в структурах которых содержались различные гетероэлементы – сера, фосфор, хлор, бром, селен, теллур, а так же металлы. Погрешность определения не превышала 0.5 % абс.

Список литературы

[1] Hossein Yahyavi, Massoud Kaykhaii & Majid Mirmoghaddam (**2016**) Recent Developments in Methods of Analysis for Fluoride Determination, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 46:2, 106-121, DOI: 10.1080/10408347.2014.985814.

УД-II-6

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цыганкова А.Р.[1,2], **Медведев Н.С.**[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
alphiya@yandex.ru

Проблема чистоты веществ всегда остается актуальной, так как связана с получением материалов с требуемыми функциональными свойствами. Одновременно с развитием химии и технологии получения и глубокой очистки веществ развивались многоэлементные методы количественного химического анализа (КХА). Именно благодаря этим методам удалось достичь значительных успехов в химии высокочистых веществ (ВЧВ) и установления собственных химических и физических свойств ВЧВ, а не влияние содержащихся в них примесей.

В настоящее время приоритетными методами для контроля чистоты высокочистых веществ являются многоэлементные методы, к которым относятся методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП и МС ИСП). Опыт аналитической лаборатории ИНХ СО РАН показал, что для целого ряда объектов одним из наиболее эффективных способов концентрирования микропримесей является отгонка основы пробы, в том числе в виде легколетучих соединений.

Целью настоящей работы является снижение пределов обнаружения (ПО) примесей при анализе ВЧВ методами АЭС ИСП и МС ИСП путём сочетания эффективного способа концентрирования микропримесей с использованием микроволнового излучения с достоинствами электротермического испарения (ЭТИ) концентратов микропримесей.

Объектами исследования являлись высокочистые азотная кислоты (используемые в процессе пробоподготовки); кремний, германий их оксиды (материалы для микроэлектроники); висмут, кадмий, молибден и их оксиды (материалы для оптоэлекторники и лазерной техники) [1-8]. Отделение основы проводили путем перевода основных компонентов в летучие соединения с использованием микроволновой системы MARS-5 в специально изготовленных

двухкамерных автоклавах или для летучих веществ – методом вакуумной дистилляции. Эти способы концентрирования позволяют существенно сократить длительность процедуры пробоподготовки и использовать стандартные реактивы марки ос.ч. без дополнительной очистки.

Важным достоинством ЭТИ является возможность электротермического фракционирования матричных компонентов и примесей. Сочетание предварительного концентрирования с достоинствами ЭТИ позволяет эффективно использовать полученный концентрат микропримесей и исключить разбавление проб, требуемое для методов АЭС ИСП и МС ИСП. Аналитические возможности гибридных методов ЭТИ ИСП АЭС и ЭТИ ИСП МС были использованы для анализа концентратов микропримесей и разработки методик КХА высокочистых оксидов молибдена и кадмия и его оксида.

Показано, что использование ЭТИ в сочетании с предварительным концентрированием позволяет принципиально расширить аналитические возможности инструментальных методик АЭС ИСП и МС ИСП для перечисленных объектов: существенно расширен список одновременно определяемых элементов, на 1-2, а в некоторых случаях на 3 порядка величины (до 10^{-10} - $n \cdot 10^{-8}$ %) снижены ПО примесей. Внутрилабораторная прецизионность не превышает 15-25 %.

Список литературы

[1] Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // ЖАХ. **2015**. Т.70. №1. С. 26.

[2] Медведев Н.С., Путьмаков А.Н., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. // Зав. лаб. Диагн. мат. **2015**. Т. 81, № 1. С. 148.

[3] Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // Зав. лаб. Диагн. мат. **2015**. Т. 81, № 6. С. 10.

[4] Medvedev N.S., Tsygankova A.R., Shaverina A.V., Saprykin A.I. // Talanta. **2016**. V. 155, P. 358.

[5] Медведев Н.С., Малицкий А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // ЖАХ. **2018**. Т. 73. № 6. С. 426.

[6] Lundovskaya O.V., Tsygankova A.R., Petrova N.I., Saprykin A.I. // J of Analit. Chem. **2018**. V.73. P. 877.

[7] Medvedev N.S., Malitskii A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. // J of Analit. Chem. **2018**. V.73. P. 533.

[8] Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. // Spec. Acta - Part B. **2018**. V.142. P. 23.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН по проекту V.45.1.4. $№_{госрегистрации}$ 0300-2016-0020.

УД-II-7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО КАДМИЯ ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ МАТРИЦЫ ВАКУУМНОЙ ОТГОНКОЙ

Лундовская О.В.[1], **Сапрыкин А.И.**[1,2]

[1]*ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090*
[2]*НГУ, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090*
lundovskayaov@gmail.com

Химия высокочистых веществ неразрывно связана с развитием науки и техники, здесь уникальные свойства высокочистых веществ открывают новые возможности для создания материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Высокочистый кадмий является прекурсором для синтеза таких перспективных полупроводниковых материалов как CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe и CdZnTe:In. Оксидные монокристаллы $CdWO_4$ (CWO), на основе высокочистого оксида кадмия находят применение в лазерной физике и электронике. В настоящее время коммерчески доступны полупроводниковые материалы на основе кадмия чистотой 7N, для контроля их качества необходимо определение ряда технологически важных примесей на уровне 10^{-6} % мас. и менее. Обеспечить требуемые пределы обнаружения (ПО) для ~ 30 примесей, включая электрически активные и распространенные, такие как Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V и Zn возможно только с использованием современных эмиссионных спектральных (АЭС) и масс-спектрометрических (МС) методов с использованием процедур анализа, включающих стадию предварительного отделения основных компонентов и концентрирования микропримесей.

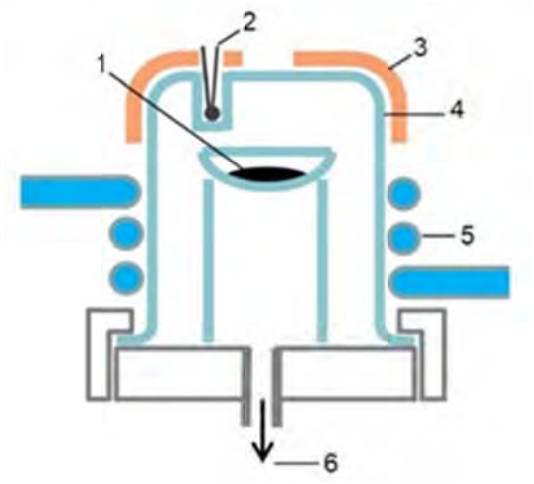


Рис. 1. Установка для вакуумной отгонки кадмия. 1 – образец кадмия, 2 – углубление для температурного датчика, 3 – нагреватель, 4 – кварцевая камера, 5 – холодильник, 6 – выход для вакуумного насоса

В нашем исследовании мы использовали предварительное отделение матричного компонента отгонкой в вакууме через пленку

собственного оксида. Для этого образец металлического кадмия помещали в установку для вакуумной дистилляции (рис. 1). Пробы нагревали до появления расплава на поверхности образца, затем наблюдали появление тонкого слоя оксидной пленки, включали вакуумный насос и откачивали камеру до уровня давления 0,5 Па. После вакуумной сублимации в чашке оставался тонкий слой оксида кадмия, который являлся коллектором для элементов-примесей. Концентрат переводили в раствор. Провели оценку пределов обнаружения примесей методами АЭС ИСП и МС ИСП. Достигнутые пределы обнаружения приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Сопоставление пределов обнаружения АЭС ИСП и МС ИСП методик, % мас. *

Эл-т	АЭС ИСП	МС ИСП	Эл-т	АЭС ИСП	МС ИСП	Эл-т	АЭС ИСП	МС ИСП
Ag	$5\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-9}$	**Fe**	$3\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-5}$	**Pb**	$2\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-9}$
Al	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	**Ga**	$2\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-9}$	Re	$2\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-10}$
As	$1\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-8}$	**Gd**	$1\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-8}$	**Sb**	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-8}$
Au	$4\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-9}$	Hf	$2\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-9}$	Sm	$4\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-9}$
B	$3\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$	**In**	$5\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-10}$	**Sn**	$6\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-8}$
Ba	$3\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-9}$	K	$1\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-8}$	Sr	$1\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-8}$
Be	$2\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-9}$	La	$4\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-5}$	Ta	$3\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-9}$
Bi	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-8}$	**Li**	$6\cdot10^{-8}$	$8\cdot10^{-9}$	Tb	$1\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-10}$
Ca	$2\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-5}$	Lu	$8\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-6}$	**Te**	–	$6\cdot10^{-8}$
Ce	$2\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-7}$	**Mg**	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-10}$	**Ti**	$2\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-8}$
Co	$7\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-9}$	**Mn**	$8\cdot10^{-8}$	–	**V**	$3\cdot10^{-7}$	$8\cdot10^{-9}$
Cr	$4\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-8}$	Mo	$5\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-8}$	W	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-7}$
Cu	$3\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-8}$	**Na**	$5\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-5}$	Y	$7\cdot10^{-8}$	$5\cdot10^{-8}$
Dy	$3\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-9}$	Nb	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-8}$	Yb	$5\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-9}$
Er	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-9}$	Nd	–	$2\cdot10^{-9}$	**Zn**	$1\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-7}$
Eu	–	$5\cdot10^{-6}$	**Ni**	$2\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-8}$	Zr	$2\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-8}$

* Примечание – выделены технологически важные примеси

Видно, что достигнутые пределы обнаружения по широкому списку определяемых примесей позволяют осуществлять тщательный аналитический контроль кадмия высокой чистоты.

УД-II-8

СТРУКТУРА РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЦИРКОНА И МОНАЦИТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И РФЭС

Щапова Ю.В.[1,2], **Замятин Д.А.**[1,2], **Вотяков С.Л.**[1], **Жидков И.С.**[2], **Кухаренко А.И.**[2], **Чолах С.О.**[2]

[1]*Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург*
[2]*Физико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*
shchapova@igg.uran.ru

Минералы циркон и монацит обладают высокой механической, химической и радиационной стойкостью и используются в геологии как U,Th/Pb-геохронометры. Минералоподобные материалы на основе ортосиликата циркония $ZrSiO_4$ и ортофосфатов (РЗЭ)PO_4 (РЗЭ=Ce,La,Nd, др.) являются модельными в изучении радиационного повреждения матриц для иммобилизации радионуклидов. Гетерогенная аморфно-кристаллическая структура минералов/материалов, образующаяся за счет высокоэнергетических альфа-частиц и тяжелых ядер отдачи при альфа-распаде радиоактивных примесей и играющая ключевую роль в сохранности радионуклидов в матрице, остается дискуссионной. В данной работе для получения информации об атомной и электронной структуре радиационно-поврежденных циркона и монацита использованы методы: (1) спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света (LabRam HR 800 Evolution, локальность 1 мкм) – для анализа кристаллической фракции, и (2) РФЭС (PHI XPS 5000 VersaProbe с двухканальной системой нейтрализации заряда, Al K_α, регистрация со свежего скола, диаметр области анализа 100 мкм) – для анализа структур ближнего порядка (БП) кристаллической, аморфной фракции и их границ в приповерхностном слое. Исследованы: серия образцов циркона из россыпей Шри Ланки (U = 220÷3600 ppm, Th = 140÷1000 ppm); образец монацита из гранитных пегматитов Адуйского массива, Урал (U ~ 0.3 мас.%, Th ~ 6 мас.%) до и после лабораторного отжига (96 часов, 1200 °C). Вариации накопленной радиационной дозы, найденные по содержанию U и Th и возрасту образцов, составили $D_\alpha = (0.6 \div 9.2) \cdot 10^{18}$ для циркона и $D_\alpha = (0 \div 22.0) \cdot 10^{18}$ α-распадов/г для монацита. Проанализированы дозовые зависимости положения и ширины мод

валентных колебаний SiO_4 - и PO_4 - тетраэдров в спектрах КР, энергии связи и ширины остовных (O1s, Si2p, Zr3d$_{5/2}$ в цирконе и O1s, P2p, Ce,La,Nd3d$_{5/2}$, Th4f$_{7/2}$ в монаците) уровней и валентной зоны в РФЭС. Сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение колебательных мод с ростом D_α, связанные со структурными деформациями и уменьшением времени жизни фононов в радиационно-поврежденной кристаллической фракции, использованы для оценки плотности атомных смещений в соответствии с калибровками [1,2]. В монаците уширение спектра КР обусловлено как радиационным, так и химическим (твердый раствор) факторами, что согласуется с [2,3]. В спектрах РФЭС циркона обнаружены тренды изменения эффективных зарядов кремния и циркония противоположной направленности – рост энергии связи Si2p-уровней и уменьшение энергии связи Zr3d с ростом D_α; это явление интерпретировано как образование фрагментов БП, характерных для простых оксидов SiO_2 и ZrO_2. В спектре O1s при этом появляется высокоэнергетическая компонента, близкая по энергии к кислороду в координации Si-O-Si, и отмечается рост ее вклада относительно вклада основного типа кислорода O(Si,Zr,Zr), а также уширение спектров всех остовных уровней. Сделано предположение о флуктуационном разделении сложного оксида $ZrSiO_4$ на простые на уровне БП в аморфной фракции (или в области границ раздела фракций) гетерогенного циркона. В отличие от циркона, в РФЭС радиационно-поврежденного монацита фиксируется разупорядочение катионной подрешетки лантаноидов и тория, тогда как реакция фосфорно-кислородной подрешетки выражена слабо; этот результат согласуется с малыми изменениями химической связи P-O при вариациях типа и эффективного заряда катиона по данным неэмпирических расчетов [4]. Сделан вывод о перспективности совместного применения методов КР и РФЭС для анализа атомной и электронной структуры радиационно-поврежденных силикатов и фосфатов.

Список литературы

[1] Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. American Mineralogist. **2003**. 88. 5-6. 770-778.

[2] Ruschel K., Nasdala L., Kronz A. et al. Miner. Petrol. **2012**. 105. 41-55.

[3] Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. и др. Литосфера. **2012**. 4. 158-172.

[4] Vinogradova N. S., Shchapova Yu. V., Votyakov S. L. et al. J. Struct. Chem. **2014**. 55. 5. 809-815.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-15-01153. Электронно-зондовый микроанализ химического состава выполнен при поддержке РНФ, проект 16-17-10283-П. Авторы выражают благодарность проф. L. Nasdala за предоставленные образцы циркона.

УД-II-9

КАЛЬЦЕФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия,
E-mail: Golovanoa2000@mail.ru

Широкое применение в регенеративной медицине получили фосфаты кальция. Гидроксилапатит – минерал, составляющий 50 % костной ткани и 96 % зубной эмали, наименее растворимый из фосфатов кальция. Гидроксилапатит используется в качестве заменителя утерянной части кости и покрытия для имплантатов. Хитозан и хитин – это биосовместимые натуральные полимеры, имеющие ряд преимуществ для использования в медицинских целях. Данные полисахариды обладают бактерицидными, низкотоксичными, ранозаживляющими, биодеградируемыми и регенерирующими свойствами, и имеют широкое применение не только в медицине, но и в пищевой, фармацевтической и косметологической областях.

Разработка методики получения гранул гидроксилапатита в полимерной матрице хитозана проводилась методом подбора следующих параметров:

– концентрация геля на основе хитозана;
– соотношение твердой фазы и объема геля для смешивания;
– размер капилляра;
– раствор для диспергирования суспензии и образования гранул.

При взаимодействии геля хитозана с гидроксилапатитом кристаллы гидроксиапатита встраиваются между волокнами хитозана через взаимодействие протонированой аминогруппы хитозана с OH^- и PO_4^{3-} – группами гидроксилапатита. После извлечения образовавшихся гранул из щелочного раствора их оставляли на воздухе при комнатной температуре для высушивания. При удалении воды в гранулах образовывались поры.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что для гранул гидроксилапатит/хитозан проявляются полосы, обусловленные колебаниями связей O-P-O в тетраэдрах PO_4^{3-}. Пик с $\nu = 1025$ и 1109 $см^{-1}$ вызваны антисимметричными валентными колебаниями связи O-P-O. Интенсивности с максимумами поглощения при 545, 602 и 616 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями O-P-O. Интенсивные пики с частотой 884 $см^{-1}$ и 1476 $см^{-1}$ относятся к колебаниям CO_3^{2-} групп. Для хитозана наблюдаются

слабовыраженный пик с частотой 3548 см$^{-1}$, вызванный колебаниями связи O-H. При частоте 3337 см$^{-1}$ проявляется валентное колебание группы NH_2. Поглощение на частоте 1658 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям (–C=O) связей в группе CONHR, на частоте 1405 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям аминогруппы –NH_2.

Исследование растворения гранул гидроксилапатит/хитозан проводили в изотоническом растворе в течение 2 часов. При этом фиксировали изменение pH и показателя концентрации ионов кальция в растворе. Получено, что начало растворения гранул характеризуется резким возрастанием pH в первые 3-5 минут. По полученным кинетическим кривым получены зависимости pCa = f(τ) рассчитаны значения начальных скоростей растворения гранул в изотоническом растворе.

Установлено, для гранул ГА/хитозан в первые сутки растворения наблюдается максимум pCa на зависимости pCa = f(время). Переход ионов кальция из ГА в раствор происходил на протяжении 5 суток, затем наступает насыщение, и концентрация ионов кальция на 6 сутки практически не изменилась. Таким образом, при использовании гранул в медицинских целях для быстрой доставки кальция на начальном этапе растворения лучше использовать гранулированный ГА в матрице хитозана, а для медленного высвобождения ионов кальция в начале растворения – гранулы брушит/хитозан [1]. Аналогично и для композитов, для быстрой доставки кальция лучше использовать композиты ГА-хитозан и ГА-хитин с максимальным содержанием полимеров, а для медленной доставке ионов кальция на начальном этапе растворения – композиты брушит-хитозан и брушит-хитин с минимальным содержанием полимеров [1].

Список литературы

[1] Malikova T.V., Golovanova O.A., Chikanova E.S. Physicochemical properties of calcium phosphate–chitosan composites and scaffolds \\ J. Inorganic Materials. **2018**. T. 54. № 9. C. 957-964.

УД-II-10

СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Почтарь А.А., Малахов В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
e-mail: po4tar@catalysis.ru

В докладе представлены данные по использованию стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) при фазовом анализе функциональных материалов. Метод ДР отличается возможностью – без использования эталонов твердых фаз, в одном или небольшом числе экспериментов, быстро и с высокой чувствительностью определять в твердых многоэлементных многофазовых веществах стехиометрические формулы и количественное содержание кристаллических и аморфных фаз постоянного и переменного состава. Фазовый состав таких веществ может быть заранее неизвестным и включать новые, еще не известные фазы.

Рассмотрены принципы подбора условий динамического режима растворения твердых многоэлементных веществ различной химической природы, высокоэффективный способ стехиографического титрования, которой позволяет *in sity* – по ходу процесса анализа согласовать параметры динамического режима растворения с характеристиками общей структуры фаз.

В докладе приведены примеры, с разных сторон характеризующие возможности ДР для определения состава твердых веществ и материалов. Специальное внимание уделено применению метода ДР для химического анализа многоэлементных веществ и материалов, содержащих в своем составе наноструктурированные формы их различных компонентов. К таким объектам анализа относятся гетерогенные катализаторы, сорбенты и другие функциональные материалы в виде матриц с наноструктурированными формами на поверхности или в объеме этих матриц.

УД-II-11

КВЕРЦЕТИН-ИМПРИНТИРОВАННЫЙ МОНОЛИТНЫЙ ПОЛИМЕР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В.

Сургутский государственный университет, Сургут, Россия
yyp.71@mail.ru

Поверхностный молекулярный импринтинг – технология получения пленок с отпечатками молекул на поверхности носителей. Она имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным молекулярным импринтингом в объеме: увеличение доступности молекулярных отпечатков для целевых молекул и сорбционной емкости, а также удешевление материала сорбента. За последние 10 лет появилось множество публикаций, посвященных использованию молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), в т.ч. на поверхности носителей, для сорбционного извлечения биологически активных соединений методом твердофазной экстракции.

В данной работе был предложен органоминеральный монолитный полимер, который получали путем тиоленовой реакции между глутатионом и 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (γ-MAPS), инициируемой азобисизобутиро-нитрилом при нагревании [1], в присутствии кверцетина в качестве темплата. Образцы получали двумя способами: в первом поверхность микрочастиц кремнезема модифицировали гидролизованным γ-MAPS с последующим проведением тиоленовой реакции в присутствии кверцетина; во втором – в растворе с помощью тиоленовой реакции с последующим кислотным или щелочным гидролизом γ-MAPS, а затем иммобилизовали МИП на поверхности микрочастиц кремнезема. Образцы, полученные в присутствии кверцетина, называли молекулярно-импринтированными (МИП), а в отсутствие – неимпринтированными (НИП). Их отмывали либо смесью метанол (этанол) : уксусная кислота (9:1), либо 0.1М раствором гидроксида натрия.

Характеризацию полученных образцов проводили методами лазерной дифракции и ИК-спектроскопии. Средний диаметр исследуемых частиц (от 101 до 128 мкм) увеличивался с увеличением вводимого в синтез кверцетина, по-видимому, за счет их агрегации. Интенсивный пик в области 1700-1720 см$^{-1}$ на ИК-спектрах соответствует деформационным колебаниям гидроксильных групп и карбонильных групп. Присутствуют полосы валентных колебаний Si-O и

деформационных колебаний Si-O-CH_3 в области 800 $см^{-1}$ и 935-965 $см^{-1}$ соответственно. Широкая полоса 3200-3600 $см^{-1}$ соответствует колебаниям гидроксильных OH- групп. В области 1630-1640 $см^{-1}$ колебания двойной связи (HC_2=CH-) соответствуют ароматическим структурам (колебания кверцетина).

Повторное связывание кверцетина проводили в статических условиях. Для всех образцов сорбционная емкость варьировала от 1 до 8 мкмоль/г. Максимальные значения наблюдали для образцов, полученных первым способом (глутатион:кверцетин 60:1), однако импринтинг фактор в этом случае был не более 2.0. В то время как образцы, полученные первым и вторым способами (глутатион:кверцетин 6:1) показали максимальные значения импринтинг фактора (2.0-3.0). Повторное связывание кверцетина НИП и МИП образцами подчиняется в основном кинетике псевдо-первого порядка. Способ получения органоминерального МИП в растворе с последующей иммобилизацией на поверхности кремнезема обеспечивает более эффективный молекулярный импринтинг, чем способ, в котором МИП получают на поверхности модифицированного γ-MAPS кремнезема.

Список литературы

[1] Lin, Z., Tan, X., Yu, R., Lin, J., Yin, X., Zhang, L., and Yang, H., *J. Chromatogr. A*, **2014**, vol. 1355, p. 228.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ III.
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УД-III-1

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ni@C

Петров Д.А.[1]*, **Бекетов И.В.**[2,3], **Иванова О.С.**[1], **Иванцов Р.Д.**[1], **Эдельман И.С.**[1], **Некрасов И.А.**[3]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*
[3]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*
* *irbiz@iph.krasn.ru*

Спектроскопия магнитного кругового дихроизма (МКД) широко применяется в химии органических соединений. В последние годы МКД с успехом начал использоваться для изучения магнитных материалов. Этот магнитооптический эффект дает прямую информацию об электронных переходах и обладает существенно более высоким разрешением по сравнению с абсорбционной оптической спектроскопией. Сопоставление спектров МКД ансамблей наночастиц и исходных магнитных компонент в виде массивных образцов или однородных пленок позволит выявить изменения электронной структуры наночастиц, обусловленные их размерами и поверхностными слоями. В настоящей работе МКД спектроскопия использована для исследования наночастиц со структурой ядро оболочка Ni@C. Такие наночастицы представляют большой интерес для нанофотоники, поскольку в них может возбуждаться поверхностный плазмонный резонанс [1]. Использование углеродной оболочки защищает металлические наночастицы от окисления и различных повреждений, а также облегчает создание образцов, в которых исключено взаимодействие между частицами. Синтез наночастиц Ni@C осуществлялся с помощью электрического взрыва проволоки никеля на установке, подробно описанной в [2]. Для создания углеродных оболочек на поверхности частиц никеля в установку непрерывно подавался газообразный бутан, где он непосредственно смешивался с рабочим газом. Количество добавленного бутана определяло толщину С-оболочки. Удельную поверхность полученных частиц определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра – Эммета – Теллера, БЭТ) с использованием анализатора Micromeritics TriStar 3000. Данные БЭТ были использованы для оценки среднего размера частиц и толщины углеродной оболочки.

Рентгенофазовый анализ (XRD) и просвечивающая электронная микроскопия (TEM) подтверждают хорошую кристалличность наночастиц. Средний размер наночастиц, определенный с помощью XRD и TEM, соответствует данным БЭТ. Сферическая форма наночастиц и тонкая углеродная оболочка хорошо видны на TEM изображениях. Для проведения магнитооптических измерений частицы были диспергированы в прозрачную матрицу на основе силикона. МКД измерялся в нормальной геометрии, как разность сигналов фотоприемника для двух противоположных направлений приложенного магнитного поля в спектральном диапазоне 1.2-3.6 эВ в магнитном поле до 12 кЭ в диапазоне температур 95-300 К.

Два широких максимума противоположных знаков являются доминирующими особенностями в спектре МКД для всех образцов: отрицательный максимум центрирован при 1.5 эВ и положительный – при 3.3 эВ. Распределение интенсивностей максимумов изменяется от образца к образцу, при этом наибольшая интенсивность наблюдается для наименьшего размера наночастиц. Высокоэнергетический максимум соответствует энергии поверхностного плазменного резонанса (ППР), наблюдаемого в спектре поглощения наночастиц Ni, изготовленных на подложке SiO_2 с помощью имплантации отрицательных ионов Ni [1]. В отличие от диамагнитной формы спектра МКД в области ППР, наблюдаемой в благородных металлах, например в золоте [3], в нашем случае МКД имеет парамагнитную форму линии. Это неудивительно, поскольку никель является ферромагнитным металлом. Таким образом, разумно отнести положительный максимум в спектре МКД к возбуждению ППР в исследуемых наночастицах. Объяснение природы отрицательного максимума требует дальнейших исследований. Обнаружение этого максимума, однако, может быть полезно для приложений, поскольку энергия его центра тяжести соответствует энергии излучения полупроводникового диодного лазера – 1.5 эВ.

Список литературы

[1] H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto. Nucl. Instr. Meth. B 222 (**2004**) 96.

[2] Yu.A. Kotov. Nanotechnologies in Russia, 4 (**2009**) 415.

[3] А.Э. Соколов, С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда, А.М. Кальсин, Я.В. Зубавичус, Письма в ЖЭТФ 97 (**2013**) 104-107.

Благодарность

Представленное исследование финансировалось Российским научным фондом, проект №20-62-47031.

УД-III-2

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Одно из самых интересных явлений в координационной химии – спин-кроссовер (спиновый переход) – проявляется в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 и лигандами определенной силы поля [1-3]. Изменение спиновой мультиплетности иона металла происходит под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов. Основным условием проявления спин-кроссовера является выполнение неравенства:

$$\Delta \equiv 10\ Dq\ (HC) \leq P \leq \Delta \equiv 10\ Dq\ (BC),$$

где $\Delta \equiv 10$ Dq – параметры расщепления для низкоспиновой и высокоспиновой форм комплекса; P – энергия спаривания электронов.

Соединения, которые обладают свойством «бистабильности», т.е. проявляют способность к существованию в двух спиновых состояниях с достаточно продолжительным временем жизни, могут найти применение в качестве элементной базы для электронных устройств. К данному классу веществ относятся комплексы железа(II) с азотсодержащими лигандами, имеющие октаэдрическое или псевдооктаэдрическое строение координационного полиэдра, узел FeN_6. В них при определенных условиях может проявляться спин-кроссовер $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$, который в ряде случаев сопровождается термохромизмом. Термохромные соединения имеют самостоятельное научное значение и могут использоваться в различных технологических процессах, для защиты культурных ценностей, ценных бумаг и т.д. В докладе будут рассмотрены методы синтеза и исследования магнитных свойств комплексов железа(II) с тремя классами полиазотистых гетероциклических лигандов: с 1,2,4-триазолами, *трис*(пиразол-1-ил)метанами и 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином (bbzimpy). Найдено, что в большинстве исследованных комплексов железа(II) наблюдается термоиндуцированный спин-кроссовер $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$ (рис.). Температура и характер спинового перехода в

данных комплексах зависит от ряда факторов, в частности, их структуры, природы лиганда и аниона, присутствия и числа кристаллизационных молекул растворителя, в частности воды, в структуре. Особо следует отметить существенное влияние на температуру перехода аниона, который в этих комплексах занимает внешнесферное положение. Для ряда соединений на кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$ наблюдается гистерезис. В комплексах с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами спин-кроссовер сопровождается термохромизмом, изменение цвета при нагревании и охлаждении от розового или малинового (низкоспиновая форма) до белого (высокоспиновая форма).

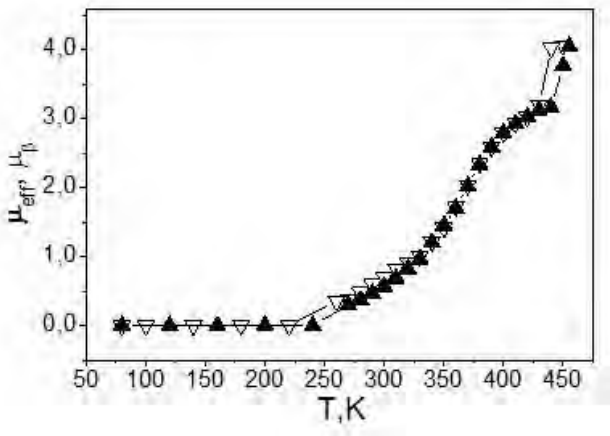


Рис. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для комплекса $[Fe(bbzimpy)_2]Br_2 \cdot H_2O$

В докладе будут обсуждаться основные характеристики спин-кроссовера: резкость перехода, температуры прямого, при нагревании, ($T_c\uparrow$) и обратного, при охлаждении, ($T_c\downarrow$) переходов.

Список литературы

[1] Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III, Eds Gutlich P., Goodwin H., Springer, **2004**, 233-235.

[2] Halcrow M.A., Spin-Crossover Materials Properties and Applications, Wiley&Sons, **2013**, 562 p.

[3] Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. **2013**. P. 670.

Благодарность

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-53-00006 Bel_a).

УД-III-3

СТАНЦИЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ НА НОВОСИБИРСКОМ ЛАЗЕРЕ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ: ПРИМЕНЕНИЕ ТГЦ-ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ В ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИЗМА

Вебер С.Л.[1,2], **Мельников А.Р.**[1,2,3], **Туманов С.В.**[1,2], **Щеглов М.А.**[4], **Гетманов Я.В.**[2,4], **Кубарев В.В.**[2,4], **Шевченко О.А.**[4], **Федин М.В.**[1,2]

[1]*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*
[4]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*
sergey.veber@tomo.nsc.ru

Установки класса «мегасайенс», такие как нейтронные исследовательские реакторы, источники синхротронного излучения и лазеры на свободных электронах, дают возможность ученым проводить уникальные эксперименты, определяющие передовой уровень экспериментальных возможностей. Новосибирский лазер на свободных электронах изначально разрабатывался с учетом запросов физиков, химиков и биологов [1] и имеет сверхширокий диапазон перестройки длин волн (ТГц, дальний и средний ИК-диапазоны) и очень высокую среднюю мощность (до 400 Ватт при 70 см$^{-1}$). Международный томографический центр СО РАН развивает на Новосибирском ЛСЭ две пользовательские станции с целью использования уникального лазерного ТГц-излучения в области молекулярного магнетизма: (1) станция SQUID-магнитометрии и (2) станция спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В докладе изложено текущее состояние станций ЭПР-спектроскопии на Новосибирском ЛСЭ. Используемый спектрометр стационарной (CW) и времяразрешенной (ВР) ЭПР спектроскопии X-диапазона (9 ГГц) обладает схожими характеристиками, как у соответствующих приборов во многих ЭПР лабораториях, но установлен на канале излучения Новосибирского ЛСЭ, и таким образом позволяет проводить уникальные ЭПР-эксперименты с одновременным облучением образца «обычным» лазерным излучением видимого и УФ диапазона, а также уникальным излучением Новосибирского ЛСЭ [2]. Для заведения излучения в СВЧ-резонатор ЭПР-спектрометра используется мультимодальный ТГц волновод. Лазерное излучение Новосибирского ЛСЭ пропускается через коллиматор на основе двух внеосевых

параболических зеркал, которые в ~15 раз сжимают диаметр пучка, в соответствии с апертурой ТГц волновода, используемого в спектрометре ЭПР. Электронный модулятор ТГц-излучения используется для уменьшения средней мощности в 100 и более раз, что позволяет избежать перегревания исследуемого образца при сохранении максимально доступной пиковой мощности [3]. В докладе обсуждаются схемы реализуемых экспериментов, обусловленные характерным импульсным временным профилем излучения Новосибирского ЛСЭ, модуляцией этого излучения и возможными режимами (CW и BP) используемого спектрометра ЭПР. Особое внимание уделяется тепловому эффекту и его практическому использованию для температурно-модулированного детектирования очень широких спектров ЭПР.

Список литературы

[1] G.N. Kulipanov, E.G. Bagryanskaya, *et al.*, *IEEE T THz Sci Techn*, **2018**, *5*, 798.
[2] S.L. Veber, S.V. Tumanov, *et al.*, *J Magn Reson*, **2018**, *288*, 11.
[3] O.A. Shevchenko, A.R. Melnikov, *et al.*, *Materials* **2019**, 12, 3063.

Благодарности

Работа поддержана Российским Научным Фондом, грант № 17-13-01412.

УД-III-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА/СОЛЬВАТОМОРФИЗМА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), ДЕМОНСТРИРУЮЩИХ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД

Бушуев М.Б.[1], **Виноградова К.А.**[1], **Комаров В.Ю.**[1], **Николаенкова Е.Б.**[2], **Кривопалов В.П.**[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия*
[2]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, Россия*
bushuev@niic.nsc.ru

Спиновый переход – переключение системы между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями – может реализовываться для комплексов ионов металлов с электронными конфигурациями $3d^4$ – $3d^7$ при наличии определённого баланса между параметром расщепления в кристаллическом поле и энергий спаривания электронов. В литературе обсуждается возможности практического применения комплексов, демонстрирующих спиновый переход, связанные как с изменением спектральных характеристик соединений, так и с наличием гистерезисных явлений (бистабильность). Температура и характер спинового перехода зависит от различных факторов, влияющих как на силу поля лигандов, так и на кооперативные взаимодействия внутри фазы. Исследование одного из таких факторов – полиморфизма или сольватоморфизма – важно для понимания влияния структуры комплексов на характер спинового перехода.

Мы исследовали влияние полиморфизма/сольватоморфизма на характер спинового перехода в комплексах железа(II) с N-донорными лигандами – одноядерном комплексе $[FeL_2](BF_4)_2 \cdot nSolv$ (L = 2-(пиридин-2-ил)-4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин) и в полимерном комплексе $Fe(ATrz)_3(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

В системе $[FeL_2](BF_4)_2$ – EtOH – H_2O (рис. 1) обнаружены как фазы, демонстрирующие постепенный спиновый переход, так и фазы, демонстрирующие кооперативный спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса (шириной до 150 K) [1].

В системе $Fe(ATrz)_3(NO_3)_2$ – H_2O (рис. 2) возможно существование двух фаз – α-$Fe(ATrz)_3(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ [2] и β-$Fe(ATrz)_3(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ [3]. Обе фазы

демонстрируют кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом, который обусловлен, по-видимому, их полимерной структурой.

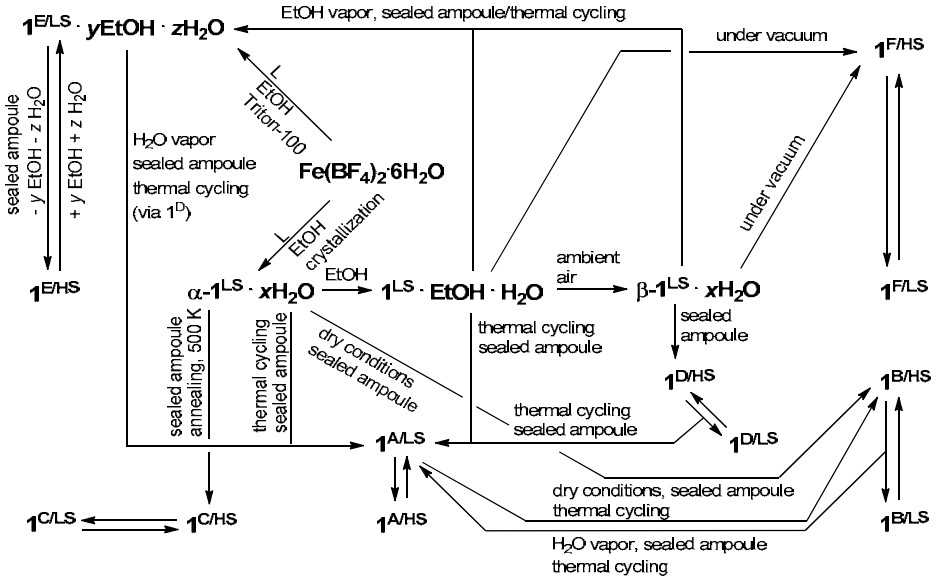


Рис. 1. Основные фазовые превращения в системе $[FeL_2](BF_4)_2$ (**1**) – EtOH – H_2O

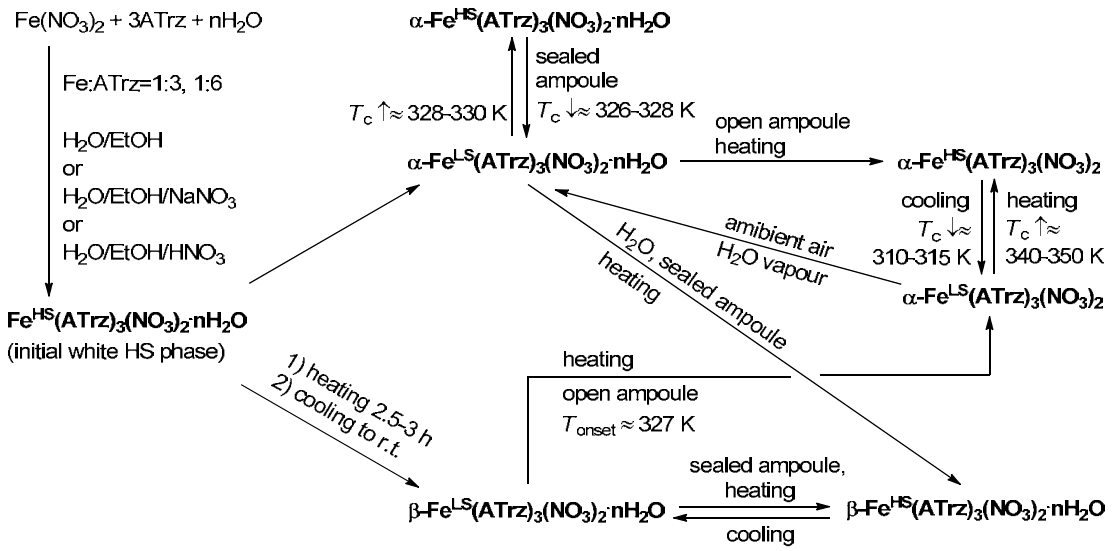


Рис. 2. Основные фазовые превращения в системе $Fe(ATrz)_3(NO_3)_2$ – H_2O

Список литературы

[1] Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. // Dalton Trans. **2016**. V. 45. N 1. P. 107-120.

[2] Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнева И.М., Ларионов С.В. // Коорд. химия. **1986**. Т. 12, № 2. С. 207-215.

[3] Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. **2017**. V. 19. P. 4056-4068.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-00277.

УД-III-5

ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИЯ И ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Огнев А.В.[1], **Колесников А.Г.**[1], **Садовников А.В.**[2,3], **Никитов С.А.**[2,3], **Самардак А.С.**[1], **Kim Y.J.**[4], **Cha I.H.**[4], **Kim Y.K.**[4]

[1]Лаборатория плёночных технологий, Школа естественных наук, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
[2]Лаборатория «Метаматериалы», Саратовский государственный университет, Саратов, Россия
[3]Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия
[4]Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 02841, Seoul, Korea
ognev.av@dvfu.ru

Для разработки следующих поколений быстрой и экономичной магнитной памяти и нейроморфных устройств на основе спин-орбитального крутящего момента требуются новые магнитные материалы [1]. Перспективными являются плёнки, состоящие из ультратонких ферромагнитных слоёв, контактирующих со слоем «тяжёлого» металла с сильной спин-орбитальной связью. В них наблюдают эффекты, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием: спиновый эффект Холла, спин-волновые колебания, киральное магнитное демпфирование, спин-импульсная синхронизация и антисимметричный магнитный обмен, называемый межфазным взаимодействием Дзялошинского-Мория (ВДМ).

Конкуренция между коллинеарным обменом Гейзенберга и неколлинеарным ВДМ на границе раздела переходных металлов способствует образованию топологически нетривиальных магнитных текстур, таких как, скирмионы и скирмониумы. Изменения магнитных свойств, обусловленных спин-орбитальными эффектами, открывают широкие возможности для развития новой прикладной области магнетизма – спин-орбитроники.

В этом докладе мы представим результаты исследования магнитных свойств, спиновой структуры и ВДМ в различных системах с перпендикулярной анизотропией, где слои «тяжёлого» металла представлены переходными металлами 4d (Ru, Pd) или 5d (Pt, W), а ферромагнитные слои – 3d-металлы, такие как Co, CoFeB или CoFeSiB [3-5]. Используя спектроскопию Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света для невзаимного

распространения спиновых волн в геометрии Деймона-Эшбаха мы проанализировали динамику спиновых волн в стоксовом и антистоксовом режимах. Это позволило определить знак и величину ВДМ, определяющего киральность доменных границ. Представлены результаты исследования спиновой структуры и установлены условия зарождения скирмионов в тонких плёнках [6]. Мы обсудим подходы к усилению ВДМ в двухслойных и многослойных магнитных системах, которые необходимы для спин-орбитроники.

Список литературы

[1] S. Bandiera and B. Dieny, in Nanomagnetism: Applications and Perspectives (Wiley-VCH, **2017**).

[2] H.T. Nembach, et al., Nat Phys. 11, 825 (**2015**).

[3] Stebliy, M.E., et al. Advanced Method for the Reliable Estimation of Spin-Orbit-Torque Efficiency in Low-Coercivity Ferromagnetic Multilayers (**2019**) Physical Review Applied, 11 (5), 054047.

[4] Kim, G.W., et al. Role of the Heavy Metal's Crystal Phase in Oscillations of Perpendicular Magnetic Anisotropy and the Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in W/Co-Fe- B/MgO Films // (**2018**) Physical Review Applied, 9 (6), 064005.

[5] Kolesnikov, A.G., et al. Nanoscale control of perpendicular magnetic anisotropy, coercive force and domain structure in ultrathin Ru/Co/W/Ru films (**2018**) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 454, pp. 78-84.

[6] Samardak, A., et al. Enhanced interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction and isolated skyrmions in the inversion-symmetry-broken Ru/Co/W/Ru films // (**2018**) Applied Physics Letters, 112 (19), 192406.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта 19-02-00530).

УД-III-6

СПИН-КРОССОВЕР В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ

Шакирова О.Г.[1], **Куратьева Н.В.**[2,3], **Коротаев Е.В.**[2], **Лавренова Л.Г.**[2,3], **Соловьева С.Е.**[4], **Антипин И.С.**[4]

[1]*ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет», Комсомольский-на-Амуре, Shakirova_Olga@mail.ru*
[2]*Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[3]*НИУ Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
[4]*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, Новосибирск*

Трис(пиразол-1-ил)метан (**$HC(pz)_3$**) является перспективным лигандом для получения комплексов железа(II) с искаженно-октаэдрическим строением координационного полиэдра с узлом FeN_6, для которых наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$ (**СКО**), сопровождающийся термохромизмом. Комплексы перспективны в качестве материалов для молекулярных сенсоров и термодатчиков.

В продолжение работ [1,2] нами были использованы каликс[4]резорцинарены (рис. 1, 2) в качестве противоионов с целью установления влияния заместителей циклофановой структуры на магнитные свойства и термическую стабильность комплексов.

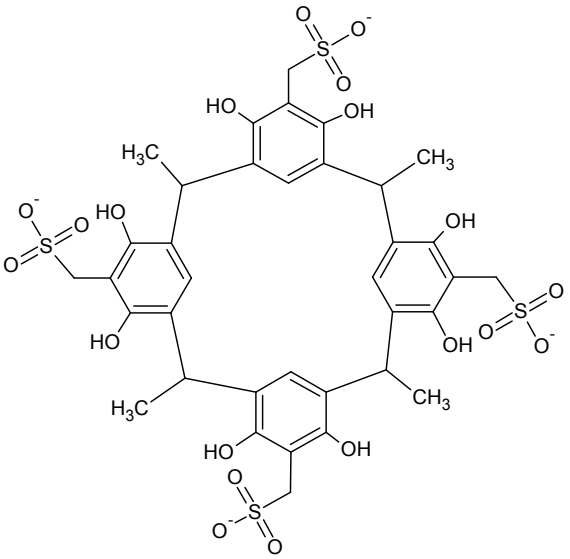


Рис. 1. $MC[4]RMS^{4-}$

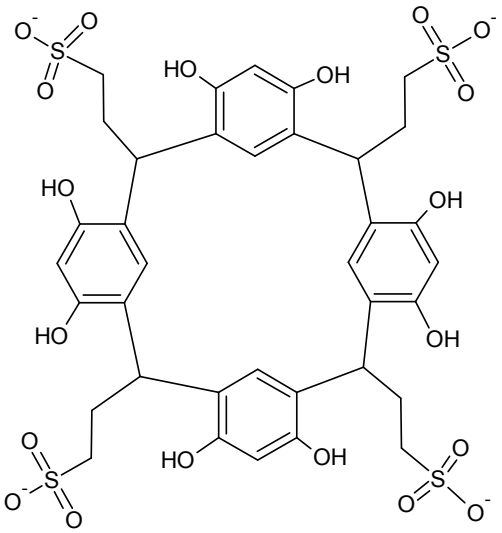


Рис. 2. $C[4]RES^{4-}$

Синтезированы новые моноядерные комплексы $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$ с упомянутыми анионами следующего состава: $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_2(MC[4]RMS)\cdot 8H_2O$ и

$Na_2[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_3(C[4]RES)_2 \cdot 18H_2O$. Показаны возможности электронной (спектры диффузного отражения) и мессбауэровской спектроскопии в детектировании спинового состояния железа(II) в комплексах. Методом рентгеноструктурного анализа доказано включение комплексного катиона $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$ в циклофановые полости каликс[4]резорцинарен–анионов (рис. 3).

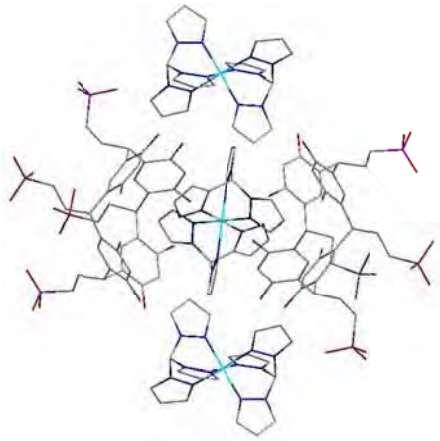


Рис. 3. Структура $Na_2[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_3(C[4]RES)_2$

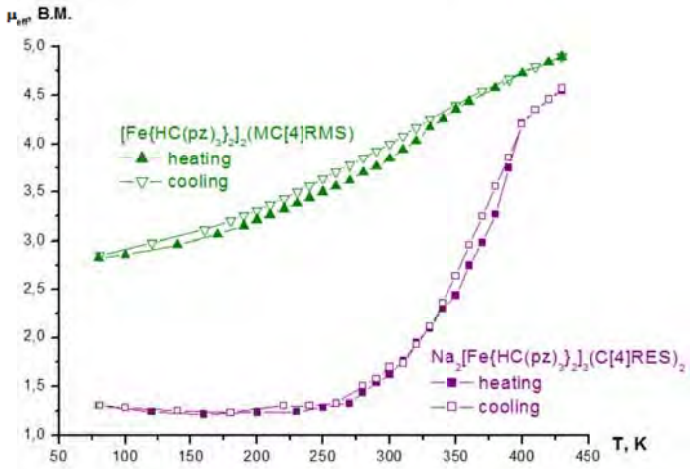


Рис. 4. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$

Зависимость эффективного магнитного момента от температуры в интервале 78-500 K (рис. 4) показывает, что в соединениях проявляется высокотемпературный СКО, который сопровождается термохромизмом (переходом цвета от коричневого до бежевого). Синтезированные соединения включения демонстрируют термостабильность до 450 K.

Список литературы

[1] O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, V.A. Daletsky, E.A. Shusharina, T.P. Griaznova, S.A. Katsyuba, V.V. Syakaev, V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina and S.E. Solovieva, Inorg. Chim. Acta, 363 (**2010**), 4059-4064.

[2] O.G. Shakirova, N.V. Kuratieva, E.V. Korotaev, L.G. Lavrenova, A. Ovsyannikov, I.S. Antipin and S.E. Solovieva, Inorg. Chim. Acta, 476 (**2018**), 129-135.

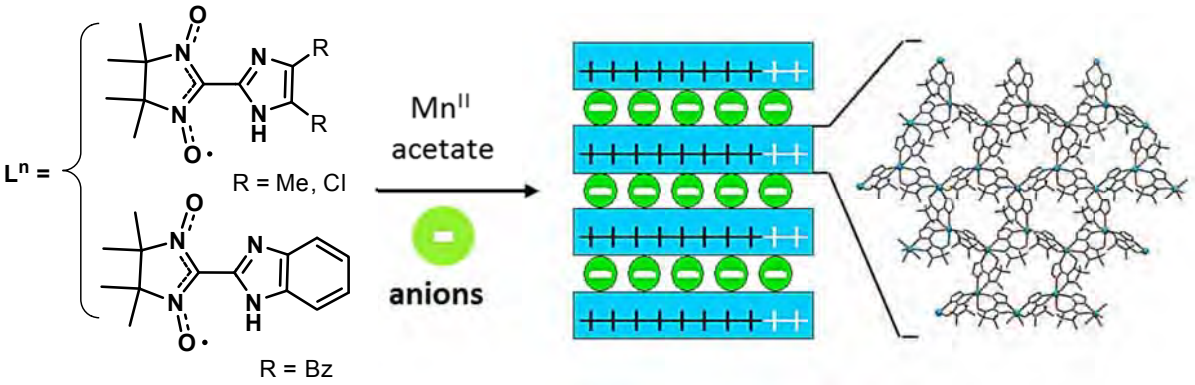
УД-III-7

МАГНЕТОХИМИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАМИ

Третьяков Е.В.[1], **Романов В.Е.**[1], **Luneau D.**[2], **Марюнина К.Ю.**[3], **Inoue K.**[4]

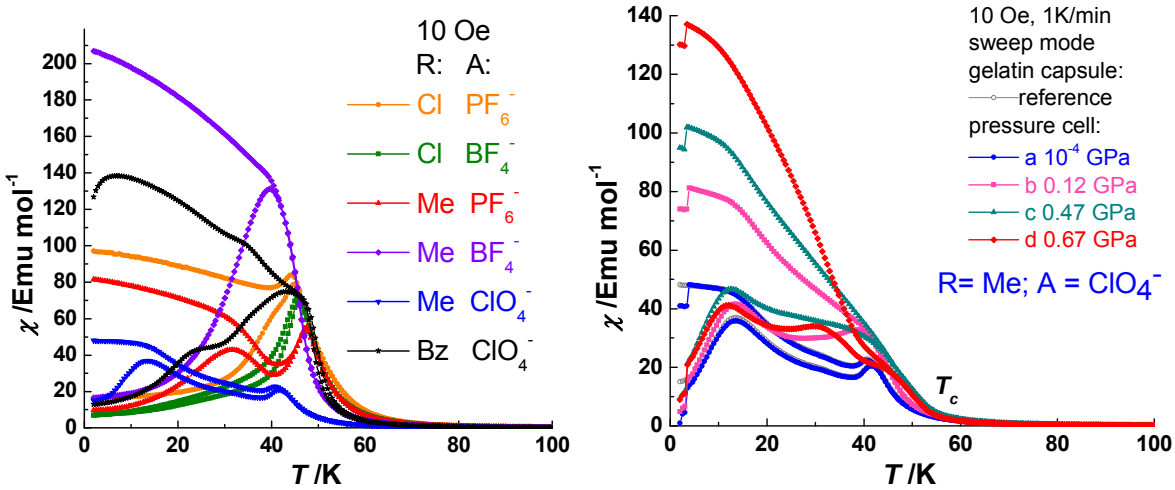
[1]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Université de Lyon, France*
[3]*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск*
[4]*Hiroshima University, Japan*
tretyakov@nioch.nsc.ru

Результатом поисковых исследований в области координационных соединений переходных металлов с нитроксильными радикалами стало создание оригинальных металл-радикальных магнитно-активных систем, проявляющих разнообразные эффекты магнитного упорядочения, магнитной бистабильности, а также валентного таутомеризма [**1**,2]. С целью систематического изучения комплексов марганца с нитроксилами, нами синтезирована серия новых гетероспиновых комплексов Mn(II) с нитронилнитроксильными радикалами $\{[Mn^{II}_2L^n_3]X\}_n$, где X = ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-. Все комплексы по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии обладают однотипным слоисто-полимерным строением, возникающим за счет мостиковой координации депротонированных нитроксилов L^n; в межслоевом пространстве располагаются ионы X, задающие расстояние между металл-радикальными слоями.



Проведены многочисленные измерения магнитных свойств комплексов $\{[Mn^{II}_2L^n_3]X\}_n$ в широком температурном диапазоне 2-300 K и давлениях от 10^{-4} до 0.67 GPa. Показано, что температура перехода комплексов в магнитно-упорядоченное состояние существенно зависит от заместителей R и

межслоевых противоионов X: так, T_N возрастает от 3.6 K в случае комплекса $\{[Mn^{II}_2(L^{R=H})_3]BF_4\}_п$ до 56 K для $\{[Mn^{II}_2(L^{R=Me})_3]ClO_4\}_п$, что является рекордным значением для данных систем. Найдено, что в области магнитного упорядочения температурные зависимости магнитной восприимчивости зависят как от состава $\{[Mn^{II}_2L^n_3]X\}_п$, так и от прилагаемого давления. Кроме того, зависимости магнитной восприимчивости в области магнитного упорядочения заметно различаются при проведении экспериментов в разных полях.



Зависимости χ/T для $\{[Mn^{II}_2L^n_3]X\}_п$ и зависимости χ/T для $\{[Mn^{II}_2L^{R=Me}_3]ClO_4\}_п$ при различных давлениях

Список литературы

[1] D. Luneau, P. Rey *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2591-2611.

[2] E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko *Russ. Chem. Rev*. **2009**, *78*, 971-1012.

[3] V.E. Romanov, I.Yu. Bagryanskaya, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, E.V. Zaytseva, D. Luneau, E.V. Tretyakov *Crystals* **2018**, *8*, 334.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки (Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова, идентификатор RFMEFI61619X0116).

УД-III-8

КОМПЛЕКСЫ НИТРАТА-ТЕТРАФТОРОБОРАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ, ОБЛАДАЮЩИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫМ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Виноградова К.А., Коротаев Е.В., Бушуев М.Б.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
kiossarin@mail.ru

Одной из горячих точек современной химии является синтез и исследование комплексов, демонстрирующих кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом. Спиновый переход может сопровождаться изменением цвета – термохромизмом, вследствие чего такие соединения могут быть интересны как термохромные индикаторы.

Поскольку характер спинового перехода зависит от многих факторов, важной проблемой является разработка подходов к направленному синтезу комплексов, обладающих спиновым переходом с желаемыми характеристиками. Например, характер спинового перехода в цепочечных полимерных комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами сильно зависит внешнесферного аниона [1]. Так, комплекс нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом (L) при комнатной температуре является низкоспиновым (LS, low spin state) и переходит в высокоспиновое состояние (HS, high spin state) около 340 K, в то время как замена нитрат-иона на тетрафторборат-ион приводит к тому, что соединение демонстрирует температуру перехода LS → HS около 244 K. Идея данной работы заключается в том, что синтез гетероанионных фаз комплексов железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом и варьирование соотношения анионов NO_3^-/BF_4^- может приводить к контролируемому изменению температуры спинового перехода в интервале 244-340 K.

Синтезированы гетероанионные твёрдые фазы $[FeL_3](NO_3)_{(1-x)}(BF_4)_x \cdot nH_2O$, составы фаз установлены по данным CHNF-анализа. Благодаря мостиковой функции молекул L комплексные катионы в составе фаз имеют 1D-полимерное цепочечное строение, анионы и молекулы воды располагаются в полостях между комплексными катионами. Фазы с x = 0.10 – 0.90 являются фазами на основе фазы $[FeL_3](NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$. Фазы с x = 0.10 – 1.95 являются новой фазой, отличной от фаз $[FeL_3](NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ и $[FeL_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$.

Постепенное изменение соотношения между анионами действительно позволяет нам влиять на характер спинового перехода: с увеличением содержания нитрат-ионов в составе фазы спиновый переход смещается к более высоким температурам (рис. 1) и появляется термический гистерезис, свойственный для фазы $[FeL_3](NO_3)_2$. Важно, что для фазы $[FeL_3](BF_4)_{0.35}(NO_3)_{1.65}$ наблюдается спиновый переход с петлёй гистерезиса шириной около 50 K, центрированной около комнатной температуры. Температуры спинового перехода для синтезированных гетероанионных фаз приведены в таблице 1.

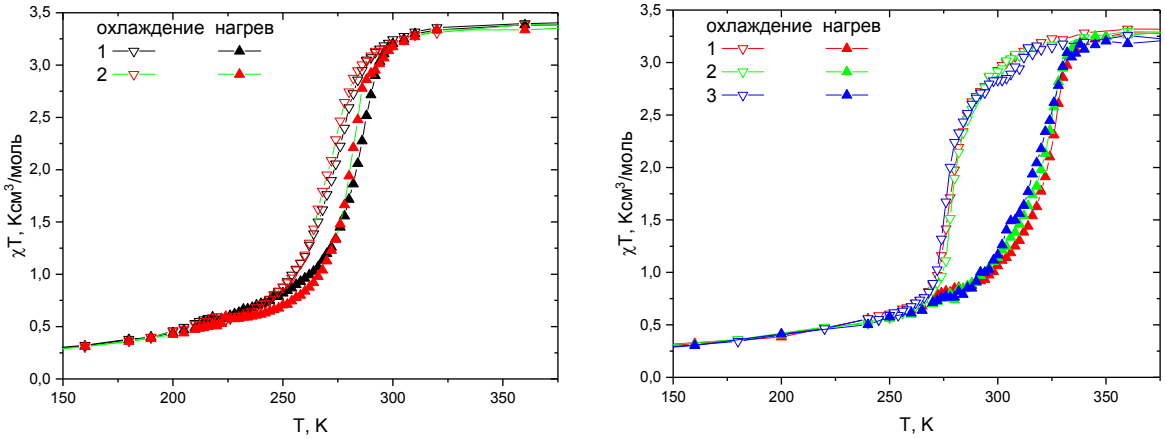


Рис. 1. Магнитные данные для фаз $[FeL_3](BF_4)_{1.45}(NO_3)_{0.55}$ (*слева*) и $[FeL_3](BF_4)_{0.35}(NO_3)_{1.65}$ (*справа*)

Таблица 1. Состав комплексов Fe(II) и магнитные свойства дегидратированных фаз

Состав комплексов Fe(II)	$T\uparrow$	$T\downarrow$	ΔT
$[FeL_3](NO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$	337–345 K	316–313 K	32 K
$[FeL_3](BF_4)_{0.10}(NO_3)_{1.90} \cdot H_2O$	333 K	303 K	30 K
$[FeL_3](BF_4)_{0.35}(NO_3)_{1.65} \cdot 1.5H_2O$	325 K	278 K	47 K
$[FeL_3](BF_4)_{0.50}(NO_3)_{1.50} \cdot 1.5H_2O$	317 K	295 K	28 K
$[FeL_3](BF_4)_{0.85}(NO_3)_{1.15} \cdot 1.5H_2O$	310 K	300 K	10 K
$[FeL_3](BF_4)_{0.90}(NO_3)_{1.10} \cdot 0.5H_2O$	308 K	300 K	8 K
$[FeL_3](BF_4)_{1.00}(NO_3)_{1.00} \cdot 1.5H_2O$	304 K	296 K	8 K
$[FeL_3](BF_4)_{1.25}(NO_3)_{0.75} \cdot 1.5H_2O$	292 K	274 K	18 K
$[FeL_3](BF_4)_{1.45}(NO_3)_{0.55} \cdot H_2O$	290 K	277 K	13 K
$[FeL_3](BF_4)_{1.95}(NO_3)_{0.05} \cdot H_2O$	245 K	245 K	0 K
$[FeL_3](BF_4)_{2.00} \cdot H_2O$	244 K	232 K	8 K

Список литературы

[1] L.G. Lavrenova and O.G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 670-682.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-00277.

УД-III-9

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ

Коковкин В.В.[1,2], **Коротаев Е.В.**[1], **Миронов И.В.**[1,2], **Лавренова Л.Г.**[1,2]

[1]*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, basil@niic.nsc.ru*
[2]*ФГАОУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

Для экспериментального изучения спин-кроссовера (СКО) в растворе применяют широкий спектр методов. Наиболее часто используют метод статической магнитной восприимчивости, позволяющий получить зависимость магнитного момента от температуры, применяют также методы электронной, ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии. Менее распространены электрохимические методы, в том числе потенциометия, кондуктометрия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Переход между низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) формами комплексов железа(II) сопровождается изменением не только магнитного момента, но и всех основных молекулярных параметров: расстояний металл-лиганд, валентных углов, структур электронных уровней, колебательных частот и т.д.

В докладе будет представлено исследование комплексов сульфата железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (L^1) состава $[Fe(L^1)_2]SO_4$ в водном растворе методами магнетохимии, спектрофотометрии в УФ, видимой и ближней ИК-областях, кондуктометрии, потенциометрии и ЦВА. Проведено также изучение комплексов железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом (L^2) состава $[Fe(L^2)_3]A_i$ в водном растворе (где A = NO_3^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, BF_4^-, I^-, Br^-) и для A = 2-NS^- (2-нафталинсульфонат) в диметилформамиде (ДМФ). В твердой фазе все соединения обладают СКО $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Показано, что комплекс $[Fe(L^1)_2]SO_4$ в водном растворе, а также $[Fe(L^2)_3](NS)_2$ в ДМФ также проявляют СКО.

Комплексы с L^1. Методом потенциометрии для растворов $[Fe(L^1)_2]SO_4$ определены константы протонирования: $\lg K_{1H} = 2.53 \pm 0.02$, $\lg K_{1H}K_{2H} = 4.33 \pm 0.01$. Из данных спектрофотометрии для двух длин волн с максимумами 330 и 270 нм с учетом протонирования получены константы образования комплексов $[Fe(L^1)_2]SO_4$ и $[Fe(L^1)_2]SO_4$ $\lg \beta_2 = 8.62$ и $\lg \beta_1 \approx 4$. При этом образуется

преимущественно комплекс состава Fe(II):L = 1:2, который формируется уже при самых малых добавках лиганда к раствору. При нагревании от 23 до 60 °C в спектрах поглощения 400-1000 нм обнаружено уменьшение величины оптической плотности в максимуме на 520 нм и ее рост при 960 нм. Первый пик относится к НС форме комплекса $[Fe(L^1)_2]SO_4$, второй – к ВС форме. Сравнение кривых ЦВА $FeSO_4$ и комплекса $[Fe(L^1)_2]SO_4$ показало существование двух эффектов, относящихся к ред-окс реакции центрального атома. Первый эффект определяется концентрационной зависимостью пиков тока на ЦВА при комнатной температуре. При этом регистрируется две пары анодных и катодных пиков. Второй эффект обусловлен температурной зависимостью пиков тока.

Комплексы с L^2. Проводимость водных растворов комплексов изучали при концентрации $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в термостатируемой ячейке при 25 °C и перемешивании. Из этих данных была оценена электропроводность катиона железа(II) 55 ± 5 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$. Методом ЦВА изучены электрохимические свойства комплексов Fe(II): $[Fe(L^2)_3]A_i$, где A = NO_3^-, BF_4^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, в водном растворе на Pt-электроде и в твердой фазе на пастовом электроде. Найдено, что для комплексов $[Fe(L^2)_3]A_i$ и в растворе, и в твердой фазе на вольтамперограммах наблюдаются только по одному катодному и анодному пикам тока, что отвечает превращению $Fe^{2+}_{aq} \leftrightarrow Fe^{3+}_{aq} + e$. Методом кондуктометрии в растворе ДМФ для комплекса $[Fe(L^2)_3](2\text{-}NS)_2$ обнаружено существование полимерных фрагментов, а на кривых ЦВА проявляются характерные пики, характеризующие комплексообразование.

Список литературы

[1] Kokovkin V.V., Mironov I.V., Korotaev E.V., Shayapov V.R., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Studies on sulfate iron(II) complex with tris(pyrazol-1-yl)methane exhibiting spin crossover in aqueous solutions // ChemistrySelect. **2019**. V. 4. P. 9360-9366.

Благодарность

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-53-00006 Bel_a).

УД-III-10

МЕТОД ФМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК

Котов Л.Н., Ласёк М.П.*, Власов В.В., Турков В.К., Бакина К.А.

«Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина», Сыктывкар, Россия
**E-mail: mplasek@yandex.ru*

Исследования магнитных нанокомпозитных материалов ведутся уже несколько десятилетий [1,2], но до сих пор многие их свойства ещё недостаточно изучены. Это обстоятельство связано со сложной структурой таких материалов и большим разнообразием их неоднородных структур, в зависимости от состава. Работа посвящена выявлению связи характеристик ФМР со структурами композитных пленок (металл-диэлектрик) с составами: $(Fe_{0.48z}+Co_{0.52z}+B_{(1-z)})_x+(SiO_2)_{(1-x)/3}$ (где x ~ 0.42 ÷ 0.87, z ~ 0.67 ÷ 1).

Напыление плёнок осуществлялось на лавсановые подложки методом ионной бомбардировки мишеней металлических сплавов $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ и навесок из диэлектрика SiO_2. Состав и толщина пленок определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3. Характеристики (полуширина линии и резонансные поля) ферромагнитного резонанса (ФМР) пленок определялись с помощью радиоспектрометра РЭ-1306 на частоте поля f = 9.36 ГГц при комнатной температуре. Внешнее магнитное поле было направлено касательно к плоскости пленки. Переменное магнитное поле было направлено параллельно плоскости пленки и перпендикулярно постоянному полю. Удельное сопротивление композитных плёнок определялось с помощью мегомметра Е6-17.

На рис. 1а показаны зависимости резонансных полей $H_{рез}$ от x. Резонансное поле $H_{рез}(x)$ монотонно убывает с ростом x, что соответствует увеличению однородности поля внутри каждой магнитной области и дальнейшему увеличение их размеров. В диапазоне концентрации от 0,55 до 0,60 происходит резкий спад резонансного поля и резкое уменьшение удельного сопротивления на два порядка. Для пленок с концентрацией x ниже порога перколяции (x ≤ 0,55) металлические гранулы хаотически распределены в диэлектрической матрице. В пленках с концентрацией x выше порога перколяции металлические гранулы объединяются и образуют проводящие каналы. Слияние очень мелких

гранул и образование более крупных приводит к росту средней намагниченности пленки.

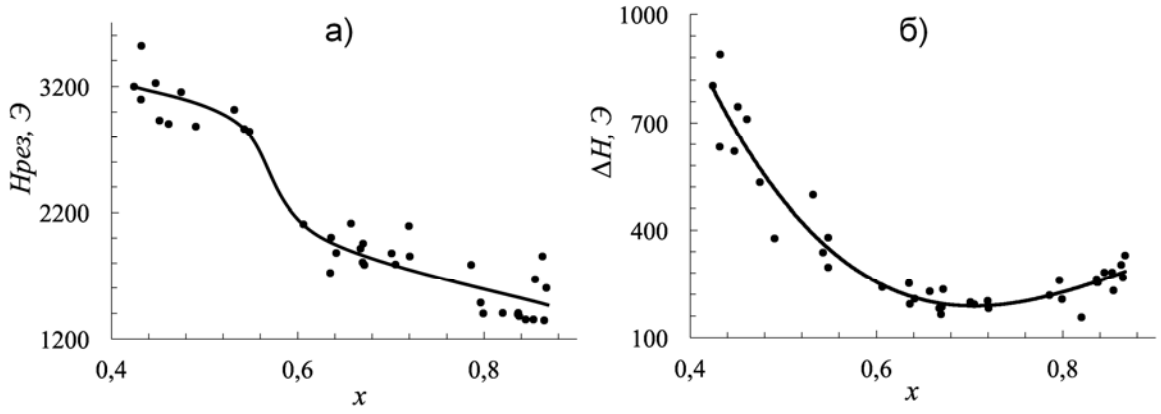


Рис. 1. Зависимости резонансных полей (а) и ширины линии поглощения (б) от x

На рис. 1б показаны зависимости ширины линии ФМР ΔH от x. ΔH уменьшается с ростом x до x=0,7. Уменьшения ΔH возможно связано с уменьшением разброса размеров и формы магнитных металлических гранул при их объединении в крупные магнитные гранулы, которые остаются разделёнными диэлектриком до концентраций x<0,55. В области порога перколяции крупные гранулы объединяются и образуют металлические каналы, при этом увеличивается диполь-дипольное взаимодействие, приводящее к уменьшению ширины линии поглощения.

Список литературы

[1] Антонец, И.В. Механизм динамической проводимости аморфных наногранулированных пленок «металл-диэлектрик» в диапазоне сверхвысоких частот / И.В. Антонец [и др.] //Журнал радиоэлектроники. **2014**. N 4. P.1-45.

[2] Котов, Л.Н. Магнитная структура и ВЧ, СВЧ электрические потери в композитных плёнках / Л.Н. Котов [и др.] // Вестник ЧелГУ. **2015**. № 22 (377). С. 75-82.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-57-150001).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ IV.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

УД-IV-1

К ПРОБЛЕМЕ СИММЕТРИЯ–СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Борисов С.В.[1], **Магарилл С.А.**[1], **Первухина Н.В.**[1,2]

[1]*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, borisov@niic.nsc.ru*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

В результате процесса кристаллизации все многообразие состояний частиц кристаллизующейся фазы сокращается до их конфигурации в повторяющемся объеме элементарной ячейки. В термодинамике идеальную кристаллическую структуру характеризуют нулевой энтропией.

Трансляционная симметрия возникает в результате преобразований всех видов колебаний взаимодействующих материальных частиц (атомов, химически прочных атомных групп) в плоские стоячие упругие волны разных ориентаций и частот. Стабильность обеспечивается сосредоточением масс в узловых плоскостях этих волн. Участие в коллективных колебаниях лишает частицы индивидуальных степеней свободы. Выделившаяся при этом энергия – часть теплоты кристаллизации.

Конфигурацию частиц в объеме элементарной ячейки упорядочивают элементы точечной симметрии: поворотные оси, плоскости зеркального отражения и их комбинации с переносами. В результате объем пространства, необходимый для описания структуры, сокращается до фундаментального V*, равного объему элементарной ячейки V_0, деленному на порядок (кратность) M – совокупность всех операций симметрии в элементарной ячейке. Чем меньше эта «информационная ячейка», тем меньше в ней частиц, тем более стабильна эта конфигурация.

Второй критерий стабильности связан с тем, что в этом объеме V* будут атомы, координаты которых могут меняться и атомы, у которых они частично или полностью фиксированы элементами симметрии, т.е. атомы с утраченными степенями свободы. В стандартном описании кристаллических структур число степеней свободы атомов в объеме V* – это число всех «свободных», т.е. нефиксированных симметрией координат базисных атомов (n_s). Критерий $S=n_s/n_p$ (n_p – число всех атомов в примитивной ячейке структуры) учитывает эффект упорядочения атомов в частных позициях элементарной ячейки, и его

снижение также повышает стабильность структуры. Заметим, что критерии V* и S не используют энергию химических взаимодействий между атомами и поэтому пригодны для сопоставления структур однотипных по составу и определения общей тенденции в остальных случаях.

Главенствующая роль симметрии как фактора, обеспечивающего стабильность атомных конфигураций в конденсированных атомных системах, объясняет популярность высокосимметричных структурных типов среди природных и синтезированных веществ: апатиты, шпинели, перовскиты, гранаты… Это своеобразные трафареты (шаблоны), в которых вынуждены размещаться атомы и их химически прочные группировки (SiO_4, CO_3 и т.п.), часто жертвуя своими предпочтениями ради общей симметрии. Так, в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ Mg оказывается в кислородном тетраэдре, а меньший по размеру Al – в октаэдре, но зато реализуется одна из высокостабильных структур ($Fd\bar{3}m$, V*=2,75 Å^3, S=1/14=0,017).

В практическом применении кристаллических материалов стабильность означает устойчивость структуры к изменениям температуры, давления состава и, следовательно, целенаправленный синтез материалов должен обеспечивать как максимум полезных свойств, так и максимальную симметрию структуры. Для исследования кристаллических структур разработан метод кристаллографического анализа [1-3]. Результаты для ряда структур:

Алмаз	Сфалерит	Гранат	Апатит
C	ZnS	$Al_2Ca_3(SiO_4)_3$	$Ca_5(PO_4)_3OH$
$Fd\bar{3}m$	$F\bar{4}3m$	$Ia\bar{3}d$	$P6_3/m$
V*=0,24 Å^3	V*=7 Å^3	V*=17,3 Å^3	V*=44 Å^3
S=0/2=0	S=2/10=0,2	S=3/80=0,037	S=11/42=0,26

Список литературы

[1] Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Crystallogr. Rep. **2020**, 65(1), 5.
[2] Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev., **2015**, 84(4), 393.
[3] Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // J. Struct. Chem., **2019**, 60(8), 1243.

УД-IV-2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ CdS И $Cd_{1-x}Mn_xS$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Евтушок Б.Ю.[1,2], Черепанова С.В.[1,2], Козлова Е.А.[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,* kozlova@catalysis.ru

[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

В связи с ежегодным ростом потребления энергии и сокращением запасов ископаемого углеродсодержащего сырья возникает необходимость освоения новых видов возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего является развитие солнечной энергетики. Одним из самых эффективных способов в этом случае может стать создание фотокаталитических систем для получения водорода [1]. Перспективными фотокатализаторами получения водорода считаются сульфид кадмия, CdS, и твердые растворы на его основе, например, $Cd_{1-x}Mn_xS$. Данные наноразмерные твердые растворы имеют большую дефектность. Для корректного описания структуры таких материалов традиционные методы определения и уточнения структуры, которые могут быть использованы для хорошо окристаллизованных совершенных материалов, например, метод Ритвельда, не подходят, как и в случае дефектного гидроцинкита [2].

В данной работе исследованы образцы нанокристаллического сульфида кадмия CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xS$, полученные осаждением из растворов солей с последующей гидротермальной обработкой при температурах 80, 100, 120 и 140 °C, активные в процессе фотокаталитического разложения воды для получения водорода. Исследование проводилось методом рентгеновской дифракции. Прецизионное определение средних размеров и формы наночастиц, а также детальный анализ их структуры с определением вероятности дефектов упаковки производились методом расчета рентгеновских дифракционных картин на основе моделей дефектных кристаллов по формуле Дебая с последующей оптимизацией с использованием генетического алгоритма.

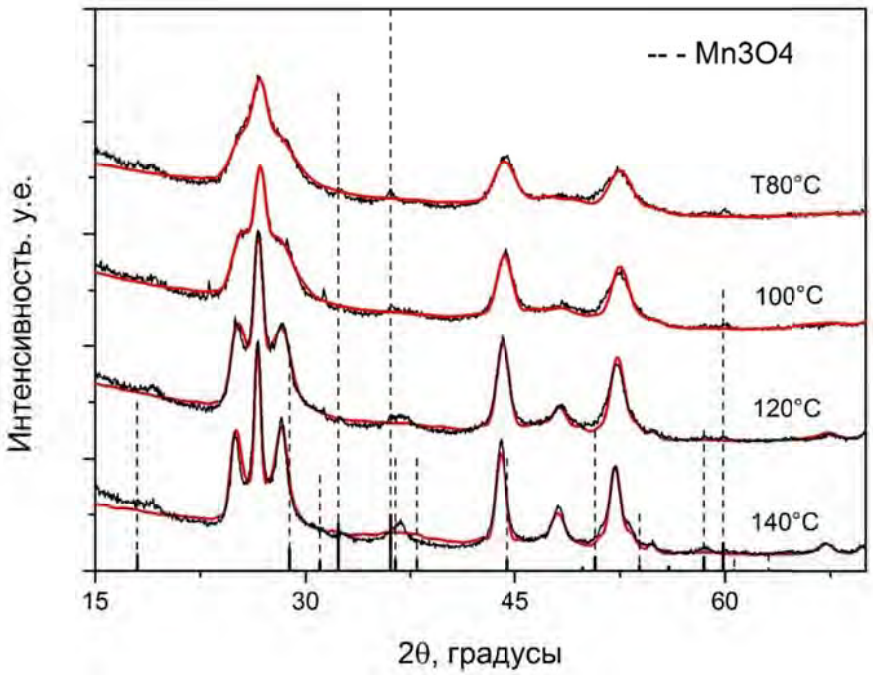


Рисунок 1. Сравнение расчетных рентгенограмм с экспериментальными для образцов $Cd_{1-x}Mn_xS$, синтезированных при различных температурах. Красным цветом – расчетные рентгенограммы, черным цветом – экспериментальные

Было показано, что при всех температурах синтеза частицы CdS и $Cd_{1-x}Mn_xS$ очень дефектны. С ростом температуры синтеза вероятность дефектов упаковки уменьшается для CdS с 0.55 до 0.46, а для $Cd_{1-x}Mn_xS$ – с 0.47 до 0.36, то есть структура частиц в обеих сериях постепенно приближается к структуре вюрцита. Показано, что при всех температурах синтеза частицы CdS и $Cd_{1-x}Mn_xS$ имеют эллипсоидальную форму, причем эллипсоиды вытянуты вдоль направления перпендикулярного дефектам упаковки. С ростом температуры синтеза происходит увеличение средних размеров кристаллитов. При T = 80 °C частицы CdS имеют меньшие размеры по сравнению с $Cd_{1-x}Mn_xS$. С увеличением температуры синтеза происходит более быстрый рост размеров частиц CdS по сравнению с $Cd_{1-x}Mn_xS$. Как показано на рисунке 1, предложенная модель показывает высокую точность аппроксимации.

Список литературы

[1] Е.А. Козлова, В.Н. Пармон, *Успехи Химии* **2017**, 9, 870.

[2] S.V. Cherepanova, D.V. Markovskaya, E.A. Kozlova, *Acta Cryst. B* **2017**, 73, 360.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МД-79.2020.3.

УД-IV-3

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Немцев И.В.[1,2], **Тамбасов И.А.**[2], **Иваненко А.А.**[1,2], **Шабанова О.В.**[3], **Зырянов В.Я.**[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036, ivan_nemtsev@mail.ru
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, ул. Академгородок, 50, строение № 38, Красноярск, 660036
[3]Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036

В последнее время большой интерес исследователей и инженеров в различных областях современных технологий привлекают фотонно-кристаллические (ФК) структуры вследствие их уникальных оптических свойств, обусловленных соразмерностью параметра периодичности ФК и длины волны излучения. Среди таких структур особое место занимают опалоподобные структуры, представляющие собой трёхмерные периодические коллоидные кристаллы, что, в частности, обусловлено возможностью их изготовления с использованием относительно простых и недорогих технологий производства [1,2].

Основными методами изучения структурных особенностей опала являются методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической спектроскопии [3]. Данная работа демонстрирует возможности методов инфракрасной Фурье-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии в приложении к исследованию параметров кристаллической структуры трёхмерного высокоупорядоченного опала, состоящего из монодисперсных субмикросфер полиметилметакрилата.

Исследуемые образцы изготавливались из ПММА-микросфер с высокой монодисперсностью, упакованных в гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку. На Рис. 1 представлена высококачественная поверхность опала, который имеет экстраполированную отражательную способность 98 % при нормальном падении [4]. Методами СЭМ и ИК-спектроскопии проведено исследование трёх образцов с различным упорядочением микросфер.

Как показала СЭМ, в образце 1 наблюдается ближний порядок. В образце 2 зафиксирована многодоменная структура с множественными дефектами: доменными стенками, вакансиями и т.д. Показано, что в доменах существует дальний порядок из полимерных сфер. Образец 3 имеет наилучшую структуру: существует дальний порядок идеально упорядоченных сфер.

FTIR с угловым разрешением выявила, что образец 1 показал отражательную способность менее 4 %, образец 2 – 30 %, а образец 3 – 86 %. Максимум отражения наблюдается при 12° и ослабевает с увеличением угла (Рис. 2). Измерен спектр при 56° для образца 3. Обнаружено расщепление пиков на 706 и 725 нм. Кроме того, небольшие дифракционные пики также наблюдались на 481, 524 и 599 нм. Это можно объяснить дифракцией света на разных плоскостях идеально упорядоченных сфер.

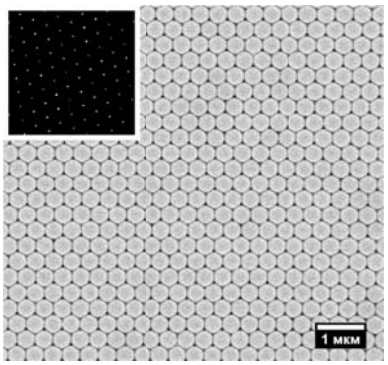


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности 111 плотноупакованных сфер ПММА образца 3. На вставке – Фурье-преобразование, демонстрирующее кристаллическую ГЦК структуру поверхности

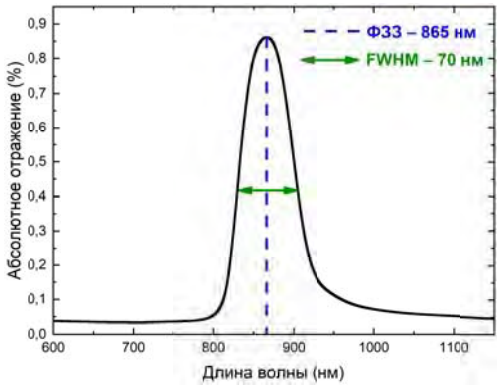


Рис. 2. ИК-Фурье спектр абсолютного отражения образца 3 при угле падения 12°. Центр фотонной запрещенной зоны расположен на λ = 865 нм

Список литературы

[1] Shabanova, O.V. Features of self-assembly of opal-like structures based on poly(methyl methacrylate) submicron dispersions / O.V. Shabanova, M.A. Korshunov, I.V. Nemtsev, A.V. Shabanov // Nanotechnologies in Russia. **2016**. T.11, №9-10. C.633-639.

[2] Nemtsev, I.V. Morphology stability of polymethylmethacrylate nanospheres formed in water – acetone dispersion medium / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, N.P. Shestakov, A.V. Cherepakhin, V.Y. Zyryanov // Applied Physics A. **2019**. T.125, №10. C.738.

[3] Nemtsev, I.V. Electron microscopy investigation of polymethylmethacrylate spherical particles & artificial opals based on it / I.V. Nemtsev, O.V. Shabanova, A.V. Shabanov // Vestnik SibSAU. **2012**. T.1, №41. C.126-129.

[4] Nemtsev, I.V. Angle-resolved reflection spectroscopy of high-quality PMMA opal crystal / I.V. Nemtsev, I.A. Tambasov, A.A. Ivanenko, V.Y. Zyryanov // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. **2018**. T.28, C.37-44.

Благодарности

Мы выражаем благодарность за поддержку Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

УД-IV-4

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ Mg-Al СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ

Черепанова С.В.[1], **Леонтьева Н.Н.**[2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: svch@catalysis.ru

[2]*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,*
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644065,
e-mail: n_n_leonteva@list.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) имеют струкутру гидроталькита, которая состоит из бруситоподобных слоев, т.е. слоев типа $Mg(OH)_2$, образованных OH группами. В структуре гидроталькита октаэдры заполнены двухвалентными и трехвалентными катионами. Последние создают избыточный положительный заряд, который компенсируется межслоевыми анионами. Межслоевые пространства также содержат молекулы H_2O. Методом рентгеновской дифракции с использованием расчета рентгеновских дифракционных картин на основе моделей дефектных кристаллов было показано, что структура исходных карбонатсодержащих Mg-Al СДГ представляет собой смесь $3R_1$ (AC = CB = BA = ...) и $2H_1$ (AC = CA = ...) политипов. При температуре ~ 200 °C Mg-Al СДГ теряют воду и образуют метастабильную дегидратированную фазу. Было показано, что дегидратированная фаза состоит из политипов $3R_2$ (AC ~ BA ~ CB ~ ...) и 1H (AC ~ AC ~ ...). Таким образом, дегидратация является топотактической реакцией, превращающей призматические межслоевые пространства в октаэдрические. Было показано, что такая трансформация при потере молекул воды происходит вследствие изменения ориентации карбонатных групп и выхода части катионов в межслоевое пространство. Дальнейший нагрев приводит к декарбонизации и дегидроксилированию, т.е. к превращению дегидратированной фазы в смешанный Mg-Al оксид. Показано, что при ~ 400 °C смешанный Mg-Al оксид состоит из MgO-подобных октаэдрических слоев и Mg-Al шпинелеподобных слоев, состоящих из октаэдров и тетраэдров. При этом, шпинелеподобные слои содержат дефекты упаковки в двух направлениях. Таким образом, структура является разупорядоченной в трех направлениях. Формирование вышеуказанных структур доказано расчетами рентгенограмм на основе моделей дефектных кристаллов.

УД-IV-5

АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КИСЛОГО МАЛЕАТА L-ЛЕЙЦИНИЯ

Архипов С.Г.[1,2], **Лосев Е.А.**[1,2], **Нгуен Т.Т.**[2], **Рычков Д.А.**[2,3], **Болдырева Е.В.**[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: arksergey@gmail.com
[2]ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090, Россия
[3]ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия

Кристаллы ассоциируются с хрупкими объектами, раскалывающимися при механическом воздействии. Однако описаны соединения, монокристаллы которых претерпевают впечатляющую упругую (можно завязать монокристалл в узел) и пластическую деформацию. Ранее монокристаллы таких соединений изучались только при комнатной температуре. В проделанной работе было показано, что для монокристаллов кислого малеата L-лейциния **(L-LeuH$^+$)·M$^-$** способность к экстремальной пластической деформации сохраняется вплоть до температуры кипения жидкого азота (рис. 1).

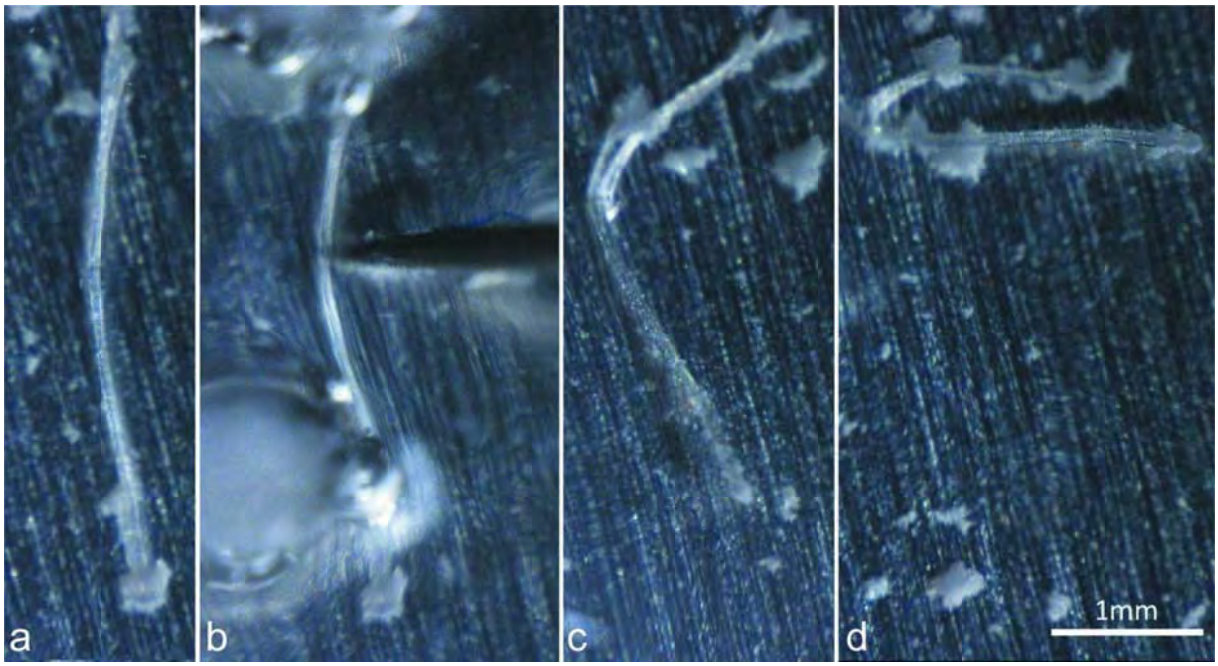


Рисунок 1. Кадры из видео, демонстрирующего процесс трехточечного изгиба монокристалла кислого малеата L-лейциния помещённого в жидкий азот

Кристаллическая структура **(L-LeuH$^+$)·M$^-$** была проанализирована при температурах 293(2) К, 275(2) К и далее до 100(2) К с шагом 25 К с точки изменения геометрии водородных связей, конформаций молекул и Ван-дер-

Ваальсовых взаимодействий. Было показано отсутствие фазовых переходов на данном температурном диапазоне. Была построена зависимость изменения объёма элементарной ячейки **(L-LeuH$^+$)·M$^-$** от температуры при охлаждении, определены параметры главных осей эллипсоида деформации. Направления осей эллипсоида деформации были сопоставлены с основными структурными мотивами в кристалле. Было выдвинуто предположение о том, что пластические свойства данной молекулярной соли L-лейциния обусловлены лабильностью смешанных слоёв L-лейцина и малеиновой кислоты (за счёт наличия «слабых» гидрофобных контактов между ними), что позволяет им скользить вдоль оси *b* элементарной ячейки при деформации кристалла **(L-LeuH$^+$)·M$^-$** (рис. 2). Сохранение способности к изгибу кристаллов **(L-LeuH$^+$)·M$^-$** при температуре кипения жидкого азота было связано с отсутствием фазовых переходов при понижении температуры.

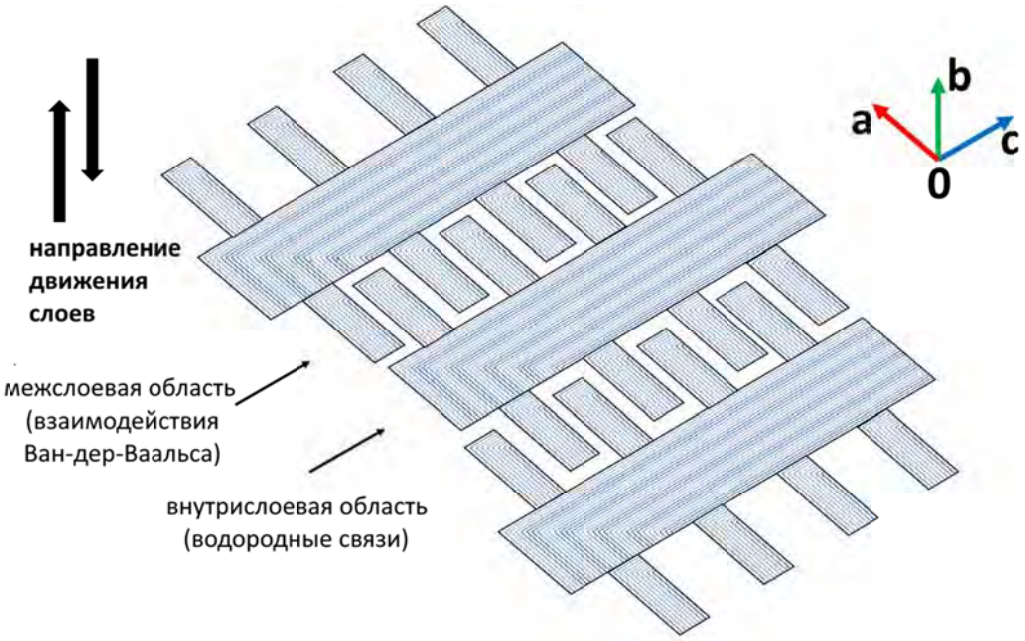


Рисунок 2. Предполагаемая модель скольжения слоев в структуре **(L-LeuH$^+$)·M$^-$**

Список литературы

[1] S.G. Arkhipov, E.A. Losev, T.T. Nguyen, D.A. Rychkov, E.V. Boldyreva // Acta Cryst. Sec. B. **2019**. V. 75, Pt 2. P. 143-151. DOI 10.1107/S2052520619000441.

Благодарности

Работа была поддержана грантами РФФИ (№18-43-543004 р_мол_а, РФФИ №16-33-60089 мол_а_дк) и проектом АААА-А19-119020890025-3 Минобрнауки РФ.

УД-IV-6

IN SITU РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЕЦ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Булавченко О.А.[1,2], **Венедиктова О.С.**[1,2], **Афонасенко Т.Н.**[3], **Цырульников П.Г.**[3], **Черепанова С.В.**[1,2], **Цыбуля С.В.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*
isizy@catalysis.ru

Развитие современных технологий in situ рентгеновской дифракции открывает новое горизонты для исследования различных материалов. Для того чтобы, например, создавать новые катализаторы, необходимо понимание их состояний на разных стадиях приготовления и эксплуатации. Современные методы in situ позволяют контролировать состояние катализатора непосредственно в реальных условиях синтеза, активации и каталитической реакции катализатора. In situ рентгеновская дифракция может использоваться для исследования химических и фазовых превращений, образования стабильных фаз и промежуточных соединений, наличия точечных и линейных дефектов, образования наноструктурированных состояний.

В данной работе с помощью in situ рентгеновский дифракции исследовался процесс «термоактивации» Mn-содержащих оксидных катализатора полного окисления углеводородов и CO. Эффект «термоактивации» заключается в значительном увеличении каталитической активности после прокаливания MnO_x-Al_2O_3 катализаторов при 950-1000 °C. Активный компонент катализаторов формируется в результате разложения высокотемпературного предшественника (кубической шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$) с последующим выделением наноструктурированного состояния, представляющего собой $Mn_3O_{4+\delta}$, и аморфного Al-содержащего компонента [1,2]. Разложение сопровождается образованием слабо связанного кислорода, который, по-видимому, и активен в реакциях окисления. Структура активного компонента напрямую связана с составом высокотемпературного предшественника – чем выше концентрация катионов марганца в кубической шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$, тем больше $Mn_3O_{4+\delta}$ и слабосвязанного кислорода (δ) появляется в продукте разложения. В тоже время, при замене Al на родственных элемент Ga происходит снижение каталитической активности.

Для того чтобы понять природу активного компонента, детальный механизм разложения высокотемпературного предшественника был исследован на модельных системах – однофазных шпинелях $Mn_{3-x}Al_xO_4$ и $Mn_{3-x}Ga_xO_4$. Рентгеноструктурный анализ in situ показывает, что при нагревании и охлаждении на воздухе обе шпинели разлагаются в диапазоне температур 400-800 °C. Этот процесс сопровождается частичным окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} и образованием катионных вакансий в структуре шпинели, что приводит к разложению исходного оксида на две фазы типа шпинели. При нагревании оксид $Mn_{3-x}Al_xO_4$ распадается за счет диффузии катионов Mn к поверхности и его сегрегации в наночастицы Mn_3O_4. Спинодальное разложение исходной шпинели происходит во время охлаждения, вызванного кластерированием катионов Mn^{3+}[3]. Для шпинели $Mn_{3-x}Ga_xO_4$ продукты разложения при охлаждении и нагревании различны. Разложение $Mn_{3-x}Ga_xO_4$ приводит к образованию двух шпинельных структур с одинаковым отношением Mn/Ga, но с различным содержанием кислорода [4]. Таким образом, результаты in situ рентгеноструктурных исследований показали, что различие в каталитической активности при окислении CO в катализаторах MnO_x-Al_2O_3 и MnO_x-Ga_2O_3 обусловлено зразличным механизмом разложения высокотемпературных предшественника.

Список литературы

[1] P.G. Tsyrul'nikov, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, S.A. Stuken, A.V. Bubnov, E.I. Grigorov, A.V. Kalinkin and V.I. Zaikovskii, *Kinetics and Catalysis*, **1991**, 32, 387-394.

[2] O.A. Bulavchenko, T.N. Afonasenko, P.G. Tsyrul'Nikov and S.V. Tsybulya, *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 459, 73-80.

[3] S.V. Cherepanova, O.A. Bulavchenko, E.Y. Gerasimov and S.V. Tsybulya, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 3411-3421.

[4] O.S. Venediktova, O.A. Bulavchenko, T.N. Afonasenko, P.G. Tsyrul'nikov, Z.S. Vinokurov, Y.A. Chesalov and S.V. Tsybulya, *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 725, 496-503.

УД-IV-7

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цыбуля С.В.[1,2]

[1]*ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
tsybulya@catalysis.ru

Наноструктуры, представляющие собой совокупность наноразмерных частиц (имеющих кристаллическую структуру или некристаллических), являются специфическими объектами для рентгеноструктурного анализа, так как в задачи исследования входит не только определение или (чаще) уточнение атомной структуры, но и установление параметров наноструктуры – размеров, формы наночастиц, способов их стыковки друг с другом. Дифракционные картины наноструктурированных материалов, получаемые в обычной технике порошковой дифракции, тем не менее, могут существенным образом отличаться от дифрактограмм поликристаллических объектов с регулярной структурой. Говоря о дифракции на нанокристаллических объектах, в первую очередь, обращают внимание на уширение дифракционных пиков в силу размерных причин. Однако это не единственный и не самый сложный для анализа дифракционный эффект. Анизотропия уширения дифракционных пиков в зависимости от индексов отражения hkl, «исчезновение» дифракционных максимумов, характерных для кристаллических аналогов, значительный вклад диффузного рассеяния, в том числе, в виде появления выраженных пиков, не отвечающих кристаллической решетке, нарушение правил погасания, межчастичная дифракция от упорядоченных ансамблей нанобъектов (в том числе, не имеющих кристаллической структуры) – эти и другие явления требуют внимания исследователя и специальных подходов, позволяющих извлекать полезную информацию о строении изучаемых объектов.

В докладе будут рассмотрены особенности анализа дифракционных картин наноструктурированных порошковых материалов, включая возможности различных методов моделирования теоретических дифракционных картин для различных типов наноструктур.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8).

УД-IV-8

ПРИМЕНЕНИЕ DEBYE SCATTERING EQUITATION В ПРОГРАММЕ DIANNA (DIFFRACTION ANALYSIS OF NANOPOWDERS) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАНОСТРУКТРЫ

Яценко Д.А.[1,2], **Цыбуля С.В.**[1,2], **Пахарукова В.П.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,* yatsenko@catalysis.ru

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Известно, что физико-химические свойства материалов непосредственно определяются особенностями структуры и морфологии, которые могут быть выявлены дифракционными методами. Для наноматериалов может быть получена дополнительная информация о дефектах, форме и взаимном расположении наноразмерных кристаллитов.

Интерпретация данных может быть проведена методом DFA (Debye Function Analysis) на основе формулы Дебая (Debye Scattering Equation, DSE) [1]. Это прямой подход, который связан с расчетом дифракции от модели предполагаемой атомной структуры нанообъекта. Сравнивания экспериментальные данные с модельными расчетами, можно проверить гипотезу об устройстве исследуемого объекта и найти наиболее походящую модель. Этот полнопрофильный подход применим для любого произвольного набора атомов и, следовательно, может быть использован как для отдельных разориентированных кристаллических объектов, так и для упорядоченных наноструктур.

В докладе будут представлены возможности метода DFA [2] и конкретные примеры использования программного обеспечения DIANNA [3] для различных нанокристаллических материалов [4-9]. Программа предназначена для операционных систем семейства Windows, обладает понятным и дружественным интерфейсом, позволяет автоматически оптимизировать некоторые параметры модели и сравнивать полученные расчеты. Программное обеспечение является свободно распространяемым и доступно на веб-сайте: www.sourceforge.net/projects/dianna.

Программное обеспечение было использовано при исследовании структур высокодисперсных образцов гидроксидов магния, вольфрама [4] и псевдобемита [5], где показано влияние пластинчатой формы частиц на

дифракционную картину. Впервые предложена модель 3D наноструктуры γ-Al_2O_3, удовлетворяющая дифракционным данным и данным электронной микроскопии высокого разрешения [6]. Выполнены рентгенографические исследования фазовых превращений псевдоморфозы при твердофазном окислительном термолизе дигидрата оксалата железа [7] и сложных марганец-галлиевых оксидов [8] (уточнена структура оксида галлия с размерами частиц порядка 2 нм). Большинство из перечисленных работ вошли в монографию [9].

Список литературы

[1] Debye P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Annalen der Physik. 1915. v. 351(6). p. 809-823.

[2] Цыбуля С.В., Яценко Д.А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // Журнал Структурной Химии. 2012. т. 53. с. S155-S171.

[3] Yatsenko D., Tsybulya S. DIANNA (Diffraction Analysis of Nanopowders) – a software for structural analysis of nanosized powders. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2018. v. 233(1). p. 61-66.

[4] Pugovkin L.V., Sherstyuk O.V., Plyasova L.M. et al. Electrodeposited Non-Stoichiometric Tungstic Acid for Electrochromic Applications: Film Growth Modes, Crystal Structure, Redox Behavior and Stability. Applied Surface Science. 2016. V. 388. N Part B. P. 786-793.

[5] Шефер К.И., Яценко Д.А., Цыбуля С.В. и др. Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом. ЖСХ. 2010. т. 51(2). с. 337-341.

[6] Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Y. et al. Coherent 3D Nanostructure of γ-Al_2O_3: Simulation of Whole X-Ray Powder Diffraction Pattern. Journal of Solid State Chemistry. 2017. V. 246. P. 284-292.

[7] Яценко Д.А., Пахарукова В.П., Цыбуля С.В., и др. Фазовый состав и структура нанокристаллических продуктов твердофазного окислительного термолиза дигидрата оксалата железа. ЖСХ. 2012. т. 53(3). с. 554-562.

[8] Nikulina O., Yatsenko D., Bulavchenko O., Zenkovets G., Tsybulya S. Debye Function Analysis of Nanocrystalline Gallium Oxide γ-Ga_2O_3. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2016. V. 231(5). P. 261-266.

[9] Черепанова С.В., Анчарова У.В., Булавченко О.А. и др. Наноструктурированные оксиды. 2016, ИПЦ НГУ: Новосибирск. 206 с.

Благодарность

Исследование образцов проведено в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8), разработка подходов по моделированию структур выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00101).

УД-IV-9

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ФАЗЫ $Fe_{14}Nd_2B$ В СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЕМ СТРУИ РАСПЛАВА ПОТОКОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Савин В.В., Марухин А.О., Савина Л.А., Сороковиков М.Н., Чайка В.А.

ФГАОУВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта», Калининград, VVSavin@kantiana.ru

Порошковые материалы (ГРП) были получены закалкой из жидкого состояния (ЗЖС) методом распыления струи расплава потоком инертного газа (ГР) при низком давлении (до 1 МПа). Режимы ГР описаны в [1]. Все ГРП получены из одинаковых шихтовых материалов: НМ-1, армко-железо и ФБ-17,6.

В работе изучались ЗЖС ГРП, соответствующие в равновесном состоянии фазовым областям: (T_1+T_2+Nd) и (T_1+T_2+Fe), где T_1=$Fe_{14}Nd_2B$, T_2=$Fe_4Nd_{1,1}B_4$. В первой области, было проведено дополнительное легирование элементами, существенно влияющими на магнитные свойства и структуру сплавов.

Анализ, размера, формы и структуры зерен выполнялся методами цифровой оптической металлографии на установке SIAMS-800.

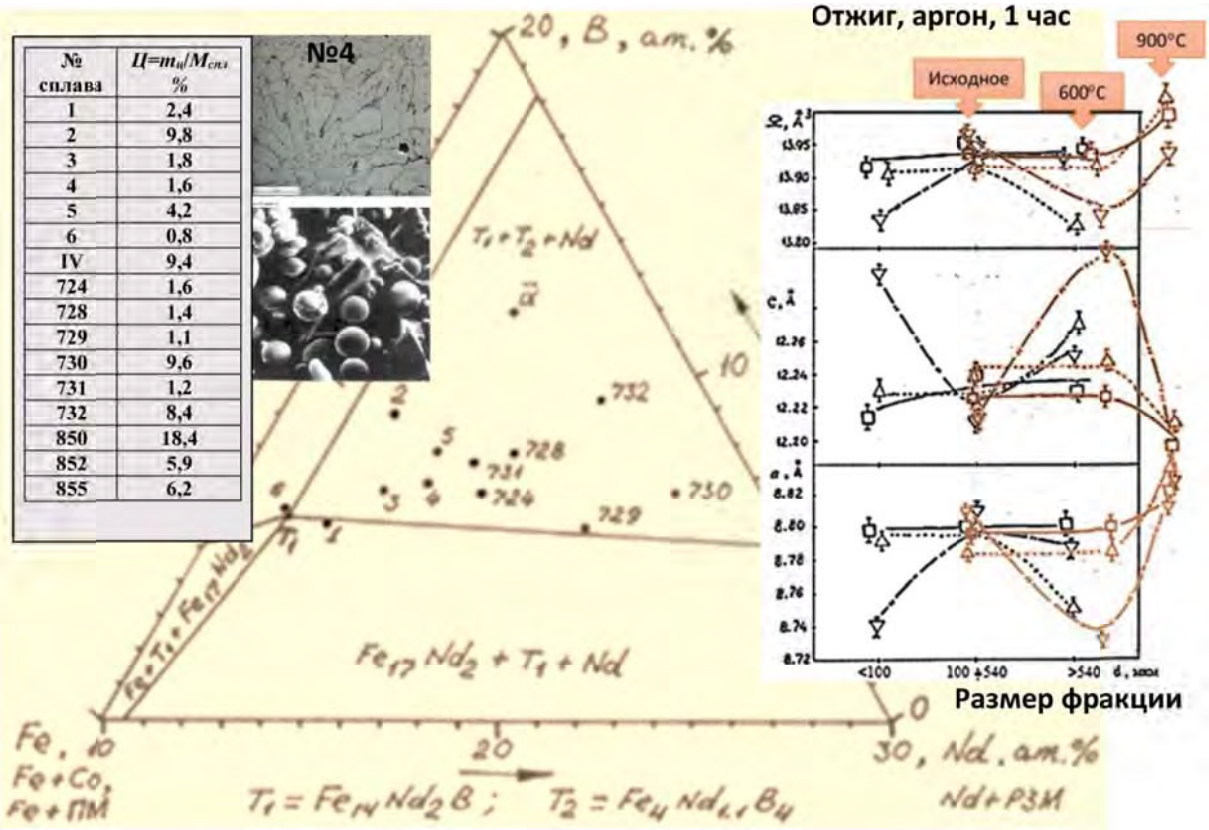
ЗЖС позволяет расширить область гомогенности многих фаз [2]. Учитывая этот факт, в работе методами рентгеноструктурного анализа было исследовано влияние химического и фракционного составов ЗЖС ГРП на периоды решетки и средний атомный объем фазы Т1. Полученные результаты приведены на рис. 1. Исследования проводились на установке ДРОН-3М с использованием Fe-K$\alpha_{ср}$-излучения (первичный LiF-монохроматор). Съемка проводилась для (hkl) = (224) и (214) на ЗЖС ГРП в исходном и отожженном состояниях. Ошибка измерений не превышала ~$0{,}2\times10^{-4}$ нм.

Результаты исследований показывают, что имеется сложная немонотонная зависимость *a*, *c* и Ω от *f*(*d*,*T*), где *d* – диаметр ГРП, *T* – температура отжига.

С учетом особенностей влияния компонент сплава на фракционный состав ГРП и, соответственно, влияния дисперсности на достигаемые переохлаждения затвердевающего расплава при ЗЖС по методу ГР, на основании полученных комплексных результатов о структурно-фазовом состоянии в ЗЖС ГРП и влияние на ее изменения изотермического отжига сделаны следующие выводы:

УД-IV-9

1. При ЗЖС методом ГР в исследованных сплавах образуется аморфное состояние (АС). Количества АС в ГРП коррелирует с количеством ГРП фракции "циклон" (≤2 мкм).
2. Рентгеноструктурным анализом подтверждена вероятность существования области гомогенности фазы $Fe_{14}Nd_2B$ в ЗЖС ГРП. Форма и протяженность области гомогенности имеет температурно-концентрационную зависимость.



№ сплава	Ц=$m_ц/M_{спл}$ %
1	2,4
2	9,8
3	1,8
4	1,6
5	4,2
6	0,8
IV	9,4
724	1,6
728	1,4
729	1,1
730	9,6
731	1,2
732	8,4
850	18,4
852	5,9
855	6,2

Рис. 1. Состав исследованных ЗЖС ГРП; весовая доля фракции ≤2 мкм (циклон); морфология и структура ГРП №4; влияние фракционного состава и температуры отжига на периоды решетки (*a, c*) и средний атомный объем (Ω) фазы $Fe_{14}Nd_2B$

Список литературы

[1] АС (SU)1782136A от 10.10.1990; ДП (UA) 28214 от 16.10.2000.

[2] Мирошниченко И.С. «Закалка из жидкого состояния» М.: Металлургия. **1982**. 168 с.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ *(Калининградская область)* в рамках научного проекта №19-48-390002/1277.

УД-IV-10

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ В ДИАГНОСТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ MoS_2/Al_2O_3

Пахарукова В.П.[1,2], **Яценко Д.А.**[1,2], **Герасимов Е.Ю.**[1,2], **Власова Е.Н.**[1], **Бухтиярова Г.А.**[1], **Цыбуля С.В.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,*
verapakh@catalysis.ru

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090*

Структурная диагностика гетерогенных катализаторов является неотъемлемой составляющей в изучении и оптимизации их функциональных свойств. Наибольшую сложность представляет изучение высокодисперсных частиц активного компонента, нанесенных на поверхность носителя. Низкое содержание, ультра малый размер частиц и высокая концентрация дефектов обуславливают низкую информативность дифракционных данных. Сильное уширение пиков и возможный вклад диффузного рассеяния исключают использование традиционных методов рентгеноструктурного анализа, основанных на анализе положения и интенсивности дифракционных максимумов. В данном случае целесообразно применять рентгенографические методы, основанные на анализе всего профиля рентгенограммы.

В докладе будут продемонстрированы возможности двух методов, оперирующих с полным профилем рентгенограмм: метода прямого моделирования дифракционной картины от ансамбля наночастиц с использованием уравнения Дебая (Debye function analysis – DFA) и метода радиального распределения электронной плотности или атомных пар (Pair distribution function analysis – PDF analysis). Принцип расчета по методу DFA открывает широкие возможности в изучении структуры ультрадисперсных частиц. Уравнение Дебая отображает связь интенсивности рассеяния рентгеновских лучей с набором межатомных расстояний в частицах. Генерируемая модель наночастиц может учитывать их кристаллическую структуру, размеры и форму. Расчет интенсивности проводится в каждой точке профиля дифракционной картины. Метод PDF основан на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей и позволяет

анализировать ближний порядок атомов в материале. Положения пиков на кривой PDF напрямую соответствуют межатомным расстояниям, а площади связаны с координационными числами. Метод позволяет изучать структуру ультрадисперсных материалов, имеющих только ближний порядок атомов, определять размеры областей атомарного упорядочения.

В качестве объектов исследования выбраны нанесенные катализаторы $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ широко используемые для процессов каталитической гидроочистки нефтяных фракций и различных видов альтернативного топлива. Выбор обусловлен известной сложностью исследования частиц MoS_2 в данных катализаторах традиционными методами порошковой дифракции. Для диагностики обычно используется метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Как правило, частицы MoS_2 характеризуются высокой дисперсностью (размер частиц 2-4 нм) и сильно выраженной анизотропией формы. Кристаллическая структура MoS_2 слоистая. В составе катализаторов формируются очень плохо окристаллизованные по направлению укладки слоев частицы MoS_2 в форме пластин.

Показана высокая эффективность рентгеновского метода DFA в определении размера и формы ультрадисперсных кристаллитов MoS_2 в составе $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов. Моделирование разностных кривых между дифракционными картинами катализатора и носителя позволяет получить информацию о среднем размере кристаллитов MoS_2, числе двумерных пакетов (слоев) в кристаллитах MoS_2, а также о распределении кристаллитов по размеру. Латеральные размеры двумерных кристаллитов MoS_2 в разных изученных катализаторах не превышают 2-4 нм, кристаллиты MoS_2 преимущественно однослойные.

Методом PDF проанализирован ближний порядок атомов в частицах MoS_2. На основании отсутствия вклада расстояний между атомами из разных пакетов слоистой структуры подтвержден вывод о преимущественном формировании двумерных кристаллитов MoS_2 с толщиной в один пакет.

Показано, что на основании сопоставления данных о размерах частиц и кристаллитов, полученных методами ПЭМВР и рентгеновской дифракции можно сделать вывод о дефектности частиц MoS_2.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН
(проект АААА-А17- 117041710079-8).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ V.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

УД-V-1

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РАЗМЕРА НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ГЛУБОКОГО МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Окунев А.Г.[1,2,3], Машуков М.Ю.[3], Нартова А.В.[2,1], Матвеев А.В.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Высший колледж информатики НГУ, Новосибирск, Россия
nartova@catalysis.ru

В различных областях материаловедения важным является определение параметров частиц (количество, размер, площадь). Например, в гетерогенном катализе одной из основных характеристик активности катализатора является «частота оборота» реакции (turnover frequency, TOF), определяемой как количество продукта, полученного на одном активном центре в единицу времени. Для определения количественных характеристик активных центров катализатора используют различные физико-химические методы исследования (электронная микроскопия, анализ удельной поверхности, зондовые методы). При этом оператору необходимо обрабатывать сотни частиц на различных участках образца. Полноценного режима автоматического поиска объектов и определения их размеров в существующих программных продуктах в настоящее время не реализовано.

Нами разработан Web-сервис ParticlesNN [1], который создан на основе нейронной сети CascadeRCNN, обученной на изображениях наночастиц, полученных с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии [2]. Обученная нейронная сеть способна распознавать наночастицы как четкие контуры. Web-сервис производит обработку полученных результатов, определяя размеры контуров и их статистические параметры – степень покрытия, концентрацию, средний размер, распределение частиц по размерам.

Web-сервис ParticlesNN отличается от других программных продуктов следующими особенностями:

1) возможна обработка изображений, которые содержат высокочастотные шумы, артефакты, характерные для изображений зондовой микроскопии, без дополнительной обработки;

2) пользователь может проводить корректировку контуров с помощью внешних программных продуктов;
3) реализована статистическая обработка нескольких изображений;
4) результаты обработки выдаются в виде гистограммы и таблиц, в которых доступна информация по всем идентифицированным объектам.

Подход к распознаванию частиц с помощью нейронных сетей позволяет со временем, по накоплению размеченных данных, улучшать качество распознавания.

Кроме того, web-сервис способен работать с изображениями любых объектов, представленных в виде пятен интенсивности – микрочастиц (например, СЭМ), биологических клеток и т.п.

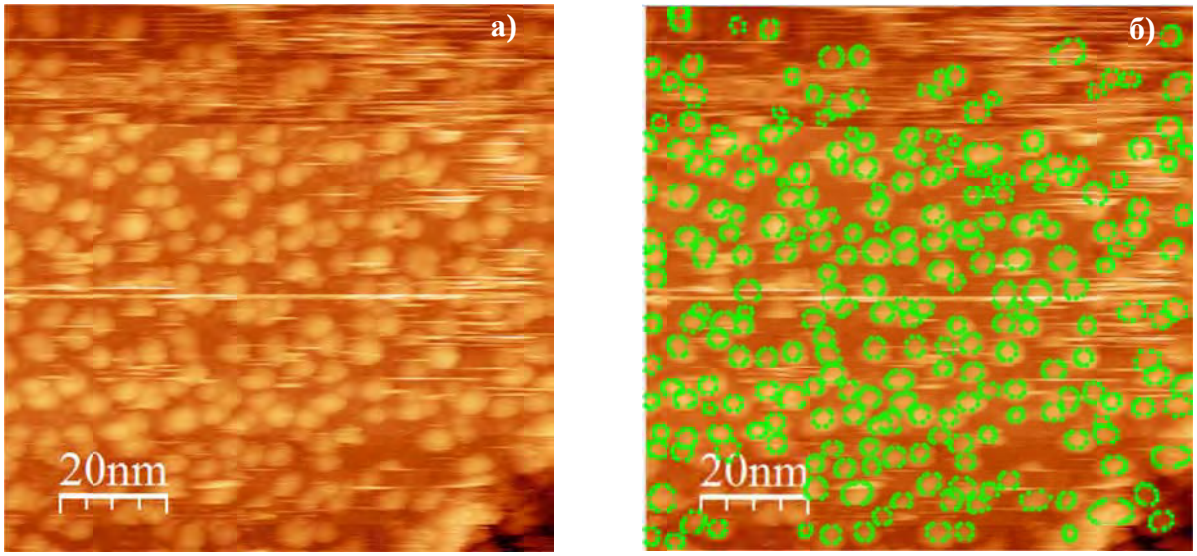


Рис. 1. СТМ-изображения наночастиц платины, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ): а) исходное изображение; б) результат автоматического поиска частиц обученной нейронной сетью, 175 частиц

Список литературы

[1] http://hub.ci.nsu.ru:7700/.

[2] A.G. Okunev, A.V. Nartova, A.V. Matveev, "Recognition of Nanoparticles on Scanning Probe Microscopy Images using Computer Vision and Deep Machine Learning," *2019 IEEE International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON)*, Novosibirsk, Russia, **2019**, pp. 0940-0943 doi:10.1109/SIBIRCON48586.2019.8958363.

Благодарность

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001), а также поддержана из средств Программы повышения международной конкурентоспособности НГУ, 4 этап.

УД-V-2

ГЕТЕРОСТРУКТУРА МЕТАЛЛ/ДИЭЛЕКТРИК/МЕТАЛЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТОВ И НАПРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МАТЕРИАЛОВ

Лачинов А.Н.

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В докладе рассмотрена возможность использования свойств контакта металл/диэлектрик изменять свои свойства при изменении эффективной работы выхода металла для контроля деформационного состояния металла. Представлены результаты исследования различных металлов и сплавов, подвергнутых воздействию упругих и пластических деформаций и связанных с ними изменениями электронных свойств полимерного диэлектрика, контактирующего с контролируемым металлом. Особенностью данного подхода является наличие потенциального барьера на контакте металл/полимер малой величины. Такой барьер возникает при условии наличия глубоких электронных ловушек в запрещенной зоне полимера, являющихся центрами переноса заряда в органическом материале. Задача является самосогласованной, так как заполнение и энергетическое распределение ловушек вблизи поверхности будет определяться, в том числе, и электронными свойствами металла, в частности, работой выхода электрона. В докладе рассмотрены электронные свойства контакта металл/органический диэлектрик в области фазовых переходов в металлах первого и второго рода, магнитных переходов. Рассмотрена реакция системы на структурные превращения в наноструктурированных металлах, полученных методами интенсивной пластической деформации. Представлены и обсуждаются результаты исследования практически значимых объектов из трубной стали, подвергнутых различным видам упругой и пластической деформаций, а также областей деформации вблизи сварных швов. Обсуждаются физические механизмы явления, а также практически важные аспекты, связанные с глубиной залегания дефектов, а также возможностью дистанционного зондирования дефектных областей.

УД-V-3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ СЕТЬ

Шефер К.И.[1,2], **Рогожников В.Н.**[1], **Ковтунова Л.М.**[1,2], **Стонкус О.А.**[1,2], **Четырин И.А.**[1], **Ларина Т.В.**[1], **Супрун Е.А.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, 630090

[2]*ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,*
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия, 630090

shefer@catalysis.ru

Каталитические реакторы на основе катализаторов, нанесенных на структурированные носители – металлические сетки, обладают высокой эффективностью, благодаря высокому тепло- и массопереносу, низкому перепаду давлений, обеспечению высокой концентрации нанесенного катализатора в единице объёма реактора. Исследование таких катализаторов различными методами началось в последние годы.

В данной работе рассмотрены структурированные катализаторы парциального окисления углеводородов, в качестве структурированного носителя в которых использовалась металлическая сеть из фехралевого сплава, в качестве вторичного носителя – оксид алюминия, полученный прокаливанием гидроксида байерита при 800 °С. В качестве активного компонента использовались благородные металлы – платина и родий. Для исследования носителей, а затем катализаторов применялся ряд физико-химических методов: дифракционные методы, методы электронной микроскопии, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения. Определены фазовый состав носителей и катализаторов, характеристики носителей, размеры и состояние активного компонента катализатора.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00595, и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № АААА-А17-117041710079-8.

УД-V-4

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПРИМЕСЬ-ГЕЛИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Ефимов В.Б., **Межов-Деглин Л.П.**

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия,
victor_efimov@yahoo.co.uk

В институте физики твердого тела РАН была разработана методика для получения примесь-гелиевых гелей, что позволило формировать нанокристаллические частицы из веществ, находящихся в газообразном и жидком состоянии при комнатной температуре [1]. Суть методики сводится к быстрому охлаждению смеси малой концентрации примеси в виде газа или пара жидкости в большом количестве газообразного гелия от комнатной температуры до температуры сверхтекучего гелия при малом давлении этой смеси, что обеспечивает достаточно большой ламинарный поток смеси по трубке наполнения и быстрое ее охлаждение за счет эффективного теплообмена со стенками трубки и холодным гелиевым паром. Таким образом получается нанокластерные конгломераты примесных атомов или молекул, окруженных слоем отвердевшего гелия и пропитанных сверхтекучим гелием [2]. Концентрация примесных атомов в таких образцах составляет несколько процентов.

Такие системы, с одной стороны, позволяют исследовать поведение квантовой жидкости в ограниченной геометрии – поры в примесь-гелиевых гелях нанометровые, с другой стороны, нанокластерные частицы примесь-гелиевых гелей, а так же наноразмерные аморфные частицы, образующиеся в процессе распада гелей и испарения гелия из них, можно применять для изучения динамики фазовых переходов, процессов кристаллизации в них и влиянии раз-мера частиц на механизмы таких фазовых переходов. Нейтронные и рентгеноскопические исследования показали, что размер таких кластеров для разных примесей может быть от десяти нм до микронных размеров.

В связи с этими исследованиями возник вопрос о стабильности примесных каркасов примесь-гелиевых гелей, в которых взаимодействие между примесными частицами соответствует энергетическим связям в самих примесных кристаллах. Однако наряду с этими связями аморфные наночастицы имеют

большое количество разорванных связей, что определяется спецификой формирования образцов особенно после сублимации гелиевых атомов.

Для определения стабильности примесь-гелиевых гелей нами была разработана методика определения температуры распада каркаса примесь-гелиевого геля по изменению рассеянию нейтронного пучка в разных местах образца по высоте – на расстоянии нескольких мм ото дна и на высоте в 10-20 мм.

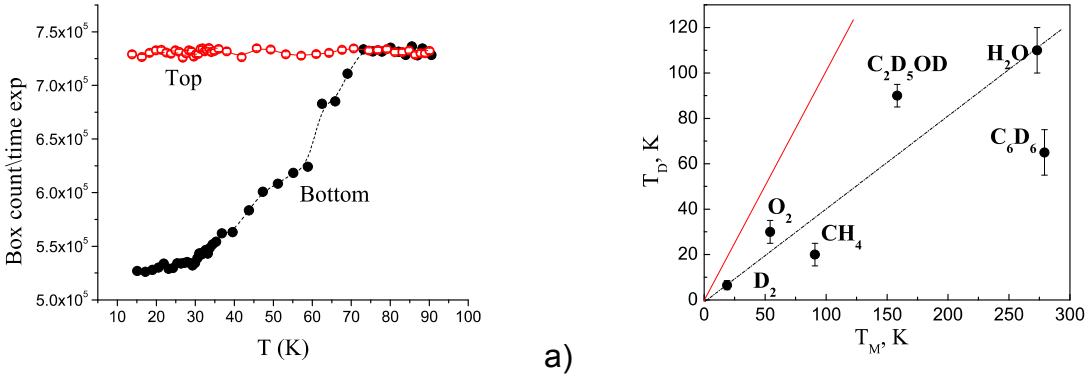


Рис. 1. а) Температурная зависимость интенсивности нейтронного пучка возле дна ампулы (3 мм) и на высоте 23 мм, образец C_6D_6 геля; б) температура распада различных примесь-гелиевых гелей в зависимости от температуры плавления примеси. Прямая красная линия – температура плавления, пунктирная линия – усредненная температура распада гелей

Типичные результаты таких измерений приведены рис. 1а. На графике хорошо видно, что интенсивность нейтронов вблизи дна начинает возрастать при T выше 30 K и при температуре выше 70 K примесный каркас полностью теряет устойчивость и опадает на дно в виде аморфного порошка.

На сводном графике 1б приведены результаты исследования распада различных примесь-гелиевых гелей как функция температуры плавления вещества примеси. При этом T распада в 2-4 раза ниже T плавления, что аморфного образца удовлетворительно вписывается как в модель накопления дефектов, так и в модель разрыва кластерных связей при повышении температуры образца.

Список литературы

[1] V. Efimov, L. Mezhov-Deglin, Patent N 2399581, “Method of preparation of nanoparticles from gases and vapor of fluids” (**2010**).

[2] V.B. Efimov, L.P. Mezhov-Deglin, C.D. Dewhurst, et al, Advances in High Energy Physics, vol. 2015, ID 808212.

УД-V-5

СОВРЕМЕННЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА, КАК ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ (ТЕКСТУРЫ) УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мельгунов М.С., Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
max@catalysis.ru

Адсорбция низкокипящих газов, прежде всего азота и аргона при температурах их кипения при нормальном давлении, лежит в основе изучения пористой структуры адсорбентов, катализаторов и других материалов дисперсностью 0.01-1 нм$^{-1}$. Параметры, измеряемые с помощью этого метода – это геометрические размеры, удельная поверхность и объём пор, а также их взаимосвязь, выражаемая как через интегральные соотношения, так и через соответствующие распределения. Адсорбция является непрямым методом определения текстурных параметров, поэтому важна теоретическая интерпретация эксперимента. В последнее время удалось существенно повысить её надёжность в связи с появлением новых материалов, текстуру которых можно исследовать независимо, и расчётных методов, основанных на решении обратных задач, а также расширения инструментальной возможности и доступности прецизионных адсорбционных исследований в диапазоне парциальных давлений $10^{-7}<P/P°<1.0$.

Для анализа адсорбционного эксперимента преимущественно используют методы БЭТ, сравнительный метод в его различных модификациях (*t*–метод де Бура, α_S–метод Синга и др.), метод Баррета-Джойнера-Халенды [1]. С недавнего времени в дополнение к последнему рассматривают альтернативный метод расчёта распределений объёма и площади поверхности пор по размерам, разработанный с использованием молекулярно-статистического моделирования поведения флюидов в порах разной формы и размеров, сокращённо обозначаемый в литературе NLDFT, либо QSDFT [2]. В 2015 году ИЮПАК выпустил обновлённые рекомендации по использованию перечисленных методов [3]. К сожалению, производители адсорбционного оборудования по-разному реализуют алгоритмы расчёта текстурных параметров. Одна из целей данного доклада, показать возникающие на практике расхождения, что в будущем позволит сравнивать результаты,

получаемые в разных лабораториях на разном оборудовании. Также в работе рассмотрена попытка согласования результатов использования традиционных методов и методов, основанных на молекулярно-статистическом моделировании. Показано удовлетворительное согласие результатов при размерах пор в материале более 5 нм. В диапазоне размеров 1.5-3 нм сказывается существенное влияние кривизны поверхности, в результате чего методы БЭТ и сравнительный метод имеют склонность к завышению значений удельной поверхности до 40 %. При модификации алгоритма расчёта БЭТ, заключающейся в корректном учёте диапазона давлений [4], удаётся существенно снизить это отклонение. Обсуждается возможность улучшения сходимости результатов физического эксперимента и компьютерного моделирования при корректном учёте потенциала парных межмолекулярных взаимодействий с учётом химической природы пористого материала и наличия гидроксильного покрова [5]. Показано, что функциональная зависимость адсорбционного потенциала от расстояния до поверхности зависит от дисперсности частиц материала. Особенно ярко этот эффект проявляется при размерах менее 3 нм, что отражается на рассогласовании значений текстурных параметров, рассчитываемых разными методами.

Список литературы

[1] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. London; New York: Academic Press, **1982**.

[2] Puziy A.M. et al. Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution // Adsorption. **2016**. Vol. 22, № 4. P. 459-464.

[3] Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. **2015**. Vol. 87, № 9-10. P. 1051-1069.

[4] Mel'gunov M.S., Ayupov A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // Microporous and Mesoporous Materials. **2017**. Vol. 243. P. 147-153.

[5] Mel'gunov M.S. et al. Nitrogen adsorption at ca. 77.4 K on partially hydrated and anhydrous α-Al_2O_3 // Adsorption. **2019**.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования (№ 0303-2016-0002 (АААА-А17-117041710079-8)).

УД-V-6

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ Si В МИКРОПОРАХ SAPO-n: ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ

Гренев И.В.[1,2], **Гаврилов В.Ю.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия,*

e-mail: greneviv@catalysis.ru

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 1, Новосибирск, 630090, Россия*

Кристаллические микропористые кремнийалюмофосфаты, сокращенно SAPO-n, широко применяются в качестве носителей активных компонентов и собственно катализаторов в различных химических процессах, например в процессе гидроизомеризации н-октана. Важная особенность этих материалов заключается в том, что варьирование химического состава позволяет управлять их кислотными, ионообменными и каталитическими свойствами. Это достигается в процессе синтеза путем частичного изоморфного замещения Т-атомов (атомов Al или P) на атомы Si. Такое замещение обуславливает появление структурно некомпенсированного заряда, что приводит к появлению бренстедовских кислотных центров, что и обеспечивает каталитическую активность SAPO-n. В литературе отмечается, что сила кислотных центров и каталитические свойства цеолита, зависят как от концентрации кремния, так и от его распределения в структуре.

Размещение и концентрация кремния на поверхности кристаллитов может существенно отличаться от распределения Si внутри объема кристаллитов. В то время как большинство традиционных физических методов исследования позволяют проводить общий анализ (брутто анализ) или определять концентрацию кремния лишь на поверхности кристаллитов, адсорбционные методы позволяют заглянуть внутрь микропор и исследовать распределение атомов Si непосредственно внутри кристаллического объема. Адсорбционные свойства микропористых SAPO-n чувствительны не только к количественному содержанию Si в структуре, но и к способу его размещения. Особенно сильно различия проявляются в области низких давлений изотерм адсорбции, то есть в области изотермы Генри. Причем, в случае использования теоретической

модели размещения кремния в структуре, открывается возможность количественного анализа концентрации Si [1].

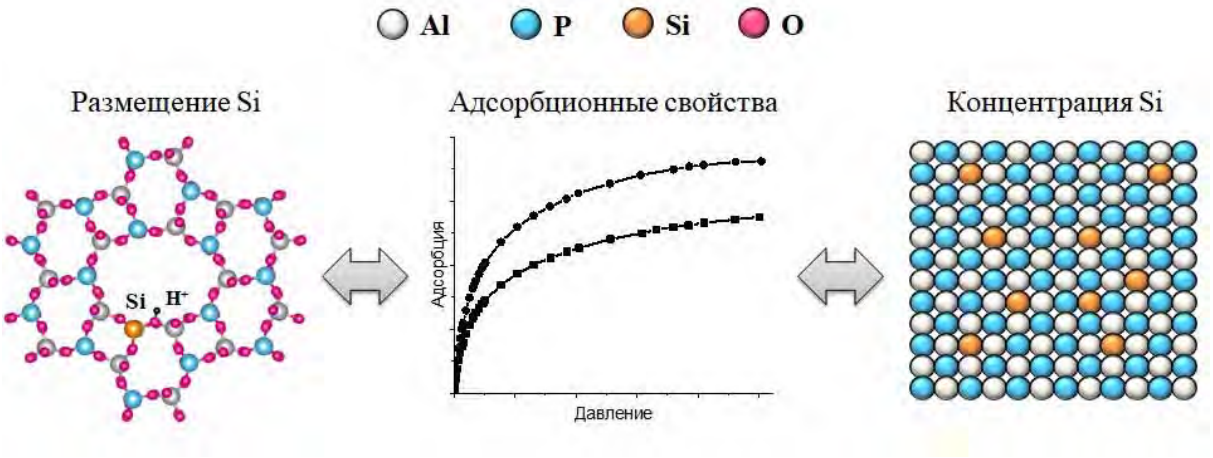


Схема 1. Зависимость адсорбционных свойств SAPO-11 от концентрации Si в структуре и модели его размещения

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния размещения атомов Si в цеолите SAPO-11 на адсорбцию H_2 при 77 K. Проведено адсорбционное исследование нескольких образцов SAPO-11 с низкой концентрацией кремния. Рассмотрены три модели размещения кремния в структуре: равномерное, неравномерное без учета влияния темплата на места размещения Si во время синтеза, неравномерное с учетом влияния темплата на места размещения Si. Для каждой из предложенных моделей рассчитаны соответствующие значение константы Генри адсорбции H_2. Сопоставление экспериментальных и расчетных изотерм адсорбции позволило оценить концентрацию атомов Si внутри кристаллитов, что продемонстрировано на принципиальной схеме 1. Полученные результаты сопоставлены с данными химического анализа (брутто анализ) и с данными РФЭС. Предложенный в работе подход может стать дополнительным инструментом для исследования связи структуры катализаторов и их каталитических свойств и будет способствовать созданию новых эффективных гетерогенных катализаторов.

Список литературы

[1] I.V. Grenev, V.Yu. Gavrilov, Microporous and Mesoporous Materials 294 (**2020**) 109906.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках Проекта № 19-43-543039.

УД-V-7

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ПОЛИСАХАРИДНОЙ МАТРИЦЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Лесничая М.В.[1], **Сухов Б.Г.**[1], **Арсентьев К.Ю.**[2]

[1]*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск,* mlesnichaya@mail.ru
[2]*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск*

Известно, что физико-химические и биологические свойства наночастиц находятся в зависимости от их морфологических характеристик. Это в свою очередь обуславливает первостепенную важность определения размерных характеристик, синтезируемых наночастиц для прогнозирования потенциальных путей их использования. В качестве доступного метода для экспресс-оценки размера формирующихся наночастиц непосредственно в процессе их синтеза следует отметить метод динамического рассеяния света (ДРС), являющийся методом неразрушающего контроля, не требующий специальной длительной пробоподготовки и позволяющий в динамике получить информацию об этапе синтеза, наноморфологии получаемых наночастиц и степени завершенности процесса. В данной работе нами представлены результаты исследования динамики синтеза арабиногалактан-стабилизированных наночастиц элементного селена из его фосфорорганического прекурсора бис(2-фенилэтил)диселенофосфината натрия (ДСФNa) посредством ДРС. Непосредственно синтез наночастиц и методика получения ДСФNa подробно описаны в работах [1,2]. Согласно полученным данным исходный раствор АГ содержит две фракции частиц – быструю со средним значением гидродинамического радиуса (R*h*) 14.4 нм и медленную со средним R*h* 2473 нм в соотношении 54.6 %:45.4 % (Рис. 1). Вероятно, первая фракция принадлежит индивидуальным макромолекулам АГ в воде, тогда как вторая – агрегатам АГ. Введение в АГ водного раствора ДСФNa сопровождается появлением небольшого количества (10 %) фракции частиц с R*h* 5.8 нм вероятно принадлежащим НЧSe^0, образовавшимся вследствие быстрого окисления ДСФNa кислородом присутствующим в составе реакционной среды, а также фракции с R*h* 41.6 нм преобладающей по отношению к другим фракциям (84 %). Кроме того в растворе присутствуют и крупные агрегаты АГ с R*h* 6128 нм (6 %) предположительно образующиеся в присутствии ионов натрия. По мере протекания процесса наблюдается рост среднего R*h* быстрой

фракции (рост НЧSe^0) до 6.8 нм и уменьшение R*h* и количества медленной фракции агрегатов АГ до 3893 нм и 2.6 % соответственно.

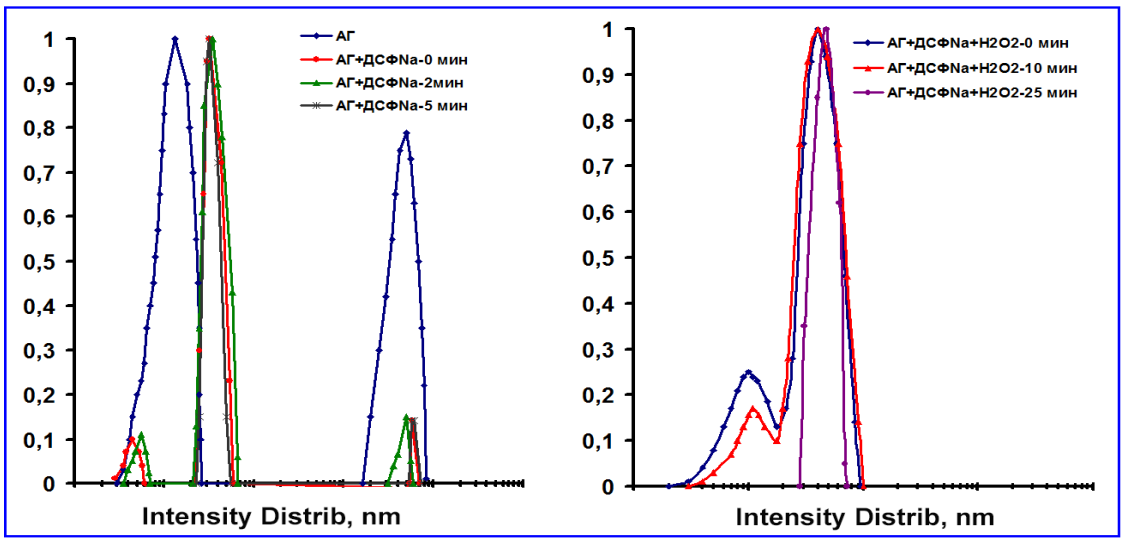


Рис. 1. Динамика дисперсного распределения (ДРС) и спектров поглощения в процессе синтеза наночастиц селена в матрице арабиногалактана

После введения в реакционную смесь H_2O_2 происходит резкий рост доли быстрой фракции частиц до 21.4 %, вероятно вследствие дополнительного образования атомов селена из прекурсора под действием перекиси, что в условиях существования уже сформированных частиц Se^0 играющих роль зародышей новой фазы приводит к дальнейшему их росту и созреванию. Фракция с R*h* порядка 41.6 нм остается преобладающей и вероятно соответствует НЧSe^0 стабилизированным АГ. Увеличение времени синтеза до десяти минут и далее характеризуется увеличение доли данной фракции до 97.5 % и снижением и исчезновением других (частицы Se^0 малого размера и крупных агрегатов АГ). По истечению 15 минут синтеза в реакционной среде присутствуют исключительно частицы с R_h 41.6 нм (100 %), что свидетельствует о завершении синтеза и узкой полидисперсности полученного образца. Следует отметить, что согласно данным ПЭМ полученные наночастицы имеют форму близкую к сферической и средний размер 42 нм. Таким образом, можно предположить, что толщина гидратированной оболочки АГ на поверхности НЧSe^0 составляет в среднем 41 нм.

Список литературы

[1] Лесничая М.В. и др. // Изв. АН. Серия хим., **2019**, № 12, 2245-2251.

[2] Artem'ev A.V. et. al. // Tetrahedron Lett., **2010**, 51, № 16, 2141-2143.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-316-20017 мол_а_вед).

УД-V-8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ МУРР *IN-SITU*

Ларичев Ю.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
ФГБОУ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2
larichev@catalysis.ru

Нанесенные Pd катализаторы имеют широкое применение в различных химических реакциях (например, селективное гидрирование органических соединений). Несмотря на существование большого количества разных способов приготовления Pd катализаторов не прекращаются разработки новых методик приготовления и/или модификации уже существующих способов для получения оптимальных характеристик нанесенных частиц. Одним из таких способов является гидролиз хлорида палладия в щелочной среде с последующим образованием полиядерных гидроксокомплексов палладия, которые в свою очередь, при контакте с носителем и дальнейшей термообработке, трансформируются в нанесенные частицы Pd. Существует большое количество работ посвященных изучению формирования наночастиц Pd приготовленных таким образом, но основные усилия в них направлены на изучение уже приготовленных катализаторов. В то время как вопросы, посвященные механизму образования полиядерных гидроксокомплексов палладия в растворах, их форме и размерам недостаточно хорошо изучены. При этом, данная информация может быть весьма актуальной для понимания процессов образования нанесенных частиц при пропитке носителя раствором, содержащим исходные полигидроксокомплексы. Поэтому в нашей работе был применен метод МУРР для изучения формирования палладиевых полиядерных гидроксокомплексов в растворах in-situ. В работе показано, что в процессе гидролиза хлорида палладия наблюдается формирование и рост частиц в течении первых 70 минут. Установлена форма и размер частиц гидроксокомплексов палладия в растворе. На основе полученных данных о кинетике роста сделаны предположения о механизме агрегации частиц в растворах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке (проект № АААА-А17-117041710079-8). Автор благодарен П.А. Симонову и М.А. Кулагиной за помощь в приготовлении образцов.

УД-V-9

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Никитин Д.С., Сивков А.А., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р., Рахматуллин И.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Карбиды вольфрама широко используются в промышленности благодаря сочетанию их механических свойств и являются основой различных абразивных инструментов и износостойких деталей. Наиболее изученными и распространенными являются гексагональные фазы WC и W_2C, однако в системе W-C также может существовать кубическая модификация WC_{1-x}, которая может быть синтезирована только в очень узком диапазоне параметров (соотношение C/W и температура) и при высокой скорости кристаллизации [1].

Эта фаза может быть получена с помощью некоторых методов в дисперсном виде, однако существуют значительные трудности с получением WC_{1-x} в объемном виде в связи с фазовыми переходами в гексагональные структуры при температурах выше 700-800 °C. В настоящий момент фаза WC_{1-x} получена лишь в виде тонких пленок толщиной до 5 мкм методом магнетронного распыления и в виде микронных и наноразмерных включений при спекании керамики WC [2,3]. Поэтому прямые исследования механических и иных свойств WC_{1-x} в литературе не представлены.

В настоящей работе приведены результаты получения покрытий на основе кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} с помощью метода плазмодинамического синтеза. При использовании коаксиального магнитоплазменного ускорителя, в канал формирования плазменной структуры которого закладывалась смесь прекурсоров вольфрама и углерода, генерировалась сверхзвуковая струя, истекающая в камеру-реактор на медную подложку. При высокой скорости охлаждения 10^8-10^{11} К/с формировалось покрытие. На рисунке 1,а приведена рентгеновская дифрактограмма покрытия, по которой однозначно идентифицируется кубическая фаза карбида вольфрама кубической сингонии WC_{1-x}. На рисунке 1,б показано СЭМ-изображение полученного покрытия с результатами EDAX-анализа по линии L, согласно которому формируется «сэндвич»-структура, включающая

образованный из расплава внешний слой меди и слой карбида вольфрама на подложке из меди.

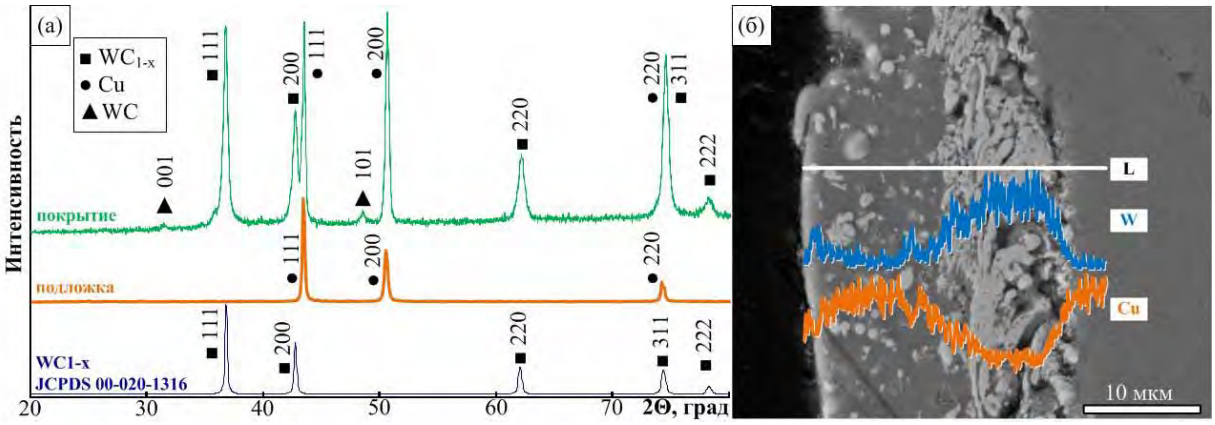


Рисунок 1. Результаты рентгеновской дифрактометрии (а) и сканирующей электронной микроскопии (б)

Также для объемного WC1-x в полученных покрытий были проведены прямые измерения нанотвердости по Берковичу (H = 30,1±0,9 ГПа) и модуля Юнга (E = 354±15 ГПа).

Таким образом, в работе показана возможность формирования посредством плазмодинамического синтеза покрытий из кубического карбида вольфрама WC_{1-x} толщиной до 10 мкм со структурой типа «сэндвич».

Список литературы

[1] Kurlov A.S., Gusev A.I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides // Russ. Chem. Rev. **2006**. Vol. 75, № 7. P. 617-636.

[2] Tanaka S. et al. Synthesis of metastable cubic tungsten carbides by electrical explosion of tungsten wire in liquid paraffin // Adv. Powder Technol. Society of Powder Technology Japan, **2018**. Vol. 29, № 10. P. 2447-2455.

[3] Xu Y. et al. Surface microstructure and mechanical property of WC-6% Co hard alloy irradiated by high current pulsed electron beam // Appl. Surf. Sci. **2013**. Vol. 279. P. 137-141.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00120).

УД-V-10

ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Мосеенков С.И.[1], **Заворин А.В.**[1,2], **Кузнецов В.Л.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
moseenkov@gmail.ru

Уникальные физико-механические свойства многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) открывают широкие перспективы их использования в конструкционных и функциональных материалах, чувствительных элементах различных датчиков и др. Основными направлениями исследований практического использования МУНТ является разработка композитов с улучшенными механическими свойствами и электропроводящие полимерные композиты. Для достижения максимальной эффективности использования нанотрубок в каждом конкретном случае требуется создание оптимальной структуры их распределения в матрице композита. Так, для улучшения механических свойств композитов требуется получение равномерного распределения нанотрубок в матрице, в то время как для создания электропроводящих материалов требуется сохранение контактов между индивидуальными нанотрубками.

В процессе формирования полимерных композитов, модифицированных МУНТ, с содержанием нанотрубок выше порога перколяции, в объеме матрицы формируются омические и неомические контакты между индивидуальными нанотрубками. Омические контакты представляют собой непосредственно контактирующие нанотрубки, а сопротивление такого контакта не зависит от приложенного напряжения. Неомические контакты представляют собой нанотрубки, разделенные несколькими полимерными цепями. Под действием внешнего электрического поля сопротивление такого контакта может изменяться или может происходить электротермический пробой полимерной матрицы, разделяющих нанотрубки, с образованием омического контакта.

В работе проведено исследование композитов на основе различных полимерных матриц, модифицированных МУНТ, с содержанием нанотрубок выше порога перколяции. Проведено охарактеризование структуры композитов

с использованием методов оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, получены циклические зависимости вольт-амперных характеристик композитов. Установлено, что циклические измерения вольт-амперных характеристик композита позволяют определить соотношение омических и неомических контактов между МУНТ в композите и получить информацию о степени диспергирования нанотрубок в композите. Данный метод может быть использован в качестве экспресс-анализа для оценки воспроизводимости структуры композитов при массовом производстве.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №20-33-70120.

УД-V-11

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И АДГЕЗИИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА АЛМАЗЕ В МЕТАЛЛОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, kancela@misis.ru pavel.loginov.misis@list.ru

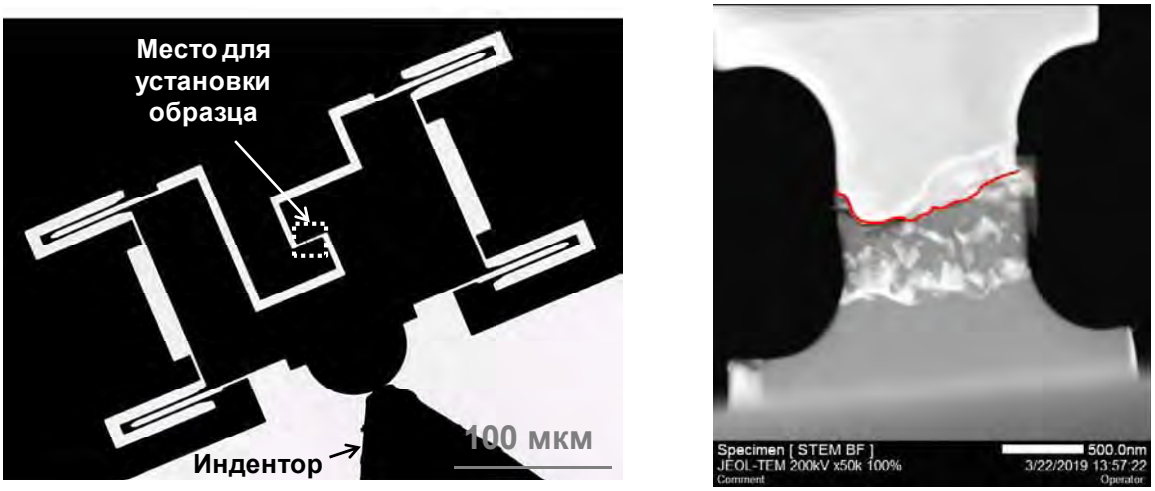
Металлоалмазные композиционные материалы широко применяются в горнодобывающей, строительной промышленности, в теплопоглощающих устройствах и в микроэлектронике. На многие важнейшие характеристики данных материалов, в том числе механические свойства, теплопроводность и т.д., оказывает влияние наличие покрытия на алмазе, выполняющего защитную функцию и улучшающего адгезию к металлической матрице.

В работах [1,2], выполненных в НИТУ МИСИС, установлена возможность получения самоорганизующихся покрытий WC на поверхности алмазных зерен в процессе спекания металломатричного композита, содержащего наночастицы W или WC, и подробно изучены механизмы данного явления. Такие покрытия формируются путем газотранспортного переноса и хемосорбции примесного летучего оксида вольфрама WO_3 на локальных участках графитизации поверхности алмаза с последующими восстановлением и карбидизацией.

Данная работа посвящена исследованию фазового состава и структуры самоорганизующихся покрытий WC на алмазе методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также прямому определению значения адгезии алмаза с покрытием к металлической матрице с помощью устройств «Push-to-pull» (Рисунок 1). Образцы для исследований изготавливались методом двулучевой электронно-ионной микроскопии с помощью установки Scios (FEI, USA). Они имели гантелевидную форму (подобную форме образцов для стандартных испытаний на растяжение), габариты 3 × 0,7 × 0,1 мкм и состояли из трех областей: металлической матрицы со стороны одной опоры, алмаза – со стороны другой опоры и тонкого покрытия на границе раздела. Покрытия имели толщину 50-80 нм и имели нанокристаллическое строение. Путем анализа дифракций электронов и изображений структуры высокого разрешения установлено, что данные покрытия в основном состоят из

кристаллитов WC размером 20-30 нм и незначительной доли металлического вольфрама.

In situ испытания на растяжение ламели в колонне ПЭМ проводили при комнатной температуре со скоростью перемещения индентора 1 нм/с. Адгезионное разрушение образца наблюдалось при значении нагрузки на инденторе 78,2 мкН, что соответствовало напряжению 88 МПа.



а б

Рисунок 1. ПЭМ-изображения устройства «Push-to-pull» (а) и STEM-изображение ламели, предназначенной для in situ испытаний на растяжение (б)

Список литературы

[1] D. Sidorenko, E. Levashov, P. Loginov, N. Shvyndina, E. Skryleva, A. Yerokhin. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite // Materials & Design. **2016**. Vol.106. P. 6-13.

[2] D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, K.A. Kuptsov, P.A. Loginov, N.V. Shvyndina, E.A. Skryleva. Conditions for the in-situ formation of carbide coatings on diamond grains during their sintering with Cu-WC binders // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. **2017**. Vol. 69. P. 273-282.

Благодарность

Данная работа была выполнена в рамках проекта РНФ 17-79-20384.

УД-V-12

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОЙ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Bokade V.V.[1], Niphadkar P.S.[1], Приходько С.А.[2], Симакова И.Л.[2], Simakov A.V.[3]

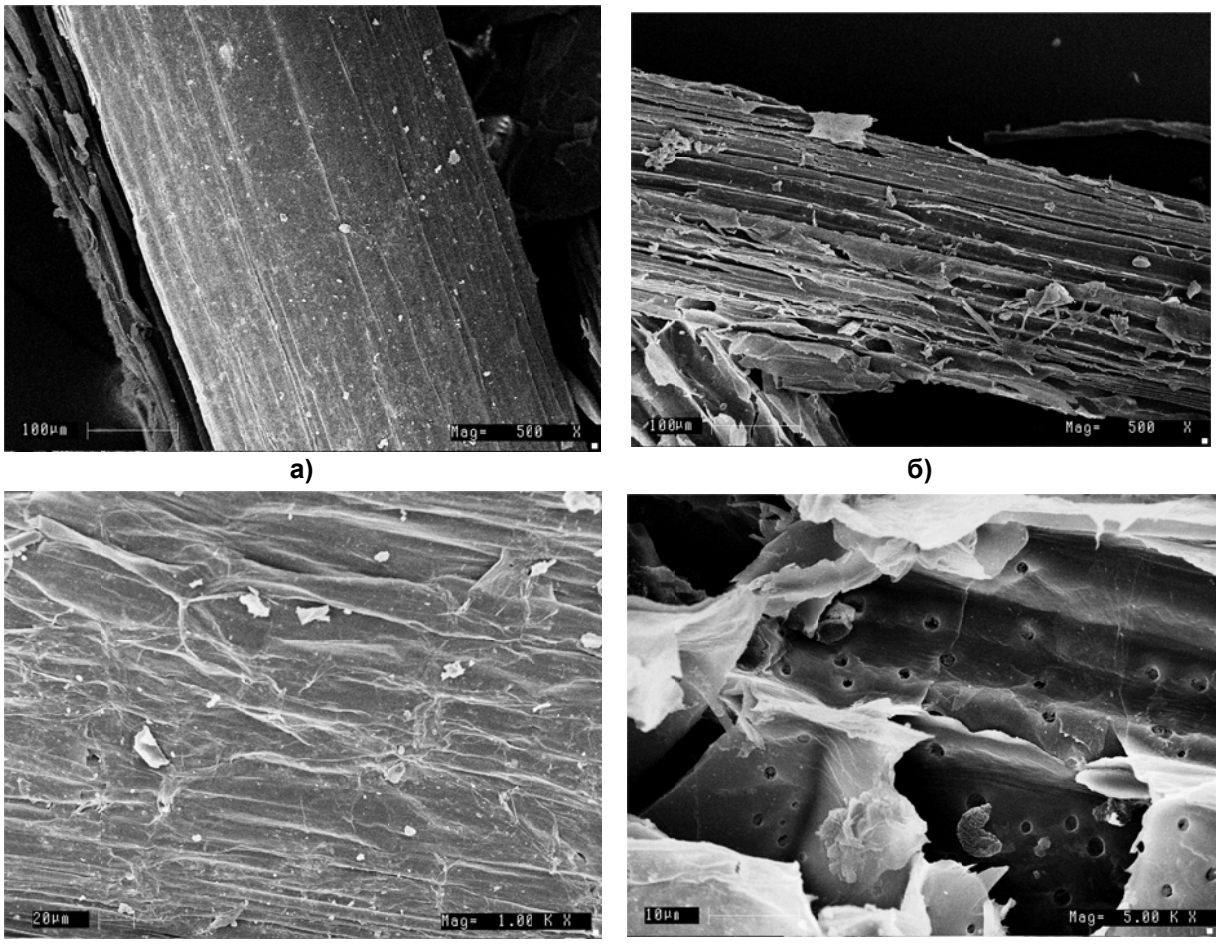
[1]CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, México
simakova@catalysis.ru

Ежегодное мировое производство лигноцеллюлозы составляет около 1,3 млрд. тонн, представляя неиссякаемый источник возобновляемого углерода для получения ценных органических соединений, например левулиновой кислоты (ЛК). Разработанный авторами селективный метод синтеза ЛК из D-фруктозы в мягких условиях на сульфатированном цеолите 3 % S-H-β обеспечивает высокий выход ЛК 43.5 мол. % [1], который может быть увеличен за счет более полного извлечения целлюлозы из исходного лигноцеллюлозного сырья.

Данная работа направлена на исследование микротекстурных свойств соломы пшеницы (СП), обработанной различными методами: разбавленной кислотой (РК), паровым взрывом (ПВ), двухстадийным методом парового взрыва с последующей обработкой щелочью (ПВЩ) и установление корреляции этих параметров со степенью извлечения целлюлозы.

Образцы СП до и после активации были исследованы методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование методом СЭМ показало, что исходная СП характеризуется компактной фибриллярной морфологией с высокоупорядоченными толстостенными клетками и волокнами, состоящими из параллельных полос, ограничивающих доступ к целлюлозе (Рис. 1). Сопоставление методов обработки СП показало, что метод ПВЩ обеспечивает более высокий выход целлюлозы. Методом СЭМ установлено, что образец, активированный методом ПВЩ, характеризуется более разупорядоченной морфологией – с расслоением структуры и большей поверхностью волокон, связанной с вымыванием компонентов клеточной стенки, главным образом, гемицеллюлозы и лигнина. По-видимому, расслоение образца и обеспечивает более полное извлечение целлюлозы.

Применение ИК-спектроскопии позволило установить, что интенсивности всех п.п. существенно снижаются после активации СП, независимо от метода активации, свидетельствуя об удалении биохимических компонентов. Снижение интенсивностей п.п.2900-2930 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям С-Н групп, связано с разрушением метильных и метиленовых групп целлюлозы.



а) б) в) г)

Рис. 1. СЭМ микрофотографии СП а) - исходный (500X); б) - после обработки ПВЩ (500X); в) - целлюлозные микрофибриллы после обработки ПВЩ (5000X); г) - увеличенные поры после обработки ПВЩ (5000X)

Показано, что высокая эффективность метода ПВЩ по сравнению с методами ПВ и РК для активации СП, связана с существенными изменениями поверхностных и микротекстурных свойств СП, что обеспечивает доступность и более полное извлечение целлюлозы.

Список литературы

[1] Bisen S., Niphadkar P., Nandanwar S., Simakova I., Bokade V. Sustain. Energy&Fuels, **2020** (в печати).

Благодарность

Работа поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/P-323.

УД-V-13

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ НА ПЛАТИНОИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕТКАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ОКИСЛЕНИИ NH_3 ВОЗДУХОМ

Саланов А.Н., Чеснокова Н.М., Серкова А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия
salanov@catalysis.ru

Промышленное окисление аммиака воздухом на платиноидных сетках широко используется для производства азотной кислоты, применяемой для получения удобрений и многих других веществ [1]. В ходе каталитического окисления NH_3 интенсивно протекает каталитическая коррозия поверхности сеток, приводящая к потере платиновых металлов, механической деградации сеток и сокращению срока эффективной работы катализатора. Для решения этих проблем интенсивно изучается механизм каталитической коррозии платиноидных сеток, в том числе процессы инициации коррозии под действием каталитической реакции окисления NH_3 кислородом. Для выяснения механизма начальной стадии каталитической коррозии регистрировали изображения ямок травления, возникающих в ходе каталитической реакции окисления NH_3 кислородом воздуха, и анализировали их распределение на поверхности и в приповерхностных слоях платиноидных сеток. В настоящей работе впервые получены изображения ямок травления нанометрового размера на поверхности и в приповерхностных слоях проволоки на тыльной и фронтальной сторонах сетки после окисления NH_3. Из этих изображений были определены размер и концентрация ямок травления и их распределение на поверхности и в приповерхностных слоях проволоки. На фронтальной стороне сетки обнаруживается в основном сплошной шероховатый слой из агломератов типа “cauliflowers” и участки с гладкой поверхностью. На такой поверхности были зарегистрированы ямки травления размером ~60 нм в концентрации 6.0×10^8 см$^{-2}$. На границе с шероховатым слоем было зафиксировано увеличение их размера до 130 нм и уменьшение концентрации до 1.0×10^8 см$^{-2}$, что свидетельствует о росте и слиянии ямок травления. В центральной части зерен их концентрация приблизительно в 3 раза выше, чем в области около межзеренных границ. Полученные значения концентрации ямок травления на фронтальной и тыльной сторонах сетки согласуются с типичными величинами

плотности дислокаций (10^7–10^8 см$^{-2}$) в отожженных поликристаллических металлах что свидетельствует о формировании ямок травления на дефектах в ходе реакции окисления NH_3. Зарегистрированные изображения поверхности зерен при значениях энергии электронов зонда в интервале от 1 до 25 кэВ свидетельствуют о постепенном снижении концентрации ямок травления от поверхности в глубину. В поверхностном слое толщиной 50 нм их концентрация составляет максимальное значение равное 1.9×10^8 см$^{-2}$. В последующих слоях толщиной 50 нм в глубину до 250 нм фиксируется постепенное уменьшение этого показателя до 2.9×10^7 см$^{-2}$. Повышенная концентрация ямок травления в центральной части зерен по сравнению с участками около межзеренных границ, а также в приповерхностном слое по сравнению с более глубокими слоями может быть обусловлена миграцией дислокаций к межзеренным границам и к поверхности проволоки в условиях окисления NH_3, что свидетельствует о формировании ямок травления на дефектах в ходе реакции окисления NH_3. Наблюдаемые ямки травления, расположенные на дислокациях, могут играть роль центров типа “hotspots”, создающих температурный градиент в области дефектов на поверхности катализаторов. Таким образом, в самом начале коррозионного процесса перестройка поверхностного слоя проволоки обусловлена образованием центров коррозии типа “hotspots”, создающих температурный градиент в области дефектов, и последующей миграцией на поверхность и диффузией атомов металла, тогда как образующиеся летучие оксиды, по-видимому, в основном уносятся газовым потоком за пределы платиноидных сеток.

Список литературы

[1] Hatscher S.T., Fetzer T., Wagner E., Kneuper H. Handbook of Heterogeneous Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**. pp. 2575.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8)

УД-V-14

ОКИСЛЕНИЕ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПАЛЛАДИЯ В АТМОСФЕРЕ O_2 ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600-1400 К

Супрун Е.А., Саланов А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
suprun@catalysis.ru

Палладий широко используется для приготовления катализаторов, применяемых в промышленных каталитических процессах, а так же для защиты окружающей среды от вредных выбросов предприятий и транспорта [1]. Применение палладия в этих процессах обусловлено его высокой активностью в реакциях окисления углеводородов CO, H_2 и восстановления NO. Кроме того, высокой активностью, в реакциях окисления, обладает оксид палладия PdO. Поэтому представляет интерес изучение процессов окисления и рекристаллизации в атмосфере O_2 в широком интервале температур.

Целью данной работы является изучение морфологии, микроструктуры и химического состава палладия в процессе взаимодействия с кислородом при T = 600-1400 К. Для исследований использовали поликристаллическую фольгу палладия (Pd(poly)) размером 10 × 5 × 0.1 мм. Образцы обрабатывали в кварцевом проточном реакторе при давлении 1 бар в течение трех часов. Морфологию и химический состав поверхности образцов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460 LV (Jeol, Япония) укомплектованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Англия). Микроструктуру образцов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием HZG 4-C (Freiberger Präzisionsmechanik, Germany) рентгеновского дифрактометра с Cu-k_α излучение ($E_{h\nu}$ = 8.0413 кэВ).

По мере увеличения температуры от 300 до 600 К обнаруживается понижение концентрации C от 20 до 5 ат. %, при этом фиксируется рост концентрации O до 10 ат. %. По-видимому при этих температурах O_2 реагирует с поверхностным углеродом, в результате, углеродные пленки удаляются и O_2 диссоциативно хемосорбируется на поверхности и начинает внедряться в приповерхностные слои. При этих температурах на изображениях видны частицы PdO размером 5-10 нм. При дальнейшем увеличении T от 600 до 800 К

фиксируется постепенный рост концентрации O до 30 ат. %. При этом регистрируется уменьшение параметра ГЦК ячейки (*a*) Pd от 3,89 до 3,886 Å. По-видимому, в ходе реакции O_2 с C, удаление атомов углерода из приповерхностных слоев приводит к разрушению раствора внедрения C в решетке Pd и соответственно к понижению параметра *a*. При *T* = 800 K на поверхности фиксируются агломераты PdO размером 3-100 нм из частиц оксида диаметром 5-10 нм. В ходе последующего увеличения *T* от 800 до 1100 K фиксируется дальнейший рост концентрации O до 50 ат. % и увеличение параметра *a* до значений 3,894 Å. По-видимому, при этих температурах, атомы O интенсивно растворяются в приповерхностных слоях Pd и образуют растворы внедрения, способствуя росту параметра *a*. Эти процессы приводят к образованию кристаллов PdO размером 100-300 нм, формирующих сплошной оксидный слой на поверхности поликристаллического палладия.

Таким образом, в атмосфере O_2 при *T* = 600-1400 K, по мере взаимодействия кислорода с палладием, обнаруживается постепенный рост концентрации растворенного кислорода и формирование, сначала частиц PdO размером 5-10 нм, а затем агломератов и кристаллов PdO размером 100-300 нм. При T ≥ 1100 K оксид PdO интенсивно разлагается в результате протекает рекристаллизация, включающая формирование фасеток на поверхности зерен.

Список литературы

[1] http://www.platinum.matthey.com/applications/

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта ББФ ИК СО РАН 0303-2017-00002 АААА-А17-117041710079-8.

УД-V-15

АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ – МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ

Низовский А.И.[1], **Шмаков А.Н.**[1], **Матвиенко А.А.**[2], **Куликов А.В.**[1], **Бухтияров В.И.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*
niz@catalysis.ru

Реакция алюминия с водой для получения водорода используется достаточно давно, появился даже специальный термин «алюмоводородная энергетика». Алюминий и его сплавы широко используются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях машиностроения, тем не менее, алюминий является весьма активным химическим элементом. Важно отметить, что при прямом взаимодействии алюминия с водой можно, согласно стехиометрии реакции, получить 1.24 л выделившегося водорода на 1 грамм алюминия. В тройке лидеров среди металлов алюминий находится на втором месте между литием (1.6 л/г) и магнием (0.93 л/г). Широкое распространение получило использование специально приготовленных многокомпонентных сплавов на основе алюминия, включающих добавки щелочных и щелочноземельных металлов, а также галлия, индия, олова, цинка и др. Для повышения реакционной способности к воде алюминий подвергается специальным методам активирования. Широкое распространение получил способ получения материалов, активированных с помощью механохимической обработки.

Важно отметить, что в современной промышленности металлический алюминий присутствует как конкретный продукт, как изделие, но не как химический элемент, однако при этом в качестве механизма повышения реакционной способности основная масса исследователей рассматривают удаление оксидной пленки с поверхности металла. Это примитивная и устаревшая точка зрения. Действительно, первой фазой взаимодействия галлам с алюминием является разрушение поверхностной оксидной пленки, но реакционную способность активированного материала определяет вовсе не этот процесс. Целью данной работы является выяснения механизма процесса активирования алюминия.

Образцами для исследований были промышленные конструкционные сплавы алюминия, существенно отличающиеся структурой зерна и химическим составом. В качестве активаторов использовался жидкий галлий, а также эвтектический сплав Ga-In (76 % - 24 %, $T_{пл.}$ = 15.9 °C), которыми обрабатывалась поверхность алюминиевого образца. Эффективность процесса активирования оценивалась по активности образцов в реакции с водой, при этом измерялось количество выделенного водорода.

Как ранее отмечалось, значительная часть исследователей в состав активаторов непременно вводит галлий, независимо от того используется ли в качестве активаторов галлама того или иного состава или более сложный многокомпонентный активатор. Принципиально отличается поведение образцов, активированных чистым галлием, по сравнению с активированными Ga-In эвтектикой. В начальной стадии взаимодействия с водой в случае галлия проявляется большая активность по сравнению с образцом, активированным Ga-In эвтектикой, а затем реакция быстро затухает, как это показано на рис. 1.

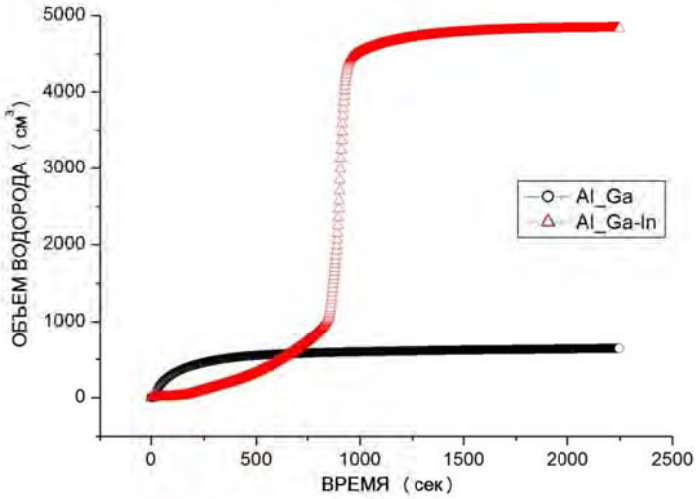


Рис. 1. Зависимость количества выделенного водорода от времени при реакции с водой сплава А0, активированного Ga-In галламой и чистым галлием

Заключение

В работе было установлено, что особенности строения исходных конструкционных алюминиевых сплавов принципиальным образом влияют на эффективность процесса активирования. В свою очередь, реакционная способность активированных продуктов, полученных из разных исходных алюминиевых материалов, также существенно отличается. Активирование чистым галлием принципиально отличается от его эффективности в составе галлам.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ VI.
КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

УД-VI-1

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Косова Н.В.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
kosova@solid.nsc.ru

Нобелевская премия в области химии за 2019 год была присуждена Джону Гуденафу, Стенли Уиттингему и Акире Йошино за разработку литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Считается, что пройдя 30-летний путь развития, сегодняшние ЛИА достигли своего предела. Однако новые области применения ЛИА, такие как, например, электротранспорт, требуют повышения их емкостных и мощностных характеристик, безопасности и понижения стоимости. Поэтому поиск новых типов металл-ионных аккумуляторов с улучшенными характеристиками продолжается.

Среди новых разработок можно выделить несколько новых направлений. Одним из них является разработка электродных материалов, в которых реализуются многоэлектронные окислительно-восстановительные реакции, когда один ион d-металла изменяет валентность более чем на 1, что приводит к повышению удельной емкости. Было предложено множество оксидных и полианионных соединений, включая соединения Mn, Ni, V, за счет наличия у данных элементов нескольких устойчивых степеней окисления. Кроме того, большие надежды связывают с возможностью реализации при циклировании анионной окислительно-восстановительной пары. Так, недавно было обнаружено новое электрохимически активное соединение состава $Li_4Mn_2O_5$, полученное прямым механохимическим синтезом при комнатной температуре и обладающее самой высокой удельной разрядной емкостью 355 мАч/г среди всех известных оксидов лития и марганца благодаря участию трех окислительно-восстановительных пар: Mn^{3+}/Mn^{4+}, Mn^{4+}/Mn^{5+} и O^{2-}/O^{-} [1]. Позднее механохимически был синтезирован ряд оксофторидов LiMOF и Li_2MO_2F, в которых при циклировании также реализуются многоэлектронные процессы с участием кислорода [2].

При работе ЛИА с электродами из оксидов переходных металлов большинство реакций интеркаляции ионов лития завершается образованием соединений с разупорядоченной структурой каменной соли. Среди этого класса катодных материалов особый интерес представляют обогащенные литием $Li[LiNiCoMn]O_2$ [3]. Их удельная разрядная емкость приближается к 300 мАч/г.

Кроме того, наука переходит от ЛИА к новым видам аккумуляторов, которыми являются литий-серные или литий-воздушные аккумуляторы – их емкость в несколько раз превышает емкость обычных ЛИА [3].

Однако с ростом потребления лития его запасы в мире снижаются, а цена повышается. В связи с этим ведется разработка новых металл-ионных систем на основе других щелочных (Na, K) и щелочно-земельных металлов (Mg, Ca). Наиболее близкой к коммерциализации считается натрий-ионная технология, схожая по принципу работы с литий-ионной. Натрий гораздо более широко распространён в природе: как в водах Мирового океана, так и в земной коре. Однако он более тяжелый, чем литий, а потенциал пара Na^0/Na^+ несколько выше пары Li^0/Li^+. Проводится широкий поиск натрий-содержащих катодных материалов, приближающихся по своих электрохимическим характеристикам к литий-содержащим материалам. На данный момент одним из наиболее перспективных катодов считаются фторид-фосфаты ванадия-натрия, обладающие высоким рабочим напряжением, структурной устойчивостью при циклировании и возможностью реализации многоэлектронного процесса окисления ионов ванадия, что повышает их удельную емкость. Так, при циклировании $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ в интервале 1.0-4.5 В его теоретическая плотность энергии возрастает до 600 Втч/кг, конкурируя с некоторыми литиевыми катодными материалами [4].

В группе материалов для литий-ионных аккумуляторов ИХТТМ СО РАН для получения катодных материалов на основе лития/натрия и переходных металлов с различной кристаллической структурой используют механохимически стимулированный твердофазный метод синтеза. Его преимущества состоят в простоте реализации, сокращении энергозатрат, отсутствии жидких отходов, получении продуктов в наноструктурированном состоянии с регулируемой пористостью.

Список литературы

[1] M. Friere, N.V. Kosova et al., Nature Mater. 15 (**2016**) 173-178.
[2] N. Yabuuchi, Chem. Rec. 18 (**2018**) 1-19.
[3] D. Aurbach, B.D. McCloskey, L.F. Nazar, P.G. Bruce, Nature Energy 1 (**2016**) 16128
[4] N.V. Kosova, D.O. Rezepova, Inorganics 5 (**2017**) 19.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00746).

УД-VI-2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ, НА ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Подъячева О.Ю.[1,2], **Субоч А.Н.**[2], **Яшник С.А.**[1,2], **Черепанова С.В.**[2], **Кибис Л.С.**[2], **Сименюк Г.Ю.**[1], **Исмагилов З.Р.**[1,2]

[1]*Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово*
[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
pod@catalysis.ru

Азот-содержащие углеродные наноматериалы (N-УНМ) являются перспективными объектами для использования в качестве катализаторов, носителей катализаторов, электрокатализаторов, электродов суперконденсаторов и т.д. Допирование азотом может приводить к появлению собственной активности N-УНМ в различных реакциях, а также к увеличению их емкостных характеристик в качестве электродов вследствие изменения поверхностных и объемных свойств исходных УНМ. Целью работы является комплексное исследование бамбукоподобных углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ), и определение взаимосвязи структурных и поверхностных свойств N-УНТ с их различными функциональными характеристиками.

С использованием метода РФЭС показано, что азот встраивается в углеродную структуру N-УНТ в пиридиноподобные, графитоподобные и пиррольные позиции, при этом соотношение азотных форм определяется общим содержанием азота. На основании обнаруженного на дифрактограммах N-УНТ сверхструктурного рефлекса при ~ 12° проведено моделирование структуры с использованием слоистой структуры g-C_3N_4, рис. 1. Предложена модель распределенных в графеновых слоях N-УНТ дефектов, состоящих из углеродных вакансий и пиридиноподобных азотов.

С помощью РФА, РФЭС и КРС показано, что содержание азота в N-УНТ определяет количество структурных дефектов и, соответственно, функциональные свойства этих материалов. Так, увеличение содержания азота в N-УНТ приводит к монотонному уменьшению электрической проводимости углеродных нанотрубок, рис. 2. Напротив, с повышением степени допирования наблюдается увеличение емкости электродов на основе N-УНТ, более

выраженное в кислотном электролите, вследствие проявления эффекта псевдоемкости, обусловленного протеканием окислительно-восстановительных процессов с участием поверхностных групп N-УНТ.

Определены корреляции между содержанием азота в N-УНТ, состоянием поверхности, дефектностью углеродных нанотрубок и их каталитической активностью в реакции окисления дибензотиофена.

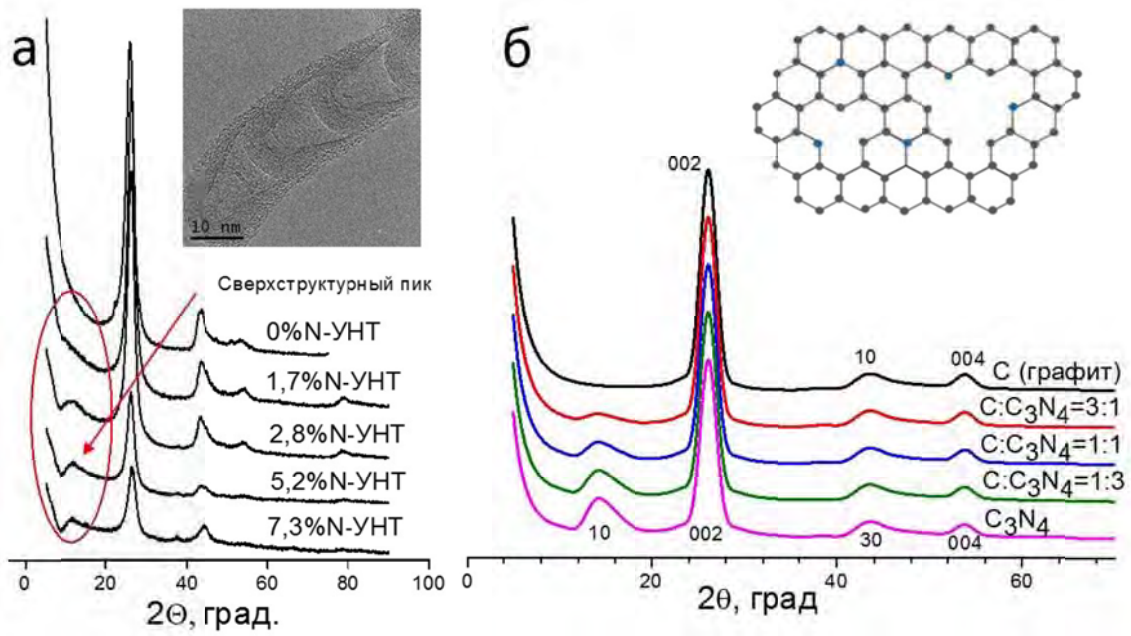


Рис. 1. Дифрактограммы N-УНТ (а), рассчитанные дифрактограммы для моделей турбостратно разупорядоченных графита, g-C_3N_4 и материала, состоящего из графеновых слоев и слоев g-C_3N_4 в различных соотношениях (б)

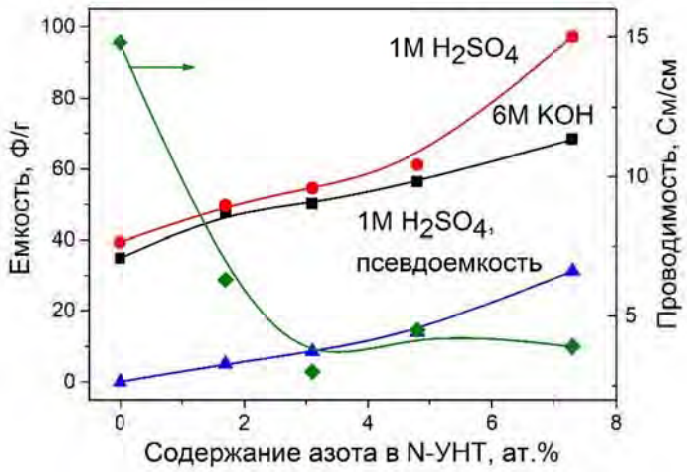


Рис. 2. Зависимость удельной емкости в различных электролитах и электрической проводимости N-УНТ от содержания азота

Благодарность

Синтез N-УНТ и исследование их активности в окислении дибензотиофена выполнены при поддержке гранта РНФ 19-13-00129.

УД-VI-3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРА ЦИКЛОЗАРИНА С ТРИПЕПТИДОМ (TYR-THR-LYS) ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Родин И.А., Байгильдиев Т.М.

МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия
igorrodin@yandex.ru

Фосфорорганические вещества нервно-паралитического действия (ФВН) являются высокотоксичными соединениями, которые были первоначально разработаны в качестве сильных пестицидов в 1930-е года. С тех пор большое количество ФВН синтезировано и накоплено в военных целях. Несмотря на то, что применение этих веществ запрещено Конвенцией по запрещению химического оружия [1] и запасы их планомерно уничтожаются, остаются опасения, что ФВН могут быть использованы в террористических целях. В рамках этой деятельности актуальной задачей является поиск новых биомаркеров, позволяющих надежно устанавливать факты воздействия ФВН на человека.

В рамках данных испытаний разработан подход извлечения модифицированного остатком циклозарина трипептида $CH_3P(O)(OC_6H_{11})$-Tyr-Thr-Lys(OH) (CTTL) из плазмы крови человека, при искусственном заражении циклозарином. Впервые исследовано масс-спектрометрическое поведение, в том числе пути фрагментации, модифицированного трипептида CTTL в условиях электрораспылительной ионизации и тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения для разработки способа определение альбуминового аддукта циклозарина при ретроспективном мониторинге образцов крови человека. Данный подход успешно использован в сочетании с последующим определением CTTL методом жидкостной хроматографии в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения.

Разработанный способ определения факта интоксикации циклозарином (в виде биомаркера CTTL) апробирован на экспонированных образцах плазмы крови человека методом ВЭЖХ–МС/МС высокого разрешения, который характеризуется высокой чувствительностью (1 нг/мл циклозарина в плазме), специфичностью и удовлетворительными метрологическими характеристиками.

Список литература

[1] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, **1997**, accessible through internet http: / /www.opcw.org.

Благодароность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №19-13-00057.

УД-VI-4

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРЫВА ЦЕПИ

Васильев Е.В., Шелковников В.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, vev@nioch.nsc.ru

Интенсивная разработка и широкое применение новых полимерных материалов требует новых методик определения их физико-химических параметров. Среди таких параметров определенный интерес представляют константа скорости полимеризации мономеров и константа обрыва цепи, определяющие характер протекания реакции полимеризации.

На основании кинетической модели импульсной голографической записи фазовых пропускающих дифракционных решеток (ДР) [1] разработана методика оценки констант скоростей реакции и обрыва цепи мономеров, полимеризуемых по свободно радикальному механизму. Суть методики заключается в отслеживании дифракционной эффективности (DE) фазовой ДР, формируемой в темновом режиме. ДР возникает в результате светоиндуцированной полимеризации тестируемого мономера в полимерной матрице. Полученные экспериментальные данные кинетики DE соотносятся с аналитическим выражением кинетической модели импульсной голографической записи. Аппроксимация экспериментальных данных аналитическим выражением позволяет оценить величины констант скорости полимеризации и обрыва цепи тестируемых мономеров.

Для тестирования мономеров приготавливались экспериментальные образцы фотополимерных слоев содержащих в своем составе тестируемый мономер. Запись тестовых ДР (период 3.7 мкм) в образцы осуществлялось излучением импульсного Nd:YAG лазера (532 нм, 10 нс, 1 мДж).

Для аппроксимации кинетики DE формируемых ДР использовалось выражение (1) взятое из кинетической модели импульсной голографической записи ДР, учитывающей реакции рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов, а так же их гибель на радикальных ловушках [1]:

$$DE(t) = K\left([M]\frac{k_p}{k_{t1}}\ln\left[\frac{k_{t1}}{k_{t2}}\frac{[R_0^\bullet]}{[Q]} + 1 - \frac{k_{t1}}{k_{t2}}\frac{[R_0^\bullet]}{[Q]}\exp\left[-[Q]k_{t2}t\right]\right]\right)^2, \quad (1)$$

где $K = \left(\frac{\pi d \left(n^2 + 2\right)^2 \Delta R}{12 n \lambda \cos \Theta} \right)^2$ – размерный коэффициент, d – толщина фотополимерного слоя, λ – длина волны записывающего излучения, 2Θ – угол между записывающими пучками, n – показатель преломления фотополимерного слоя, ΔR – изменение молярной рефракции тестируемого мономера вследствие полимеризации, [M], [Q], [$R^{\bullet}$] – концентрации мономера, примесей (радикальных ловушек) и радикалов соответственно, k_p, k_{t1}, k_{t2} – эффективные константы скорости полимеризации, обрыва цепи и гибели на ловушках соответственно. Это уравнение выводится из уравнения Когельника [2], уравнения Лорентц-Лоренца [3], а также из кинетических уравнений полимеризации при импульсном фотоинициировании [1].

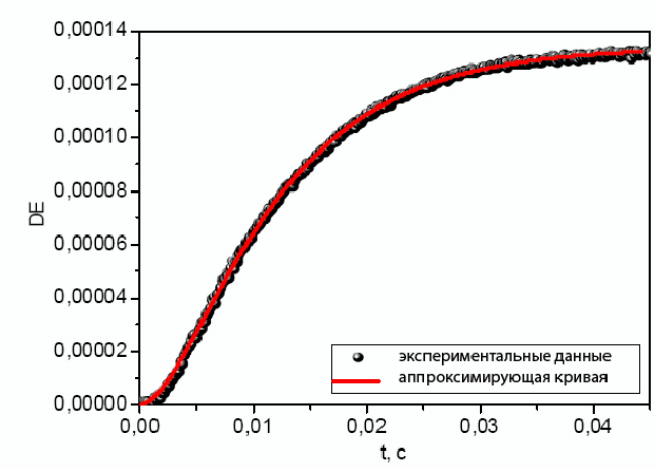


Рис. 1. (•) Экспериментальная кинетика DE решетки, (-) теоретическое выражение из кинетической модели

Данная методика была верифицирована на известном мономере – акриламиде. Типичная кинетика DE решетки приведена на рис. 1, там же показана аппроксимирующая ее теоретическая кривая.

Была проведена оценка констант скоростей полимеризации и обрыва цепи акриламида. В результате аппроксимации методом наименьших квадратов, получены значения констант: $k_p = 1.2 \cdot 10^4$ $M^{-1}c^{-1}$, $k_{t1} = 1.6 \cdot 10^7$ $M^{-1}c^{-1}$. Они близки к значениям известным для полимеризации акриламида в водном растворе $k_p = 1.8 \cdot 10^4$ $M^{-1}c^{-1}$, $k_{t1} = 1.45 \cdot 10^7$ $M^{-1}c^{-1}$ [4].

Список литературы

[1] Шелковников В.В., Васильев Е.В., Плеханов А.И., Герасимова Т.Н., Пен Е.Ф. \\ Оптика и спектроскопия, **2005**, 99, №5, 838-847.

[2] Кольер Р., Беркхард К., Лин Л. Оптическая голография. М.: "Мир", **1973**. 450 с.

[3] Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. М.: "Химия", **1974**. 400 с.

[4] Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский // Справочник химии полимеров. Киев: Наукова думка, **1971**, с.536.

УД-VI-5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОСАДКЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Колпакова Н.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия
nak@tpu.ru

Масса электролитического осадка на поверхности электрода мала, то фазовый состав структур, окисление которых обуславливает эти процессы, оценить экспериментально затруднительно. Вопросы совместного осаждения двух или нескольких металлов являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии, так как введение посторонних металлов часто приводит к изменению кинетики начальных стадий выделения металлов. Анализ литературных данных показывает, что большинство исследователей описывают влияние сплавообразования через изменение токов электроокисления элемента сплава. Наиболее часто для описания взаимного влияния компонентов сплава используется теория регулярных растворов.

В наших работах показано, что характер вольтамперных кривых при электроокислении сплавов зависит от фазовой структуры бинарного сплава, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, когда компоненты образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС), потенциал анодного пика отличается от потенциала анодного пика чистого компонента и зависит от состава ИМС. Однако он остается постоянным и не зависит от мольной доли компонента в сплаве.

При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, образующего на электроде твердый раствор, потенциал анодного пика является функцией мольной доли компонента в сплаве. Если компоненты сплава образуют эвтектическую смесь, то окисление компонентов сплава протекает независимо, а потенциалы анодных пиков совпадают с потенциалами анодных пиков чистых фаз или электроокисление компонентов сплава происходит при потенциале электроокисления более электроположительного компонента (системы рений-серебро, рений-золото).

УД-VI-5

Нами разработан термодинамический подход, позволяющий рассчитать равновесный потенциал компонента, который участвует в селективном электроокислении из электролитического осадка, где имеется интерметаллическое соединение или твердый раствор. На основе теории регулярных растворов создана методика, позволяющая рассчитать величину смещения потенциала селективного электроокисления компонента из твердого раствора или интерметаллического соединения, что позволяет высказать предположение о составе интерметаллического соединения из которого происходит селективное электроокисление компонента сплава. Экспериментальные данные подтверждаются снимками, выполненными с помощью электронного микроскопа поверхности графитового электрода, на котором осажден бинарный электрохимический осадок. Экспериментальные данные проверены на примере бинарных сплавов платиновый металл (Pt, Pd, Rh) - неблагородный компонент сплава (Hg, Bi, In,Pb).

УД-VI-6

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Гренадёров А.С., Оскомов К.В., Соловьев А.А.

Институт сильноточной электроники СО РАН,
проспект Академический, 2/3, 634055 Томск, Россия,
1711Sasha@mail.ru

На сегодняшний день большой интерес испытывает вопрос модификации поверхности материалов, благодаря возможности изменения их физико-механических, трибологических, электрофизических свойств в широких пределах и под конкретную прикладную задачу. Одним из способов модификации поверхности является нанесение тонких пленок толщиной от десятков нанометров до единиц-десятков микрометров. В связи с этим, в последнее время кремний-углеродные (a-C:H:SiO_x) пленки привлекают внимание в науке и технике благодаря уникальному сочетанию механических, трибологических и медико-биологических свойств [1-7].

Настоящая работа посвящена исследованию адгезионных свойств (a-C:H:SiO_x) пленок на полипропилене, а также изучению способов ее повышения с помощью использования ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в среде аргона и кислорода. Для получения a-C:H:SiO_x пленок использовался плазмохимический метод осаждения в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана с импульсным биполярным смещением подложки.

Было показано, что максимальная величина адгезионной прочности a-C:H:SiO_x пленок к полипропилену достигается после ионной очистки поверхности образцов в среде кислорода. Согласно результатам оптической микроскопии на поверхности полипропилена формируется сплошная пленка без микротрещин. Обработка поверхности способствует снижению краевого угла смачивания с 94 до 63° и, соответственно, увеличению поверхностной энергии с 18 до 39 мН. Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ионная очистка в среде кислорода приводит к образованию C-O, C=O и C-O-C соединений, а также к увеличению элементного содержания кислорода с 2 до 16 ат. %, что приводит к улучшению сцепления пленки с полипропиленом.

Таким образом, показано, что обработка поверхности образцов из полипропилена с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов в среде кислорода позволяет повысить более чем в 7 раз адгезионную прочность a-C:H:SiO_x пленки за счет образования новых связей C-O, C=O, C-O-C.

Список литературы

[1] Barve S.A., Chopade S.S., Kar R., Chand N.a et al / SiO_x containing diamond like carbon coatings: Effect of substrate bias during deposition // Diamond and Related Materials. **2017**. V. 71. P. 63-72.

[2] Koshigan K., Mangolini F., McClimon J.B. et al / Understanding the Hydrogen and Oxygen Gas Pressure Dependence of the Tribological Properties of Silicon Oxide-Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings // Carbon. **2015**. V. 93. P. 851-860.

[3] Meskinis S., Tamuleviciene A. / Structure, properties and applications of diamond like nanocomposite (SiO_x containing DLC) films: a review // Materials Science. **2011**. V. 17 (4). P. 358-370.

[4] Mallik A., Dandapat N., Ghosh P. et al / Deposition and characterization of diamond-like nanocomposite coatings grown by plasma enhanced chemical vapour deposition over different substrate materials // Bull. Mater. Sci. **2013**. V. 36. №2. P. 193-202.

[5] Randeniya L.K., Bendavis A., Martin P.J. et al / Molecular structure of SiO_x incorporated diamond-like carbon films; evidence for phase segregation // Diamond & Related Materials. **2009**. V. 18. P. 1167-1173.

[6] Jedrzejczak A., Kolodziejczyk L., Szymanski W. et al / Friction and wear of a-C:H:SiO_x coatings in combination with AISI 316L and ZrO_2 counterbodies // Tribology International. **2017**. V. 112. P. 156-162.

[7] Bhowmick S., Banerji A., Lukitsch M.J., Alpas A.T./ The high temperature tribological behavior of Si, O containing hydrogenated diamond-like carbon (a-C:H/a-Si:O) coating against an aluminum alloy // Wear. **2015**. V. 330-331. P. 261-271.

Благодарность

Выражаем благодарность главному и младшему научному сотруднику Института катализа СО РАН Каичеву В.В. и Селивановой А.В. за помощь в получении и обсуждении результатов, полученных с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ VII.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВА

УД-VII-1

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИОБИЯ (IV) $NbHal_4(OPPh_3)_2$ (Hal = Cl, Br, I)

Надолинный В.А.[1], **Полтарак П.А.**[1], **Комаровских А.Ю.**[1], **Комаров В.Ю.**[1,2], **Туманов С.В.**[3], **Сыроквашин М.М.**[1], **Федоров В.Е.**[1,2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*
[3]*Томографический центр, СО РАН, Новосибирск*
spectr@niic.nsc.ru

Новые молекулярные комплексы ниобия(IV) $NbCl_4(OPPh_3)_2$ (**1**), $NbBr_4(OPPh_3)_2$ (**2**) и $NbI_4(OPPh_3)_2$ (**3**) получены нагреванием соответствующего пентагалогенида ниобия со смесью трифенилфосфина и трифенилфосфин оксида. Структура комплексов и характерный тип упаковки комплексов приведены на Рис. 1.

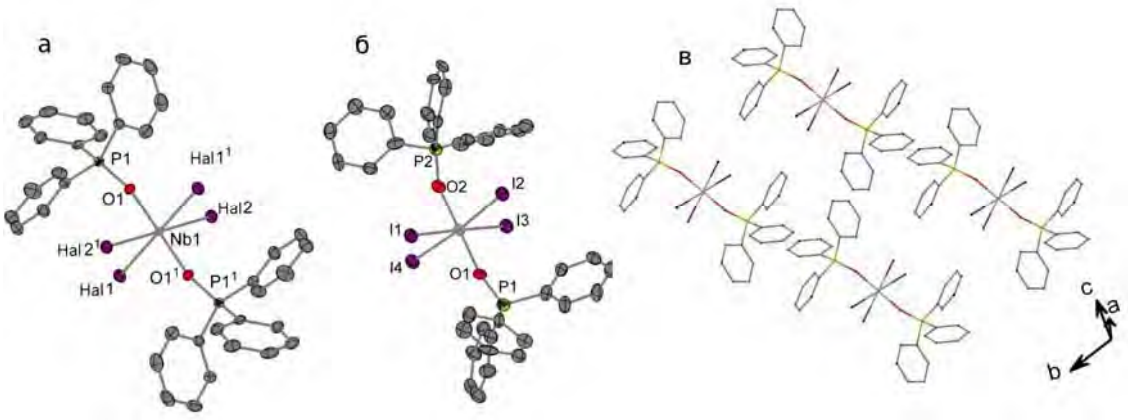


Рис. 1. Структура (а) и характерный тип упаковки комплексов ниобия $NbHal_4(OPPh_3)_2$ (Hal = Cl, Br) (в) [1]. Структура $NbI_4(OPPh_3)_2$ (б)

Для порошкообразных образцов $NbHal_4(OPPh_3)_2$ в X-диапазоне частот наблюдались анизотропные спектры ЭПР с большой анизотропией g-фактора и констант сверхтонкого расщепления на атоме ниобия. При этом в спектрах наблюдался ряд дополнительных линий, обусловленных экстремумами пересечений анизотропии g-фактора и анизотропии сверхтонкого взаимодействия. Поэтому для расчета параметров спектры ЭПР записывались в Q-диапазоне частот (35 ГГц). Наблюдение спектра ЭПР с электронным спином S = 1/2 и СТС от одного ядра с ядерным спином I = 9/2 соответствует электронному состоянию $4d^1$ иона ниобия Nb(IV).

На рисунках 2.1, 2.2 и 2.3 приведены экспериментальные и моделированные спектры ЭПР комплексных соединений ниобия (**1**), (**2**) и (**3**).

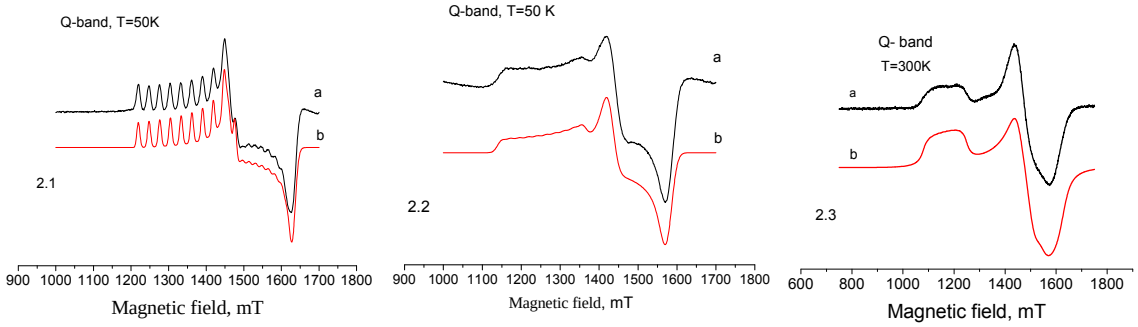


Рис. 2. Экспериментальные и моделированные спектры ЭПР комплексов ниобия (**1**) - (2.1), (**2**) - (2.2), (**3**) - (2.3). a – экспериментальный, b – моделированный

Экспериментальные и расчетные параметры спектров ЭПР приведены в Таблице. 1.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР для соединений $NbHal_4(OPPh_3)_2$

Соединение	g-фактор	Константы СТС на ниобии (mT)	g-фактор (B3LYP, TZP, SO ZORA)	Константы СТС на ниобии (mT) (B3LYP, TZP, SO ZORA)
$NbCl_4(OPPh_3)_2$	g_{xx}=1.518, g_{yy}=1.518, g_{zz}=1.813	A_{xx}=17.3, A_{yy}=17.3, A_{zz}=28.5	g_{xx}=1.41, g_{yy}=1.44, g_{zz}=1.91	A_{xx}= -15.1, A_{yy}= -14.6, A_{zz}= -21.6
$NbBr_4(OPPh_3)_2$	g_{xx}=1.658, g_{yy}=1.658, g_{zz}=1.990	A_{xx}=15.0, A_{yy}=15.0, A_{zz}=23.0	g_{xx}=1.51, g_{yy}=1.52, g_{zz}=2.02	A_{xx}= -12.5, A_{yy}= -12.2, A_{zz}= -18.8
$NbI_4(OPPh_3)_2$	g_{xx}=1.540, g_{yy}=1.650, g_{zz}=2.098	A_{xx}=8.0, A_{yy}=8.0, A_{zz}=16.0	g_{xx}=1.53, g_{yy}=1.54, g_{zz}=2.18	A_{xx}= -10.5, A_{yy}= -10.3, A_{zz}= -13.8

Квантово-химические расчёты параметров ЭПР, выполненные в рамках теории DFT с учетом влияния спин-орбитального взаимодействия лигандов, показали хорошее согласие с экспериментальными данными и позволили установить знак главных значений тензора сверхтонкой структуры.

Список литературы

[1] Полтарак П.А., Комаров В.Ю., Козлова С.Г., Надолинный В.А., Полтарак А.А., Артёмкина С.Б., Фёдоров В.Е. // Журнал структурной химии. **2019**. т. 60. No 3. С. 475.

УД-VII-2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ CrO_x/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ

Костюков А.И.[1], **Баронский М.Г.**[2], **Зайцева Н.А.**[2], **Снытников В.Н.**[1,2]

[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5*

ant.kostyukov@mail.ru

Для получения ответа на вопрос о природе активных каталитических центров на примере реакции дегидрирования изобутана предложено использовать модельную наноразмерную CrO_x/Al_2O_3 систему (с содержанием хрома 0.0 – 4.8 масс.%), синтезируемую лазерным методом. Использованный метод приготовления наночастиц обладает широкими возможностями по управлению физико-химическими свойствами получаемых образцов и зарядовыми состояниями примесных ионов в них [1,2]. По данным ПЭМВР образцы представлены сферически-симметричными наночастицами с высокой кристалличностью и с размерами d_m=15 нм. РФА анализ показал, что в своем фазовом составе образцы представлены преимущественно γ-Al_2O_3 с начавшимся переходом в δ-Al_2O_3. Параметры решетки Al_2O_3 не меняются по мере увеличения концентрации хрома, что связано с его внедрением преимущественно в приповерхностные границы наночастиц с образованием твердого раствора типа $Al_{2-x}Cr_xO_3$. Проведенные исследования состояний хрома в CrO_x/Al_2O_3 методами ЭСДО, РС и ФЛ спектроскопии показали, что при концентрации хрома до 4.8 масс.% в образцах CrO_x/Al_2O_3 он стабилизирован преимущественно в зарядовых состояниях Cr^{3+} и Cr^{6+}. Лазерный синтез аналогичных образцов в присутствии кислорода способствует увеличению концентрации водорастворимых форм Cr^{6+} в тетраэдрической координации. Проведенные каталитические эксперименты в реакции дегидрирования изобутана показали, что ионы Cr^{6+} (T_d) практически не проявляют участие в реакции дегидрирования.

На основании ФЛ исследований показано, что ионы Cr^{3+} в составе твердого раствора на основе γ-Al_2O_3 находятся в матрице Al_2O_3 преимущественно в двух принципиально различающихся структурах с октаэдрической кислородной

координацией. Первый тип центров – это объемные Cr^{3+}_b-центры (реализуется случай сильного кристаллического поля, D_q/B = 3.4), которые не принимают участие в реакции. Второй тип – это Cr^{3+}_s-центры, расположенные вблизи поверхности нанокристаллитов Al_2O_3 (реализуется случай слабого кристаллического поля, D_q/B = 1.8 – 1.4). С ростом относительной концентрации Cr^{3+}_s-центров, расположенных на поверхности наноразмерной системы CrO_x/Al_2O_3, происходит увеличение выхода изобутилена и конверсии в реакции дегидрирования изобутана. Из комплексных исследований следует, что именно Cr^{3+}_s-центры играют ключевую роль в реакции дегидрирования изобутана.

Проведенное сравнение каталитических свойств изучаемой модельной системы с типичным катализатором на основе однофазного носителя γ-Al_2O_3 показало, что образцы, полученные лазерным синтезом, обладают более высокими каталитическими характеристиками. Эти характеристики обеспечиваются сформированными каталитическими Cr^{3+}_s-центрами на поверхности наночастиц. Полученные результаты позволяют предложить новый подход к целенаправленному синтезу высокоактивных катализаторов дегидрирования с уменьшенным содержанием хрома.

Список литературы

[1] A. Kostyukov, M. Baronskiy, A. Rastorguev, et all., RSC Adv. 6 (**2016**) 2072.

[2] A.I. Kostyukov, V.N. Snytnikov, A.V. Zhuzhgov, et all., Journal of Alloys and Compounds 815 (**2020**) 152476.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60027 (1, Костюков А.И.) и в рамках базового бюджетного финансирования ИК СО РАН (2).

УД-VII-3

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Федоренко А.Д., **Лаврухина С.А., Семушкина Г.И., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н.**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук, Новосибирск, Россия
fedorenko@niic.nsc.ru

Среди разнообразных типов кластерных соединений особое место занимают комплексы, в которых металлокластеры координированы халькогенидными и полихалькогенидными лигандами. Физические и химические свойства халькогенидных кластерных соединений определяются кластерным ядром: его составом, пространственной и электронной структурой. Современная рентгеновская спектроскопия является эффективным методом изучения элементного состава, электронного и пространственного строения различных веществ и материалов. Так, рентгеновские эмиссионные спектры валентных электронов дают детальную информацию о распределении парциальных электронных атомных плотностей по занятым молекулярным состояниям изучаемых молекул и комплексов. Рентгеновские спектры поглощения позволяют получить аналогичные сведения о строении незанятых молекулярных орбиталей изучаемых соединений. Измерение химических сдвигов методами РФЭС и РЭС внутренних уровней атомов, входящих в состав металлокластеров, позволяет определить зарядовое состояние соответствующих атомов, что характеризует распределение электронной плотности в кластере и на окружающих его лигандах.

Было проведено детальное изучение энергетического спектра ряд соединений с внешними ацетилацетонатными лигандами и различными типами кластерного ядра, такими как $\{Mo_3S_7\}$, $\{Mo_3Se_7\}$, $\{W_3S_7\}$, $\{W_3Se_7\}$. Совокупность данных, полученных методами рентгеновской спектроскопии, позволила получить информацию об особенностях электронного строения кластерного металлоядра; о характере химической связи между атомами металла и внутрисферными и внешнесферными лигандами; о характере распределения электронной плотности на атомах в металлокластере; об участии

халькогенидных и дихалькогенидных лигандов в стабилизации кластерного ядра; о характере электронных взаимодействий метаддокластеров с мостиковыми фрагментами в координационных полимерах; о донорно-акцепторных реакционных центрах данных металлокластеров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-01061 а. Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН. Авторы выражают благодарность Берлинскому центру материалов и энергии им. Гельмгольца за возможность проведения измерений NEXAFS спектров в рамках Российско-Германской лаборатории и персоналу станции за помощь в проведении экспериментов. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

УД-VII-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРИДА ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО N_2O_4

Семушкина Г.И., Булушева Л.Г., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н., Окотруб А.В., Федосеева Ю.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: semushkina.g@niic.nsc.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению строения и свойств графита, а также его производных, что связано с уникальными физико-химическими свойствами материалов на их основе и обуславливает широкую сферу его промышленного применения. Наиболее термически и химически стабильным среди ковалентных соединений графита является фторид графита (ФГ), относящийся к широкозонным полупроводникам (ширина запрещенной зоны ~3,5 эВ). Возможность изменения структуры ФГ в результате варьирования степени фторирования и введения гостевых молекул позволяет направленно изменять электронные и оптические свойства, что открывает большие перспективы для его использования в полупроводниковой электронике. В связи с этим, актуальной задачей является анализ особенностей электронной структуры с учетом влияния молекулы-гостя на матрицу ФГ в зависимости от концентрации фтора.

В настоящей работе проведен комплексный анализ функционального состава и электронной структуры C_2F_x (где x=0,18; 0,46; 0,66; 0,76; 0,80; 0,84; 0,89), интеркалированного N_2O_4. Проведен анализ энергетического спектра и парциального атомного состава НСМО методами рентгеновской (XANES) и рентгеноэлектронной спектроскопии (XPS). Экспериментальные данные сопоставлены с квантово-химическими расчетами, выполненными в программе ORCA 4.0.1. и ADF 2017.

Определен порядок следования свободных уровней, энергетическое положение НСМО, парциальный состав МО и характер взаимодействия между ФГ и интеркалатом исследуемых систем. Рассмотрено влияние N_2O_4 на распределение электронной плотности в системе ФГ с различной концентрацией фтора.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19073 мк.

УД-VII-5

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИК C12A7 И S12A7

Коскин А.П.[1], **Бедило А.Ф.**[1], **Володин А.М.**[1], **Михно А.О.**[2], **Шуваракова Е.И.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск*
[2]*ИГМ СО РАН, Россия, Новосибирск*
koskin@catalysis.ru

Алюминат кальция $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7), является компонентом глиноземистого цемента. В 1964 году минерал аналогичного химического состава, которому присвоено название «майенит», был обнаружен вблизи Майена (Германия). Впоследствии, C12A7, а также его стронциевый аналог (S12A7) были получены синтетически [1-2]. Особый интерес представляет кристаллическая структура этих материалов. Элементарная ячейка представляет собой трехмерный положительно заряженный каркас $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ ($[Sr_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$). Заряд каркаса уравнивается «свободными» анионами (O^{2-}), которые слабо связаны электростатическими взаимодействиями и легко могут быть заменены окислительно-активными формами O^-, O_2^- и O_2^{2-} [3]. Высокая подвижность анионов в этих каркасах позволила применять их для создания анион-проводящих мембран [3] и в окислительном катализе [4].

С целью повысить активность материалов C12A7 и S12A7 в процессах окислительного катализа был проведен скрининг низкотемпературных методов синтеза (мех.активация, золь-гель метод, метод Печини и др.). Подобранный метод основан на взаимодействии CaO (SrO) с суспензией оксида алюминия, с получением смешанных гидроксидов со стехиометрией 12:14 (Ca,Sr:Al) [5]. Термическая обработка полученных предшественников при умеренных температурах (550-600 °C) позволила получить материалы с высоким содержанием фаз C12A7 и S12A7 (>95 %, РФА) и текстурными характеристиками >70 м^2/г (БЭТ). Зависимость концентраций окислительно-активных форм O^-, O_2^-, и O_2^{2-} от метода термической обработки (O_2 или Ar, 500-900 °C) исследована с использованием Раман- и ЭПР-спектроскопии. Активность полученных материалов оценивалась в модельной реакции температурно-программируемого окисления технического углерода (ТУ). Для этого, серия образцов ТУ/майенит подвергалась линейному нагреву (10 ^{o}C/мин)

в токе воздуха. Было показано, что окислительная активность S12A7 (пик выделения CO/CO_2 – 440 °C) превышает аналогичные характеристики образцов C12A7 (460 °C). Данная закономерность предположительно связана с большей подвижностью кислородных анионов в структуре стронциевого майенита, что определяется параметрами элементарной ячейки каркаса майенита (a(Ca) = 11,97 Å, a(Sr) = 12,32 Å).

Список литературы

[1] H. Hosono, Y. Abe. Inorg. Chem., 26 (**1987**) 1192.
[2] K. Hayashi, N. Ueda, S. Matsuishi, M. Hirano, H.Hosono. Chem. Mater., 20 (**2008**) 5987.
[3] J.P. Eufinger, A. Schmidt, M. Lerch, J. Janek. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (**2015**) 6844.
[4] I. Meza-Trujillo, F. Devred, E.M. Gaigneaux. Materials Research Bulletin, 119 (**2019**) 110542.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00834_А).

УД-VII-6

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВТОРОГО ПОРЯДКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Шелковников В.В., Васильев Е.В., Васильева Н.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
vice@nioch.nsc.ru

В последние десятилетия нелинейно-оптические (НЛО) материалы хромофор-полимер привлекают внимание благодаря большому потенциалу применения в устройствах фотоники и электрооптики [1-2]. По сравнению с неорганическими материалами органические НЛО-материалы имеют ряд преимуществ: они легкие, недорогие, имеют большую эффективность генерации второй гармоники и хорошую технологичность формирования планарных элементов. Для проявления НЛО отклика системы хромофор-полимер – «гость-хозяин» проводят ориентирование диполей хромофора в полимерной матрице путем полинга материала при приложении внешнего электрического поля, например, коронного разряда.

В докладе дан краткий обзор методов исследования функционализированных донорно-акцепторных НЛО хромофоров и более подробно рассмотрен метод и результаты исследования условий полингования полимерной системы хромофор-полимер «гость-хозяин» при измерении сигнала генерации второй гармоники одновременно с повышением температуры матрицы в области коронного разряда.

В качестве гостя использовали донорно-акцепторный краситель, полученный на основе полифторзамещенного триарилпиразолина (донорный блок) и дицианоизофороновой группы (акцептор), в качестве матрицы хозяина использовали полимер поликарбонат.

Список литературы

[1] А. Д. Гришина, Л. Я. Перешивко, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, Б. И. Шапиро, А. В. Ванников, *Изв. АН. Сер хим,* **1999**, 86.

[2] P. M. Ushasree, M. Szablewski, *Opt. Photonics J.,* **2016**, 6, 101.

Благодарность

Работа была финансово поддержана грантом РНФ No. 16-13-10156.

УД-VII-7

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ Al_2O_3 И CrO_x/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА

Баронский М.Г.[1], **Костюков А.И.**[2], **Зайцева Н.А.**[1], **Снытников В.Н.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*
630090, Россия, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
baronskiymg@mail.ru

[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Оксид алюминия является широко востребованным материалом во многих областях науки и техники. В химической промышленности Al_2O_3 активно применяют в качестве носителя для гетерогенных катализаторов и, в частности, для алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3. При этом важным является изучение морфологии и фазового состава Al_2O_3, природы каталитически активных центров, особенностей их формирования в объеме и на поверхности носителя Al_2O_3.

Методом фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии совместно с комплексом других физико-химических методов исследования на образцах однофазных η-, χ-, γ (бе)-, γ (пбе)-, θ-, α-Al_2O_3 (золь-гель метод синтеза), модельных алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома до 1 масс. % и промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ отработан метод ФЛ зондирования структуры ионами 3d элементов. Изучена электронная структура внутрицентровых d-d переходов в исследуемых образцах путем анализа спектров ФЛ, возбуждения ФЛ (ВФЛ), кинетики затухания люминесценции примесных ионов Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}. Из анализа положения полос d-d переходов для ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} в однофазных η-, χ-, γ(бе)-, γ(пбе)-, θ-, α-Al_2O_3 рассчитаны значения силы кристаллического поля (Dq), параметров Рака (B, C) и степени ковалентности. Показано, что сила кристаллического поля в локальном окружении ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} значительно зависит от фазового состава Al_2O_3.

Методом ФЛ спектроскопии показано, что электронная структура объемных и поверхностных центров Cr^{3+} различается между собой [2]. Основываясь на этом, на примере модельных алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 ([Cr^{3+}] = 0.25, 0.5 и 1 масс. %), приготовленных на основе носителей η-, γ(бе)- и γ(пбе)-Al_2O_3, а также промышленных катализаторов ИМ-2201 и КДМ предложена ФЛ

методика регистрации и оценки содержания поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров, активных в реакции дегидрирования изобутана. Показано, что чем выше исходное содержание $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в катализаторе, тем более высокие значения выхода изобутилена и конверсии наблюдались в реакции дегидрирования.

Список литературы

[1] A. Rastorguev, M. Baronskiy, A. Zhuzhgov et al., RSC Adv. 5 (**2015**) 5686.

[2] M.G. Baronskiy, A.I. Kostyukov, T.V. Larina et al., Mat. Chem. Phys. 234 (**2019**) 403.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00087 и в рамках базового бюджетного финансирования ИК СО РАН.

УД-VII-8

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА

Стояновский В.О., Ведягин А.А., Володин А.М.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, 5.
E-mail: Stoyn@catalysis.ru

В последние десятилетия трехмаршрутные катализаторы, которые используются для очистки выхлопных газов бензиновых двигателей, стали одной из наиболее интенсивно изучаемых каталитических систем. Однако все еще существует ряд нерешенных проблем, связанных с такими процессами дезактивации, как миграция активных компонентов, сопровождаемая их спеканием, и фазовые превращения носителя. Процессы дезактивации палладиевой и родиевой компоненты трехмаршрутных катализаторов, имеющие место в условиях их эксплуатации при повышенных температурах, вынуждают производителей наносить заведомо большее количество металлов, чем это требуется для нормального функционирования катализатора.

Недавно было показано, что использование биметаллических катализаторов является перспективным подходом для улучшения термостабильности исходного высокодисперсного состояния активных металлов за счет усиления взаимодействия металл-металл и металл-носитель [1]. Для биметаллической системы Pd-Rh/La-Al_2O_3 такое взаимодействие в зависимости от соотношения металлов Pd и Rh может повысить устойчивость к агломерации при высокотемпературной обработке и одновременно полностью предотвратить диффузию ионов родия в объём носителя.

Применение фотолюминесцентной спектроскопии для оценки термостабильности биметаллических активных частиц Pd-Rh содержащих ~ 0.1 мас. % нанесенного металла основано на мониторинге люминесценции ионов родия ушедших в объем модифицированного лантаном носителя [2]. Было показано, что легирование γ-Al_2O_3 оксидом лантана может приводить к появлению центров люминесценции Rh^{3+} соответствующих их координации в гексаалюминате лантана начиная с температур 800-1000 °C, когда отсутствует фаза корунда [3].

УД-VII-8

Основное внимание в докладе уделено применению методов фотолюминесцентной спектроскопии для изучения влияния методов модификации оксида алюминия лантаном на термостабильность носителя и формирование на поверхности носителя частиц со структурой La_2O_3, $LaAlO_3$ и $LaAl_{11}O_{18}$ при различных способах модификации оксида алюминия с использованием в качестве люминесцентных зондов ионов Rh^{3+} наряду с примесными ионами хрома и марганца.

Список литературы

[1] A. Vedyagin, A. Volodin, R. Kenzhin, V. Stoyanovskii, Y. Shubin, P. Plyusnin, I. Mishakov, Catalysis Today 293–294 (**2017**) 73-81.

[2] V. Stoyanovskii, A. Vedyagin, A. Volodin, R. Kenzhin, E. Slavinskaya, P. Plyusnin, Y. Shubin, Top. Catal. 62 (**2019**) 296-304.

[3] V. Stoyanovskii, A. Vedyagin, A. Volodin, R. Kenzhin, Y. Bespalko, P. Plyusnin, Y. Shubin, J. Lumin. 204 (**2018**) 609-617.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00660-а.

УД-VII-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ

Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л.

Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр, Российская академия наук, Уфа, Россия
tayupovmansaf@yandex.ru

Ранее методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) [1] были исследованы молекулы производных фталида, способные образовывать полимерные пленки с металлическим типом проводимости. Метод также известен в отечественной литературе, как масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов [2]. Показано, что эффект перехода полимерной пленки в высокопроводящее состояние может быть связан с тенденцией мономерного соединения к раскрытию пятичленного цикла в структурном элементе фталида, вызванного захватом электрона [3]. С целью поиска новых функциональных материалов, обладающих аналогичными свойствами, в представленной работе, данным методом был исследован резонансный захват электронов молекулами гетероциклических производных кумарина, приводящий к образованию отрицательных молекулярных ионов и их последующему распаду с образованием ряда заряженных и нейтральных фрагментов. В эксперименте, пучок электронов заданной энергии в диапазоне 0-14 эВ (полуширина распределения по энергии около 0.4 эВ) пропускался через ячейку столкновений, заполненную газом исследуемого соединения в условиях парных столкновений. Токи образующихся отрицательных ионов, сепарированные по массе с помощью секторного магнитного поля, регистрировались в зависимости от энергии электронов в облучающем пучке. Калибровка шкалы энергии электронов осуществлялась по току анионов, образованных захватом тепловых электронов молекулами гексафторида серы. Исследованные соединения были приобретены в компании Сигма-Алдрич (кумарин, дигидрокумарин, кумарин-3-карбоновая кислота, 4,7 и 6,7-дигидроксикумарины; продукты C4261, B21229, Д07133, 740136 и 246573, соответственно). Вещества испарялись в ячейку столкновений при температуре 40-190 °C. Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью расчётов методом теории функционала плотности с помощью пакета

Gaussian 09. Энергии вакантных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы определялись методом B3LYP/6-31G(d) и линейно масштабировались [4] для определения энергий вертикального захвата электрона [3]. Такой метод позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [2, 4] в газовой фазе, а также максимумы плотности незаполненных электронных состояний при адсорбции молекул органических соединений на поверхностях [5]. Для оценок сродства молекул к электрону по разности полных энергий молекулы и аниона, а также оценки термодинамических порогов образования фрагментов при ДЗЭ, использовался базисный набор 6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций. Из данных о временах жизни молекулярных ОИ оценивалась величина адиабатического сродства к электрону. Анализ каналов распада молекулярных ОИ на стабильные фрагменты с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов. Сделан вывод о том, что некоторые из исследованных соединений образуют долгоживущие (сотни микросекунд) молекулярные ионы, что связано с раскрытием шестичленного цикла при захвате электрона.

Список литературы

[1] E. Illenberger, J. Momigny, Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag, New York, (**1992**).

[2] В.И. Хвостенко, Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии, Москва, Наука, **1981**.

[3] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. **2006**, Т. 176, № 12, С. 249-266.

[4] A.M. Scheer, P.D. Burrow, π* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations, J. Phys. Chem. B., 110, 17751-17756 (**2006**).

[5] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov, Relation between electron scattering resonances of isolated NTCDA molecules and maxima in the density of unoccupied states of condensed NTCDA layers. J. Phys. Chem. A., 116, 761-766 (**2011**).

Благодарность

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

УД-VII-10

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИНТЕРФЕЙСНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ РОСТЕ НА КРЕМНИИ ИЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБИДНОГО СЛОЯ

Орлов Л.К.[1], **Вдовин В.И.**[2], **Дроздов Ю.Н.**[1], **Ивина Н.Л.**[3], **Штейнман Э.А.**[4]

[1]*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск*
[3]*ОАО «МЕРА НН», Нижний Новгород, Россия*
[4]*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

На углеродсодержащие слои кремния в последние десятилетия обращено повышенное внимание в связи с перспективой их применения в устройствах кремниевой электроники. Наибольшее распространение нашли осаждаемые на кремнии слои кубической фазы карбида кремния, в частности, в качестве эффективного защитного и теплопроводящего покрытия. В микроэлектронике активно используются также слои твердого раствора SiGeC, чаще всего в качестве базового слоя гетеробиполярного транзистора. Сегодня широко обсуждается возможность их использования и в полевых дырочного типа проводимости гетеротранзисторах в качестве эффективного сжимающего в плоскости структуры стрессора кремниевого транспортного канала [1].

В настоящей работе обсуждаются механизмы формирования, тонкая кристаллическая структура, механизмы дефектообразования, состав и особенности зонной структуры промежуточного $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ слоя твердого раствора, формируемого при наращивании на кремнии пленки карбида кремния. Особенностью наращиваемых на поверхности Si(100) слоев является использование пониженных (600-800 °C) ростовых температур, а в качестве источников молекулярных потоков смесей углеводорода с гидридами Si и Ge [2]. Формирование на поверхности сплошного слоя кубического карбида кремния установлено методом рентгеновской дифрактометрии. Образование под карбидной пленкой градиентного слоя твердого раствора $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ выявлено методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Накопление германия в окрестности гетероперехода обусловлено эффектом аномальной диффузии атомов германия от поверхности 3C-SiC слоя в процессе пиролитического распада германа в область формируемого слоя твердого раствора [3]. Предварительно нами были изучены особенности начальной стадии роста на кремнии 3C-SiC слоя и отдельных микрокристаллических образований [4].

УД-VII-10

Структура макродефектов в пограничной между 3C-SiC пленкой и Si(100) подложкой области изучались методами просвечивающей электронной, а также сканирующей ионной, зондовой и оптической микроскопии. Показано, что даже при пониженной ростовой температуре активное замещение углеродом атомов кремния в решетке кремния происходит не только при формировании слоя карбида кремния, но и в нижележащей, со стороны кремния, области гетероперехода. Формируемый при этом слой твердого раствора $Si_{1-z}C_z$ имеет сильно корругированную поверхность и характеризуется образованием под карбидной пленкой системы макродефектов. В связи с возможностью появления на границе протяженных дефектов нами особое внимание было уделено природе линий, обнаруживаемых в люминесцентных спектрах исследуемых структур. В широкой спектральной области, начиная от ближнего ИК диапазона и заканчивая дальним ультрафиолетом, изучены особенности светоизлучающих характеристик выращиваемых гетерокомпозиций, обусловленные как переходами электронов внутри карбидной пленки, так и связанные с переходами электронов между состояниями дефектов в окрестности границ.

Анализ температурного поведения спектральных линий позволил установить присутствие под карбидной пленкой слоя твердого раствора $Si_{1-z}C_z$ с легирующими добавками атомов германия и кислорода. Были выявлены наиболее вероятные механизмы излучательных переходов, связанные с вакансионными и примесными центрами формируемого на границе с подложкой слоя твердого раствора. Роль пограничных состояний в излучательных рекомбинационных процессах подтверждена также численными расчетами структуры зон в области гетероперехода и характера распределения возбуждаемых неравновесных носителей заряда.

Список литературы

[1] Proceed. Int. Conf. «DRIP-13», Wheeling, West Virginia, US, (**2009**).

[2] Л.К. Орлов, Э.А. Штейнман, Т.Н. Смыслова и др. // ФТТ, 54, 666 (**2012**).

[3] Л.К. Орлов, В.И. Вдовин, Н.Л. Ивина и др. // Журнал структурной химии, 55, 1292 (**2014**).

[4] Л.К. Орлов, В.И. Вдовин, Н.Л. Ивина. // ФТТ, 61, 1322 (**2019**).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов Минобрнауки (проект № 2012-1.2.1-12-000-2013-095) и РФФИ (№18-42-520062).

УД-VII-11

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Жданов А.А.[1], **Казакова М.А.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090*

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090*

AZ_89@ngs.ru

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) обладают большой перспективой для создания различных функциональных материалов. При разработке способов получения УНТ необходим контроль чистоты нанотрубок, в частности определения содержания в них остаточных металлов (Co, Fe, Ni, и т.д.) [1, 2]. К настоящему времени нет единого подхода к определению содержания примесей в УНТ, что зачастую делает невозможным сравнение результатов исследований, выполненных различными методами. Одним из способов определения примесей в УНТ является рентген-флуоресцентный анализ (РФА), обладающий такими преимуществами, как простота подготовки пробы, экспрессность и отсутствие разрушения пробы. Однако существенным ограничением при работе с УНТ является малое количество образца, доступное для анализа. В литературе можно найти примеры использования РФА для определения типа катализатора, использованного в синтезе УНТ, но лишь малая часть этих работ посвящена количественному определению содержания металла [3]. Практически отсутствуют работы, в которых РФА используют для исследования качества отмывки УНТ и количественного определения металлов-катализаторов после нанесения их на УНТ-носитель. В значительной мере такая ситуация связана с отсутствием стандартов на основе УНТ, которые содержат достоверное количество определяемых элементов.

Классический метод РФА, который требует относительно большого количества образца, может применяться для анализа УНТ с использованием более доступных углеродных материалов (активированный уголь, сажа после сгорания углеводородного сырья) для приготовления градуировочных образцов. В то же время применение отмытых УНТ (оУНТ) невозможно из-за их

малого количества, плохой воспроизводимости и сравнительно низкой эффективности очистки (табл. 1). В ходе работы была исследована возможность использования различных углеродных материалов для количественного анализа УНТ.

Таблица 1. Интенсивности линий $K_{\alpha 1}$ Co и Fe для углеродных носителей различной природы

Материал	Интенсивность $K_{\alpha 1}$,kcps	
	Co	Fe
УНТ окисленные HNO_3, 2 ч	155	260
Сибунит	~1	~9
Сажа	~0	~8
Актив. уголь БАУ-А	~0	~6

Для получения достоверных результатов количественного анализа требуется учитывать «фоновое» содержание определяемых металлов в разбавителе и используемом в качестве углеродной матрицы материале.

Для уменьшения матричного влияния необходимо использовать по возможности большее соотношение разбавителя (целлюлозы) к углеродному материалу (примерно 1:9 и больше) (рис. 1). В этом случае полученные градуировочные зависимости будут совпадать с градуировками, полученными с использованием чистых углеродных трубок.

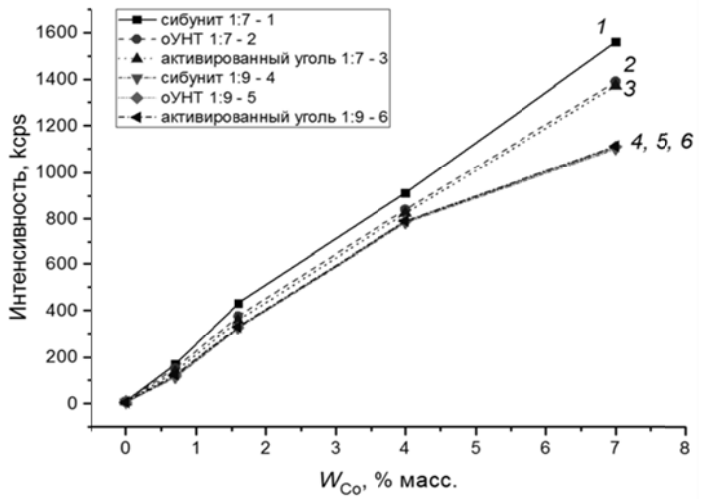


Рис. 1. Градуировочные графики Co для различных углеродных материалов при разных степенях разбавления

Список литературы

[1] Yuca N., Camtakan Z., Karatepe N. Different Techniques for Characterizing Single-Walled Carbon Nanotube Purity // Pric. SPIE 8814. Carbon Nanotubes, Graphene and Associated Devices VI. **2013**. P. 881403.

[2] Kazakova, M.A., Kuznetsov, V.L., Bokova-Sirosh, S.N., Krasnikov, D.V., Golubtsov, G.V., Romanenko, A.I., Prosvirin, I.P., Ishchenko, A.V., Orekhov, A.S., Chuvilin, A.L., Obraztsova, E.D. Fe–Mo and Co–Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth // Phys. Status Solidi B. **2018**. V. 255. 1700260.

[3] Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smayley R.E. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization // Appl. Phys. A. **1998**. V. 67. P. 29-37.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ VIII.
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

УД-VIII-1

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

Остроушко А.А., Русских О.В., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург
alexander.ostroushko@urfu.ru

Сложнооксидные материалы широко применяются в современной технике, поэтому совершенствование методов их получения актуально в настоящее время. К удобным и широко используемым путям получения наноразмерных порошков сложных оксидов относится использование реакций горения органо-неорганических исходных прекурсоров (композиций), в состав которых обычно входят нитраты соответствующих металлов и органический компонент, выполняющий роль комплексообразователя, предотвращающего кристаллизацию солей, а также топлива, обеспечивающего экзотермические процессы горения. Ранее нами было открыто явление термохимического генерирования зарядов [1, 2] высокой плотности в ходе нагревания и пиролиза прекурсоров, содержащих поливиниловый спирт, поливинилпирролидон. Заряды возникают главным образом за счет образования и выноса в газовую среду заряженных молекулярных ансамблей (частицы на основе молекул воды, оксида азота, карбонатоподобные частицы). Прекурсор приобретает противоположный знак, а синтезируемые одноименно заряженные сложнооксидные наночастицы отталкиваются друг от друга, что приводит к формированию точечных контактов между ними. Подобные порошки после диссипации зарядов легко спекаются в компактизированном состоянии при дальнейшем получении керамики: существенно снижается температура спекания и увеличивается усадка. Обнаруженное явление может быть использовано для регулирования параметров спекания сложных оксидов при реализации одностадийной технологии слоистых композиций с сохранением целостности каждого из слоев, например, при изготовлении твердооксидных топливных элементов.

Интенсивность генерирования зарядов в прекурсорах может быть определена, основываясь на измерении температурной развертки разности потенциалов между ними и землей, величина которых связана с плотностью

возникающих зарядов [3, 4]. Для измерений использовали измеритель параметров электростатического поля ИПЭП-1, одновременно контролируя с помощью инфракрасного пирометра Testo 835 T2 и термопары ХА температуру выделяющихся газов, реакционной среды и состав газов газоанализатором Testo 350 XL. Установлены закономерности процессов синтеза сложных оксидов. В качестве органических компонентов использовали полимеры и низкомолекулярные соединения: ПВС, ПВП, ПАА, ПЭГ, целлюлозу, лимонную кислоту, глицин, глицерин. Горение всех композиций сопровождается генерированием положительных зарядов в них. Допирование манганита лантана гетеровалентными ионами (стронций, никель, щелочные металлы) как и введение избыточного количества органического компонента, приводит к снижению интенсивности образования зарядов. Максимальными зарядами обладают прекурсоры на основе поливинилового спирта, а максимальную температуру горения обеспечивает присутствие полиэтиленгликоля (рис. 1, 2). Наличие азотсодержащих полимерных компонентов приводит к относительному увеличению выделения оксидов азота и снижению значений положительных зарядов. Оксиды азота при этом выделяются несинхронно с возникновением монооксида углерода. Подтвержден основной механизм генерирования зарядов за счет уноса в газовую среду заряженных частиц.

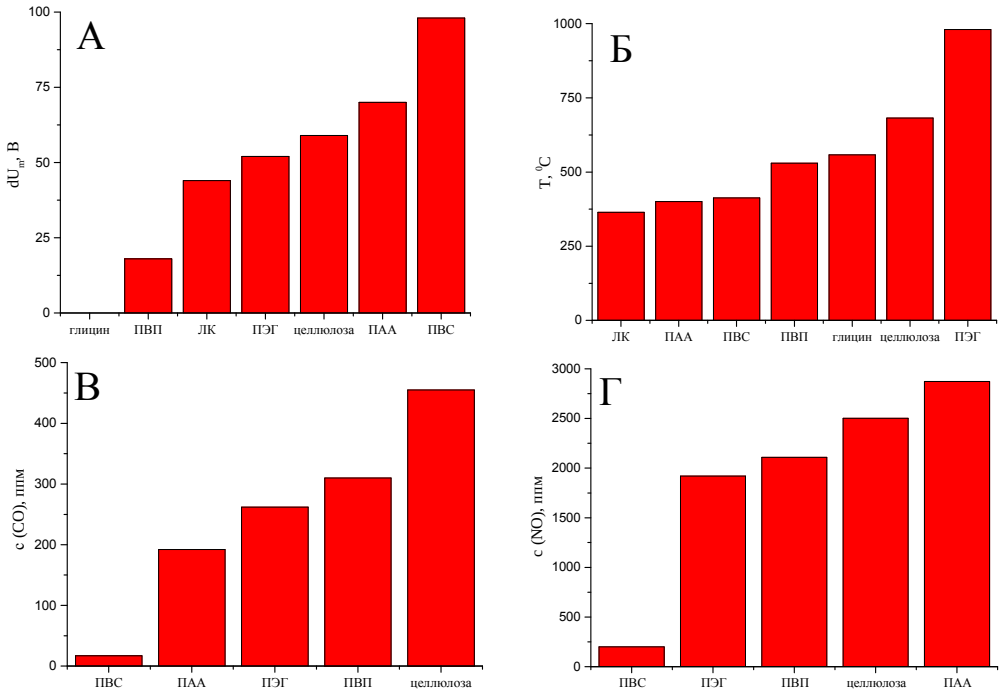


Рис. 1. Синтез сложного оксида $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$ при стехиометрическом соотношении компонентов прекурсора φ=1: А - разность потенциалов относительно земли, Б - максимальная температура горения, В - концентрация монооксида углерода, Г - оксида азота(II)

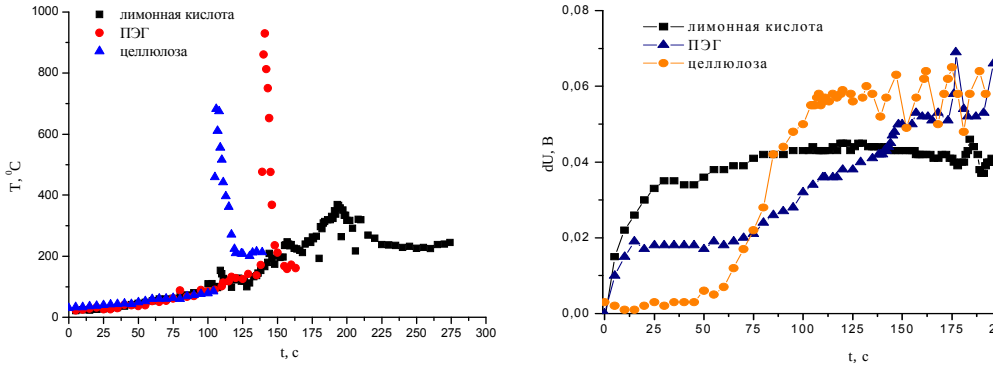


Рис. 2. Температурный профиль (слева) процессов горения прекурсоров и генерирования зарядов (справа) при синтезе сложного оксида $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$

Список литературы

[1] Ostroushko A.A., Sennikov M.Y. // Rus. J. of inorganic chemistry. **2005**, 50, 6, 933.

[2] Ostroushko A.A., Sennikov M.Y. // Rus. J. of Inorganic Chemistry. **2008**, 53, 8, 1172.

[3] Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Vylkov A.I., Belousov E.M., Maksimchuk T.Yu., Permiakova A.E., Filonova E.A. // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2b: Abstracts. – Saint Petersburg, **2019**, 326.

[4] Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Gagarin I.D., Filonova E.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials.* Тверь: Твер. гос. ун-т, **2019**. V. 11, 215.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 19-03-00230.

УД-VIII-2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Николаева О.А.[1,2], **Патрушев Ю.В.**[1,2], **Сотникова Ю.С.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Боресков СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

nikolga@catalysis.ru

Сшитые органические полимеры, представляющие собой единый монолитный блок, проницаемый по всей длине, нашли применение в таких областях, как жидкостная и газовая хроматография, капиллярный электрофорез, капиллярная электрохроматография, а также в качестве основы при создании микрочипов. Интерес к полимерным монолитам обусловлен их механической и химической устойчивостью, высокой проницаемостью, а также возможностью синтезировать материал внутри формы малого размера, например, внутри трубок, диаметром 2 мм. Монолитный материал, синтезируемый внутри такой трубки, занимает весь ее объем и имеет развитую структуру транспортных макропор и адсорбционных мезо- и микропор.

Особенностью органических монолитных материалов является их способность уменьшаться в объеме при высыхании или при попадании в «термодинамчески плохой» растворитель. И наоборот, увеличиваться (набухать) в «термодинамически хорошем» растворителе [1]. Это свойство не позволяет использовать традиционные методы определения пористости органических монолитов в набухшем состоянии, например, при их использовании в ВЭЖХ или капиллярной электрохроматографии, где монолит пропитан элюентом.

В данной работе предложен способ оценки пористости, основанный на методах термического анализа. Если монолит, пропитанный «термодинамически хорошим» растворителем, поместить в печь дериватографа и подвергнуть его программируемому нагреву, то скорость удаления растворителя будет пропорционально размеру пор. Из более крупных пор испарение будет происходить быстрее, чем из мелких. Это должно найти отражение на кривых термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ). Если же

подвергнуть нагреву монолит, пропитанный «термодинамически плохим» растворителем, то часть «схлопнувшихся» пор не будет заполнена растворителем, что так же отразится на термических кривых. Сравнивая данные между собой, можно оценить количество пор, находящихся в сжатом состоянии.

В работе приведены данные термического анализа монолитных полимерных материалов, пропитанных растворителями различного типа. Сформированы требования к растворителям, которые могут быть использованы. Проведено сравнение с традиционными методами определения пористости.

Список литературы

[1] Koeck R., Fischnaller M., Bakry R., Tessadri R., Bonn G. K Anal Bioanal Chem, **2014**, P. 5897.

УД-VIII-3

МИКРОСТРУКТУРА АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ С ЭФФЕКТОМ ОБРАТИМОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Ситников Н.Н.[1,2], **Сивцова Г.В.**[1], **Хабибуллина И.А.**[1], **Шеляков А.В.**[2], **Ашмарин А.А.**[1]

[1]*ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва*
[2]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва*
sitnikov_nikolay@mail.ru

В качестве объекта исследования был выбран сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученный методом спиннингования расплава на быстровращающемся медном диске. В результате закалки расплава, происходящего со скоростью охлаждения расплава $10^5 \div 10^6$ К/с, получены тонкие ленты толщиной 30÷50 мкм и шириной от 1 до 2 мм в аморфно-кристаллическом состоянии. В зависимости от скорости охлаждения расплава, определяемой технологическими параметрами процесса закалки, в лентах формируется аморфное, кристаллическое или аморфно-кристаллическое состояние [1, 2]. При скоростях охлаждения расплава 10^6 К/с и выше весь объем ленты из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ находится в аморфном состоянии, а при скоростях охлаждения расплава 10^5 К/с и ниже лента имеет кристаллическую структуру. При промежуточных значениях скорости охлаждения расплава ($10^5 \div 10^6$ К/с) может происходить кристаллизация в объёме аморфной матрицы. При равномерном отводе тепла и соблюдении оптимальных технологических параметров спиннингования на неконтактной поверхности ленты образуется тонкий слой кристаллической фазы и формируется аморфно-кристаллическая лента с резкой границей, разделяющей аморфное и кристаллическое состояния на слои, т.е. лента представляет собой слоистый структурный композит.

За счёт изменения скорости охлаждения расплава возможно варьирование соотношения толщин аморфного и кристаллического слоёв. В частности, снижение скорости охлаждения от $8{,}9 \cdot 10^5$ до $4{,}2 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя от 2 до 12,5 мкм. При этом во всех образцах быстрозакалённых слоистых аморфно-кристаллических композитов наблюдается ЭОПФ с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки. Данный эффект заключается в следующем – в исходном состоянии при комнатной температуре образец имеет

прямолинейную форму; при нагреве выше температуры $A_н$ он начинает изгибаться и при температуре выше $A_к$ ($A_н$, $A_к$ – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) принимает форму близкую к кольцу. Например, для образца со средними значениями толщин кристаллического и аморфного слоев 10 мкм и 30 мкм, соответственно, диаметр кольца составляет около 16 мм. Охлаждение образца до температуры ниже $M_к$ приводит к его возврату в исходное прямолинейное состояние. В дальнейшем данный эффект повторяется в цикле нагрев-охлаждение [2].

Для более детальных исследований быстрозакалённой слоистой аморфно-кристаллической ленты был выбран образец с общей толщиной около 40 мкм и толщиной кристаллического слоя 10 мкм. В совокупносности были проведены следующие исследования: оптическая, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом; рентгеноструктурный анализ; измерение микротвёрдости; дифференциальная сканирующая калориметрия; измерения температурной зависимости формоизменения при реализации ЭОПФ; оценено быстродействие и количество циклов реализации ЭОПФ и др.

На основе полученных экспериментальных данных предложена качественная структурная модель материала, которая корректно описывает механическое поведение быстрозакалённого аморфно-кристаллического ленточного композита.

Список литературы

[1] Шеляков, А.В.; Ситников, Н.Н.; Менушенков, А.П.; Ризаханов, Р.Н.; Ашмарин, А.А. Формирование обратимого эффекта памяти формы в сплаве TiNiCu методом спиннингования. *Известия РАН. Серия физическая* **2015**, 79(9), 1281-1287.

[2] Ситников, Н.Н.; Шеляков, А.В.; Хабибуллина, И.А.; Сундеев, Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ полученном методом быстрой закалки из расплава. **2017**, 10, 794-800.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 19-72-00145).

УД-VIII-4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФЕРРИТА МАГНИЯ

Киселева Т.Ю.[1], Григорьева Т.Ф.[2], Девяткина Е.Т.[2], Лазарева Е.В.[1], Якута Е.В.[1], Восмериков С.В.[2], Жолудев С.И.[3], Иваненко И.П.[1], Илюшин А.С.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия

Проблема защиты электронной аппаратуры, техники и человека от электромагнитных излучений остается актуальной. Для защиты от электромагнитных излучений в настоящее время предлагаются полимерные композиционные материалы, в которых используются индивидуальные поглощающие способности полимеров и модификаторов. При формировании композита на основе полимера учитывают способность металлов и их соединений поглощать конкретный вид излучения, а использование их в виде ультрадисперсных частиц в сочетании с полимерной матрицей может обеспечить легкость и формуемость материала. Ферриты в качестве компонентов композиционных материалов являются привлекательными оксидами благодаря их электромагнитным свойствам и используются для создания покрытий, защищающих от электромагнитных излучений, в том числе для индивидуальной защиты портативных устройств и человека.

Феррит магния стехиометрического состава имеет параметр решетки в диапазоне *a* = 0.838-0.840 нм в зависимости от степени упорядочения, которая достигается в конкретных режимах термообработки. Для механохимически синтезированного образца $MgFe_2O_4$ параметр решетки составил ~0.8367 нм, размеры ОКР >100 нм. Основная доля хорошо ограненных частиц имеет размеры 2-6 мкм, некоторую часть составляют более крупные частицы с размерами 8-10 мкм.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследуемого образца феррита магния характерны для ферритов: при повышении температуры наблюдается тепловой эффект рекристаллизации с

максимумом при температуре ~340 °С и небольшой тепловой эффект в точке магнитного перехода (T_c = 470 °С) (рис. 1, *а*).

Данные ДСК температурного поведения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) (рис. 1, *б*) показывают, что плавление исходной аморфно-кристаллической структуры СВМПЭ начинается при 90-95 °С и завершается при ~180 °С, с наличием основного максимума при температуре 153 °. Тепловой эффект плавления составляет ΔH = 197.8 Дж/г.

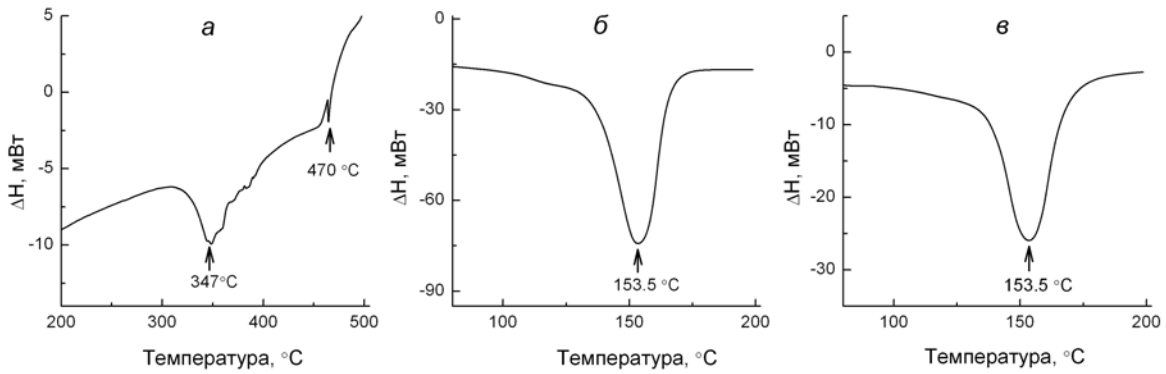


Рис. 1. Кривые ДСК для исходных феррита магния (*а*) и СВМПЭ (*б*) и композита СВМПЭ/$MgFe_2O_4$, механохимически синтезированного в течение 2 мин (*в*)

Частицы композита СВМПЭ/$MgFe_2O_4$ окружены полимером. Морфология полимерной структуры композитной частицы – слоистая, ее размеры достигают 150 мкм. Размеры частиц феррита внутри композитной частицы практически не изменяются по сравнению с исходными.

При механической активации СВМПЭ с частицами феррита магния характер плавления существенно не меняется. Однако величина теплового эффекта снижается и составляет ΔH = 122.4 Дж/г.

Таким образом, механохимический синтез обеспечивает ферриту магния высокую дисперсность и наноразмерность областей когерентного рассеяния. Механическая активация сверхвысокомолекулярного полиэтилена ведет к изменению его морфологических характеристик. Совместная механическая активация СВМПЭ с механохимически синтезированным ферритом магния способствует увеличению дисперсности как частиц феррита, так и СВМПЭ, приводя к формированию композиционных частиц с неоднородным распределением частиц феррита внутри полимера, а также трансформации надмолекулярной структуры полимера.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-52-44003 Монг_т.

УД-VIII-5

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

Удалова Т.А.[1,2], **Восмериков С.В.**[1], **Герасимов К.Б.**[1], **Девяткина Е.Т.**[1], **Григорьева Т.Ф.**[1], **Ляхов Н.З.**[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, 630073, Новосибирск, Россия,
udalova@solid.nsc.ru

Радиационно-защитные дисперсно-упрочнённые материалы на основе полимерных композитов, обладающие способностью к одновременному поглощению, гамма- и нейтронного излучения, могут быть сформированы методом механической активации (МА) [1]. МА позволяет варьировать концентрации высокодисперсного модификатора, получать высокую степень равномерности распределения его частиц в полимерной матрице и увеличивать межфазные взаимодействия полимер – модификатор. В качестве полимерных матриц были выбраны сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), широко применяемые в конструкционных материалах. Целью данной работы являлось исследование термической устойчивости высоконаполненных полимерных композитов, сформированных методом МА смесей СВМПЭ или ПТФЭ с высокодисперсными модификаторами (Hf / B_4C, Hf / BN, Hf / TiB_2, TiC / BN). Смеси полимер + наполнитель обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2, при скорости вращения барабанов 1000 об/мин, длительность обработки образцов на основе СВМПЭ и ПТФЭ составляла 30с и 2мин соответственно. Образцы полимерных композитов исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК–спектроскопии. Исследование термической устойчивости механически сформированных композитов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии DSC-200 F3 MAIA Netzsch (Германия) в атмосфере аргона.

При расчетах для степени кристалличности 100 % принята теплота плавления 288 (СВМПЭ [2]) и 82 (ПТФЭ [3]) Дж/г.

Таблица. Степень кристалличности, температура и теплота плавления исследованных образцов композитов. Массовое содержание СВМПЭ и ПТФЭ в образцах – 30 %

Композит	Температура плавления, °C	Теплота плавления (на массу образца), Дж/г	Теплота плавления (на массу полимера), Дж/г	Степень кристал-личности, %
СВМПЭ (100%)	149	156.3	156.3	54.27±3
СВМПЭ / (Hf/B_4C)	144.6	54.21	180.7	62.27±3
СВМПЭ / (Hf/BN)	145.2	42.34	141.1	49.00±3
СВМПЭ / (Hf/TiB_2)	144.2	53.11	177.0	61.46±3
СВМПЭ / (TiC/BN)	145.0	42.90	143.0	49.60±3
ПТФЭ (100%)	327.8	64.04	64.04	78.04±3
ПТФЭ / (Hf/B_4C)	327.7	9.09	30.29	36.93±3
ПТФЭ / (Hf/BN)	327.2	12.44	41.46	50.56±3
ПТФЭ / (Hf/TiB_2)	329.0	14.52	48.40	59.02±3
ПТФЭ / (TiC/BN)	327.5	11.92	39.73	48.45±3

Наибольшее снижение степени кристалличности полимера отмечено в системе ПТФЭ / (Hf/B_4C). Нитрид бора снижает степень кристалличности полимера в композитах. Вид ДСК кривых композиционных материалов на основе соответствующих полимеров существенно не отличаются.

Список литературы

[1] Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Lunkova A.A., Musalitin A.M., Danilov V.D., Borisova Yu.V., Boykov A.A., Sudarchikov V.A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it // Journal of Alloys and Compounds, **2014**, vol. 586, suppl. 1, pp. S443-S445.

[2] Wunderlich B., Cormier C.M. Heat of fusion of polyethylene // Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics, **1967**, vol. 5, no. 5. pp. 987-988.

[3] Lau S.F., Suzuki H., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **1984**. V. 22. № 2. P. 379.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т18Р-187 и РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-00029 Бел_а.

УД-VIII-6

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ

Дербенева Т.В.[1], **Дабижа О.Н.**[2,3]

[1]*ООО «Забтехэксперт», Чита*
[2]*Забайкальский институт железнодорожного транспорта, Чита*
[3]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Москва*
tatyana.derbeneva.87@mail.ru

Механическая активация клиноптилолитов позволяет накапливать структурные дефекты и регулировать сорбционные свойства минералов [1]. Цель работы: изучение влияния механоактивации на структурные изменения природных цеолитов термоаналитическими методами. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые разложения регистрировали синхронным термоанализатором STA 449F1 NETZSCH (m = 20-22 мг, t = 25 ÷ 800 °C, Pt тигли, динамичная атмосфера аргона, скорость нагрева 20 °C/мин). Исследовали исходные клиноптилолит-стильбитовые (I) и клиноптилолитовые породы (II), а также механоактивированные в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 в течение 3 (Ia, IIa), 5 (Ib, IIb) и 7 минут (Ic, IIc). Результаты ДСК-ТГ анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Анализ термограмм исследуемых клиноптилолитов

Образцы	Δm, %		$ДТГ_{min}$, °C	t, °C		
	400 °C	800 °C		эндоэффекты		экзоэффекты
I	6,13	7,24	163	164	-	352
Ia	6,80	7,74	150	172	-	351
Ib	6,79	7,67	153	171	-	-
Ic	6,84	7,70	155	174	-	351
II	8,74	11,18	192	202	726	428
IIa	8,93	11,15	165	195	697	-
IIb	8,90	11,11	178	195	697	-
IIc	9,26	11,14	175	189	688	-

Смещения в область более низких температур ДТГ-максимумов на 13 и 27 °C для образцов Ia и IIa соответственно указывают на более низкую энергоемкость процесса дегидратации клиноптилолитов. Эндоэффекты в области 680-730 °C у образцов II, IIa, IIb, IIc характерны для декарбонизации. Потери массы ТГ-кривых механоактивированных клиноптилолитов при 400 °C, обусловленные дегидратацией образцов, показывают увеличение сорбционной воды, связанное с перестройкой порового пространства. Понижения потери

массы у образцов IIa-c на температурном интервале от 600 до 800 °C на 19 ÷ 41 % (по отношению к образцу II), сопровождаемые эндоэффект при ~700 °C, указывают, что уменьшение размеров частиц затрудняет удаление углекислого газа из зоны реакции.

На основании анализа ТГ-кривых в температурном интервале от 50 до 300 °C найдены степень превращения (α), скорость реакции дегидратации (dα/dT) и построены кинетические кривые вида $\ln\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_A}{RT}$, где f(α) – формально-кинетическая функция [2]. Значения коэффициентов корреляции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции, полученные аппроксимацией кинетических кривых, описывающих дегидратацию клиноптилолитов

Образцы	R^2					
	F1	F2	R2	A1,5	A2	A3
I	-	0,9758	-	0,9638	0,9718	-
Ia	-	-	-	-	-	0,9374
Ib	-	0,964	-	-	0,9916	-
Ic	-	-	-	-	-	0,9875
II	0,9736	0,9966	0,9736	0,9851	-	-
IIa	-	-	-	-	0,969	-
IIb	-	0,9851	-	0,9666	-	-
IIc	-	0,9643	-	-	0,9874	-

* - коэффициенты корреляции, далекие от степени достоверности 0,94, не приведены

Найдено, что реакция дегидратации цеолитных образцов I, Ib, II, IIb подчиняется закону формальной кинетики второго порядка.

Список литературы

[1] Дабижа О.Н., Дербенева Т.В., Хатькова А.Н., Коновалова Н.А. Механоактивационное воздействие на морфологию, кислотно-основные и сорбционные свойства клиноптилолит-содержащих пород // Известия СПбГТИ(ТУ). **2017**. № 41(67). С. 54-58.

[2] Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О. Термическое разложение природного доломита // Неорганические материалы. **2011**. Т. 47. № 12. С. 1502-1507.

I. СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

СМУ-I-1

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ И МОНОКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ НА ПРИМЕРЕ $[NiEn_3](MoO_4)_{1-x}(WO_4)_x$

Серебренникова П.С.[1,2], **Громилов С.А.**[1,2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск,*
polina.buneeva2015@yandex.ru

При проведении совместной кристаллизации солей с близкими параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ) возникает сложность при характеризации фазового состава полученного продукта. Целью данной работы является на примере продукта сокристаллизации (ПС) солей $[NiEn_3]MoO_4$ и $[NiEn_3]WO_4$ [1, 2], ПЭЯ которых близки (Δa = 0,0398(8), Δc = 0,0285(9) Å), разработать подходы к точному определению ПЭЯ. Эти соли представляют интерес, как прекурсоры для получения сплавов-катализаторов. Ожидается, что при термолизе ПС этих солей можно получить более разнообразный набор сплавов.

Уточнение ПЭЯ ПС на лабораторном дифрактометре SHIMADZU-7000 (схема Брэгга-Брентано, CuK_α – излучение, внутренний эталон LaB_6) по 11 одиночным рефлексам методом МНК привело к следующим значениям: a = 9,2451(5) Å, c = 9,9682(8) Å (пр. гр. P-31c). Большая полуширина рефлексов FWHM ≈0,2° 2θ не позволила сделать однозначный вывод о фазовом составе ПС, т.е. указать его однофазность, поэтому образец был исследован на станции высокого разрешения синхротронного излучения (СИ ВР) ID22 ESRF (λ = 0,354395 Å). По 53 рефлексам методом МНК были рассчитаны ПЭЯ: a = 9,2409(2) Å, c = 9,9576(3) Å. Получившиеся ПЭЯ близки к определенным на SHIMADZU-7000 (Δa = 0,0042(2) Å, Δc = 0,0106(6) Å), но их следует считать более точными, так как FWHM ≈ 0,04° 2θ, а значения межплоскостных расстояний, использованных при уточнении ПЭЯ, значительно меньше. Установлено наличие расщеплений отдельных одиночных рефлексов на дальних углах 2θ, что позволяет предположить, что ПС неоднороден по составу.

Рентгеноструктурный анализ (РСтА) 6 монокристаллов показал их различие по соотношению W/Mo и ПЭЯ, однако ожидаемой линейной зависимости между объемом элементарной ячейки (V) и соотношением W/Mo не наблюдалось.

Было сделано предположение, что причина заключается в неточном определении ПЭЯ методом РСтА, где погрешность определения связана с усреднением $K\alpha_1$- и $K\alpha_2$-составляющих излучения при автоматическом интегрировании, а также с неточностью определения расстояния между образцом и детектором (L). Такая ситуация потребовала разработки более точной методики определения ПЭЯ монокристаллов (далее методика **$K\alpha_1$**).

На первом этапе определяют матрицу ориентации монокристалла, что позволяет в дальнейшем индицировать рефлексы. Далее определяют угол 2θ и расстояние L, при которых наблюдается расщепление $K\alpha_1$- и $K\alpha_2$-составляющих. При этом положении детектора производят φ-сканирование широкого интервала с шагом 0,5°. Калибровка гониометра (внешний эталон Si, 2θ, L) позволяет ввести поправки в экспериментальные данные (фрэймы), например с помощью программы DIOPTAS. После интегрирования определенных областей и перехода к стандартному виду дифракционной картины $I(2\theta)$ определяют положение $K_{\alpha 1}$-составляющих определенных рефлексов hkl и проводят уточнение ПЭЯ методом МНК.

Разработанная методика была протестирована на монокристалле $[Ni\mathit{En}_3]MoO_4$, для которого ПЭЯ также были рассчитаны всеми методами, описанными выше. В результате, ПЭЯ, определенные методом **$K_{\alpha 1}$** ближе к ПЭЯ, определенным по данным СИ ВР, чем определенные другими методами.

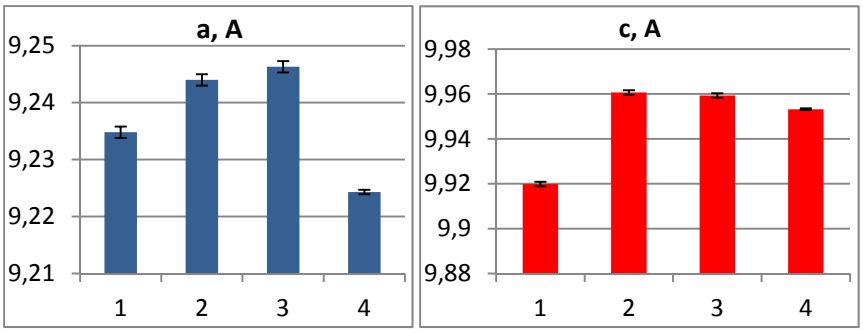


Рис. 1. Сравнение ПЭЯ $[Ni\mathit{En}_3]MoO_4$, определенных разными способами:
1 – лабораторный порошковый дифрактометр, 2 – СИ ВР, 3 – метод $K_{\alpha 1}$, 4 – РСтА [1]

Проведено тестирование методики на $[Ni\mathit{En}_3]WO_4$ и $[Ni\mathit{En}_3](MoO_4)_{1-x}(WO_4)_x$ для получения зависимости V от соотношения W/Mo.

Список литературы

[1] А.С. Сухих, С.П. Храненко, В.Ю. Комаров, Д.П. Пищур, Р.Е. Николаев, П.С. Бунеева, П.Е. Плюснин, С.А Громилов. *Журн. структур. химии,* **2019**, 60(5), 812-820.

[2] С.А. Громилов, Е.Ю. Герасимов, Р.Е. Николаев. *Неорганические материалы*, **2019**, 55(4), 361-366.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Шиндров А.А., **Косова Н.В.**

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
E-mail: A.Shindrov@yandex.ru

На основании DFT расчетов [1] было показано, что смешанно-анионные соединения натрия и переходных металлов могут рассматриваться как перспективные катодные материалы для Na-ионных аккумуляторов. К таким соединениям относятся карбонатфосфат $Na_3Fe(PO_4)(CO_3)$ (NFPC) [2], гидроксосульфат $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (NFSOH) [3] и сульфатфосфат $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ (NFPS) [4]. NFPC кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ с параметрами решетки a = 8,94 Å, b = 6,60 Å, c = 5,15 Å. Его структура состоит из октаэдров FeO_6, соединенных с тетраэдрами PO_4 и CO_3 группами. NFSOH и NFPS кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственными группами *R-3m и R-3c* с параметрами решетки a = 7,32 Å, c = 16,74 Å и a = 8,42 Å, c = 22,00 Å, соответственно. NFSOH состоит из октаэдров $FeO_4(OH)_2$, соединенных вершинами с тетраэдрами SO_4. В NFPS октаэдры FeO_6 соединены вершинами с тетраэдрами PO_4 и SO_4. Данные соединения имеют в своей структуре два диффузионных канала для миграции ионов Na^+. Ионы железа в NFPC находятся в степени окисления 2+, а в NFSOH и NFPS – 3+. Окислительно-восстановительной парой для NFPC, NFSOH и NFPS является Fe^{2+}/Fe^{3+}. Теоретическая емкость составляет 96 мА·ч·г$^{-1}$ для NFPC, 166 мА·ч·г$^{-1}$ для NFSOH и 127 мА·ч·г$^{-1}$ для NFPS.

Целью данной работы является изучение влияния природы анионов на электрохимические характеристики NFPC, NFSOH и NFPS при циклировании в Na-ячейках.

NFPC и NFSOH были получены путем гидротермального синтеза в стальных автоклавах при 120 °C в течение 54 часов в случае NFPC и 150 °C в течение 48 часов в случае NFSOH. NFPS был получен твердофазным синтезом с применением механической активации в шаровой мельнице АГО-2 (40 g, 5 мин) с последующим отжигом на воздухе при температуре 475 °C в течение 6 часов.

Циклирование NFPC/C, NFSOH/C и NFPS/C проводили в электрохимических ячейках с натриевым анодом и электролитом на основе $NaPF_6$ при скорости C/20.

Согласно данным РФА, полученные образцы являются однофазными, а параметры решетки, уточненные с помощью метода Ритвельда, соответствуют литературным данным. Первоначальная емкость составила 92 мА·ч·г$^{-1}$ для NFPC, 101 мА·ч·г$^{-1}$ для NFSOH и 55 мА·ч·г$^{-1}$ для NFPS при среднем рабочем напряжении 2,68 В (NFPC), 2,45 В (NFSOH) и 3,01 В (NFPS) отн. Na^+/Na^0.

Величина окислительно-восстановительного потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} зависит от трех основных факторов: «индуктивного эффекта», вызванного ковалентностью связи в полианионе [5,6], координации ионов железа и соединения полиэдров в структуре. Во всех рассматриваемых структурах ионы железа находятся в октаэдрическом окружении. Поэтому основное влияние вызвано природой полианионов и соединением полиэдров в структуре. Увеличение ковалентности связи в анионе приводит к увеличению ионности связи Fe-O и, соответственно, увеличению потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+}. Повышения потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} можно также добиться путем соединения FeO_6 октаэдра с полианионом гранями или ребрами [5]. Например, в структуре NFPC полианионы $(CO_3)^{2-}$ соединены с октаэдрами FeO_6 ребрами, в результате чего отталкивание между C и Fe через более короткие расстояния приводит к уменьшению электрического поля и дополнительному повышению потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+}. Таким образом, комбинация анионов в структуре позволяет регулировать значение потенциала окислительно-восстановительной пары Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Список литературы

[1] G. Hautier, A. Jain, H. Chen, C. Moore, S. P. Ong, G. Ceder, J. Mater. Chem. 21 (**2011**) 17147.
[2] A.P. Khomyakov, Int. Geol. Rev. 25 (**1983**) 368.
[3] L.C. Basciano, R.C. Peterson, Am. Mineral. 93 (**2008**) 853.
[4] K.Shiva, P. Singh, W. Zhou, J. B. Goodenough, Energy Environ. Sci. 9 (**2016**) 3103.
[5] K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (**1997**) 1188.
[6] A. Manthiram, J. B. Goodenough, J. Power Sources 26 (**1989**) 403.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90203).

СМУ-I-3

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЦИНК-СИЛИКАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Макарова С.В.[1], **Булина Н.В.**[1,2], **Чайкина М.В.**[1]

[1]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
makarova@solid.nsc.ru

Структура гидроксиапатита (ГА), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, склонна к различного рода изоморфным замещениям как в катионной так и в анионной подрешетках [1]. Можно провести полное замещение всех ионов, сохранив при этом структурный тип ГА – $A_{10}(XO_4)_6(Y)_2$. Замещение в структуре ГА приводит к некоторым структурным изменениям, которые можно обнаружить с помощью различных аналитических методов. Основным методом является рентгеноструктурный анализ, т.к. замещение влечет за собой изменение параметров решетки, координат атомов и степени кристалличности. Кроме этого, привлекаются ИК и КР спектроскопия.

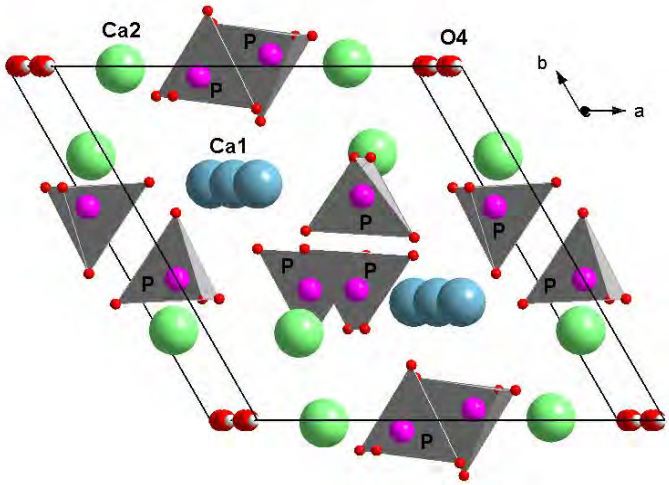


Рис. 1. Структура элементарной ячейки ГА

Целью данной работы является исследование структуры цинк-силикат-замещенного ГА, полученного механохимическим методом.

Синтез проводился в планетарной мельнице АГО-2, путем обработки смеси реагентов в течение 30 минут. Исходные реагенты брались в стехиометрическом соотношении из предположения, что ионы цинка замещают ионы кальция, а силикатный анион замещает фосфатный. Концентрация заместителей составила 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 2,0 моль. Для повышения

кристалличности образцов, продукты синтеза были отожжены при 1000 °C в течение 2 часов. Образцы исследовались методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Уточнение структурных параметров проводилось методом Ритвельда с использованием программы для полнопрофильного анализа Топаз 4.2.

По данным дифрактометрии все синтезированные образцы являются однофазными и содержат только фазу ГА. Аналогичная ситуация и с отожженными образцами. После уточнения параметров решетки *a* и *c*, объема и ОКР было установлено, что параметр *a* для замещенных образцов меньше, чем для незамещенного ГА, а параметр *c* больше. Данные изменения можно объяснить разницей в радиусах вводимых ионов и замещаемых: ионный радиус катиона цинка (0,74 Å) меньше радиуса катиона кальция (0,99 Å), а ионный радиус силикатной группы (2,71 Å) больше фосфатной (2,12 Å). [2]

ИК-спектры всех замещенных образцов содержат полосу поглощения силикатной группы в структуре апатита (888 см$^{-1}$). Следует отметить, что при синтезе цинк-замещенного ГА (без силикатного иона) на ИК-спектрах наблюдается полоса поглощения группы O–Zn–O (736 – 370 см$^{-1}$), которая указывает на то, что катионы цинка встроились в гексагональный канал [3]. В нашем случае на всех ИК-спектрах цинк-силикат-замещенных ГА данная полоса отсутствует. Таким образом, можно полагать, что цинк замещает катион кальция [3]. Уточнение таких структурных параметров, как координаты атомов и заселенности, даст детальную информацию о замещениях, произошедших в структуре ГА.

Список литературы

[1] Šupová M., Ceramics international. 41(8), 9203 (**2015**).

[2] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во «Химия», М., **1971**. 456 с.

[3] Bulina N.V., Chaikina M.V., Vinokurova O.B., Prosanov I.Yu., Lyakhov N.Z., Chem. Sustainable Dev. 27, 281 (**2019**).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОВ $La_{1-x}Ca_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ В СРЕДАХ С РАЗНЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Капишников А.В.[1,2], **Герасимов Е.Ю.**[1,2], **Симонов М.Н.**[1,2], **Федорова В.Е.**[1,2], **Исупова Л.А.**[1], **Цыбуля С.В.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
avl97@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита обладают рядом различных физико-химических свойств, например, высокотемпературной сверхпроводимостью, магнетосопротивляемостью, каталитической активностью. В частности, соединения на основе манганита лантана могут успешно применяться в каталитической реакции глубокого окисления метана. Одним из ключевых требований для использования перовскитоподобных оксидов в качестве катализаторов является их термостабильность и устойчивость в условиях реакционной среды.

В данной работе исследовались образцы серии $La_{1-x}Ca_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ (x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6), полученные методом Пекини. Для исследования состава, структуры и микроструктуры образцов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По данным РФА, исходные образцы представляли собой гомогенные однофазные твёрдые растворы орторомбической модификации, со средним размером ОКР в пределах 20-30 нм. Объём элементарной ячейки уменьшался с увеличением содержания кобальта и варьировался от 221.6 до 227.5 A^3. По данным ПЭМ, образцы представляли собой хорошо окристаллизованные твёрдые растворы с дендритоподобной морфологией и размером частиц в пределах 40-50 нм. По данным СЭМ, на поверхности катализатора в некоторых местах были обнаружены незначительные примеси карбоната лантана.

Исследование образцов в реакции полного каталитического окисления метана показало, что катализаторы данного типа позволяют достичь полной конверсии при T = 500-550 °C. Однако при снижении температуры до прежних уровней было выявлено падение конверсии в сравнении с ранее полученными значениями. Данная дезактивация может вызываться изменениями структуры и

фазового состава катализатора. РФА показал отсутствие новых фаз, при этом объём элементарной ячейки образцов после реакции, как правило, демонстрировал незначительные уменьшения. Методом ПЭМ было выявлено образование частиц CaO и $Mn_xCo_{3-x}O_4$ на поверхности перовскитной фазы.

Для детального изучения процессов структурных превращений в условиях высоких температур и определённого газового состава среды были проведены рентгенографические исследования катализаторов ”in situ”, в гелии и в кислороде воздуха. При нагреве образцов в кислороде воздуха для всех составов не наблюдалось видимых изменений, однако при охлаждении с 900 °C происходило частичное разрушение перовскита, с появлением рефлексов CaO, $Mn_xCo_{3-x}O_4$ и, предположительно, $CaMnO_3$.

При нагреве исследуемых перовскитов в атмосфере гелия образец $La_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ демонстрировал сравнительно устойчивое поведение до 750 °C, в случае остальных образцов в районе 600 °C было зафиксировано появление рефлексов, характерных для фаз CaO и CoO. При увеличении температуры до 750 °C содержание этих фаз увеличивалось. В случае образца $La_{0.4}Ca_{0.6}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ по достижении 600 °C дополнительно наблюдалось расслоение основной перовскитной фазы. Для образца $La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ было показано, что образец после обработки в гелии восстанавливает свою исходную рентгенографическую картину при нагреве в кислороде воздуха до 600 °C.

Исследование структуры перовскитов типа $La_{1-x}Ca_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ до и после реакции каталитического окисления метана показало, что падение каталитической активности образцов может быть связано с образованием новых фаз на поверхности перовскита из структуры исходного твёрдого раствора. Воздействие повышенных температур в средах с разным парциальным давлением кислорода также приводит к расслоению перовскитной фазы. Однако степень и характер расслоения зависит от состава сложных оксидов.

Благодарность

Работа поддержана грантом РНФ № 18-73-00139.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ МУНТ-Si В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Кузнецов В.Л.[1], Мосеенков С.И.[1], Заворин А.В.[1,2], Цэндсурэн Цог-Очир[2], Шмаков А.Н.[1,2], Володин В.А.[2,3]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3]Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
zavorin_alexey@mail.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет использовать их в композиционных и функциональных материалах, которые могут быть использованы в различных областях жизнедеятельности человека. Одним из практических применений углеродных нанотрубок является их использование в составе анодного материала в электрохимических источниках тока, где добавка МУНТ позволяет улучшить эксплуатационные свойства: максимально допустимые токи заряда-разряда, емкость и срок службы литий-ионных источников тока [1-2]. Другим возможным практическим применением МУНТ, является их использование в качестве армирующего компонента керамических материалов. Введение МУНТ в состав керамики позволяет повысить трещиноустойчивость, прочность, улучшить трибологические свойства и добиться появления электропроводности таких модифицированных материалов [3-4].

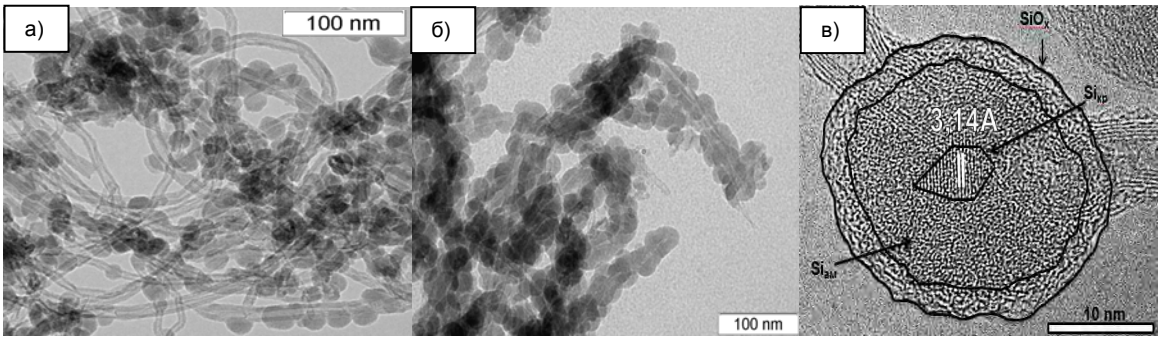


Рисунок 1. ПЭМ изображения композитов МУНТ-Si. а, б – поверхность МУНТ с осажденными частицами кремния, в – строение частицы Si, осажденной на поверхность МУНТ

Основной целью данной работы являлось исследование трансформации структуры композитов МУНТ-Si, полученных путем газофазного нанесения кремния на поверхность нанотрубок, под воздействием термической обработки в интервале температур 700-1400 °C и давлении 10^{-6} мм.рт.ст. С

использованием физико-химических методов исследования: in-situ и ex-situ ПЭМ, РЭМ, КР-спектроскопии, ex-situ РФА и in-situ РФА на синхротронном излучении получены новые данные о взаимодействии нанесенных частиц кремния с поверхностью МУНТ и о формировании композитов МУНТ-SiC.

Список литературы

[1] Coppey N. et al. Chemical Engineering Research and Design Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes // Chem. Eng. Res. Des. **2013**. T. 91. № 12. P. 2491-2496.

[2] Wang Y.H. et al. Microstructure and thermal characteristic of Si-coated multi-walled carbon nanotubes // Nanotechnology. **2006**. №17. P. 3817-3821.

[3] Peigney A., Laurent C.H. Carbon nanotubes-ceramic composites, in Ceramic-Matrix Composites: Microstructure, Properties and Applications. Edited by I. M. Low, WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, Cambridge England. **2006**. P. 309-333.

[4] Samal S., Bal S. Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites - A Review // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. **2008**. № 4. P. 355-370.

Благодарность

Серковой А.Н. за исследование композитов МУНТ-Si методом РЭМ и Ищенко А.В. за исследование композитов МУНТ-Si методом ПЭМ.

IN SITU РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $La_{2-x}(Ca_x)NiO_4$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Мищенко Д.Д.[1,2], **Шмаков А.Н.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
q14999@yandex.ru

Следующие свойства позволяют рассматривать никелаты редкоземельных элементов гомологического ряда Раддлесдена−Поппера $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) как перспективные материалы для применения в качестве катода среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ): высокая смешанная (кислород-ионная и электронная) проводимость, высокие значения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена, а также близость коэффициентов термического расширения материалов электрода и электролита, отсутствие их химического взаимодействия [1].

Соединения типа $Ln_2NiO_{4+\delta}$ при комнатной температуре кристаллизуются в структурном типе K_2NiF_4 с пространственной группой *Fmmm* или *Bmab*. Сверхстехиометрические (δ) анионы кислорода в данных соединениях обладают высокой подвижностью, и именно их миграция определяет транспорт кислорода в слоистой структуре никелата. Частичное замещение лантаноидов в $Ln_2NiO_{4+\delta}$ щелочноземельным элементом может привести к фазовому переходу в тетрагональную сингонию (пространственная группа *I4/mmm*) из-за уменьшения количества сверхстехиометрического кислорода (δ). При этом увеличивается электронная проводимость данных соединений [2].

В данной работе были проведены in situ рентгенодифракционные эксперименты, заключавшиеся в нагреве и охлаждении образцов серии $La_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}4$, $\Delta x = 0{,}1$) от 30 до 700 °C (со скоростью 10 °C в минуту) в среде с низким содержанием кислорода (pO_2 = 0,002 атм.) и в среде с высоким содержанием кислорода (pO_2 = 0,2 атм.) с одновременной регистрацией рентгенограмм в диапазоне углов 20-50° 2θ при использовании излучения с длиной волны 1,01 Å. Эксперимент проводился на станции «Прецизионная дифрактометрия» в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (ИЯФ СО РАН). Были определены температурные

зависимости параметров элементарной ячейки в интервале от 30 до 700 °C с шагом в 10 °C.

Работа выполнена с использованием инфраструктуры ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН.

Список литературы

[1] С.Я. Истомин, Е.В. Антипов. Успехи химии 82, 686 (**2013**).
[2] Vladislav A. Sadykov *et al*. International Journal of Hydrogen Energy XXX (**2018**) 1-18.

IN SITU РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЕЦ-ЦИРКОНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO И УГЛЕВОДОРОДОВ

Винокуров З.С.[1,2], **Коновалова В.П.**[2], **Афонасенко Т.Н.**[3], **Булавченко О.А.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
[3]*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск*
vinokurovzs@catalysis.ru

На текущий момент Mn-содержащие смешанные оксиды активно исследуются как потенциальные катализаторы полного окисления углеводородов и CO в качестве более дешевой альтернативы катализаторам на основе благородных металлов. В то же время, прикладные вопросы стимулируют фундаментальные исследования таких каталитических систем и данное исследование посвящено исследованию природы активного компонента марганец-циркониевых катализаторов. Наиболее активным катализатором полного окисления среди ряда оксидов марганца является MnO_2 [1]. Однако, при повышении температуры этот оксид нестабилен и склонен к распаду с выделением кислорода и образованию менее окисленного состояния [2]. В случае нанесенных систем высокие показатели по активности проявляет катализатор MnO_x/ZrO_2, в котором ZrO_2 стабилизирует марганец в каталитически активном состоянии, а марганец, в свою очередь, способствует формированию кубической структуры ZrO_2 с высокой удельной поверхностью [3, 4]. Тем не менее, в опубликованных работах есть различные мнения о природе активного компонента. Некоторые авторы полагают, что активность проявляет твердый раствор $Zr_{1-y}Mn_yO_2$ [3]. Альтернативной идеей является предположение об образовании высокоактивного дисперсного MnO_x, который не входит в состав твердого раствора [5].

Данная работа посвящена рентгеноструктурному исследованию марганец-циркониевых оксидов в условиях реакции окисления CO [6] и пропана. Были проведены рентгеноструктурные исследования в средах с различным соотношением $CO:O_2$ для образца Mn-Zr катализатора полученного соосаждением нитратов в количестве для создания атомного соотношения Mn:Zr = 6:4. Отжиг катализатора проводился при 650 °C в течение 4 часов. Было показано, что стехиометрический состав $CO:O_2$ = 2:1 и избыток кислорода

не приводит к значительным структурным изменениям. Избыток CO приводит к восстановлению катионов марганца в структуре твердого раствора и фазовым переходам в оксидах марганца, не вошедших в твердый раствор. Однако, этот процесс обратим и реокисление приводит к восстановлению изначальной структуры и фазового состава катализатора.

Список литературы

[1] E. Fernández López, V. Sánchez Escribano, C. Resini, J.M. Gallardo-Amores, G. Busca. A study of coprecipitated Mn–Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts. // Appl.Catal. B: **2001**. 29. P. 251.

[2] K. Frey, V. Iablokov, G. Sáfrán, J. Osán, I. Sajó, R. Szukiewicz, S. Chenakin, N. Kruse. Nanostructured MnOx as highly active catalyst for CO oxidation. // J. Catal. **2012**. 287. P. 30.

[3] F. Kapteijn, A.D. Vanlangeveld, J.A. Moulijn, A. Andreini, M.A. Vuurman, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs Alumina-supported manganese oxide catalysts: I. Characterization: effect of precursor and loading. // J. Catal. **1994**. 150. P. 94.

[4] H.-R. Chen, J.-L. Shi, W.-H. Zhang, M.-L. Ruan, D.-S. Yan Preparation and characterization of manganese oxide confined within ordered porous zirconium oxide channels. // Microporous and Mesoporous Materials. **2001**. 47. P. 173.

[5] J.J. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Forseca, S. Martín, J.R. González-Velasco Structure of Mn-Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons. // Chemosphere. **2007**. 68. P. 1004.

[6] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N., Tsybulya S.V. Influence of CO oxidation conditions on the Mn-Zr oxide catalyst structure: In situ XRD and MS study // Materials Letters. **2020**. V. 258. P. 126768:1-4. DOI:10.1016/j.matlet.2019.126768.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543012.

СМУ-I-8

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Mn-Zr КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

Коновалова В.П.[1,2], **Винокуров З.С.**[1,2], **Кремнева А.М.**[1], **Афонасенко Т.Н.**[3], **Сигаева С.С.**[3], **Булавченко О.А.**[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3]Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск
v.konovalova@g.nsu.ru

Актуальной задачей является создания катализаторов полного окисления, являющихся альтернативой дорогостоящим катализаторам на основе благородных металлов. Катализаторы, содержащие переходные металлы, имеют низкую стоимость и большую устойчивость. Перспективными являются Mn-Zr катализаторы, благодаря многообразию степеней окисления Mn и ёмкости кристаллической решётки флюорита по кислороду.

В данной работе Mn-Zr оксидные катализаторы с соотношением Mn:Zr = 1:4 были получены методами соосаждения, пропитки и вакуумной пропитки при температурах от 400 до 800 °C. Структурные и микроструктурные свойства данных образцов были изучены методами РФА, XANES, EXAFS, БЭТ и ПЭМ. Каталитические свойства тестировались в реакциях окисления CO и пропана.

По данным РФА, для катализаторов, полученных методом соосаждения, характерно образование твёрдого раствора со структурой флюорита с замещением катионных позиций атомами Mn. Также это подтверждается данными ПЭМ и EDX анализа: на полученных изображениях видно образование кристаллических структур, содержащих в своём составе как атомы Zr, так и Mn. При увеличении температуры синтеза наблюдается рост параметра решётки, что может быть связано с выходом атомов Mn из структуры флюорита и образованием новых фаз в образце. Это наблюдается для образца, полученного при 800 °C. В нём образуются следующие кристаллические фазы: кубический ZrO_2, моноклинный ZrO_2 и Mn_3O_4. Была измерена каталитическая активность образцов в реакции окисления CO. Также были получены данные БЭТ, с учётом которых каталитическая активность определена без влияния площади поверхности образцов. Данная серия катализаторов имеет пик каталитической активности при температуре 700 °C,

что может быть обусловлено образованием твёрдого раствора на основе структуры ZrO_2.

Катализаторы, полученные методами пропитки и вакуумной пропитки, существенно отличаются от образцов, полученных соосаждением. РФА показал, что они представляют собой смесь следующих кристаллических фаз: ZrO_2 моноклинный, ZrO_2 тетрагональный и Mn_2O_3. Также данные ПЭМ и EDX свидетельствуют о разделении ZrO_2 и MnO_x в структуре катализаторов. XANES/EXAFS анализ также свидетельствует о различиях в локальном окружении катионов для катализаторов, полученных различными методами. Каталитическая активность катализаторов, образованных с помощью пропитки, в реакции окисления CO не имеет выраженного максимума и в целом значительно ниже. Образование твёрдого раствора в данной серии образцов не наблюдается.

Таким образом, наибольшая каталитическая активность в реакции окисления CO наблюдается у оксида, полученного при 700 °C методом соосаждения с образованием твёрдого раствора. В образцах, полученных методами пропитки и вакуумной пропитки, твёрдый раствор не формируется, и их каталитическая активность значительно ниже.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543012.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Rh с CeO_2 В КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ СО

Федорова Е.А.[1], **Кардаш Т.Ю.**[1,2], **Кибис Л.С.**[1,2], **Стонкус О.А.**[1,2], **Славинская Е.М.**[1,2], **Боронин А.И.**[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
liza@catalysis.ru

Катализаторы на основе Rh и CeO_2 активно используются в различных каталитических процессах. Однако высокая стоимость Rh ставит новые задачи по увеличению эффективности катализатора. Так, в литературе предполагается, что увеличение каталитической активности окисления CO связанно с формированием совместных фаз Rh-CeO_2 и/или одиночных и кластерных форм на поверхности диоксида церия. [1-3] Однако, в литературе до сих пор нет единого мнения о структуре таких активных центров.

В данной работе были получены катализаторы на основе родия и диоксида церия с разным количеством вводимого металла (1-17 масс. % Rh) методом соосождения. Этот метод позволяет получить образцы с широким содержанием родия в совместной фазе Rh-CeO_2. Образцы были получены из растворов нитратов церия и родия с последующей прокалкой на воздухе при разных температурах (450-1000 °C). Все образцы были исследованы набором методов: РФА, РФЭС, ПЭМ. Локальная структура совместной фазы Rh-CeO_2 исследовалась методом радиального распределения (РРА) и рентгеновской спектроскопией поглощения (XAS). Структурные превращения совместной фазы Rh-CeO_2 при Red-Ox обработках исследовались методом РФА в режиме in-situ.

По полученным данным было показано, что образцы с содержанием Rh 1-8 масс. % представляют собой только фазу флюорита при температуре прокалки до 1000 °C. Отмечалось, что в данных образцах параметр решетки фазы флюорита уменьшался с увеличением содержания Rh в образце. Исследование локальной структурны показало, что ионы Rh^{3+} замещают позиции Ce^{4+} в решетки флюорита с формированием твердого раствора $Rh_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ (рис.1). [4,5] Большее содержания Rh в образце (13-17 масс. %) приводило к формированию дополнительной рентгеноаморфной Rh-содержащей фазы.

СМУ-I-9

Исследование реакционных свойств образца $Rh_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ показало его способность высвобождать большое количество кислорода в атмосфере CO при низких температурах. In-situ РФА данные показали, что в образце $Rh_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ в CO происходит формирование высокодисперсных металлических частиц Rh на поверхности дефектного CeO_2. При этом отмечалось резкое увеличение параметра решетки диоксида церия при ~150 °C, что говорит о выходе большого количества кислорода из решетки флюорита. Последующая обработка образцов в O_2 приводила к уменьшению количества металлической фазы с формированием исходной совместной фазы и регенерации системы. Полученные данные указывают, что твердые растворы $Rh_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ являются перспективными объектами для низкотемпературного окисления CO.

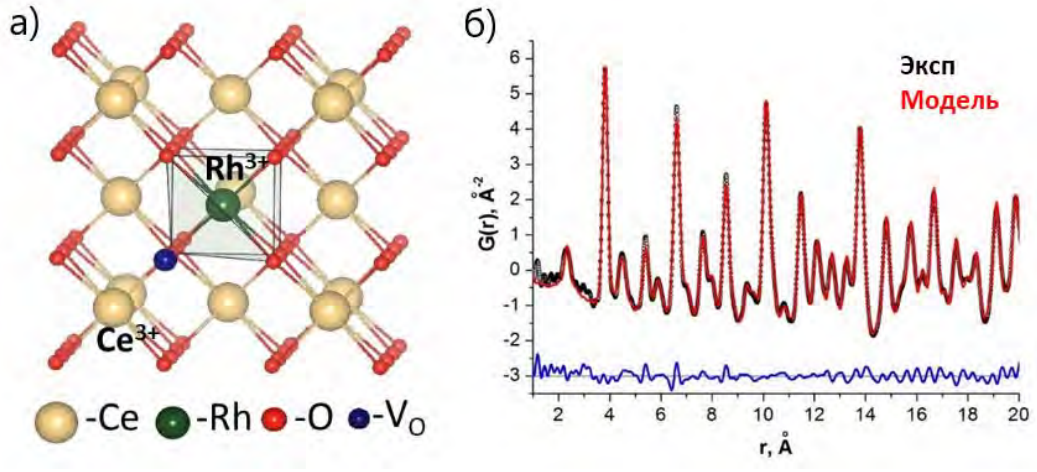


Рисунок 1. Атомная модель твердого раствора $Rh_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ (а) и экспериментальная, расчетная и разностная кривые для 8 % Rh-CeO_2 образца

Список литературы

[1] Kurnatowska M., Kepinski L. Mat. Res. Bull. **2013**, 48, 852-862.

[2] Jeong H., Lee G., Kim B. et.al. J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 9558-9565.

[3] Gayen A., Priolkar K.R., Sarode P.R., Jayaram V., et.al. Chem. Mater. **2004**, 16, 11, 2317-2328.

[4] Derevyannikova E.A., Kardash T.Yu., Kibis L.S., et.al. PCCP. **2017**, 19, 47, 31883-31897.

[5] Kibis L.S., Kardash T.Yu., Derevyannikova E.A., et.al. J. Phys. Chem.C. **2017**, 121, 48, 26925-26938.

СМУ-I-10

МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-Ag/ВОПГ И Pd-Cu/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ОКИСЛЕНИЕ CO И МЕТАНОЛА

Панафидин М.А.[1,2], **Бухтияров А.В.**[1,2], **Клюшин А.Ю.**[3,4], **Просвирин И.П.**[1,2], **Четырин И.А.**[1], **Зубавичус Я.В.**[1,2], **Бухтияров В.И.**[1,2]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия*

[2] *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия*

[3] *Институт Фритца-Габера общества Макса-Планка, Фарадейвег 4–6, 14195, Берлин, Германия*

[4] *Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца, Альберт-Эйнштейн-штрассе, 15, Берлин, 12489, Германия*

mpanafidin@catalysis.ru

В последние время биметаллические катализаторы привлекают большое внимание исследователей в области гетерогенного катализа, поскольку введение второго металла в монометаллические системы во многих случаях приводит к улучшению каталитических характеристик, таких как активность, селективность и стабильность, в целом ряде промышленно-важных реакций. Большинство исследователей сходится во мнении, что ключом к пониманию роли второго металла является изучение поверхности образца, где соотношение компонентов может существенно отличаться от объемного состава. Более того, химический состав и структура активных центров биметаллических систем могут значительно изменяться под воздействием реакционной среды, что напрямую влияет на каталитические характеристики образцов.

Таким образом, изучение с помощью поверхностно-чувствительных методов в режиме *in situ* модельных систем, в которых активный компонент нанесён на планарные атомарно-гладкие носители, является одним из путей повышения информативности и достоверности данных о химическом составе поверхности и структуре биметаллических наночастиц в зависимости от условий проведения реакции.

Серия модельных биметаллических Pd-Ag и Pd-Cu наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), была приготовлена методом последовательного термического вакуумного напыления металлов с использованием различного порядка их нанесения и охарактеризована методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и

сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на всех этапах приготовления. Методом РФЭС с использованием синхротронного излучения установлено, что независимо от исходной структуры Pd–Cu-частиц при их прогреве до температуры ~450 °C в условиях высокого вакуума происходит формирование Pd–Cu-сплава, также как и в случае Pd-Au/ВОПГ [1] и Pd-Ag/ВОПГ [2] систем.

Исследование методом масс-спектрометрии показало, что модельные биметаллические катализаторы Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ проявляют каталитическую активность как в реакции окисления CO, так и метанола в субмиллибарном диапазоне давлений. Методом СТМ было установлено, что эти образцы устойчивы к спеканию в условиях экспериментов настоящей работы и могут быть использованы для последующего *in situ* исследования химического состояния металлов непосредственно в ходе протекания реакций окисления CO и метанола.

Список литературы

[1] A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, *Appl.Surf. Sci*. **2016**. 367, 214.

[2] M.A. Panafidin, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, I.A. Chetyrin, V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal*. **2018**, 59. 776.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования ИК СО РАН (АААА-А19-119020890025-3).

СМУ-I-11

МОНО-, БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Fe/Co/Ni КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И АКТИВАЦИИ

Голубцов Г.В.[1,2], **Казакова М.А.**[1,2], **Селютин А.Г.**[1], **Ищенко А.В.**[1], **Кузнецов В.Л.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия,*
ggv@catalysis.ru

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, 630090, Новосибирск, Россия*

Среди различных углеродных наноматериалов многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются наиболее привлекательными для различных приложений за счет их высокой механической прочности, высокой тепло- и электропроводности, химической инертности, большой площади поверхности и их относительной дешевизны [1]. Как правило, для каждой конкретной области применения требуются МУНТ с определенными структурными, физическими и химическими характеристиками. Для получения МУНТ с заданными характеристиками наиболее широко используется метод каталитического химического осаждения из газовой фазы. Свойства МУНТ, получаемых данным методом, зависят от ряда факторов, таких как состав используемого катализатора и носителя, размер каталитических частиц, условия активации катализатора, состав углеводородного сырья, а также параметров синтеза.

Целью данной работы является исследование условий формирования и активации моно-, би- и триметаллических Fe/Co/Ni катализаторов в реакции синтеза многослойных углеродных нанотрубок. Основное внимание уделяется оценке влияния состава катализатора на структурные характеристики и дефектность, образующихся на их основе МУНТ.

Катализаторы синтеза многослойных углеродных нанотрубок на основе моно- (Fe, Co, Ni), би- ($Fe_{0.67}Co_{0.33}$, $Fe_{0.67}Ni_{0.33}$, $Co_{0.5}Ni_{0.5}$) и триметаллического ($Fe_{0.67}Co_{0.165}Ni_{0.165}$ и $Fe_{0.5}Co_{0.25}Ni_{0.25}$) активного компонента и Al-содержащих оксидов в качестве носителя были синтезированы методом полимеризованных комплексных предшественников [2]. Синтез МУНТ осуществлялся методом каталитического газофазного разложения этилена (CCVD) на поверхности моно-, би- и триметаллических Fe/Co/Ni катализаторов различного состава при температурах 680-730 °C.

Методами ex situ и in situ РФА детально изучены закономерности их формирования. Показано, что исходные биметаллические и триметаллические катализаторы представляют собой широкий набор фаз со структурой шпинели, состоящих из смешанных оксидов разных металлов ($Me(II)Me(III)_2O_4$) с размером ОКР 3 нм. Выявлено, что состав активного компонента, а также температура проведения реакции синтеза МУНТ, оказывают большое влияние на активность катализаторов. Установлено, что наибольшая активность в реакции роста МУНТ характерна для $Fe_{0.67}Co_{0.33}$ и $Fe_{0.67}Co_{0.165}Ni_{0.165}$ образцов, однако, их активация происходит при различных температурах 680 и 710 °C, соответственно. Показано, что в процессе активации $Fe_{0.67}Co_{0.33}$ и $Fe_{0.67}Ni_{.33}$ катализаторов происходит связывание металлических частиц железа и кобальта/никеля, которое препятствует образованию устойчивых карбидов железа, что объясняет более высокую активность данных образцов. Структурные характеристики полученных МУНТ были оценены с использованием метода ПЭМ. Показано, что МУНТ, полученные на основе $Fe_{0.67}Co_{0.33}$ катализатора характеризуются меньшим средним диаметром (9.0 нм) и более узким распределением по диаметрам. Добавление никеля в состав катализаторов приводит к получению МУНТ с большим средним диаметром (10-11 нм) и более широким распределением по диаметрам. Исследование дефектности структуры МУНТ было проведено методом КР спектроскопии. Выявлено, что МУНТ, полученные на $Fe_{0.67}Co_{0.33}$ и $Fe_{0.67}Co_{0.165}Ni_{0.165}$ катализаторах характеризуются меньшей степенью дефектности.

Список литературы

[1] Morales D.M., Kazakova M.A., Dieckhöfer S., Selyutin A.G., Golubtsov G.V., Schuhmann W., Masa J. Trimetallic Mn-Fe-Ni Oxide Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Bifunctional ORR/OER Electrocatalyst in Alkaline Media // Advanced Functional Materials. **2020**. V.30. N6. 1905992:1-12.

[2] Г.В. Голубцов, М.А. Казакова, А.Г. Селютин, А.В. Ищенко, В.Л. Кузнецов, Моно-, би- и триметаллические катализаторы синтеза многослойных углеродных нанотрубок на основе металлов подгруппы железа // Журнал структурной химии. **2020**. DOI 10.26902/JSC_id54045.

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$

Марчук А.С.[1,2], **Шутилов А.А.**[1], **Зенковец Г.А.**[1], **Бондарева В.М.**[1], **Цыбуля С.В.**[1,2], **Просвирин И.П.**[1], **Ищенко А.В.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
alexander.s.marchuk@gmail.com

В настоящее время производство этилена является одной из важнейших задач промышленности, поскольку потребление полиэтилена и поливинилхлорида растет с каждым годом. Наиболее распространенным методом получения этилена является каталитический крекинг легких алканов C_2-C_4. Однако данный метод имеет множество серьезных недостатков. Перспективным альтернативным методом является каталитическое окислительное дегидрирование этана (ОДЭ). Известный многокомпонентный катализатор $MoVNbTeO_x$ позволяет проводить реакцию ОДЭ при сравнительно низкой температуре и с высокой селективностью по этилену. Однако вследствие сильной летучести теллура данный катализатор недостаточно стабилен в реакционной среде. Одним из решений данной проблемы является замена соединений теллура на соединения сурьмы. В настоящее время $MoVNbSbO_x$ катализаторы оказываются более стабильным и экологически безопасными и являются наиболее перспективными для данного процесса.

В данной работе комплексом физико-химических методов исследован новый перспективный катализатор $MoVNbSbO_x/SiO_2$. По результатам рентгенофазового анализа данный катализатор представляет собой две кристаллические фазы $(SbO)_x(Mo,V,Nb)_5O_{14}$ и $(SbO)_x(Mo,V,Nb)_3O_9$, обозначенные в литературе как M1 и M2 на фоне рентгеноаморфного гало (рисунок 1). Соотношение между M1 и M2 фазами составляет 71.7 % и 28.3 %.

По данным РФЭС степени окислений элементов в структурах соединений M1 и M2 составляют: Mo^{6+}/Mo^{5+}, V^{4+}/V^{5+}, Nb^{5+}, Sb^{3+}, Ce^{3+}, Si^{4+}. Согласно исследованиям HRTEM, кристаллы фаз M1 и M2 распределены достаточно равномерно по поверхности оксида кремния. Кроме того, в образце наблюдается образование хорошо выраженной межфазной границы между кристаллитами M1 и M2, которая может являться причиной высокой каталитической активности данного катализатора.

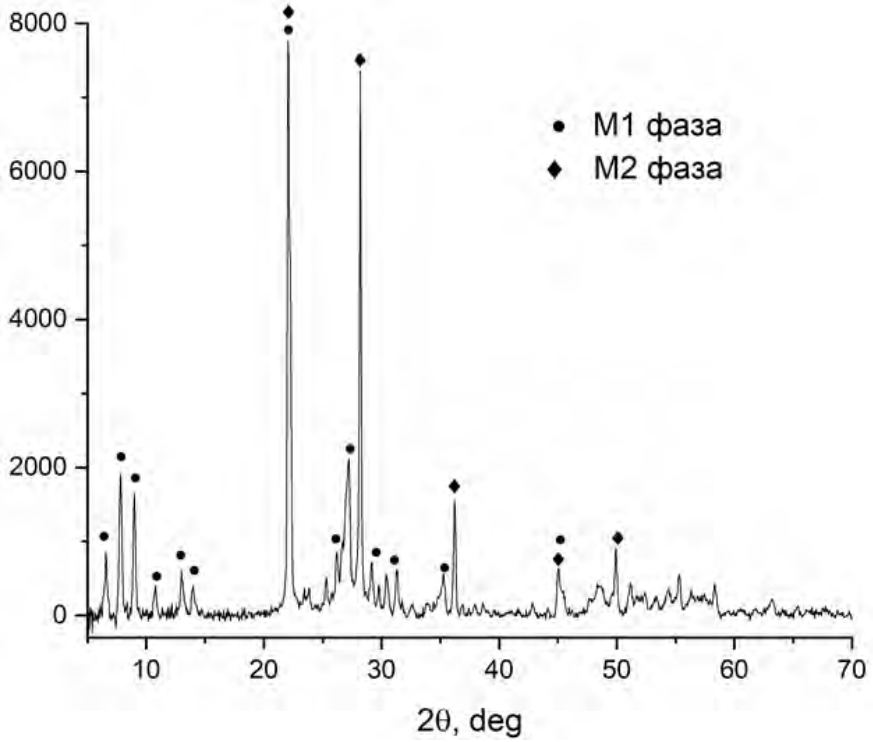


Рисунок 1. Рентгенограмма образца $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$

Благодарность

Работа выполнена при поддержке базового бюджетного финансирования Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНИРУЮЩЕГО 2D ДЕТЕКТОРА ДЛЯ СЪЕМКИ ДИФРАКТОГРАММ НА СТАНЦИИ «РСА» КИСИ

Светогоров Р.Д., Лазаренко В.А., Дороватовский П.В.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
rdsvetov@gmail.com

Одновременная запись дифракционных картин в большом телесном угле с последующим преобразованием двумерной гистограммы в одномерную зависимость интенсивность – угол дифракции [I(2θ)] – очевидно высокоэффективный метод сбора данных для поликристаллических образцов, дифракционная картина от которых аксиально симметрична. Такой подход обеспечивает высокую скорость измерений с требуемой статистической точностью. Время съёмки снижается на порядки величины по сравнению с точечным или линейным детектором. Снижается отрицательное влияние зернистости и преимущественной ориентации (текстуры) на качество данных. Однако ввиду ограниченности размера двумерных детекторов получаемый угловой диапазон оказывается сильно ограничен и недостаточен для получения точной структурной информации об исследуемых объектах. В связи с этим, на станции Рентгеноструктурного анализа (РСА), установленном на пучке из поворотного магнита, использован принцип сканирующего двумерного детектора. Оптическая схема стандартна и включает монохроматор с сагиттальным изгибом второго кристалла для фокусировки пучка в горизонтальной плоскости для получения максимальных значений интенсивности.

Рис. 1. Дифрактометр станции РСА

Гониометр обеспечивает вращение исследуемого образца (помещаемого в специальную криопетлю или тонкостенный капилляр) вокруг горизонтальной оси φ, для обеспечения усреднения дифракционных картин по ориентациям образца, а также вращение детектора вокруг оси 2θ, что позволяет получить высокое качество данных до больших величин sinθ/λ. Использование подобной схемы позволило получить угловой диапазон до 85° по 2° (q = 10.6 Å^{-1}) и инструментальный вклад в уширение пиков от 0.039.

СМУ-I-14

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАНЦИИ РСА КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лазаренко В.А.[1], **Зубавичус Я.В.**[2], **Дороватовский П.В.**[1]

[1]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Vladimir.a.lazarenko@gmail.com

На данный момент монокристальная дифракция остается самым востребованным и распространенным методом для решения пространственных структур различной сложности для задач координационной химии и биологии. Использование источника синхротронного излучения для проведения такого типа экспериментов позволяет достигать высокого разрешения за наикротчайшее время.

Несмотря на повседневное увеличение спроса на решение задач координационной химии и соответственно работы с малыми молекулами, количество синхротронный станций для монокристальной дифракции на small molecules мало, а приоритет отдается станциям по белковой кристаллографии. Основными можно назвать станции

I19 на Diamond, 11.3.1 на ALS, BM01 на ESRF, XRD на Elettra, в то время как станций, специализированных для макромолекулярных объектов на порядок больше. В основном это связано с популярностью биологических задач в современном мире, а так же особенностями кристаллов макромолекул, из-за которых сбор данных на лабораторном источнике становится практически невозможным.

Для возможности отказа от использования зарубежных источников синхротронного излучения, одна из установок Курчатовского источника синхротронного излучения была оптимизирована для работы с кристаллическими образцами в режиме массовых потоковых измерений, что позволило ей стать прибором не имеющим аналогов в России для проведения такого типа экспериментов [1]. Впоследствии для увеличении качества получаемых данных, дифрактометр со станции Белок был перенесен на станцию РСА. Проведен raytracing станции РСА и показано заметное увеличение потока фотонов на образце по сравнению со станцией Белок, где ранее запускалась потоковая съемка монокристальных никзомолекулярных

объектов [2]. Была проведена оптимизация всех этапов решения структуры и демонстрация качества получаемых данных на примере различных классов соединений.

Список литературы

[1] Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N., Crystals. **2017**. V. 7. P 325-1-19.

[2] Roman D. Svetogorov, Pavel V. Dorovatovskii, Vladimir A. Lazarenko, Crystal Research & Technology, **2020**, in press

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ WC

Сметанина К.Е.[1], **Андреев П.В.**[1, 2], **Ланцев Е.А.**[1], **Востоков М.М.**[1], **Малехонова Н.В.**[1]

[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия,* smetanina-ksenia@mail.ru

[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия,* andreev@phys.unn.ru

Твердые сплавы на основе WC – Co характеризуются высокой твердостью, высокой температурой плавления и высоким сопротивлением износу при трении о металлы и неметаллы. Одним из перспективных методов получения сплавов является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошка [1]. Поверхность частиц исходного порошка WC всегда содержит кислород, поэтому в спекаемом объеме при нагревании может возникать дефицит углерода из-за образования CO и CO_2, что приводит к нарушению стехиометрии и провоцирует образование хрупких η-фаз ($Co_xW_yC_z$) [2].

Диффузия углерода с графитовой пресс-формы, в которую засыпается порошок, уменьшает этот эффект, поэтому поверхностный слой спеченного образца не будет содержать η-фазы, но на некотором расстоянии от поверхности эти фазы могут существовать. В рамках проверки данной гипотезы был проведен послойный рентгеновский фазовый анализ.

Объектами исследования стали 3 образца твердых сплавов, изготовленные из порошка WC, полученного методом плазмохимического синтеза, и кобальта (в количестве 10 % масс.), нанесенного на поверхность частиц WC методом осаждения [3]. Спекание осуществлялось на установке “Dr. Sinter model SPS-625” (SPS Syntex, Япония) в вакууме (V = 50 °C/мин, P = 70 МПа) при 1050 °C, 2 образца – с дегазационной выдержкой при 850 °C в течение 10 мин.

Поверхность спеченных образцов последовательно шлифовалась алмазными дисками и полировалась алмазной пастой до уровня шероховатости поверхности 1 мкм. Контроль высоты образцов после каждого этапа осуществлялся с помощью микрометра.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на дифрактометре “XRD-7000” (Shimadzu, Япония) (CuKα, λ = 1.54 Å). Условия эксперимента:

“режим широкой щели” в диапазоне углов 30-80° с шагом сканирования 0.04° и временем экспозиции 3 с.

Качественный фазовый анализ показал в образцах наличие α-WC, β-Co и η-фазы – Co_3W_3C.

Для определения глубины диффузии углерода были построены зависимости относительных интенсивностей избранных пиков входящих в состав образцов кристаллических фаз $I_{\eta(511)}/I_{WC(111)}$ от суммарной величины удаленного слоя (см. рис. 1). Толщина поверхностного слоя образца, не содержащего η-фазу (Co_3W_3C), не превышает 100 мкм.

Отметим, что проведение в процессе спекания дегазационной выдержки не оказало значительного влияния на скорость образования η-фазы (Co_3W_3C).

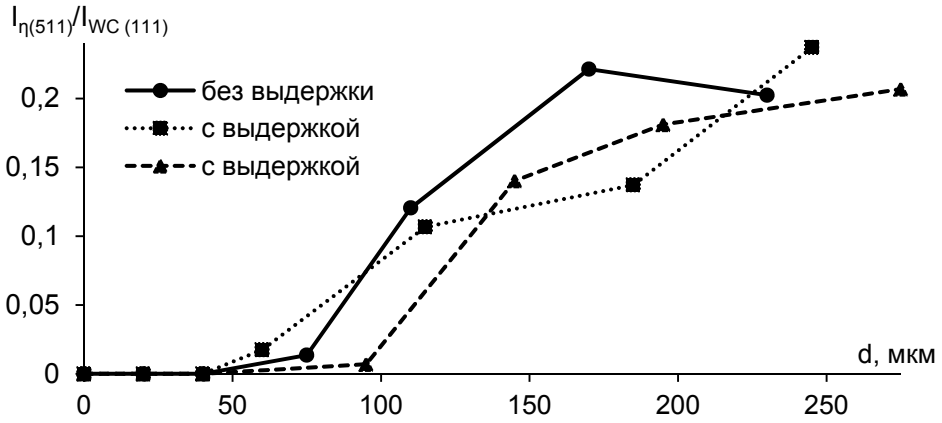


Рис. 1. Распределение $I_{\eta(511)}/I_{WC(111)}$ по глубине образцов, спеченных при 1050 °C

Список литературы

[1] Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / М.: МИСиС. **2001**. 428 с.

[2] A.C. Kurlov, А.И. Гусев, Физика и химия карбидов вольфрама / М.: ФИЗМАТЛИТ. **2013**. 272 с.

[3] Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В. и др. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. **2013**. №3. С. 7-14.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках гранта №18-73-10177.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПРИВИТЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лебедев В.Т.[1], Кульвелис Ю.В.[1], Корда Д.В.[1], Зиновьев В.Г.[1], Митропольский И.А.[1], Вуль А.Я.[2], Алексенский А.Е.[2], Юдина Е.Б.[2]

[1]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Ленинградская обл., Россия
[2]Иоффе-Институт, Санкт-Петербург, Россия
korda-dmitrii@mail.ru

Водные дисперсии детонационных алмазов, модифицированных на поверхности функциональными группами и редкоземельными ионами, изучены методами рассеяния нейтронов на малые и ультрамалые углы. Установлены закономерности упорядочения алмазных частиц диаметром 4-5 нм на масштабах от единиц до десятков и сотен нанометров. Наночастицы алмаза формируют линейные и разветвленные цепные фрагменты, описываемые моделями массовых фракталов на нескольких структурных уровнях организации. Частицы ассоциируют за счет электростатических сил притяжения граней с разными знаками поверхностных зарядов, наличия гидрофобных участков поверхностей, водородных связей через привитые функциональные группы, а в случае присоединенных к поверхности алмазов парамагнитных ионов – дипольного притяжения через их магнитные моменты. Обсуждаются закономерности структурирования ансамблей алмазных кристаллов в зависимости от типа функциональных групп (гидроксилов, карбоксилов), редкоземельных ионов, детектированных с помощью прецизионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии [1, 2].

Список литературы

[1] A.Ya. Vul, E.D. Eidelman, A.E. Aleksenskiy, A.V. Shvidchenko, A.T. Dideikin, V.S. Yuferev, V.T. Lebedev, Yu.V. Kulvelis, M.V. Avdeev. Carbon, **2017**, V. 114, 242-249.

[2] E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, I.G. Fomina, A.V. Shvidchenko, D.P. Danilovich, I.L. Eremenko, and A.Ya. Vul. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4345-4349.

Благодарность

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19008).

СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И СЖИМАЕМОСТИ ГИДРАТОВ НАТРИЕВОЙ И КАЛИЕВОЙ СОЛИ ГУАНИНА

Гайдамака А.А.[1,2,*], **Архипов С.Г.**[1,2], **Захаров Б.А.**[1,2], **Сереткин Ю.В.**[3,2], **Болдырева Е.В.**[1,2]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия*

[*] *E-mail: a.gaidamaka@g.nsu.ru*

Биологические объекты и биомиметики интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для создания новых лекарств и материалов. Гуанин – азотистое основание, входящее в состав ДНК и РНК. Особую биологическую важность представляют соединения с фрагментами «гуанин – катион щелочного металла», (особенно с калием). Из-за низкой растворимости в большинстве растворителей, известно ограниченное количество соединений гуанина, отдельную проблему представляет получение монокристаллов.

Нами методами монокристальной рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии, в том числе при переменных температурах (от комнатной до 100 К) и высоких давлениях проведено сравнительное исследование монокристаллов гидратов натриевой и калиевой соли гуанина, вторая из которых получена нами впервые. Сопоставлены сами кристаллические структуры, анизотропия их сжатия, области фазовых переходов и характер структурных изменений в ходе этих переходов.

Список литературы

[1] A. Gaydamaka et al., Cryst. Eng. Comm., **2019**, 21, 4484-92.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3).

II. СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

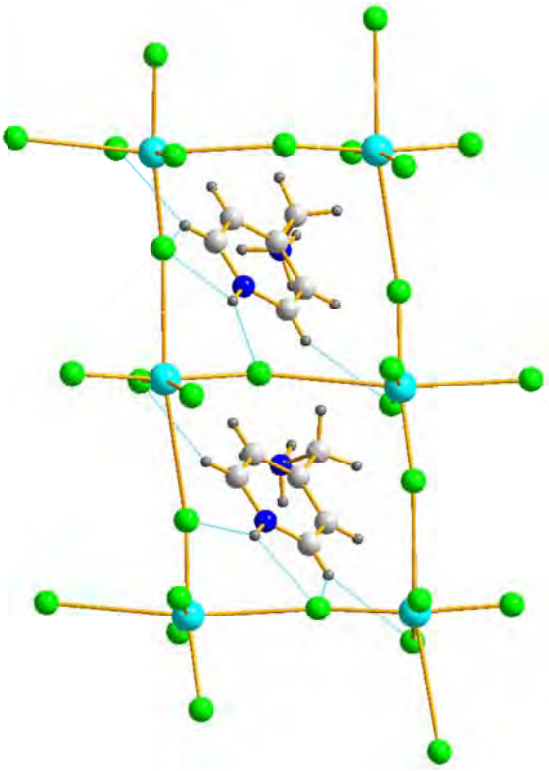
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 4-(АМИНОМЕТИЛ)ПИРИДИНОМ

Проценко А.Н.[1], **Шакирова О.Г.**[1], **Куратьева Н.В.**[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет», Комсомольск-на-Амуре, Protsenko.chem@gmail.com,*
[2]*Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Разработана методика синтеза и выделения нового координационного полимера меди(II) с 4-(аминометил)пиридином (**L**) состава $(H_2L)[CuCl_4]$. Состав, кристаллическое строение и свойства комплекса установлены современными физико-химическими методами: элементным анализом (ЭА), рентгеноструктурным анализом (РСА) ИК-спектроскопией (ИК), термогравиметрией (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

В ИК-спектрах комплекса наблюдается смещение полос колебаний пиридинового кольца (1600-1560, 1470 см$^{-1}$ для L) в высокочастотную область (1640-1570, 1505-1430 см$^{-1}$), а также широкой полосы колебаний аминогруппы (3450-3250 см$^{-1}$ для L) в область более низких частот (3150-2850 см$^{-1}$). Это указывает на протонирование молекулы L как по атому азота гетероцикла, так и по экзоциклической аминогруппе.



В полученном соединении комплексные анионы $[CuCl_4]^{2-}$ организуются в кристаллическом состоянии в бесконечные двумерные сетки за счет достраивания координационных полиэдров до октаэдрических ионами хлора соседних анионов. Роль азолов в кристаллической структуре проявляется в связывании хлорокомплексов меди водородными связями.

Магнитные исследования структур, демонстрирующих несколько искаженную решетку перовскита (плоские CuX_4) показывают, что это

ферромагнитные слои со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями между слоями (т.к. контакты Cu…Cl несколько длиннее, чем обычно) [1].

Разрабатывается технология [2] изомеризации углеводородов в присутствии ионной жидкости $(R_3NH^+)[Al_2Cl_7]$ с абсолютно новым (с точки зрения традиционных производственных процессов) сокатализатором – синтезированным комплексом $(H_2L)[CuCl_4]$.

Список литературы

[1] O. Shakirova, A. Protsenko, A. Protsenko, N. Kuratieva, S. Fowles, M.M. Turnbull // Inorganica Chimica Acta. **2020**. Т. 500. С. 119246.

[2] Е.С. Бурдакова, В.В. Петров // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. **2016**. №. 10. С. 30-36.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кремнева А.М.[1], **Федоров А.В.**[1], **Сараев А.А.**[1], **Тригуб А.Л.**[2], **Мурзин В.Ю.**[3], **Каичев В.В.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[3]*DESY, Гамбург, Германия*
amtsapina@catalysis.ru

В последние десятилетия в связи с усложнением объектов исследования, а также развитием специализированных центров для генерации синхротронного излучения, в практике научных исследований все более активно используется спектроскопия рентгеновского поглощения. Спектроскопия рентгеновского поглощения объединяет анализ разных участков спектра поглощения рентгеновского излучения: область вблизи скачка поглощения, XANES-спектроскопия (X-ray absorption near edge structure) и область дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, EXAFS-спектроскопия (extended X-ray absorption fine structure). Отличительной особенностью этих методов является возможность их применения для структурного анализа локального окружения атомов веществ в любом агрегатном состоянии. Более того, применение этих методов с использованием синхротронного излучения дает возможность анализировать структуру локального окружения каждого из химических элементов объекта исследования даже при концентрациях исследуемого элемента порядка нескольких атомных процентов.

Определение химического состояния и взаимного расположения атомов в активных центрах на поверхности катализаторов – одна из важнейших задач гетерогенного катализа. Использование методов XANES и EXAFS в режиме *in situ* т.е. непосредственно в ходе протекания химического процесса для изучения динамики превращений неупорядоченных систем при химических реакциях и внешних воздействиях, позволяет получить информацию, необходимую для определения механизмов каталитических реакций, переноса заряда и структурной перестройки исследуемых материалов непосредственно в реакционных условиях при повышенных температурах и давлениях.

В данной работе представлены результаты *in situ* исследований окисления CO на композитных Cu-Fe-Al оксидных катализаторах. Рентгеновские спектры

поглощения *in situ* XANES/EXAFS К-краев меди и железа были получены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (Москва, Россия) и на станциях P64/P65 Advanced XAS Немецкого Электронного Синхротрона накопительного кольца PETRA III (Гамбург, Германия).

Показано, что в ходе протекания реакции происходит восстановление катализатора. В чистом CO восстановление меди с Cu^{2+} до Cu^{1+} и Cu^{0} начинается при температуре около 200°C, а восстановление железа начинается при температуре около 400 °C. В смеси $CO:O_2$ = 2:1 температура начала восстановления меди увеличивается до 400 °C, при этом меди в металлическом состоянии не наблюдается. При 600 °C катионы Cu^{1+} и Fe^{3+} только частично восстанавливается до Cu^{0} и Fe^{2+}, соответственно. В присутствии кислорода происходит реокисление частично восстановленных катионов меди и железа. Последующее увеличение парциального давления O_2 в реакционной смеси приводит к уменьшению доли атомов меди в состоянии Cu^{1+} при 600 °C в то время как степень окисления железа остается без изменения.

Таким образом, использование методов *in situ* XANES и EXAFS позволило определить химическое состояние меди и железа в процессе восстановления Cu-Fe-Al оксидных катализаторов в реакционных условиях. Полученные данные позволяют предположить, что окисление CO в присутствии композитных Cu-Fe-Al катализаторов происходит по окислительно-восстановительному механизму.

СМУ-II-3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОЛИТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА

Сотникова Ю.С.[1,2], **Патрушев Ю.В.**[1,2], **Сидельников В.Н.**[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

[2]*Новосибирский государственный университет,*
ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090

julias94@catalysis.ru

Структура органических монолитов представляет собой твердый каркас, состоящий из ассоциатов сферических частиц (глобул). Глобулы пронизаны мезопорами, а между ассоциатами образуются транспортные поры, обеспечивающие высокую проницаемость. В данной работе описан синтез и результаты исследования новых монолитных сорбентов для ВЭЖХ на основе сополимера стирола–дивинилбензола(ДВБ)–1-винил-2-пирролидона с различным содержанием ДВБ в исходной полимеризационной смеси (30-70 об. %). Изучение текстурных и хроматографических характеристик приготовленных колонок проводили методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показано, что количество ДВБ в полимеризационной смеси не оказывает значительного влияния на макроструктуру монолитного сорбента. Однако методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что монолитные сорбенты с малым содержанием ДВБ (30, 40 %) обладают широкими порами и малой удельной площадью поверхности (~ 2 м^2/г). В то время как монолиты с содержанием ДВБ 50, 60 и 70 % имеют мезопоры диаметром ~ 6-8 нм и достаточно высокую удельную площадь поверхности (100-500 м^2/г). Исследование влияния природы порообразующего растворителя на хроматографические свойства колонок показало, что полипроленгликоль с M_r = 2025 и триблоксополимер Pluronic 10R5 позволяют получить колонки с максимальной эффективностью разделения. Было установлено, что гидродинамическая проницаемость монолита уменьшается с увеличением доли ДВБ в полимеризационной смеси. Приведены примеры разделения на разработанных колонках веществ различных химических классов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОФОБНОСТИ ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ *OPERANDO* ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Яранова М.А.[1], **Ковалев Е.В.**[2], **Бальжинимаев Б.С.**[2], **Паукштис Е.А.**[2]

[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
pau@catalysis.ru

В настоящее время для очистки промышленных газовых выбросов от токсичных соединений органического происхождения используются установки каталитического сжигания, в которых применяются различные технологии для концентрирования органических соединений, в частности с помощью роторных концентраторов. Одним из осложнений реализации процесса является присутствие в отходящих газах паров воды, поэтому для избирательной адсорбции органических соединений используются гидрофобные деалюминированные цеолиты. Однако природа гидрофобности и влияние степени деалюминирования цеолитов на адсорбцию органических соединений в присутствии воды не исследованы.

Для изучения природы гидрофобности были исследованы деалюминированные цеолиты структуры MFI с модулем *Si/Al 100* и *890*. Образцы прессовались в таблетки и вакуумировались при различных температурах. Исследования проводились методом Operando ИК-Фурье спектроскопии. Эксперимент, который повторял условия практической работы роторных концентраторов,

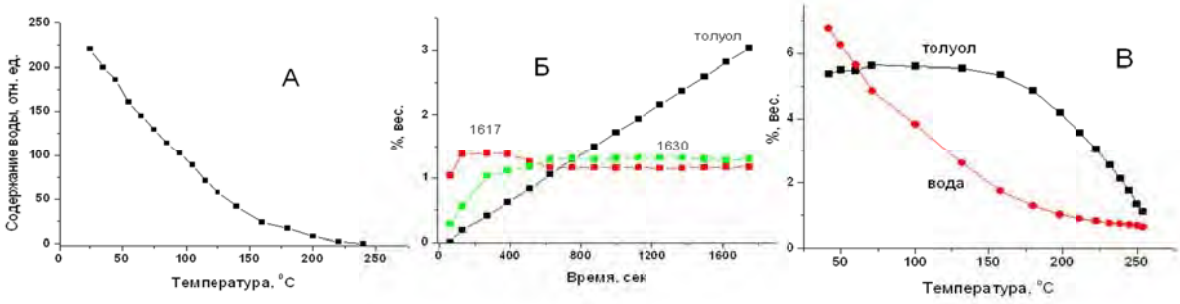


Рис. 1. Схема проведения экспериментов: А – предварительное удаление воды в вакууме; Б – адсорбция толуола из потока влажного воздуха; В – регенерация адсорбента. Данные получены на образце MFI 890, модифицированного калием

состоял из предварительного этапа обезвоживания образца (рис. 1. А). Далее исследовалась адсорбция толуола (300 ppm) при комнатной температуре из

влажного потока воздуха, содержавшего 1.5 % воды (Б). Последним этапом проводили измерения количества адсорбированного толуола и воды в зависимости от температуры 30-250 °C (В). Измерения спектров проведены при температурах, указанных на рисунке 1. Работа роторных концентраторов состоит в последовательном проведении этапов Б и В, что позволяет считать способ проведения эксперимента соответствующим методологии Operando. Нагревание образца в токе сухого воздуха приводит к удалению молекулярной воды, и при температуре 250 °C вся молекулярная вода десорбируется с поверхности. При включении влажного потока, содержащего толуол, в течение 300 секунд происходит насыщение молекулярной водой (полоса 1617 см$^{-1}$). Далее интенсивность этой полосы снижается, и на поверхности накапливается молекулярная вода (1630 см$^{-1}$). Термодесорбция, как показано на рис. 1. В, быстро удаляет молекулярную воду всех форм, тогда как удаление толуола начинается только при температуре выше 150 °C.

Установлено, что гидрофобность цеолитов определяется отсутствием в их структуре силанольных гнёзд. В литературе силанольными гнёздами называют структуры, в которых в небольшой области пространства локализуются несколько SiOH групп. Модельные исследования, проведенные на образцах SiO_2, позволили доказать, что эти гнёзда можно идентифицировать по появлению пары полос в ИК-спектрах гидроксильных групп 3300-3500 и 3700-3735 см$^{-1}$. Доказано, что степень деалюминирования цеолита не является главным фактором, определяющим гидрофобность, так как образец MFI 100 оказался более гидрофобным, чем содержащий силанольные гнёзда MFI 890. Модификация образца MFI 890 калием приводит к резкому увеличению его гидрофобности с одновременным разрушением силанольных гнёзд.

Список литературы

[1] Kovalyov E. V., Ivanov S. Yu., Toktarev A. V., Yaranova M. A., Paukshtis E. A., Smirnov A. E., Stompel S., Bal'zhinimaev B. S., Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* (**2019**), v. *277*, p. 70-77.

[2] Paukshtis E. A., Yaranova M. A., Batueva I. S., Bal'zhinimaev B. S., A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials, *Microporous and Mesoporous Materials* (**2019**), v. 288, 109582.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710083-5).

СМУ-II-5

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Селиванова А.В., Кремнева А.М., Сараев А.А., Каичев В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
avselivanova@catalysis.ru

Колебательная спектроскопия является одним из наиболее часто используемых в химии физических методов анализа. Важным преимуществом колебательной спектроскопии является возможность исследования практически любого агрегатного состояния вещества – газообразного, жидкого или твёрдого. Основная информация, получаемая в колебательной спектроскопии, – частоты нормальных колебаний молекулы или кристаллической решётки.

В данной работе представлен новый метод колебательной спектроскопии, позволяющий проводить *operando* исследования механизмов гетерогенных каталитических реакций. Отличительной особенностью метода является использование модуляции поляризации падающего ИК-излучения, что дает возможность одновременно записывать как спектры адсорбированных частиц, так и спектры молекул в газовой фазе. В англоязычной литературе метод называется «Polarization modulation infrared reflection-absorption spectroscopy» (PM IRRAS) [1,2]. Метод основан на том, что спектры отражения падающего излучения с линейной поляризацией, в котором вектор электрического поля перпендикулярен поверхности, содержат информацию об адсорбированных молекулах и о молекулах в газовой фазе, в то время как спектры отражения падающего излучения с линейной поляризацией, в котором вектор электрического поля параллелен поверхности, содержат информацию только о молекулах в газовой фазе. Соответственно, разность двух спектров будет содержать только полосы поглощения адсорбированных частиц, а сумма – преимущественно поглощение в газовой фазе (при достаточно высоком давлении поглощение адсорбированных молекул будет намного меньше поглощения адсорбатов).

Установка для проведения PM IRRAS исследований запущена в Институте катализа. Для записи колебательных спектров используется Фурье ИК-спектрометр Bruker Vertex v80. В качестве модельного катализатора в экспериментах можно использовать монокристаллы металлов с атомно-гладкой

поверхностью. ИК-излучение падает на образец под скользящим углом, обычно угол падения скольжения составляет 10°. Чистота поверхности катализатора контролируется методом РФЭС.

В данной работе представлены первые результаты по исследованию адсорбции и окислению этанола на поверхности Pt(111). Установлено, что этанол адсорбируется на поверхность платины при температурах 80-100 К. Десорбция происходит при 130 К. Во время экспериментов по окислению этанола на поверхности монокристалла Pt(111) были получены ИК спектры поверхности, а также спектры газовой фазы. На спектрах газовой фазы при комнатной температуре видны полосы, которые можно отнести к различным колебаниям функциональных групп этанола в газовой фазе, а также продукты реакции при температурах 400-500 К, такие как ацетальдегид и уксусная кислота. На спектрах поверхности виден пик, который соответствует колебаниям адсорбированных ацетатов.

Список литературы

[1] G. Rupprechter, Adv. Catal. **2007**, 51, 133.

[2] V.V. Kaichev, A.V. Selivanova, A.M. Tsapina, A.A. Saraev, V.I. Bukhtiyarov, J. Phys. Chem. C **2019**, 123, 7259.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2019-1876.

СМУ-II-6

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУБОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕСС АЛЮМИНИЙ-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Меркулова И.Е., Замчий А.О., Баранов Е.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
itpmerkulova@gmail.com

В настоящее время для решения проблем, связанных с экологией при использовании традиционных источников энергии, особо актуальными становятся вопросы возобновляемой энергетики. Наиболее перспективным возобновляемым энергоресурсом является солнечная энергия. Одним из перспективных подходов для изготовления солнечных элементов является технология получения тонких пленок поликристаллического кремния (поликремния) на подложках из стекла.

Метод алюминий-индуцированной кристаллизации (aluminum induced crystallization, AIC) позволяет получать пленки поликремния при низких температурах (ниже точки эвтектики системы “Al-Si” – 577 °C) и малых временах отжига. Например, в результате AIC аморфного кремния (a-Si) в компоновке «стекло/алюминий/аморфный кремний» происходит макроскопический обмен слоями между алюминием и кремнием, в результате которого образуется слой поликремния на стеклянной подложке. Однако, главным недостатком поликремния, полученного в процессе AIC является высокая плотность границ зерен из-за малого размера кристаллитов (порядка 10 мкм), вследствие чего эффективность солнечных элементов на таких структурах составляет около 8 % [2]. Увеличение эффективности путем уменьшения количества центров зародышеобразования в пленке в процессе AIC и увеличения размеров кристаллитов, может быть достигнуто с помощью использования аморфного субоксида кремния (a-SiO_x) различной стехиометрии в процессе AIC [3]. Кроме того, использование стеклянных подложек обеспечивает более низкую стоимость производства в сравнении с монокристаллическим кремнием.

Для изучения влияния стехиометрии пленок a-SiO_x на процесс алюминий-индуцированной кристаллизации были синтезированы образцы с исходной компоновкой «стекло/алюминий/мембраный слой/аморфный субоксид кремния».

СМУ-II-6

Пленки алюминия толщиной около 200 нм наносились на стеклянную подложку методом термовакуумного испарения. Затем методом химического осаждения из газовой фазы (PECVD) с плазменным усилением был сформирован слой SiO_2 толщиной 4 нм, который выполнял роль мембранного слоя в процессе AIC. Тонкие пленки a-SiO_x с различным стехиометрическим коэффициентом (x = 0.4; 1) были синтезированы методом PECVD из газовой смеси SiH_4/O_2. Для получения поликремния на стекле, полученные образцы отжигали в вакуумной печи до 50 часов при температуре 550 °C. Состав и структура пленок были исследованы методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), спектроскопии комбинационного рассеяния света (Raman), а также получены снимки с оптического микроскопа. Были получены кривые площади покрытия в зависимости от времени отжига для образцов с различной стехиометрией.

Список литературы

[1] Nast, Oliver, Tom Puzzer, Linda M. Koschier, Alistair B. Sproul, and Stuart R. Wenham. "Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon on glass substrates above and below the eutectic temperature." *Applied Physics Letters* 73, no. 22 (**1998**): 3214-3216.

[2] Van Gestel, Dries, Ivan Gordon, and Jef Poortmans. "Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (**2013**): 261-270.

[3] Zamchiy, A.O., E.A. Baranov, E.A. Maximovskiy, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, and I.V. Korolkov. "Fabrication of polycrystalline silicon thin films from a-SiOx via the inverted aluminum-induced layer exchange process." *Materials Letters* 261 (**2020**): 127086.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №19-79-10143.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ИМЕЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПРОВОДИМОСТИ

Красулина А.Н.[1,2], **Сайк В.О.**[2]

[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*
[2]*Ocsial, Новосибирск*
nas19961401kras@mail.ru

Являясь объектом многих исследований, одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными свойствами. Они имеют высокий предел прочности при растяжении, высокие тепло- и электропроводность, необычные оптические характеристики и применяются во многих областях.

Спектроскопия оптического поглощения света является удобным методом определения параметров самих ОУНТ таких, как их концентрация в дисперсиях, коэффициент оптического пропускания образцов и основной диапазон поглощения, а также распределение по диаметрам ОУНТ. Эти характеристики влияют на области применения композитных материалов с ОУНТ. Спектр оптического поглощения отдельно взятой одностенной углеродной нанотрубки представляет собой набор узких максимумов, которые соответствуют переходам между лежащими по разные стороны от уровня Ферми первыми, вторыми и т.д. сингулярностями Ван Хова в плотности одноэлектронных состояний в ОУНТ.

Целью исследования является анализ характеристик и оценка содержания одно- и двухстенных углеродных нанотрубок, имеющих разные типы проводимости, и их влияние на различные свойства материалов.

В данной работе была разработана методика, позволяющая анализировать оптические спектры ОУНТ, имеющих разное соотношение металлических и полупроводниковых нанотрубок. Из спектров были найдены характеристики дисперсий ОУНТ. Также было проведено разделение водных дисперсий нанотрубок по типу проводимости методом полимерно-водных фаз и селективное окисление методом лазерного резонанса. Результаты анализировались по оптическим спектрам поглощения и спектрам комбинационного рассеяния света.

СМУ-II-8

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИ К OPERANDO XANES СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Усольцев О.А.[1], **Бугаев А.А.**[1,2], **Гуда А.А.**[1], **Гуда С.А.**[1], **Солдатов А.В.**[1]

[1]Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки «Федеральный Исследовательский центр Южный Научный Центр Российской Академии Наук», Ростов-на-Дону, Россия
oleg-usol@yandex.ru

Палладиевые нанокатализаторы играют значительную роль на современном рынке, так как наночастицы Pd используются в широком спектре реакций, таких как гидрирование алкенов и алкинов. Извлечение структурной информации в ходе operando экспериментов по исследованию катализаторов позволяет нам рассматривать различные процессы с новой точки зрения. В частности, спектроскопия тонкой структуры рентгеновского поглощения в околокраевой области (XANES) является мощным инструментом, широко применяемым для определения атомных и электронных свойств, используемых катализаторов [1]. В большинстве случаев анализ XANES данных требует построения теоретических моделей с огромным количеством параметров. Поэтому применение машинного обучения (ML) к in situ и operando XANES спектроскопии открывает новые горизонты для структурной характеристики материалов.

В данной работе мы обсуждаем построение теоретической модели, охватывающей большое количество структурных параметров. Мы исследуем размер частиц, концентрацию углерода и его распределение в объеме и на поверхности частиц палладия, влияющих на свойства K-края XANES спектров палладия. Мы пошагово показали, как улучшается качество подгонки экспериментальных разностных спектров и теоретической модели, принимая во внимание: только межатомные расстояния (рис. 1 пунктирная красная линия); межатомные расстояния и концентрацию углерода (рис. 1 пунктирная линия синий); расстояния между атомами, концентрации углерода и соотношение объем/поверхность (рис. 1 зеленая линия). Наконец, мы предложили набор формальных дескрипторов, относящихся к возможному структурному разнообразию, и построили библиотеку теоретических спектров для анализа

данных на основе машинного обучения, реализованного в программном пакете PyFitit [2].

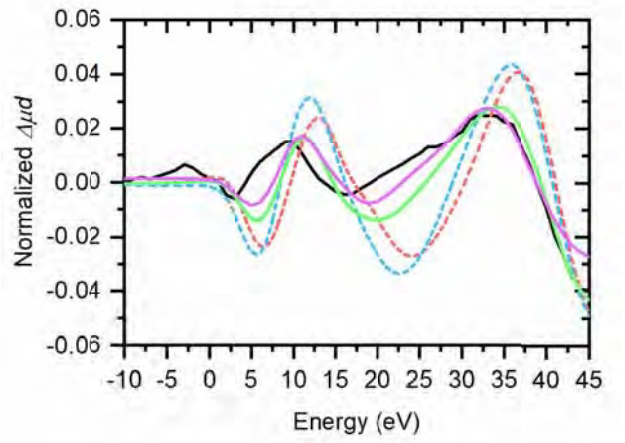


Рис. 1. Экспериментальный разностный XANES спектр K-края Pd для наночастиц палладия 2,8 нм в ацетилене (сплошная черная линия) и результаты наилучшей подгонки с использованием теоретических спектров только с межатомными расстояниями (пунктирная красная линия); межатомными расстояниями и углеродными примесями в объемной части структуры (пунктирная синяя) межатомные расстояния, углеродные примеси в объеме и соотношение объем/поверхность (сплошная зеленая линия) в качестве переменных параметров. Лучшая подгонка для алгоритма ML представлена фиолетовой линией

Список литературы

[1] Guda, A.A., et al. Catal. Today, in press (**2019**).

[2] Martini A., Guda, A.A., Guda S.A. et al., Comput. Phys. Commun, in press (**2019**).

СМУ-II-9

РЕНТГЕНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ Pd: ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОЧАСТИЦ Pd

Камышова Е., Скорынина А., Бугаев А., Солдатов А.

Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
kamyshova.liza@gmail.com

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют собой новые перспективные пористые материалы, состоящие из органических линкеров и металлоксидных звеньев [1]. Дополнительные полезные свойства могут быть достигнуты путем функционализации МОК, что позволяет получать новые структуры с определенными свойствами. Семейство UiO-66/67/68 демонстрирует невероятную термическую и химическую стабильность, что делает их перспективными для катализа. Кроме того, в случае UiO-66/67/68 функционализация линкеров дополнительными металлами сыграла важную роль в повышении возможностей материала.

Данное исследование направлено на изучение структуры и каталитических свойств ряда новых металлоорганических каркасов UiO-67, функционализированных палладием изученных с помощью метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии *in situ* и *operando*. Основные цели заключались в том, чтобы доказать успешное включение атомов Pd в структуру UiO-67 и возможность контролировать образование либо наночастиц металлов (NP), либо одноатомных активных центров Pd при активации в H_2.

МОК UiO-67 функционализировали палладием путем замены стандартных линкеров bpdc на bpydc с последующим присоединением $PdCl_2$ [2]. Синтезированные материалы были изучены на линии BM23 Европейского синхротронного центра (ESRF, Гренобль, Франция). В качестве основного экспериментального метода была использована рентгеновская абсорбционная спектроскопия пре края Pd из-за ее чувствительности к локальной атомной структуре вокруг атомов палладия. Образец спрессовался в таблетку для оптимизации стадии поглощения на K-крае Pd и загружали внутрь специальной ячейки [3], которая позволяла контролировать температуру и атмосферу образца.

Исходная структура имеет атомы Pd в плоско-квадратной координации с двумя атомами хлора и двух атомов азота, выступая в качестве предшественника каталитически активных наночастиц Pd, заключенных в порах UiO-67 после активации. Был проведен Фурье-анализ всей серии данных EXAFS, собранных во время активации, и определены ключевые этапы формирования активных Pd частиц: удаление Cl-лигандов, отделение Pd от линкеров, образование и рост наночастиц Pd. Путем одновременного анализа всей серии спектров EXAFS мы получили температурную зависимость координационных чисел для Pd-N и Pd-Cl, а также эволюцию структурных параметров образовавшихся наночастиц Pd [4]. В этой работе нами было доказано успешное включение атомов Pd в структуру МОК UiO-67.

Список литературы

[1] Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // Russian Chemical Reviews. **2016**. Т. 85, № 3. С. 280-307.

[2] Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A. et al. Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons // Faraday Discussions. **2018**. Т. 208. С. 287-306.

[3] Bellet, D., Gorges, B., Dallery, et al. A 1300 K furnace for in situ X-ray microtomography. J. Appl. Cryst. **2003**. Т. 36. С. 366-367.

[4] Kamyshova E.G. et al. Formation and growth of Pd nanoparticles in UiO-67 MOF by in situ EXAFS // Radiation Physics and Chemistry. **2019**, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.02.003.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-43-01015.

СМУ-II-10

XAS И XRD *OPERANDO* АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МОК В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2

Скорынина А.А.[1], **Бугаев А.Л.**[1], **Лаззарини А.**[2], **Камышова Е.Г.**[1], **Олсби У.**[2], **Борфекья Э.**[3], **Ломаченко К.А.**[4], **Бордига С.**[3], **Аоба-Сэм К.**[2], **Солдатов А.В.**[1]

[1]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Университет Осло, Норвегия*
[3]*Университет Турина, Италия*
[4]*ESRF, Франция*
alinaskorynina@gmail.com

Металл-органические каркасные структуры (МОК) UiO-67 на основе Zr имеют большую удельную поверхность с механической и термической стабильностью. Их функционализация благородными металлами является перспективным способом получения материалов с особыми каталитическими свойствами.

Используя функционализированный Pd МОК UiO-67, мы провели эксперимент по гидрированию CO_2. Локальное окружение атомов Pd в катализаторах исследовалось с помощью *operando* спектроскопии рентгеновского поглощения тонкой структуры в околопороговой (XANES) и дальней (EXAFS) областях. Общая стабильность структуры UiO-67 контролировалась с помощью рентгеновской дифракции (XRD).

После образования наночастиц (НЧ) Pd внутри пор UiO-67 проводилось гидрирование CO_2 при различных температурах (240, 200 и 170 °C) и давлениях (1 и 8 бар), контролируя конверсию и селективность по отношению к метанолу с помощью масс-спектрометра. Фурье-анализ данных EXAFS, собранных в условиях реакции, показал, что межатомные расстояния Pd-Pd увеличиваются для всех образцов в ходе реакции, а также, эти расстояния больше при более низких температурах и болещысоком давлении. Анализ спектров XANES был выполнен с использованием процедуры MCR-ALS [1], чтобы определить количество чистых компонент, образовавшихся в условиях реакции, их спектры и профили концентрации. Весь экспериментальный набор данных был разложен на три компоненты: металлическая фаза палладия и две смешанные фазы гидрида и карбида палладия.

Для воспроизведения наблюдаемых изменений были рассчитаны теоретические спектры для поверхности Pd с адсорбированными на ней CO_2,

CO, CH_3, H_2O, O или OH, связанными в различных конфигурациях с поверхностью. Моделирование спектров XANES проводилось с использованием кода FDMNES [2]. Наибольшее сходство с экспериментальными данными наблюдалось для мостиковой связи CO с поверхностью, который является наиболее вероятным промежуточным звеном реакции.

Таким образом, спектроскопия рентгеновского поглощения, подкрепленная теоретическими расчетами, позволила определить промежуточные фазы наночастиц палладия в ходе гидрирования диоксида углерода.

Список литературы

[1] J. Jaumot и др., Chemom. Intell. Lab. Syst. 140, 1 (**2015**).
[2] S.A. Guda, et al., J. Chem. Theory Comput. 11, 4512 (**2015**).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-43-01015.

СМУ-II-11

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ ПАЛЛАДИЯ

Пневская А.Ю.[1], **Солдатов А.В.**[1], **Бугаев А.Л.**[2], **Усольцев О.А.**[1], **Камышова Е.Г.**[1], **Терещенко А.А.**[1]

[1]Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24;
[2]Федеральный Исследовательский Центр Южный Научный Центр Российской Академии Наук, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41
E-mail: annpnevskaya@yandex.ru

Наночастицы имеют ряд преимуществ перед объемными аналогами, таких как площадь поверхности и активность. Так наночастицы палладия широко используются в качестве катализаторов для гидрирования углеводородов. В данной работе основное внимание уделяется изучению структуры углеводородных молекул на поверхностях палладия [1]. В качестве экспериментального метода была использована инфракрасная спектроскопия, дополненная расчетами в рамках теории функционала плотности.

Экспериментальные спектры были получены на лабораторном ИК-спектрометре Bruker Vertex 70. Промышленный образец наночастиц палладия на подложке из оксида алюминия помещали в специальную каталитическую ячейку, подключенную к газово-вакуумной линии. Изначально образец активировался в водороде при 150 °C для очистки от поверхностного оксида палладия. Затем образец охлаждался до комнатной температуры и через ячейку пропускалось 1%C_2H_4/He. Измерения проводились в режиме диффузного отражения (DRIFTS).

В рамках теоретических расчетов нами была проведена оптимизация (111) поверхности палладия в программном комплексе VASP [2]. Использовалась поверхность из 5 слоев палладия, площадью 4x8 Å^2. Было показано, что сетка 8x4x1 точек в обратном пространстве является достаточной для описания первой зоны Бриллюэна. Максимальная энергия в разложении по базису плоских волн составляла 500 эВ. Затем на оптимизированную поверхность были помещены молекулы C_2H_x в различных конфигурациях на основе литературных данных [3]. Далее проводились оптимизация данных структур и расчет теоретических колебательных спектров.

СМУ-II-11

В ходе работы были определены геометрии адсорбции этилена на поверхности палладия. Данные результаты имеют практическое значение для объяснения механизмов каталитических реакций гидрирования углеводородов на катализаторах палладия.

Список литературы

[1] Venkataraman Pallassana and Matthew Neurock, Electronic Factors Governing Ethylene Hydrogenation and Dehydrogenation Activity of Pseudomorphic PdML/Re(0001), PdML/Ru(0001), Pd(111), and PdML/Au(111) Surfaces - Journal of Catalysis, **2001**.

[2] J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond - Journal of Computational Chemistry, **2008**.

[3] Árpád Molnár, Antal Sárkány, Mónika Varga, Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds : chemo-, regio- and stereo-selectivity - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2001**.

ПРИМЕНЕНИЕ КЕЛЬВИН-ЗОНДОВОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (КЗСМ) В ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПО ПОКРЫТИЮ

Пономарев В.А.[1], **Пермякова Е.С.**[1], **Штанский Д.В.**[1], **Воеводин А.А.**[2]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, kancela@misis.ru*
[2]*University of North Texas, Denton, Texas 76203, USA, UNTResearch@unt.edu*
ponomarev.viktor1993@yandex.ru

Наличие риска возникновения воспалительного процесса и отторжения имплантата требует создания функциональных антибактериальных материалов. Они должны решать проблему бактериальной инфекции, параллельно сохраняя высокий остеоинтаграционный потенциал. Перспективным антибактериальным механизмом является образование микрогальванических пар за счет формирования металлических наноразмерных частиц на поверхности керамического покрытия [1]. Настоящее исследование направлено на изучение роли металлических наночастиц (НЧ) в антибактериальных свойствах пленок. Имплантаты эксплуатируются во внутренней среде организма, и изучать покрытие необходимо в жидкости её модулирующей, что требует подстраивать под это существующие методы исследования функциональных материалов [2].

Образцы с наночастицами (Pt, Fe и Pt+Fe) были произведены комбинацией магнетронного распыления (МР) и ионной имплантации (ИИ). Пленки наносили в среде Ar+15%N в течение 15 мин путем распыления при токе 2А СВС-мишени $TiC_{0.5}$-10%$Ca_3(PO_4)_2$. Затем при напряжении 30 кВ и токе 5-7 мА в среде Ar проводили имплантацию ионов (Pt,Fe) в течение 60 мин. Некоторые образцы в течение 1 часа при 700 °C были отожжены в вакууме до, либо после ионной имплантации (Ptan, Fean, Ptan+Fe и (Pt+Fe)an).

Проведение ИИ позволило сформировать НЧ Pt(Fe) размером от 7 до 30 нм, отжиг привёл к увеличению их количества и плотности распределения. При последовательной ИИ образовывались двухкомпонентные НЧ Pt+Fe, что подтверждено методами просвечивающей микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для оценки влияния различных типов частиц на формирование микрогальванических пар в физиологическом растворе (ФР) был использован метод Кельвин-зондовой силовой микроскопии (рисунок 1).

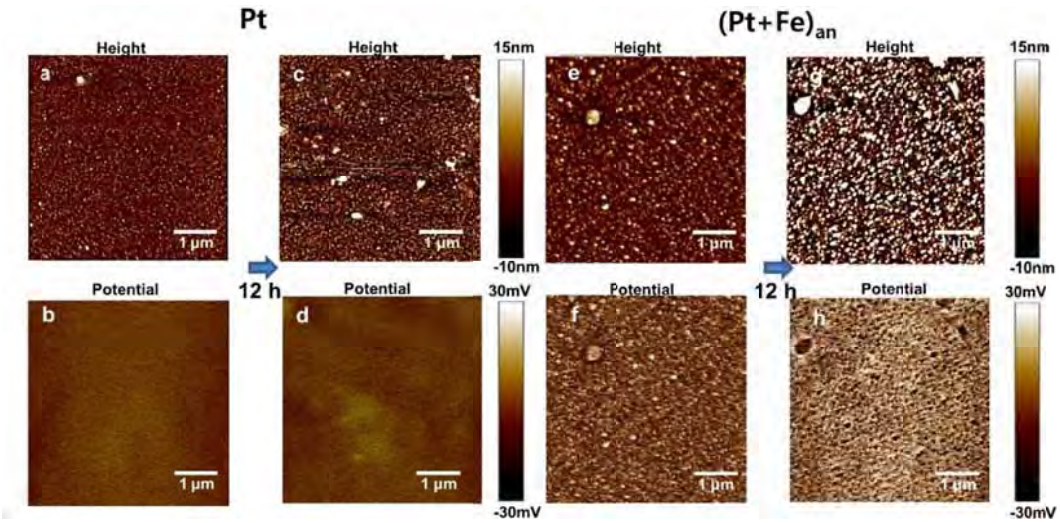


Рисунок 1. АСМ (a,c,e,g) и КЗСМ (b,d,f,h) образцов с наночастицами Pt и (P+Fe)tan. Измерения до (a,b,e,f) и при 12 ч (c,d,g,h) в ФР (0,9 мас.% NaCl)

Наличие некоторых частиц (Pt, рис.1) на поверхности покрытия не приводило к возникновению разницы потенциалов. В случае же с частицами (Pt+Fe)an микрогальваническая пара присутствовала, а при выдержке образцов в ФЗ разница потенциалов в ней увеличивалась до 60 мВ. Применение метода Кельвин-зондовой силовой микроскопии непосредственно в ФР позволило доказать образование поверхностных катодов и усиление разности потенциалов между НЧ и окружающей матрицей при погружении в жидкость.

Изучено изменение общего потенциала пленок и процесс растворения НЧ с поверхности. Также обнаружено, что растворение НЧ Pt+Fe/(Pt+Fe)an сопровождается эффектом «перетаскивания» ионами Fe некоторых ионов Pt. Все образцы являются активными фотокатализаторами и генерируют активные формы кислорода (АФК) под воздействием УФ и видимого света. Подтвержден антибактериальный эффект (70-100 %) образцов против 8-ми типов штаммов и отсутствие токсической реакции иммунных клеток на НЧ. Исключая потенциальный вклад ионов и АФК, впервые было продемонстрирована гибель бактерий в результате прямого микрогальванического взаимодействия.

Список литературы

[1] Ponomarev V.A., Sukhorukova I.V., … Shtansky D.V., Antibacterial Performance of TiCaPCON Films Incorporated with Ag, Pt, and Zn: Bactericidal Ions Versus Surface Microgalvanic Interactions/ACS Appl. Mater. Interfaces. 10 (**2018**) 24406-24420.

[2] Ponomarev V.A., Sheveyko A.N., … Shtansky D.V., TiCaPCON-Supported Pt- and Fe-based Nanoparticles and Related Antibacterial Activity/ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (**2019**) 28699-28719.

СМУ-II-13

ИЗУЧЕНИЕ π-СИСТЕМЫ УГЛЕРОДА В ТИАКАЛИКСАРЕНАХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Лаврухина С.А., Федоренко А.Д., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Семушкина Г.И., Перегудова Н.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
x-rayspectroscopy@mail.ru

В настоящее время уделяется большое внимание технологиям молекулярного распознавания (МР) на основе применения макроциклических соединений, селективным к отдельным комплексным формам металлов. Данные технологии используются при экстракционном выделении из высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) ряда основных групп актинидов и лантанидов, а также осколочных платиноидов (Pd, Rh, Ru) [1-3]. Перспективными молекулярными платформами для МР-технологий являются функционализированные каликс[4]арены (КА) и тиакаликсарены (ТКА), представляющие собой макроциклические соединения, в структуре которых можно выделить верхний и нижний обод, при этом данные молекулы могут находиться в конформации конус, частичный конус, 1-2-альтернат и 1-3-альтернат (рис. 1). Важной особенностью КА и ТКА является возможность функционализации молекул путем замещения верхнего и/или нижнего ободов различными функциональными группами, замена метиленовых мостиков на S, SO, SO_2, N, NO–мостики и т.д., а также изменения конформации молекул, что позволяет в широких пределах изменить селективность и эффективность связывания различных субстратов [4], что позволяет их применять в процессах экстракции, а также открывает широкие возможности для применения молекул КА и ТКА в различных областях химии, биологии, физики.

В этой связи возникает вопрос о влиянии конформации на электронную структуру и как следствие и на физические и химические свойства молекул КА и ТКА. Методы рентгеновской эмиссионной (РЭС), рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES, EXAFS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также квантово-химические методы являются высоко характеристическими и эффективными методами изучения электронной структуры различных химических соединений.

СМУ-II-13

В данной работе проведено изучение электронной структуры молекул ТКА методами РЭС, РФЭС, РСП и квантовой химии. Изучено влияние конформации молекул на РЭС и РСП. Получены рентгеновские спектры поглощения ациклической молекулы ТКА, ТКА конформации конус и 1,3-альтернат (рис. 1). Проведены квантово-химические расчеты электронной структуры молекул ТКА в конформации конус 1,3-альтернат методом DFT в программном комплексе ADF, расчеты РСП углерода в программе FMDNES и в основном состоянии молекул и модели Z+1 в программном комплексе ADF. Проведено сопоставление экспериментальных К-краев поглощения углерода молекул ТКА конформации конус, 1,3-альтернат и ациклической молекулы с результатами квантово-химических расчетов. На основании проведённых теоретических расчетов показано, что НСМО изучаемых молекул ТКА построены с участием 2p АО атомов углерода CH, CS, CO–фрагментов, входящих в состав ТКА, а также что при переходе от конформации конус к конформации 1,3-альтернат структура НСМО меняется и преобладающим становится вклад 2p АО CH-фрагментов.

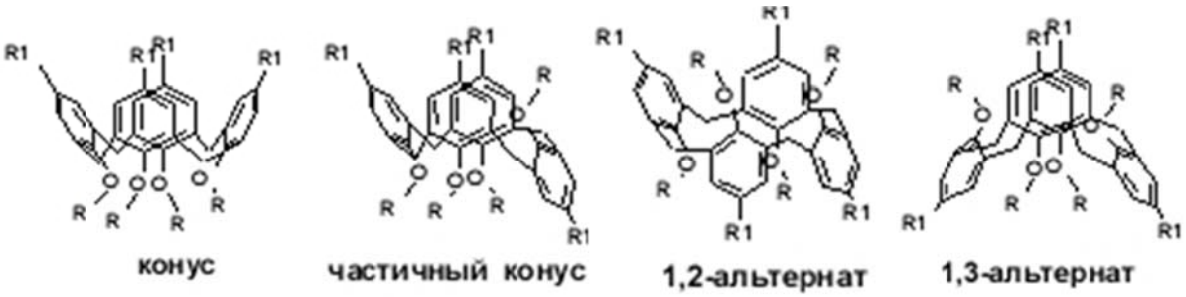


Рис. 1. Возможные конформации каликс[4]аренов

Список литературы

[1] В.Г. Торгов, Л.Н. Мазалов, Г.А. Костин, Т.В. Ус, Т.М. Корда, Н.А. Крючкова, Е.В. Коротаев, А.Д. Федоренко, А.В. Драпайло, Журн. структ. химии. **2011**, 52, 738.

[2] Л.Н. Мазалов, Н.А. Крючкова, Е.В. Коротаев, А.Д. Федоренко, В.Г. Торгов, Г.А. Костин, В.И. Кальченко, Журн. структ. химии. **2011**, 52, № 7, S40.

[3] G.A. Kostin, N.A. Kruchkova, L.N. Mazalov, V.G.Torgov, A.B. Drapaylo, J. Mol. Struct. **2001**, 1006, 502.

[4] Г.А. Евтюгин, Е.Е. Стойкова, Р.В. Шамагсумова, Усп. хим., **2010**, 79(12), 1164.

Благодарности

Авторы благодарят д.ф.-м.н. Л. Н. Мазалова, а также к.ф.-м.н. Ю. В. Федосееву за помощь в обработке и расчете рентгеновских спектров поглощения углерода.

СМУ-II-14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО GeO_2 МЕТОДОМ АЭС С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В МИКРОВОЛНОВОЙ СИСТЕМЕ

Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

Высокочистый диоксид германия используется в качестве сырья для производства функциональных материалов, например, в производстве кристаллов ортогерманата висмута ($Bi_{14}Ge_3O_{12}$), которые применяются в качестве сцинтилляционных датчиков фотонов высоких энергий [1]. Влияние на функциональные характеристики материалов отдельной примеси и уровня ее концентрации чаще всего остается неизвестным, поэтому необходим тщательный аналитический контроль.

Комбинированные методики количественного химического анализа, сочетающие предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяют улучшить метрологические характеристики, устранить мешающие влияния матричных компонентов, использовать представительные навески проб и достичь ПО аналитов на уровне 10^{-6} – 10^{-10} % мас.

Для концентрирования примесей в работе использовали реакционную отгонку основы пробы в виде летучего тетрахлорида при микроволновом нагреве. Для этого использовали вкладыш специальной конструкции для рабочего и контрольного автоклава системы микроволнового разложения Mars 5 [2]. Содержание Ge в концентрате не превышает 1 % от исходного содержания.

Концентраты после отгонки анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым (ДПТ) и индуктивным (ИСП) источниками возбуждения.

Для АЭС ДПТ анализа концентраты переносили во фторпластовые чашки и упаривали под ИК-лампой в боксе с принудительной вентиляцией на графитовом порошке (ГП) ос.ч 8-4, содержащем 4 % мас. NaCl. Полученные графитовые концентраты помещали в электроды и проводили регистрацию спектров.

Для АЭС ИСП растворы переносили в полиэтиленовые пробирки. Образцы для построения градуировочных зависимостей готовились на основе азотной кислоты путем последовательного разбавления многоэлементных стандартных растворов МЭС 1-5 (Скат, г. Новосибирск).

Правильность разработанных методик с предварительным отделением основы оценили методом «введено-найдено». Полученные результаты удовлетворительно согласуются со значениями введенных добавок. Внутрилабораторная прецизионность (s_r) разработанных методик составила 2-22 %.

С помощью разработанного комплекса АЭС методов можно определять до 54 элемента-примеси. ПО аналитов были оценены по 3s-критерию:

$n \cdot 10^{-8}$ % мас у Ag, Mg;

$n \cdot 10^{-7}$ % мас – Au, Be, Cd, Cu, Eu, Ga, In, Li, Lu, Mn, Sc, Sr, Y, Yb;

$n \cdot 10^{-6}$ % мас – Al, As, B, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Fe, Gd, Hf, Hg, Ho, K, La, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Sb, Sm, Sn, Ta, Tb, Ti, Tm, W, Zn, Zr;

$n \cdot 10^{-5}$ % мас – Ca, Re, Te.

Список литературы

[1] Наумов А.В. Мировой рынок германия и его перспективы / Известия Вузов. Цветная металлургия. **2007**. №. 4. С. 32-40.

[2] Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей / Завод. Лаб. Диагностика материалов. **2019**. Т.85. №1. С. 50-55.

Благодарность

Работа выполнена по Программе РАН на 2013-2020 годы (проект V.45.1.4.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ НЕПРЕРЫВНЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Куц Р.И.[1,2], **Белоусов Д.А.**[2]

[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
[2]*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*
r.i.kuts@mail.ru

При производстве дифракционных оптических элементов (ДОЭ) методом прямой лазерной записи на тонких металлических пленках возникает ряд технологических проблем. Одной из ключевых задач при этом является определение необходимых параметров записывающего лазера, при которых нужным образом образуется оксидный слой на поверхности пленки. От этого зависит дальнейшие оптические характеристики записанной структуры: пропускание, отражение, эффективная фазовая глубина относительно необлученной пленки.

Ранее [1] на тонких пленках циркония были получены структуры, отличающиеся друг от друга эффективной фазовой глубиной порядка 700 нм при толщине пленки ~80 нм. Записанный таким образом элемент может служить на отражение как фазовый ДОЭ, производство которого занимает всего один технологический этап: лазерная запись, без дальнейшего проявления и травления, которые используются сейчас для производства фазовых ДОЭ. В докладе представлены экспериментально полученные зависимости фазового сдвига и топографических характеристик формируемой лазерным пучком наноструктуры от скорости сканирования пучка, его мощности и режима экспонирования (непрерывного или импульсно-периодического).

Для решения поставленной задачи в нашей работе были использованы пленки циркония нанесенные на подложку из плавленого кварца. Запись тестовых микроструктур производилась на установке CLWS-300IAE с длинной волны записывающего лазера 532 нм. Измерение фазовой глубины записанных структур производилось на интерферометре белого света фирмы BMT. Топография поверхности регистрировалась с помощью атомно-силового микроскопа Park XE15. Для моделирования оптических свойств образовавшегося оксидного слоя была использована программная модель,

написанная в среде MATLAB. В ходе исследования были получены параметры записи, при которых возникает режим с эффективно глубоким оксидным слоем, а также посчитана толщина этого слоя и его важные оптические параметры.

Список литературы

[1] V. Korolkov, S. Mikerin, R. Kuts, A. Malyshev. New super-resolution method of direct laser writing on Zr films// ALT conference 2019.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

Колесникова В.Г.[1], **Андреев Н.В.**[1,2], **Базлов А.И.**[2], **Ривас М.**[3], **Барабан И.А.**[1], **Ларин В.С.**[4], **Панина Л.В.**[1,2], **Родионова В.В.**[1]

[1]*Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград, Россия*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
[3]*Университет Овьедо, Хихон, Испания*
[4]*Микрофир Технологии Индустриал (МФТИ), Молдова*
vakolesnikovag@gmail.com

Ферромагнитные микропровода, благодаря уникальным магнитным свойствами, нашли применение в датчиках различных физических величин (магнитное поле, механические напряжения, температура и другие) [1–3]. Магнитные свойства такого микропровода формируются, как в процессе изготовления методом Улитовского-Тейлора, так и при постобработке материала: изменением состав жилы, форм-фактора, прикладыванием или снятием внешних напряжений, применением термообработки и прочего [4,5]. Одной из перспективных задач, является задача исследования магнитных свойств частично кристаллизованных микропроводов с целью создания концептуально новых систем градиентного поля на их основе [6]. В данной работе исследовано влияние структурных особенностей на магнитные характеристики ферромагнитных микропроводов с металлической жилой трёх составов: $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$, $Fe_{45}Co_{30}Si_{10}B_{15}$ и $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Различная степень кристаллизации металлической жилы обеспечивалась изменением скорости вытяжки при охлаждении на воздухе. Рентгеноструктурный анализ позволил определить фазовый состав и размеры сформированных кристаллитов. Изготовленные с помощью фокусированного ионного пучка ламели толщиной 80 нм были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). По результатам ПЭМ-анализа были получены данные о форме и размере кристаллитов, о преимущественном направлении их роста в плоскости ламели. Для образцов трех составов прослеживается увеличение объема кристаллической фазы, размера отдельных кристаллитов и кристаллизованных областей в жиле микропровода при уменьшении скорости вытяжки. Для микропроводов из сплава на основе Co характерно наличие кристаллизованных

областей даже при максимальной скорости вытяжки (9,1 м/с), в то время как микропровода из сплава на основе Fe оставались аморфными вплоть до медленных скоростей (<2,6 м/с). В ходе анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии были получены выводы о сложном процессе рекристаллизации при термическом нагреве до 700 °C. Двухступенчатый процесс характерен для микропроводов из сплава $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$, трёхступенчатый – для $Fe_{45}Co_{30}Si_{10}B_{15}$ и одноступенчатый – для $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. С помощью модифицированного термогравиметрического анализа в присутствии внешнего постоянного магнитного поля было выявлено, что процесс рекристаллизации сопровождается изменением магнитного порядка в несколько этапов, что соответствует образованию новых кристаллических фаз в процессе нагрева. Измерение магнитных характеристик было проведено на вибрационном магнетометре. Связь между влиянием структуры металлической жилы и магнитными свойствами была исследована методом FORC-анализа (First Order Reversal Curve). Данный метод позволил определить две положительно взаимодействующие магнитные фазы для микропроводов из сплава на основе Co. Для микропроводов из сплава на основе FeCo магнитное взаимодействие имеет более комплексный характер, установленный по FORC-диаграмме, что интерпретируется как наличие конкурирующих магнитных фаз различного состава.

Таким образом, результаты данной работы являются, с одной стороны, фундаментальными и вносят существенный вклад в исследования по поиску путей контроля свойств ферромагнитных проводов микро-разметов, а, с другой стороны, – прикладными, которые помогут улучшить системы по созданию градиентного магнитного поля на основе частично кристаллизованных микропроводов.

Список литературы

[1] C. Morón, et al, Sensors (Switzerland). 15 (**2015**) 28340-28366.
[2] V. Zhukova, et al, Sensors (Switzerland). 19 (**2019**).
[3] L.V. Panina, et al, SN Appl. Sci. 1 (**2019**) 1-8.
[4] V.V. Rodionova, et al, IEEE Trans. Magn. 54 (**2018**).
[5] I. Baraban, et al, J. Magn. Magn. Mater. 477 (**2019**) 415-419.
[6] A. Talaat, et al, Materials (Basel). 12 (**2019**). doi:10.3390/ma12162644.

СМУ-II-17

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФНЫХ ЛЕНТ СПЛАВА СИСТЕМЫ TiNi-TiCu ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОД НАГРУЗКОЙ

Хабибуллина И.А.[1], **Шеляков А.В.**[2], **Ашмарин А.А.**[1], **Ситников Н.Н.**[1,2]

[1]*ГНЦ ФГУП Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва*
[2]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва*
irina-zaletova@mail.ru

В последнее время была продемонстрирована эффективность использования сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) для создания на их основе миниатюрных быстродействующих устройств, применяемых в различных технологических областях, в частности, в приборостроении, космической технике и робототехнике, медицине, энергетике. Для большинства применений требуются тонкомерные материалы, которые имеют узкий гистерезис мартенситных фазовых превращений в области комнатной температуры. Одним из вариантов материалов с памятью формы, которые отвечают этим требованиям, являются сплавы квазибинарной системы TiNi-TiCu [1].

Данная работа посвящена исследованию структурообразования при кристаллизации быстрозакаленных аморфных лент сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с помощью электроимпульсной термообработки совместно с приложением внешнего растягивающего напряжения. Исходный сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ был изготовлены методом сверхбыстрой закалки из расплава в виде слоистой аморфно-кристаллической ленты толщиной около 28 мкм и шириной около 1,5 мм. Для получения полностью аморфного состояния и сглаживания поверхности полученная лента была подвергнута электрохимической полировке [2], итоговая толщина ленты составляла в среднем 22 мкм. Далее была проведена электроимпульсная термообработка полученных аморфных лент с различным временем воздействия от 0,001 до 5 с, которая заключается в пропускании через образец единичного импульса электрического тока.

На рис. 1 в качестве примера воздействия на структуру сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ электроимпульсной термообработки представлены РЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения ленты, к которой был приложен единичный импульс электрического тока в течение 0,01 с. При этом образец находился в напряженном состоянии под нагрузкой ~ 30 МПа (100 г).

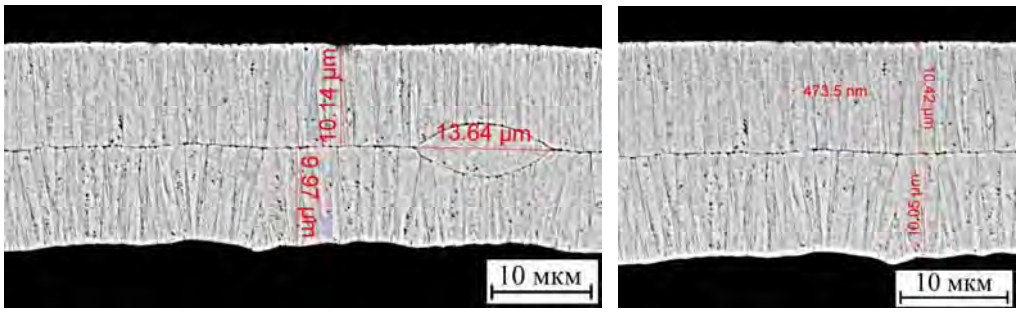


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ленты после электроимпульсной термообработки в течение 0,01 с (под нагрузкой ~ 30 МПа)

Сформированная при электроимпульсной кристаллизации (ЭИК) под нагрузкой столбчатая структура характеризуется выраженной текстурированностью: столбчатые кристаллы, соприкасающиеся по центру ленты, становятся узкими и более однородными по ширине, в отличие от аналогичного воздействия без нагрузки. В некоторых областях в объеме структуры встречаются крупные кристаллы, иногда они разбиты на мелкие зерна.

Для сравнения была проведенная стандартная изотермическая обработка того же сплава в течение 300 с при температуре 500 °С, благодаря которой в ленте сформировалась преимущественно однородная микрокристаллическая структура со средним размером кристаллов 0,8-1,4 мкм. Сформировавшаяся структура является типичной для сплавов TiNi-TiCu после изотермической кристаллизации [3]. Отличие структур в сплавах, полученных при электроимпульсной и изотермической кристаллизации, позволяет предположить различие в свойствах проявления ЭПФ.

В полученных при электроимпульсной термообработке сплавах в интервале температур 55-75 °С наблюдаются обратимые мартенситные превращения, в результате протекания которых реализуется ярко выраженный ЭПФ.

Список литературы

[1] Хабибуллина И.А., Шеляков А.В., Ашмарин А.А., Ситников Н.Н. Исследование влияния электроимпульсной термообработки в напряженном состоянии на структурообразование в аморфных сплавах TiNiCu // Перспективные технологии, материалы и приборы для космических и наземных приложений/Под. ред. Ассовского И.Г.– М.: ФИЦ ХФ РАН, **2019**. С. 80-82.

[2] Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве Ti50Ni25Cu25 материалов // Деформация и разрушение материалов, **2017**, № 4. С. 15-21.

[3] Ситников Н.Н., Шеляков А. В., Хабибуллина И.А., Митина Н.А., Влияние условий кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов TiNiCu с высоким содержанием меди на характеристики мартенситных превращений и эффекта памяти формы // Известия РАН. Серия физическая, **2018**, том 82. № 9. С. 43-49.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект №19-12-00327).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СОВМЕСТНЫМ АНАЛИЗОМ ЭЛЕКТРОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Замятин Д.А.[1,2]

[1]*Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Физико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
dzamyatin85@gmail.com

Неоднородное строение минералов и синтетических функциональных материалов является важнейшей характеристикой, несущей информацию об условиях формирования кристалла, его сырьевом качестве и пригодности для технологических задач. Анализ комплекса оптических, электронных, люминесцентных и других изображений является крайне информативным для диагностики и оптимизации функциональных свойств материалов, поскольку содержит большой объем данных. К сожалению, совместный анализ изображений, как правило, производится лишь на качественном уровне без автоматической обработки, что существенно ограничивает объем и содержательность извлекаемой информации. Настоящая работа посвящена развитию и применению метода количественного совместного анализа изображений (JPD-анализ [1]) для исследования микро-неоднородности природных кристаллов и их синтетических аналогов с целью более эффективного извлечения информации об особенностях внутреннего строения и выявления корреляционных взаимосвязей характеристик изображений с физико-химическими свойствами материалов.

Регистрация электронных изображений (BSE) и карт распределения химических элементов в кристаллах выполнена на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 при ускоряющем напряжении 10, 15, 25 кВ и токе пучка электронов 4-200 нА. Картирование по параметрам спектров комбинационного рассеяния и фотолюминесценции проводилось на спектрометре LabRAM HR800 Evolution с использованием линий возбуждения 488, 514 и 633 нм и дифракционных решеток 600 и 1800 шт/мм. Катодолюминесцентные изображения и гиперкарты получены на электронном

микроскопе Jeol JSM6390LV с использованием приставки Horiba H-CLUE iHR500 в диапазоне 200-800 нм.

Программная реализация JPD-алгоритма количественного совместного анализа изображений и его улучшений выполнены на языке программирования Python с использованием модулей и библиотек numpy, scipy, plotly, matplotlib, scikit-learn, PIL и др. (программирование – Киселев П.Г.). В программе использовано несколько математических алгоритмов подавления шумов изображений; расширены алгоритмы программного совмещения изображений; реализована возможность построения JPD-гистограмм для нескольких изображений; внедрена возможность использования на JPD-гистограмме шкалы абсолютных значений и введена процедура калибровки; расширены способы разбиения множества точек JPD-гистограммы на группы, в том числе автоматические; созданы инструменты анализа данных, представленных на JPD-гистограмме – анализ корреляционных зависимостей, характеристик зон (площадь, периметр и т.д.).

JPD-программа применена для исследования изображений ряда микро-неоднородных минералов и их синтетических аналогов с целью извлечения информации об особенностях внутреннего строения и выявления корреляционных взаимосвязей характеристик изображений (зональность, цвет, интегральная интенсивность, количество и положение спектральных линий, их ширины, резкость границы и др.) с физико-химическими свойствами материалов (строение, основной и примесный состав, структура, пористость, ориентация кристаллической решетки, степень ее кристалличности и др.).

Список литературы

[1] Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Доклады Академии Наук, 485, 479-483 (**2019**).

Благодарность

Автор благодарен Киселеву П.Г. за программную реализацию JPD-алгоритма. Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ №19-77-00074.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СД-1

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Яковлева Е.Ю.[1,2], Барановская Е.Е.[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
[2]*Новосибирский государственный университет,*
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2
yakovl@catalysis.ru

Методами низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии высокого разрешения и газовой хроматографии изучено изменение текстурных и хроматографических характеристик разделительных слоев, полученных на основе оксида алюминия, модифицированного полиимидом или полиамидокислотой с последующей имидизацией, в процессе его термообработки от 250 до 450 °C в токе инертного газа. Приближенная к гауссовой форма пиков разделяемых компонентов свидетельствует о формирование однородной поверхности адсорбента, которую удалось достичь после удаления активных центров натрия, железа, титана в исходном γ-Al_2O_3, последующей модификацией полиимидом и термотренировкой при температуре 450 °C. Моноксид и диоксид углерода селективно элюируют от сопутствующих постоянных газов и углеводородов.

Таблица 1. Текстурные характеристики адсорбентов

Параметр	γ-Al_2O_3 без предварительной обработки соляной кислотой					γ-Al_2O_3 с предварительной обработкой соляной кислотой			
	исх	10 % мас. полиамидо-кислоты		10 % мас. полиимида		исх	10 % мас. полиимида		
$T_{термотр}$, °C	250	250	700	250	350	250	250	350	450
A_{BET}, м^2/г	227,0	200,1	201,1	166,4	167,5	228,9	227,8	234,6	190,4
$V_{пор}$, см^3/г	0,54	0,45	0,49	0,31	0,34	0,53	0,55	0,56	0,53
$d_{пор}$, нм (по БЭТ)	7,8	6,7	7,0	7,4	7,4	9,0	8,8	9,0	10,4

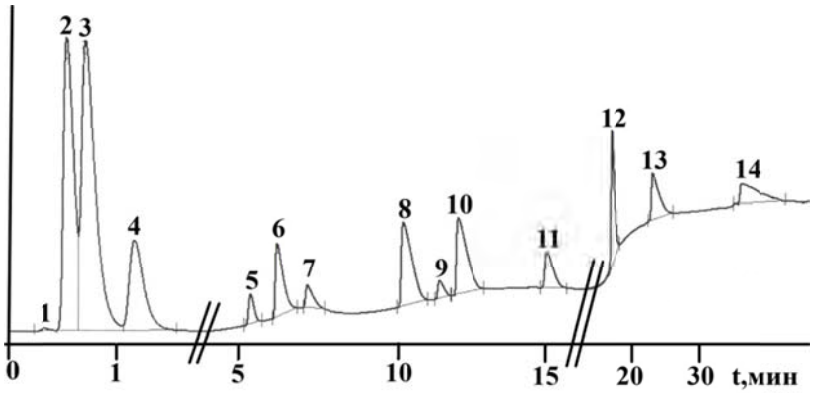


Рис. 1. Хроматограмма разделения постоянных газой и легких углеводородов на γ-Al_2O_3 + 10 % PI-1Б, $T_{термотр}$ = 450 °C.
γ-Al_2O_3 с предварительной обработкой соляной кислотой.
Условия хроматографирования: при $T_{кол}$ = 30 °C выдерживали 2 мин, затем программируемый нагрев со скоростью 10 °C/мин до 230 °C

1 – водород, 2 – азот + кислород, 3 – CO, 4 – метан, 5 – этан, 6 – CO_2, 7 – этилен, 8 – пропан, 9 – ацетилен, 10 – пропилен, 11 – бутан, 12 – пентан, 13 – гексан, 14 – гептан

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (проект № 17-117041710081-1).

МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ БЫСТРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бабин С.Д.[1], **Кударенко И.П.**[1], **Малыхин С.А.**[1,2], **Логинов А.Б.**[1], **Исмагилов Р.Р.**[1], **Клещ В.И.**[1], **Образцов А.Н.**[1,2]

[1]*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия, babin@polly.phys.msu.ru*
[2]*University of Eastern Finland, Department of Physics and Mathematics, Joensuu, Finland*

Установлена взаимосвязь между параметрами активированной метан-водородной смеси и структурно-морфологическими характеристиками осаждаемых из нее углеродных пленок. Исследованы оптические эмиссионные спектры тлеющего разряда постоянного тока в условиях роста различных наноуглеродных пленок. Представлены результаты исследования оптических эмиссионных спектров с помощью методов машинного обучения. Выявлены особенности пространственного распределения электронной и газовой температур (см. Рис. 1)., пространственного распределения интенсивности излучения, соответствующие углеродным димерам C_2, которые являются строительными элементами некоторых углеродных материалов.

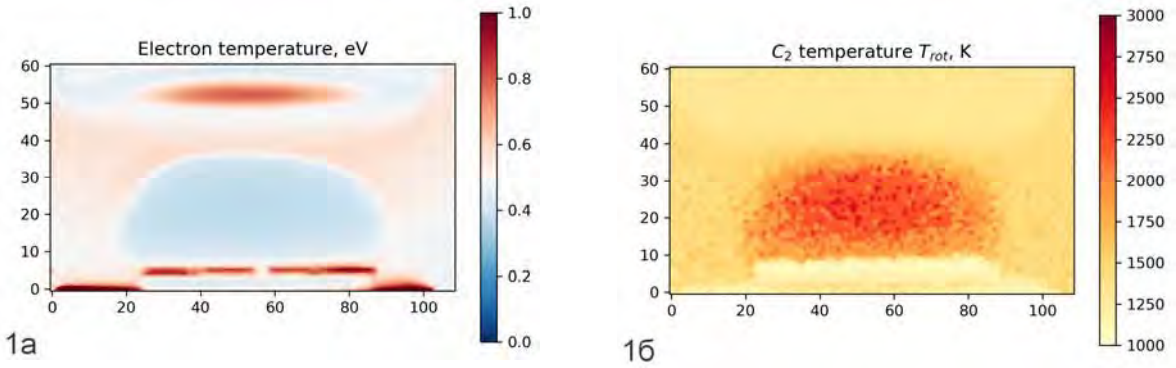


Рис. 1. Распределение (а) электронной температуры и (б) вращательной температуры углеродных димеров плазмы в процессе осаждения углеродных пленок

Наноуглеродные пленочные материалы были получены методом плазмохимического осаждения из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, с использованием установки и методики, описанных в [1,2]. Структурно-морфологические свойства полученных наноуглеродных образцов изучались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора LEO 1550 Zeiss

(см. Рис. 2). Для некоторых образцов были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света и спектров люминесценции.

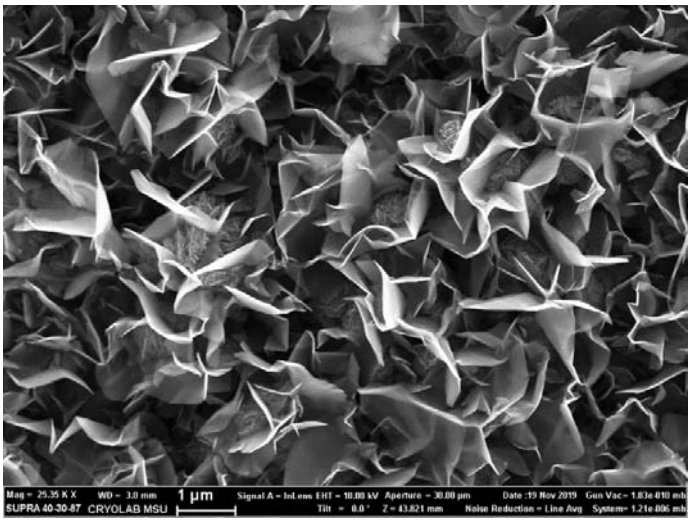


Рис. 2. РЭМ изображения углеродных нанопленок, выращенных на кремниевой подложке

Обсуждаются возможные применения уникальных углеродных материалов, а также взаимосвязи между пространственными картами параметров плазмы и полученными из нее уникальными материалами.

Список литературы

[1] Ismagilov R.R., Shvets P.V., Zolotukhin A.A., Obraztsov A.N. // J. Nanoelectronics Optoelectronics. **2009**, V. 4, P. 243.

[2] Сковородников Н.О., Малыхин С.А., Туякова Ф.Т. и др. // Кристаллография. **2015**, Т. 60, № 4, С. 634.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-79-00203).

СД-3

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $YFe_{1-x}Co_xO_3$ И $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$

Брюзгина А.В., **Урусова А.С., Соломахина Е.Е., Черепанов В.А.**

ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", Екатеринбург, Россия, anna.brjuzgina@urfu.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, содержащие в узлах A РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах B – *3d*-металл (Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) мембран и твердые растворы на их основе допированные по B подрешетке $AB_{1-x}B'_xO_{3\pm\delta}$ являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран [1-3]. 50 % замещение редкоземельных элементов на катионы бария в $A_{1-z}A'_zBO_{3-\delta}$ приводит к упорядочение ионов лантаноида и щелочноземельного металла в A подрешетке, ведущее к появлению плоскостей, содержащих только либо лантаноид, либо барий, что в свою очередь приводит к формированию новых слоистых структур [4-5]. Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в CuKα-излучении (λ=1.5418 Å). Съемку проводили в интервале углов $10° \leq 2\theta \leq 100°$ со скоростью от 1.0 до 0.02 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 секунд. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета "fpeak". Параметры элементарных ячеек однофазных оксидов были уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе "Fullprof 2019". С целью уточнения структуры, определенной методами рентгеновского анализа, и в частности, выявления возможных сверхструктурных упорядочений использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводились на микроскопе Tecnai G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ. По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $YFe_{1-x}Co_xO_3$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0.45$. При всех исследованных температурах образец хорошо описывается орторомбической ячейкой (пр. гр. *Pnma*), что согласуются с данными ПЭМ. Составы $YFe_{1-x}Co_xO_3$ с $0.5 \leq x \leq 1$ при

1100 °C на воздухе однофазными получены не были. По результатам РФА и ПЭМ на данный момент исследования нового класса оксидных материалов было установлено, что оксиды состава $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ с 2.1<y≤3.0 были получены с примесной фазой кубического перовскита состава $BaY_{0.1}Fe_{0.9-y}Co_yO_{3-\delta}$, а составы $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ с 0.5≤y<1.7 были получены с примесной фазой кобальт замещенного феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$. Для состава $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ область гомогенности соответствует 1.7≤y≤2.1, образцы кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. *P4/mmm*). С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии кристаллическая структура оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ в интервале составов 1.6≤y≤1.8 были описана в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p \times a_p \times 3a_p$, составы с 1.9≤y≤2.3 - в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p \times a_p \times 5a_p$.

Список литературы

[1] Addabbo T., Bertocci F., Fort A., Mugnaini M., Shahin L., Vignoli V., Spinicci R., Rocchi S., Gregorkiewitz M. An artificial olfactory system (AOS) for detection of highly toxic gases in air based on $YCoO_3$ // Proc. Engineer. **2014**. V. 87. P. 1095-1098.

[2] Bhat M., Kaur B., Kumar R., Joy P.A., Kulkarni S.D., Bamzai K.K., Kotru P.N., Wanklyn B.M. Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of $RFeO_3$ (R = Er, Ho and Y) crystals // Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. **2006**. V. 243. P. 134-142.

[3] Karpinsky D.V., Troyanchuk I.O., Dobryansky V.M. Szymczak R., Tovar M. Crystal structure and magnetic properties of the $LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ perovskite // Crystallography Reports. **2006**. V. 51. I. 4. P. 569-600.

[4] Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chem. mater. **2016**. V. 28. P. 2907-2911.

[5] Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya. and Mikhaleva K.N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $NdBa(Co,Fe)_2O_{5+\delta}$ layered perovskite. // Solid State Ionics. **2011**. V. 188. N 1. P. 53-57.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019) **№ СП-3689.2019.1** «Получение новых перспективных материалов для электрохимических устройств на основе феррита иттрия-бария».

ВЛИЯНИЕ ТИТАНА И ХРОМА НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ Nb-СПЛАВА, УПРОЧНЕННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ С АЛЮМИНИЕМ

Коржов В.П., Прохоров Д.В.

ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
korzhov@issp.ac.ru

Исследовали слоистые композиты, составленные из фольг Nb-сплавов с Ti, Cr, Zr, Mo и Si, выплавленных из одной шихты двумя способами, и потому имевших сильно различающийся состав (табл. 1). Сплав (Nb)1 получен плавкой во взвешенном состоянии (ПВС) с разливкой в массивные цилиндрические Cu-кристаллизаторы с последующей 2-кратной электронно-лучевой переплавкой (ЭЛП) в ручьевом водоохлаждаемом Cu-кристаллизаторе. Сплав (Nb)2 получен с использованием только ПВС с разливкой в плоский медный кристаллизатор.

Таблица. Составы Nb-сплавов после ПВС и после ПВС + ЭЛП, ат.%

Сплав	Способ получения	Nb	Ti	Cr	Zr	Mo	Hf	Si
(Nb)1	ПВС + ЭЛП	89,1	0,3	0,01	0,7	5,4	2,8	1,0
(Nb)2	ПВС	82,1	7,7	0,8	0,2	3,3	2,5	3,0

После ПВС и ПВС + ЭЛП слитки содержали различное содержание ниобия, ~82 и ~89 ат.%, за счет интенсивного испарения титана при электронно-лучевом переплаве и полного испарения хрома. Далее слитки прокатывали сначала на вакуумном прокатном стане с предварительным нагревом до 1000-1300 °С и 20%-м обжатием за проход до толщины 2 мм, затем при комнатной температуре на стане тонкой прокатки до 0,01 мм.

Из чередующихся отрезков лент Nb-сплавов и ленты сплава Al–2 вес.%Si с толщиной 25 мкм собирали многослойные пакеты толщиной порядка 4 мм. Их подвергали диффузионной сварке (ДС), при которой и формировалась слоистая структура композитов. Сварку пакетов проводили в вакууме не ниже 10^{-4} мм рт. ст. сначала при 1500 °С в течение 1 ч под давлением ~4 МПа. Затем температуру повышали до 1700 °С, и пакет спекался в течение 30 мин сначала без давления и затем еще 15 мин под давлением ~30 МПа.

Микроструктуры композитов (Nb)1/AlSi и (Nb)2/AlSi при двух увеличениях после ДС представлены на рис. 2. Правые из них содержат расшифровку фаз с помощью локального рентгеновского спектрального анализа. Видно, что в

композите (Nb)2/AlSi с Nb-сплавом, содержащим титан и хром, диффузионное взаимодействие между слоями Nb-сплава и сплава Al–Si прошло в значительно большей степени, чем в композите с Nb-сплавом без хрома и малой (0,3 ат.%) концентрацией титана. Об этом свидетельствует присутствие в его структуре двух интерметаллидов алюминия – $(Nb,Me)_3Al$ и $(Nb,Me)_2Al$ – и хорошо выраженная слоистая структура, что объясняется высокой реакционной способностью титана и хрома образовывать интерметаллиды с алюминием.

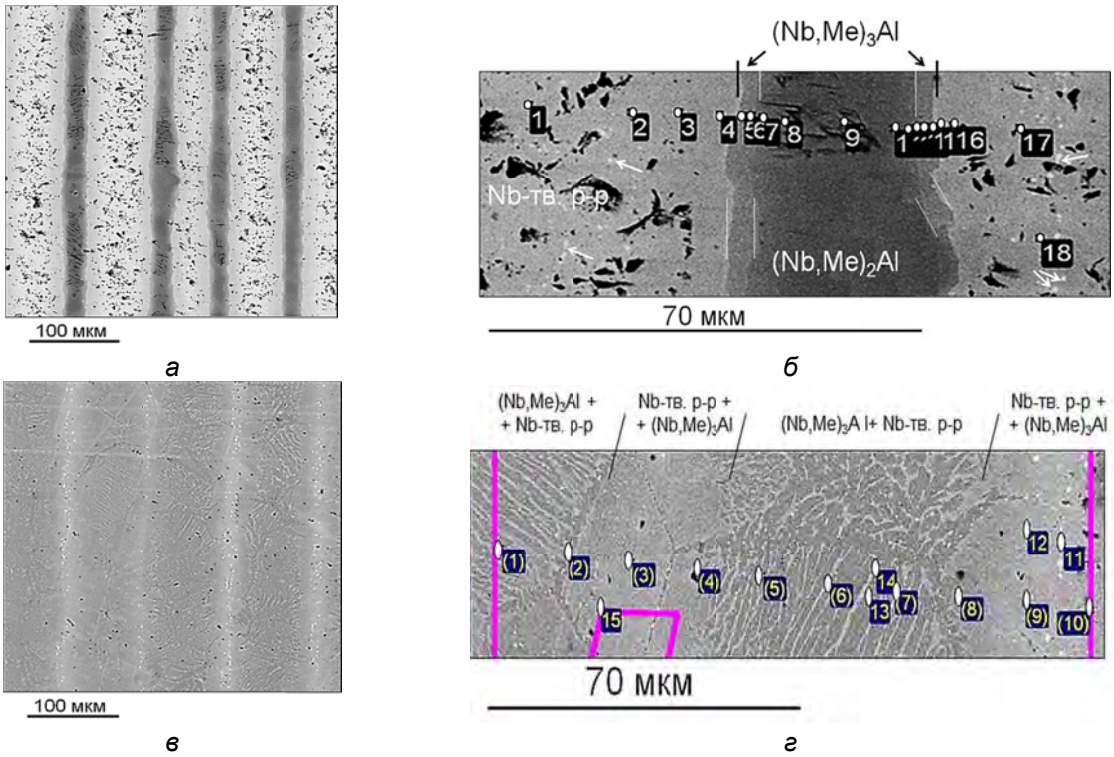


Рис. 1. Микроструктура композитов (Nb)1/AlSi (*а* и *б*) и (Nb)2/AlSi (*в* и *г*) после сварки. На правых рисунках точками обозначены точки локального рентгеновского спектрального анализа

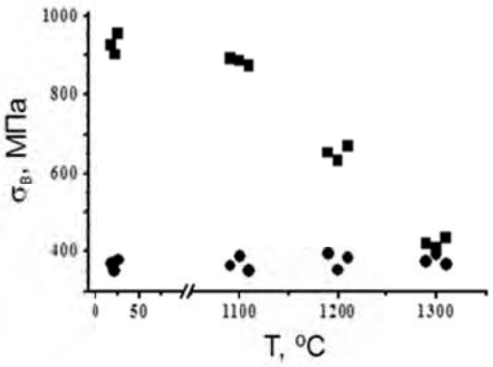


Рис. 2. Зависимости кратковременной прочности при изгибе $\sigma_в$ от температуры испытания для композитов (Nb)1/Al (■) и (Nb)2/Al (●)

Структурное различие композитов нашло выражение в различном характере зависимостей их прочности σ_B от температуры испытания (рис. 2). Предел прочности композита (Nb)1/AlSi при 1100 °C – 850 и при 1300 °C падал до 420 МПа. Композит (Nb)2/AlSi и при комнатной, и температурах 1100–1300 °C имел среднее значением σ_B ~ 375 МПа.

СД-5

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 и MoS_2/rGO ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Коцун А.А.[1,2], **Столярова С.Г.**[1], **Окотруб А.В.**[1,2], **Булушева Л.Г.**[1,2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
kotsun15@gmail.com

Гексагональный дисульфид молибдена (MoS_2) обладает слоистой структурой, большим межслоевым расстоянием (0.65 нм) и высокими значением теоретической ёмкости по литию (669 мАчг$^{-1}$), что делает его перспективным для разработки новых электродных материалов [1]. Однако MoS_2, как правило, имеет невысокую электропроводность и при разряде/заряде батарейки происходит потеря емкости из-за деградации активного материала и частичного растворения продуктов деградации в электролите. Для улучшения стабильности работы электродов и меньшей деградации в процессе циклирования сульфиды можно закрепить на углеродном носителе, тем самым сформировать механически стабильные гетероструктуры MoS_2/rGO (восстановленный оксид графита) [2].

Для синтеза сульфидов и гибридных материалов в работе был использован метод термоудара, позволяющий в условиях высокого локального давления выделяющихся газов создать связи между компонентами материала. Чистый MoS_2 был получен термоударом при температурах 400-700 °C из тиомолибдата аммония, а гетероструктуры MoS_2/rGO из смеси оксида графита и тиомолибдата аммония при разном соотношении компонентов (Mo/C-1:1, 2:1, 3:1) при 400 и 700 °C. Структура и состав композитов были охарактеризованы методами РФЭС, КР-спектроскопии и РФА. Из наноструктурированных материалов MoS_2 и MoS_2/rGO были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы. Показано, что повышение температуры синтеза увеличивает число слоев и размер частиц MoS_2. Лучшую емкость при циклировании показал чистый дисульфид молибдена и MoS_2/rGO, полученные при 400 °C, 1100 и 1200 мАч/г, соответственно.

Список литературы

[1] Stephenson T. et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites// Energy & Environmental Science. **2014**. Т. 7. №. 1. С. 209-231.

[2] Stolyarova S.G. et al. Pressure-Assisted Interface Engineering in MoS_2/Holey Graphene Hybrids for Improved Performance in Li-ion Batteries //Energy Technology. **2019**. Т. 7. №. 10. С. 1900659.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке РНФ (Грант 16-13-00016).

СД-6

СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННОЙ МОДУЛЯЦИИ ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЯ НОВОСИБИРСКОГО ЛАЗЕРА НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ. ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Мельников А.Р.[1,2,3], **Шевченко О.А.**[4], **Тарарышкин С.В.**[4], **Гетманов Я.В.**[3,4], **Середняков С.С.**[4], **Быков Е.В.**[4], **Кубарев В.В.**[3,4], **Федин М.В.**[1,3], **Вебер С.Л.**[1,3]

[1]*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[4]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*
anatoly.melnikov@tomo.nsc.ru

Новосибирский лазер на свободных электронах (ЛСЭ) способен генерировать мощное перестраиваемое лазерное излучение в квазинепрерывном режиме в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот [1, 2]. Способность сохранять пиковую мощность этого излучения вместе с возможностью контролировать время излучения имеют большое значение в ряде экспериментов. В данной работе был разработан и внедрен подход, позволяющий создавать ТГц макроимпульсы на Новосибирском ЛСЭ с любой частотой повторения и практически любой длительностью. Предлагаемая система электронной модуляции (СЭМ) основана на периодическом сдвиге фазы инжекции электронного сгустка. Такое смещение подавляет генерацию излучения и формирует макроимпульсы. Система встроена в существующую электронную инфраструктуру Новосибирского ЛСЭ и может быть запущена непосредственно на пользовательских станциях.

На рисунке 1 схематично показаны типичные примеры макроимпульсов различной длительности, которые были получены системой электронной модуляции в ТГц диапазоне. Для характеризации системы были измерены макроимпульсы различной длительности в диапазоне от 10 до 400 мкс для трех доступных частотных диапазонов ЛСЭ (средний ИК, дальний ИК, ТГц). Используя передние и задние фронты типичных макроимпульсов, были рассчитаны коэффициенты усиления и суммарные потери для трех оптических резонаторов ЛСЭ. В качестве примера использования коротких макроимпульсов с длительностью 10 – 100 мкс были проведены эксперименты по исследованию нагрева монокристалла комплекса меди(II) поглощенным ТГц излучением и его последующую термическую релаксацию. Эксперименты были

проведены на станции спектроскопии электронного парамагнитного резонанса Новосибирского ЛСЭ.

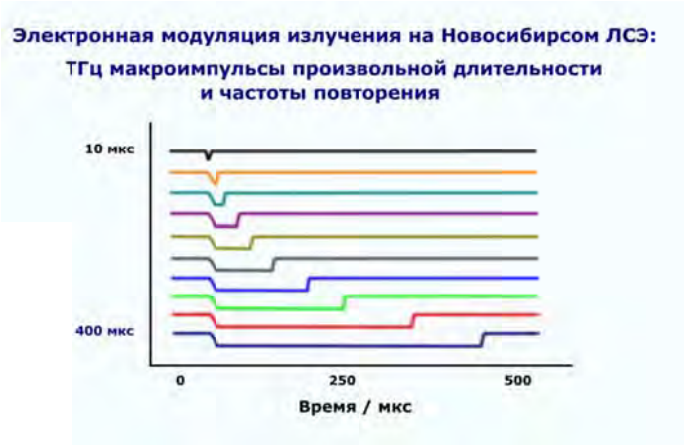


Рисунок 1. Макроимпульсы ТГц излучения с энергией 76,9 см$^{-1}$, создаваемые системой электронной модуляции. Длительность импульса составляет от 10 мкс до 400 мкс. Каждый последующий импульс смещен по вертикали

Список литературы

[1] S.L. Veber, S.V. Tumanov, *et al.*, *J Magn Reson*, **2018**, *288*, 11.

[2] G.N. Kulipanov, E.G. Bagryanskaya, *et al.*, *IEEE T THz Sci Techn*, **2018**, *5*, 798.

Благодарности

Работа поддержана Российским Научным Фондом, грант № 17-13-01412.

СД-7

РЕНТГЕНОВСКИЕ СТОЯЧИЕ ВОЛНЫ, ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЕРХРЕШЕТКОЙ И ПЛЕНКОЙ

Прудников И.Р.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва,
i_prudnikov@yahoo.com

Существование рентгеновских стоячих волн является одним из важных следствий динамической дифракции рентгеновских лучей в совершенных/идеальных кристаллах, кристаллических наноструктурах и пространственно-периодических средах [1]. Возбуждение стоячих рентгеновских волн приводит к появлению фундаментальных эффектов рентгеновской оптики [1]. Начиная с одной из первых экспериментальных работ [2], в которой приведены результаты исследования приповерхностных слоев кристалла, уникальные физические свойства этих волн используются для изучения поверхностей и границ раздела кристаллических материалов и наноструктур (подробное описание многих экспериментов и теории изложено, например, в [1,3,4]). Используя результаты численного моделирования, в настоящем сообщении мы предлагаем особый тип рентгеновских стоячих волн, которые локализованы на границе между кристаллической сверхрешеткой и нанесенной на нее кристаллической пленкой [5]. Известно, что при двухволновой динамической дифракции рентгеновских лучей в схеме Брэгга в почти идеальных кристаллах и наноструктурах нормированная максимальная интенсивность интерференционного рентгеновского поля равна ~4 вблизи поверхности кристалла и экспоненциально убывает вглубь образца. В отличие от этих двух свойств, локализованное интерференционное поле характеризуются резонансным возрастанием интенсивности, которая экспоненциально убывает по мере удаления от границы внутрь сверхрешетки и пленки. Для иллюстрации указанных особенностей в докладе рассмотрена двухволновая дифракция рентгеновских лучей по Брэггу в симметричной геометрии на кристаллической наноструктуре

$$\text{GaAs(подложка)}/N\times[\text{AlAs}(l_a)/\text{GaAs}(l_b)]/\text{AlAs}(d_a)$$

$$\text{(сверхрешетка)}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(l_1)\text{(пленка)/воздух},$$

где N = 45 – число бислоев AlAs/GaAs в сверхрешетке, l_1 и l_a, l_b, d_a – толщины пленки и соответствующих слоев в сверхрешетке. Толщина пленки l_1 = 1499.7 нм, толщины слоев l_a = 3.97 нм, l_b = 32.22 нм, d_a = 3.97 нм ($d_a = l_a$) или d_a = 31.18 нм ($d_a \neq l_a$).

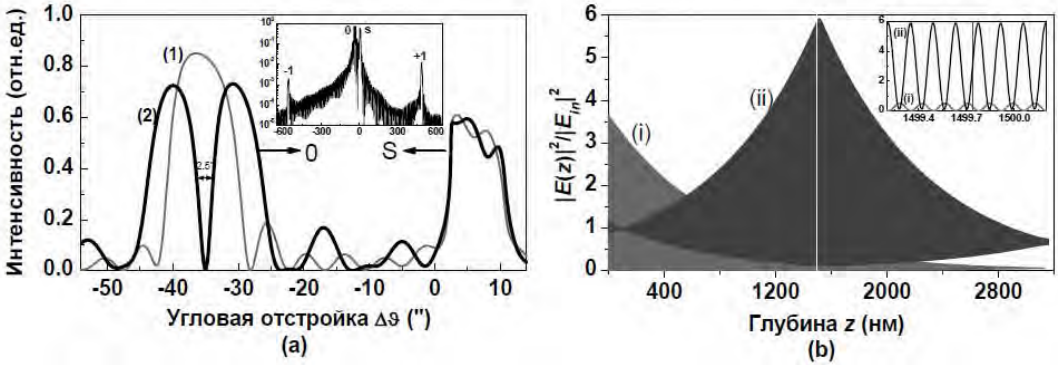


Рис. 1. Кривые дифракционного отражения рентгеновских лучей от структуры сверхрешетка/пленка в случае, когда локализованная стоячая волна возбуждена (2) и не возбуждена (1). Вставка показывает кривую (2) в расширенном угловом интервале (a). Квадрат модуля напряженности электрического поля в зависимости от глубины внутри наноструктуры. Кривая (ii) [кривая(i)] отвечает возбуждению [отсутствию] локализованной стоячей волны. Глубокий минимум в пределах "0"-го брэгговского пика сверхрешетки (см. кривую (2) на рис. 1a) появляется из-за возбуждения резонансной стоячей волны (ii). Вставка показывает распределения (ii) и (i) вблизи границы сверхрешетка/пленка. Граница обозначена вертикальной линией (b)

Рис. 1a показывает угловые зависимости кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей с длиной волны 0.154 нм от такой наноструктуры когда резонансная стоячая волна возбуждена (кривая 2) и не возбуждена (кривая 1). Рисунок 1б иллюстрирует распределение квадрата модуля напряженности электрического поля по глубине наноструктуры. Кривая (ii) на этом рисунке отвечает резонансному возбуждению локализованной стоячей волны в окрестности границы между сверхрешеткой и пленкой. В сообщении мы обсуждаем условия возникновения этой волны, возможность ее экспериментального возбуждения и использования для исследования особенностей границы раздела между кристаллической сверхрешеткой и напыленной на нее кристаллической пленкой.

Список литературы

[1] Authier, A. (**2001**). *Dynamical Theory of X-ray diffraction.* Oxford University Press.
[2] Battermann, B.W. (**1964**). *Phys. Rev.* 133, A759-A764.
[3] Koval'chuk, M.V. & Kohn, V.G. (**1986**). *Sov. Phys. Usp*. 29, 426-446.
[4] Vartanyants, I.A. & Zegenhagen, J. (**1999**). *Solid State Commun*. 113, 299-320.
[5] Prudnikov, I.R. (**2018**). *Acta Cryst.* A74, 608-612.

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ СТАНЦИИ 1-3 "БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ" НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦКП "СКИФ"

Рубцов И.А.[1,4], **Тен К.А.**[1], **Прууэл Э.Р.**[1], **Кашкаров А.О.**[1], **Аракчеев А.С.**[2], **Толочко Б.П.**[2,3], **Анчаров А.И.**[2,3], **Зубавичус Я.В.**[4], **Ракшун Я.В.**[2,4], **Шехтман Л.И.**[2], **Шкаруба В.А.**[2]

[1]*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*

[3]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

[4]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

rubtsov@hydro.nsc.ru

В рамках реализации проекта ЦКП «СКИФ» предполагается строительство шести экспериментальных станций первой очереди, одной из которых является Станция 1-3 «Быстропротекающие процессы».

Станция «Быстропротекающие процессы» состоит из 3^{x} секций («Динамические процессы», «Плазма», «Экстремально высокие температуры») и предназначена для решения широкого круга исследовательских и технологических задач, процессы в которых протекают за десятки нано- и микросекунд, методами скоростной рентгеновской дифракции и радиографии. На станции будет реализован комплексный подход к исследованию структуры различных объектов на основе экспериментальных методик, использующих пучки синхротронного излучения высокой яркости. Высокая яркость излучения обеспечивается мощным сверхпроводящим вигглером, и специальными режимами работы ускорителя, позволяющими регистрировать информацию как за одиночные сгустки, так и интегрировать интенсивность с нескольких электронных сгустков.

Основной регистрирующей аппаратурой на станции являются специальные сверхбыстрые детекторы типа DIMEX, разработки ИЯФ СО РАН. Данные детекторы позволяют регистрировать до 100 кадров с интервалом между сгустками до 20 нс.

На станции предполагается реализовать методики рентгенографии и дифрактометрии с высоким временным разрешением: малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгенография, дифрактометрия In Situ и Operando.

Минимальный интервал между кадрами будет составлять до 2.8 нс, а экспозиция порядка 50 пс.

Круг актуальных экспериментальных задач Станции включает в себя исследование процесса детонации; воздействия взрыва, ударных волн, лазерного излучения, плазмы и направленного потока частиц на разнообразные вещества и материалы. Вышеупомянутые методы, использующие синхротронное излучение, позволят отслеживать структурные изменения фронта ударной или детонационной волны, регистрировать динамику образования наночастиц из продуктов взрыва (например, наноалмазов), а также выявлять фазовый состав и локальную структуру веществ, подвергающихся экстремальным динамическим воздействиям и температурам.

СД-9

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРАТОМ ХРОМА

Саунина С.И.[1], Михайлов М.Д.[1], Викулова М.А.[2], Третьяченко Е.В.[2], Гороховский А.В.[2], Макаров А.А.[2], Пирожков Д.А.[1], Ягафаров Ш.Ш.[1]

[1]Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: sauninasi@mail.ru
[2]Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А Саратов, Россия
E-mail: trev07@rambler.ru

Исследованы состав и структура полититаната калия (ПТК), модифицированного в растворе нитрата хрома и прошедшего термообработку на воздухе при 900 °С и в гидротермальных условиях при 500 °С, р ~ 2000 бар [1]. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН – 3 (CuKα-излучение). Идентификацию образующихся соединений проводили с применением программного обеспечения «EVA» и картотеки PDF-2. Форму частиц определяли по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (JEOL JSM-6510). Термические измерения проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F5 Jupiter.

По данным рентгенофазового анализа в образце ПТК-Cr, прошедшего термообработку на воздухе при 900 °С, образуется фаза голландита $K_{1.5}(Cr_{1,5}Ti_{6,5})O_{16}$ (рис. 1). Также в области углов 2θ ~ 11 ÷ 12, 28 ÷ 30 градусов наблюдаются дифракционные максимумы небольшой интенсивности фазы гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$. В образце, прошедшем гидротермальную обработку при 500 °С, преобладает фаза $K_{1.5}(Cr_{1,5}Ti_{6,5})O_{16}$ (рис. 1).

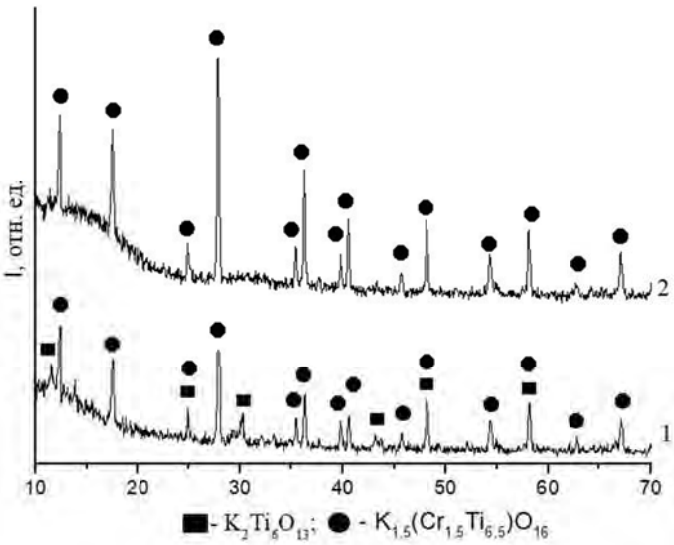


Рис. 1. Рентгенограммы образца ПТК-Cr: 1 – после термообработки на воздухе, 900 °С; 2 – после гидротермального синтеза, 500 °С

По данным растровой электронной микроскопии в образце ПТК-Cr, термообработанном на воздухе, образуются агрегаты слоистых частиц (рис. 2, а). После термообработки в среде сверхкритического водного флюида образуются вытянутые прямоугольные частицы хорошо ограненные (рис. 2, б), размеры которых (вдоль) могут достигать ~ 11 мкм.

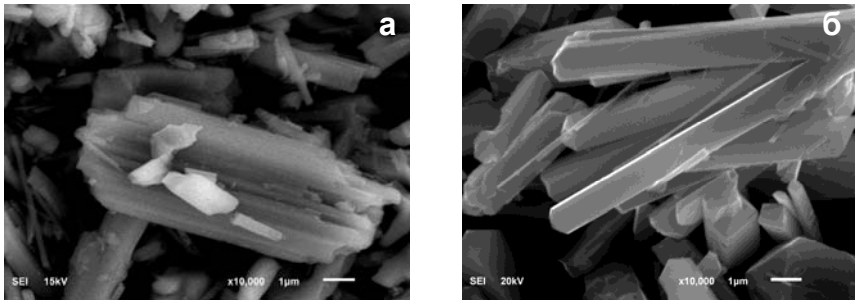


Рис. 2. Микрофотографии образца ПТК-Cr: а) после термообработки на воздухе, 900 °С; б) после гидротермального синтеза, 500 °С

По данным термического анализа для образца, прошедшего термообработку в гидротермальных условиях, термоэффекты, связанные с образованием новых фаз (голландита, хромата калия, оксида хрома), не выявлены, что свидетельствует о завершении фазовых превращений.

Таким образом, процессы, протекающие в среде сверхкритического водного флюида, способствуют перекристаллизации, получению однородного сложного твердого раствора состава $K_xTi_{8-y}M_yO_{16}$, имеющего структуру голландита, и изменению морфологии частиц.

Список литературы

[1] Экспериментальная и техническая петрология / Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, А.М. Батанова, Т.Н. Щекина, П.Ю. Плечов. Москва: Научный мир. **2000**. 416 с.

СД-10

МАГНИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Севастьянова Е.В.*, Петрова Ю.Ю.

Сургутский государственный университет, Институт естественных и технических наук, кафедра химии, пр. Ленина, 1, Сургут, 628412, Россия
** E-mail: sevastyanovaev@gmail.com*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) относятся к классу двумерных анионообменных глин с бруситоподобной структурой. Интерес к этим материалам связан с их уникальными свойствами и легкостью модификации их состава, что позволяет использовать их в качестве мультифункциональных материалов в различных областях. Так, сочетание сорбционных и магнитных свойств материалов на основе СДГ перспективно для их использования в качестве магнитных сорбентов.

В данной работе нами были синтезированы магнитные материалы на основе производных Mg,Fe(III)-, Mg,Fe(III),Al- и Mg,Al-СДГ, исследованы их сорбционные свойства. Синтез Mg,Fe(III)-СДГ (Mg/Fe = 2, 4), содержащих карбонат-ионы в межслоевом пространстве, проводили методом соосаждения, затем их прокаливали при 400, 500 и 600 °C в течение 4 часов. Синтез интеркалированных железосодержащими комплексами Mg,Fe(III),Al- (Mg/Al = 4; Fe(III)/Al = 1) и Mg,Al-СДГ (Mg/Al = 2) проводили методом соосаждения (карбонатсодержащие СДГ) с последующим прокаливанием при 400 °C и регидратацией в присутствии оксалатных комплексов железа(III). Полученные интеркаляты прокаливали при 400 °C в течение 4 часов.

СДГ и продукты их термического разложения были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, лазерной дифракции, термические свойства СДГ были исследованы методами термического анализа. Данные РФА показали, что в результате соосаждения образуются слоистые материалы, в ИК-спектрах которых присутствуют полосы валентных колебаний OH, а также валентные и деформационные колебания O–C=O, что свидетельствует о присутствии карбонат-ионов в межслоевом пространстве. При термолизе СДГ на ДСК кривых наблюдались два эндотермических эффекта: при ~200°, соответствующего удалению

межслоевой воды и началу дегидратации металлогидроксидных слоев, и ~380 °C, соответствующего разложению бруситоподобных слоев и оксалатного комплекса железа (III) (или удалению карбонат-ионов в случае карбонат-содержащих СДГ). Прокаливание Mg,Fe(III)-СДГ при 500 °C и 600 °C сопровождается полным разрушением слоистой структуры и образованием смешанных оксидов со структурой магнетита, шпинели и периклаза. Термолиз интеркалированных оксалатными комплексами железа(III) Mg,Al- и Mg,Fe(III),Al-СДГ приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов, содержащих фазу магнетита Fe_3O_4. Показано, что полученные композиты являются ферромагнетиками, магнитная восприимчивость варьировалась в диапазоне $\mu = 1.00 \div 1,10$, максимальная была зафиксирована для разложенного Mg,Fe(III),Al-Fe(Ox)-СДГ ($\mu = 1,10$).

Сорбционный эксперимент с использованием продуктов термолиза СДГ проводили в статических условиях при комнатной температуре, начальная концентрация глутаминовой кислоты (Glu) составляла 10 мг/л. Максимальная сорбционная емкость составила 6,6 мг/г (степень извлечения 76 %) для прокаленного при 400 °C Mg,Fe(III)-СДГ с Mg/Fe = 4. Кинетика сорбции Glu продуктами термического разложения интеркалированных Mg,Al- и Mg,Fe(III),Al-СДГ описывается моделью псевдо-второго порядка, а прокаленным при 400 °C Mg,Fe(III)-СДГ – моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Магнитные свойства Mg,Al- и Mg,Fe(III),Al-СДГ, прокаленных при 400 °C, и Mg,Fe(III)-СДГ, прокаленного при 500 и 600 °C, сохранялись после сорбции, что помогало легко отделить сорбент от раствора в магнитном поле.

СД-11

КОБАЛЬТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АРАБИНОГАЛАКТАНА

Столяр С.В.[1,2,3], Чеканова Л.А.[1], Комогорцев С.В.[1], Черемискина Е.В.[3], Незнахин Д.С.[4], Ярославцев Р.Н.[1,2], Исхаков Р.С.[1]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
[2]ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
[3]Сибирский Федеральный Университет, 660041, Красноярск, Россия, e-mail: elenacheremiskina@yandex.ru
[4]Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

Метод химического осаждения является наиболее простым и экономичным способом нанесения металлических покрытий. В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем, в результате которой на каталитически активной поверхности формируется металлический слой. В качестве восстановителей при получении магнитных металлических покрытий на основе 3-d металлов используют формальдегид, гидразин, гипофосфит натрия, гидразинборан. Наиболее распространенным восстановителем при получении Co и Ni покрытий является гипофосфит натрия NaH_2PO_2. В настоящее время бурно развиваются новые подходы восстановления металлов, получившие название зеленого синтеза [1]. При данном подходе используют микроорганизмы, экстракты натуральных растительных продуктов и т.д. Данные подходы развиваются как многообещающие экологически чистые способы, которые позволят преодолеть существующие барьеры в химических методах получения. Используемые экстракты, как правило, нетоксичны, и выполняют функцию диспергирующего и покрывающего агента, сводя к минимуму процессы окисления.

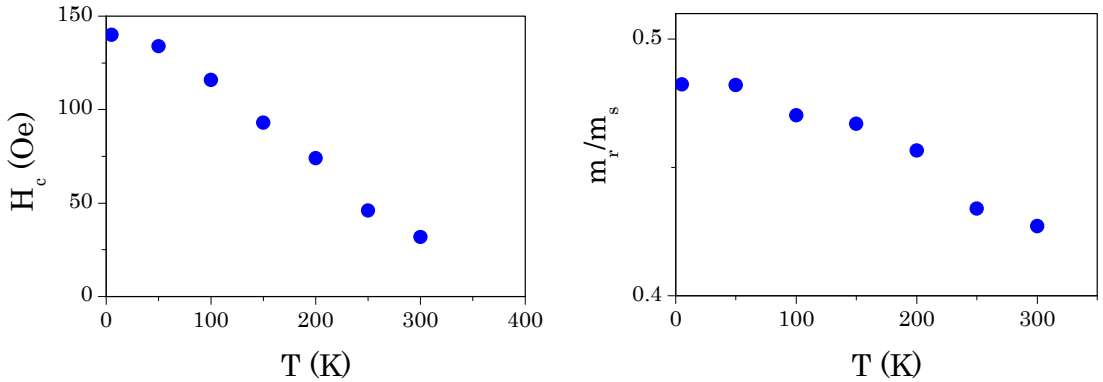


Рис. 1. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность покрытий Co

Цель данной работы заключается в получении и изучении покрытий на основе Co с помощью методов зеленой химии. В данной работе для получения устойчивого покрытия Co впервые был использован природный полисахарид арабиногалактан. Полученные образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700, сканирующего электронного микроскопа центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН, методом вибрационной магнитометрии. По результатам электронномикроскопических и диффракционных исследований данные покрытия характеризуются наличием углерода ~20 %. Коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность с ростом температуры уменьшаются (рис. 1). Комплексный анализ структурных и магнитных данных указывает на то, что решетка кобальта не содержит примеси углерода. Это свидетельствует о том, что углерод в покрытиях представлен в виде отдельных фаз, например, в виде графитовых включений.

Список литературы

[1] Machado S. et al. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts // Sci. Total Environ. **2013**. Vol. 445-446. P. 1-8.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 18-42-240006 «Наноматериалы с магнитными свойствами, определяемыми топологическими особенностями наноструктуры». Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-1263.2020.3.

СД-12

ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: tyum@csu.ru

Необходимость определения параметров структуры материалов возникает при решении как фундаментальных, так и прикладных задач. В качестве примера можно привести задачи определения параметров кристаллической решетки, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полимерных и углеродных волокнистых материалов на различных этапах получения углеродных волокон (УВ). Однако при применении рентгеноструктурного анализа возникает ряд проблем: 1) – большая глубина проникновения рентгеновских лучей обуславливает участие в формировании дифрагированного пучка объемами исследуемого вещества, расположенными существенно ниже плоскости самофокусировки по Бреггу-Брентано, что приводит к искажению профиля максимума; 2) – материал может быть полидисперсен, включать ОКР, параметры структуры которых (межплоскостное расстояние и размеры ОКР) несколько отличаются. В результате профили дифракционных максимумов становятся асимметричными [1-3]. Вычисляемая по центру тяжести и интегральной ширине таких асимметричных максимумов информация не отражает реальную структуру материала. Анализ профиля таких максимумов позволяет получать данные о тонкой структуре волокон.

Исследования выполнены на примере полиакрилонитрильных (ПАН) и УВ (дифрактометр D8 ADVANCE). Для обеспечения условия самофокусировки дифрагированного пучка всем объемом вещества, материал располагали в виде тонкого (~0,1 мм) слоя нитей. Профили дифракционных асимметричных максимумов разлагали на компоненты с помощью программа Origin. Показано, что при исследовании материалов, характеризующихся большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, для предотвращения искажения профиля максимума необходимо ограничивать толщину объекта. Так при толщине слоя нитей УВ 0,1, 2, 4 мм вычисленные по рентгенограммам значения d_{002} и L_{002} ОКР существенно отличаются и равны 3,401, 3,449, 3,463 нм и 8,2, 7,34, 7,28 нм соответственно.

Результаты разложения характерного для структуры ПАН максимума 010 на минимальное число компонент, описываемых функцией Лоренца, показывают, что кристаллическая составляющая материала ПАН нити представлена двумя видами ОКР, отличающимися на порядок средними размерами [1]. На начальной стадии изотермической термостабилизации ПАН наблюдается увеличение размеров крупных ОКР и повышение текстуры материала. Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна развивается путем формирования в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра новой высокодисперсной фазы.

При анализе профиля асимметричных дифракционных максимумов 002 или 004 УВ наиболее предпочтительным является разложение на компоненты, описываемые функцией Гаусса или Войта [2]. Показано что в углеродном материале УВ в процессе перехода структуры в более равновесное состояние может реализоваться ряд метастабильных структур, отличающихся межплоскостными расстояниями и размерами ОКР [3]. Средние размеры ОКР по мере перехода к метастабильным состояниям, соответствующим меньшим значениям d_{002}, увеличиваются и при этом зависят от угла ориентировки φ относительно оси нити. Полученные данные позволяют предположить, что переход материала УВ в более равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд промежуточных метастабильных состояний. Текстурные исследования позволяют получить информацию о зависимости параметров структуры d_{002} и L_{002} от угла φ ориентировки относит оси нити.

Формирование метастабильных структур, значение d_{002} которых приближается к таковому графита, и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону больших значений угла 2θ.

Список литературы

[1] Fazlitdinova A.G., Tuymentsev V.A., Podkopaev S.A., Shveikin G.P. Changes of polyacrylonitrile fiber during thermal stabilization. // J. Mater. Sci. **2010**. Vol. 45. P.3998-4005.

[2] Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2019**. Т.85, № 11. С. 31-36.

[3] Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Взаимосвязь режимов получения и тонкой структуры углерода волокна. // ЖТФ. **2016**. Т. 86. Вып. 3. С. 62-69.

СД-13

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Храменкова А.В., Арискина Д.Н., Изварин А.И., Яценко Е.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, Ростовская обл.
anna.vl7@yandex.ru

Гибридные полимер-оксидные материалы очень широко применяются в каталитических процессах, сочетая в себе свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов [1]. Более того, известно, что гибридные материалы на основе полимеров и оксидов металлов обладают целым комплексом физико-химических свойств, а именно каталитических, коррозионно-защитных, механических, электрохимических, не присущих индивидуальным соединениям [2,3]. В качестве неорганической составляющей таких гибридных материалов весьма перспективно использование оксидных соединений переходных металлов, в том числе и оксидных соединений молибдена, что обусловлено их нетипичной химией благодаря большому числу валентных состояний [3-6].

Среди существующих способов получения гибридных полимер-оксидных материалов выгодно отличается метод нестационарного электролиза, который позволяет проводить процесс в одну стадию, а также чисто электрическим путем регулировать фазовый состав, структуру и морфологию поверхности материалов подобного рода.

В данной работе представлены результаты исследований по синтезу гибридных полимер-оксидных материалов на поверхности твердого носителя (стали марки 08 кп) из водного раствора электролита при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты. Основными компонентами электролита являлись: железа (II) сульфат ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$); сульфат кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$); гептамолибдат аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$); сульфат никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$); борная ($H_3BO_3$) и лимонная ($C_6H_8O_7$) кислоты, поливинилпирролидон (ПВП). Режимы электролиза: температура 65-70 °C; pH 4 – 5; время нанесения 40 мин; коэффициент асимметрии β составил 1,3.

Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что основными элементами разработанных гибридных материалов являются Co, Ni, Fe, Mo, O,

С. Основными фазами по данным рентгенофазового анализа являются оксиды молибдена MoO_3, MoO_2, $Mo_{18}O_{52}$, оксид железа (III) Fe_2O_3, а также сложные оксиды $FeMoO_4$, $NiMoO_4$, $CoMoO_4$. Сканирующая электронная микроскопия показала, что поверхность разработанных гибридных полимер-оксидных материалов носит фрагментарный характер. Вместе с тем она является достаточно развитой, о чем свидетельствуют данные 3D реконструкции, выполненной с использованием бесконтактной оптической профилометрии. Факт иммобилизации указанных оксидов в полимерной матрице доказан с помощью ИК спектроскопии путем сопоставления характерных полос поглощения полученного гибридного полимер-оксидного материала и чистого ПВП. Исследование термических свойств гибридных полимер-оксидных материалов показало, что они сохраняют термическую стабильность в интервале температур 50-800 °С.

Список литературы

[1] Turmanova S.Chr., Dimitrov I.V., Ivanova E.D., Vassilev K.G.. Complexes of Hybrid Copolymers with Heavy Metals: Preparation, Properties and Application as Catalysts for Oxidation. Polym. Bull. **2015**. V. 72 (6). P. 1301-1317.

[2] Cristian H. Campos, Bruno F. Urbano, Cecilia C. Torres, Joel A. Alderete. A Novel Synthesis of Gold Nanoparticles Supported on Hybrid Polymer/Metal Oxide as Catalysts for p-Chloronitrobenzene Hydrogenation.Hindawi Journal of Chemistry. – V. **2017** [Электронный ресурс] Article ID 7941853, 9 pages. https://doi.org/10.1155/2017/7941853.

[3] Ren Y., Wang M, Chen X., Yue B., He H. Heterogeneous Catalysis of Polyoxometalate Based Organic–Inorganic Hybrids: Review. **2015**. Materials. 8. P. 1545-1567.

[4] Yu X., Marks T.J., Facchetti A. Metal Oxides for Optoelectronic Applications: Review Article. Nature Materials. **2016**. V. 15. P. 383-395.

[5] Setnicka M., Tisler Z., Kubicka D., Bulanek R. Activity of Molybdenum Oxide Catalyst Supported on Al_2O_3, TiO_2, and SiO_2 Matrix in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. Top Catal. **2015**. V.58. P. 866-876.

[6] Gervasini A., Wahba L., Finol M.D., Lamonier J.-F. Property and Activity of Molybdates Dispersed on Silica Obtained from Various Synthetic Procedures. Materials Sciences and Applications. **2012**. 3. P. 195-212.

Благодарность

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук, в.н.с. Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета Положенцеву О.Е. и м.н.с. Лаборатории рентгеновской оптики и физического материаловедения БФУ им. И. Канта И.И. Лятун за помощь в проведении физико-химических анализов разработанных гибридных полимер-оксидных материалов.

СД-14

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Хуснутдинов Р.М.*, Мокшин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
**E-mail: khrm@mail.ru*

Упругие свойства металлического сплава $Zr_{50}Cu_{40}Ag_{10}$, такие как объемный модуль *B*, модуль сдвига *G*, модуль Юнга *E* и коэффициент Пуассона σ, исследованы методом молекулярной динамики в интервале температур *T = [250;2000] K* и при внешнем давлении *p = 1.0 бар*. Показано, что переход жидкость–стекло сопровождается значительным увеличением модуля сдвига *G* и модуля Юнга *E* (более чем на 50 %). Температурная зависимость коэффициента Пуассона демонстрирует резкое падение от типичных значений для металлов приблизительно 0.32–0.33 до низких значений (близких к нулю), которые характерны для хрупких объемных металлических стекол. Также наблюдается немонотонная температурная зависимость продольной и поперечной скорости звука вблизи перехода жидкость-стекло. Стеклообразующая способность сплава оценивается по показателю хрупкости *m*. Как было установлено, его значение для металлического стекла $Zr_{50}Cu_{40}Ag_{10}$ составляет $m \approx 64$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для металлических стекол на основе Zr-Cu.

Благодарность

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №19-12-00022).

СД-15

ПЕРЕСТРОЙКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В АТМОСФЕРЕ O_2 ПРИ T = 600 - 1400 K

Чеснокова Н.М., Саланов А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия
kochurova@catalysis.ru

Платиноидные сетки с преимущественным содержанием платины активно используют в промышленности для получения азотной кислоты и цианистого водорода [1]. В ходе протекания этих процессов происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки сеток, кроме того, регистрируются унос платины и снижение активности катализатора [1]. Это может быть обусловлено образованием и испарением летучих оксидов платины PtO, PtO_2 и др. в условиях протекания процессов окисления NH_3 и получения HCN [1]. В связи с этим уделяется повышенное внимание изучению процессов взаимодействия кислорода с платиной. Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской энергодисперсионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопий (ЭДС, РФЭС) исследованы морфология, микроструктура и химический состав поверхности и приповерхностных слоев поликристаллической платины (Pt(poly)) после обработки в атмосфере O_2 при температурах от 600 до 1400 К. При $T \leq 600$ К реакция кислорода с углеродом поверхностной пленки протекает очень медленно, а атомы Pt имеют низкую подвижность, поэтому микроструктура поверхности не изменяется. При T = 600-1000 К реакция O_2 с C протекает быстрее чем рекристаллизация, в результате чего часть поверхностной графитоподобной пленки удаляется, а микроструктура поверхности практически не изменяется. При высоких температурах (T > 1000 К) реакция ускоряется, поверхностная углеродная плёнка полностью разрушается и удаляется с поверхности и из межзеренных границ в объеме металла (Рис. 1а, б). При T = 600-1400 К растворения атомов O в решетке Pt и образования объемного оксида PtO_2 не обнаруживается, однако атомы O могут накапливаться на межзеренных границах и других дефектах в объеме Pt.

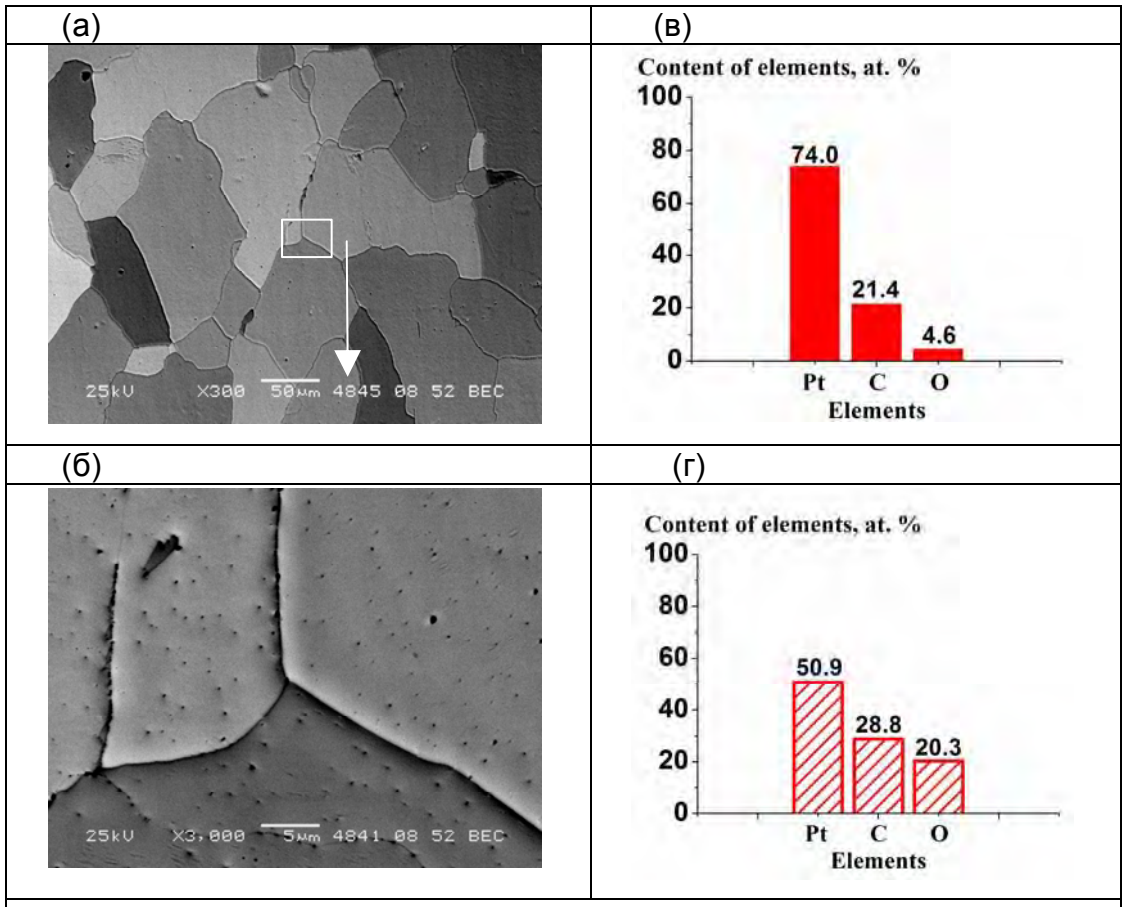


Рис. 1. Микрофотографии поверхности Pt(poly) после обработки при 1400 К в O_2 в течение 3 ч (а, б). Данные химического состава, полученные с помощью методов ЭДС (в) и РФЭС (г)

На рис. 1 приведены усредненные величины атомных концентраций Pt, C и O для Pt(poly), полученные методами ЭДС (в)) и РФЭС (г). Результаты анализа обоими методами свидетельствуют о C и O в поверхностном слое образца. Можно полагать, что пониженное содержание C, полученное из данных ЭДС и РФЭС, по сравнению с результатами анализа этими методами исходной Pt(poly), указывает на уменьшение толщины поверхностной графитоподобной пленки от 1-2 нм до величины менее 1 нм при отжиге образца при 1400 К.

Список литературы

[1] Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis. N.Y.: Springer, **2011**. pp. 513.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8).

СД-16

^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF $Fe_xMn_{1-x}S$ AT LOW TEMPERATURE

Abramova G.M.[1]*, **Bayukov O.A.**[1], **Knyazev Yu.V.**[1], **Kubrin S.P.**[2]

[1]*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, * agm@iph.krasn.ru*
[2]*Southern Federal University, Rostov-na-Donu, Russia*

Resently the metal-dielectric transition under chemical and hydrostatic pressure was found for the solid solutions of $Fe_xMn_{1-x}S$ (0 <X<0.3) with NaCl cubic structure [1], which demonstrate the properties of strong electronic correlations (SEC). The structural and magnetic properties of these compounds are similar to α-MnS [2] with shifting of Neel temperature from 150 K (x=0) to 200±5 K (x ~ 0.29). Investigations of $Fe_xMn_{1-x}S$ with x around x=0.27 by the neutron diffraction method show the shift of the Neel temperature up to 280 K and the change magnetic properties under pressure up to 4.2 GPa [3].

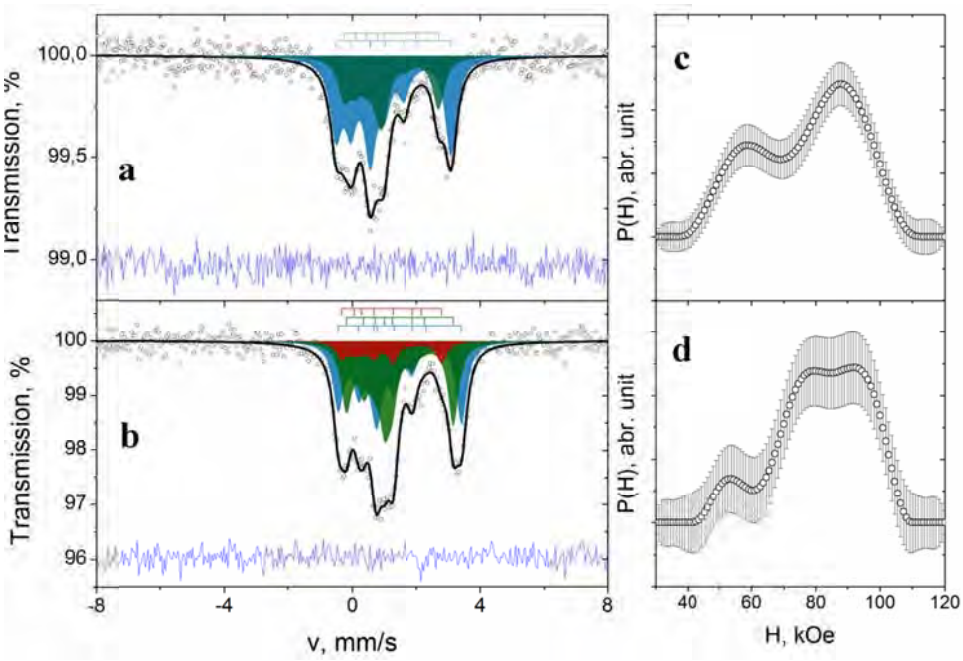


Fig. 1. Mössbauer spectra and the hyperfine fields P(H) probabilities for the $Fe_xMn_{1-x}S$ samples at 4.2 K

We report the results of the Mössbauer studies of $Fe_xMn_{1-x}S$ single crystals with x = 0.12 (semiconductor) and x = 0.29 (semimetal) at the temperature 4.2 K. It was established, that Mn^{2+} to Fe^{2+} substitution in the $Fe_xMn_{1-x}S$ leads to the lattice contraction and local distortions from the cubic symmetry, as indicated by the quadrupole splitting QS. In the magnetically ordered phase, two (x=0.12) and three

(x=0.29) states of Fe^{2+} ions are formed with different values of the *QS* and the hyperfine magnetic field H. We found out that a substitution degree increase leads to increasing of the *QS* values up to QS1 = 2.66±0.02 mm/s, QS2 = 1.11±0.02 mm/s, QS3 = 3.21±0.02 mm/s for the sample with x = 0.29 at 4.2 K. The increase in the *QS* values is accompanied by increasing of hyperfine fields. Fig. 1 presented the Mössbauer spectra for x=0.12 (a) and x=0.29 (b), and the hyperfine fields P(H) probabilities for x=0.12 (c) and x=0.29 (d). Table 1 presented the Mössbauer spectra parameters measured at 4.2 K. The observation of two or three states of Fe^{2+} ions with different quadrupole splitting and hyperfine fields values in the magnetically ordered phase of $Fe_xMn_{1-x}S$ makes the further research more attractive in order to elucidate the mechanism of formation of these states and refine the magnetic structure under pressure.

Table 1. Parameters of the Mössbauer spectra $Fe_xMn_{1-x}S$ at 4.2 K

x=0.12 Comp.	δ, mm/s	Q, mm/s	H, kOe	θ, °	φ, °	η	G, mm/s	A, %
A	1.038 ±0.01	2.527 ±0.04	88.60 ±0.9	21.067 ±1.3	0	0.708 ±0.035	0.450 ±0.017	65.1±2.5
B	1.050 ±0.01	2.782 ±0.08	58.71 ±1.3	21.067 ±1.3	0	0.708 ±0.036	0.450 ±0.018	34.9±2.5
X=0.29 Comp.								
A	1.041 ±0.01	2.451 ±0.1	84.79 ±2.9	22.804 ±1.2	0	0.676 ±0.040	0.538 ±0.026	48.3±6.0
B	1.01 ±0.02	2.730 ±0.1	57.57 ±1.7	22.804 ±1.2	0	0.676 ±0.040	0.538 ±0.027	30.6±2.5
C	1.021 ±0.02	2.672 ±0.3	98.42 ±6.0	22.804 ±1.2	0	0.676 ±0.040	0.538 ±0.028	21.2±6.0

References

[1] G.M. Abramova, A. Hanzawa, T. Kagayama, Y. Mita, at all., J. Mag. Mag. Mat., 465 (**2018**) 775–779.

[2] G. Abramova, J. Schefer, N. Aliouane, M. Boehm, at all., Journal of Alloys and Compounds 632 (**2015**) 563–567.

[3] G. Abramova, M. Boehm, J. Schefer, A. Piovano, at all., JETP Lett. 106 (8) (**2017**) 498–502.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Founation (project no. 17-12-01111).

СД-17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО И НЕЙТРОННОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

Амарантов С.В.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, amarantov_s@mail.ru

Опаловые матрицы (ОМ) представляют собой трехмерные решетчатые упаковки близких по диаметру ($\Delta d < 5\%$) наносфер рентгеноаморфного кремнезема (SiO_2), размеры которых в зависимости от условий процесса получения, могут изменяться в заданных пределах d = (260-350) нм. Материалы, созданные на основе опаловых матриц, представляют собой яркий пример трехмерных высокоупорядоченных структур в наноразмерном диапазоне. ОМ состоит из практически монодисперсных сферических глобул диоксида кремния (или другого вещества) с плотнейшей шаровой упаковкой. ~26 % объема опаловых матриц приходится на межсферические полости. Синтез нанокомпозитов на основе ОМ разного состава основан на заполнении порового пространства опаловой матрицы различными веществами, при этом порядок заполнения этих пустот в ОМ имеющими тот или иной контраст плотности, диэлектрической проницаемости или показателя преломления не только обуславливает свойства композитного материала (магнитные, проводящие, оптические, люминесцентные), но возможно оказывает влияние на структуру 3D-композита в целом.

В данной работе [1,2] исследовалась исходная (ОМ) и композит-ОМ с заполненным поровым пространством, а именно ОМ с золем оксида европия(ОМ/sol), ОМ с титанатом висмута (ОМ/$Bi_2Ti_2O_7$), ОМ с наночастицами оксида металла (железа) ОМ/М .

Измерения в ультрамалоугловой (УМУРН, USANS) и малоуглового области рассеяния нейтронов (МУРН, SANS) были проведены на установке D33 (реактор ILL, Гренобль, Франция) см. рис. 1, работающей в геометрии близкой к точечной, на двух длин волн нейтронов λ = 4,6 и 13 Å, $\Delta\lambda/\lambda$ = 10 %, в диапазоне переданных импульсов $0{,}012 \cdot 10^{-3} < q < 3 \cdot$нм$^{-1}$ и расчет из кривых см. рис. 1 внутри-частичной функции парных расстояний P(R), см. рис. 2.

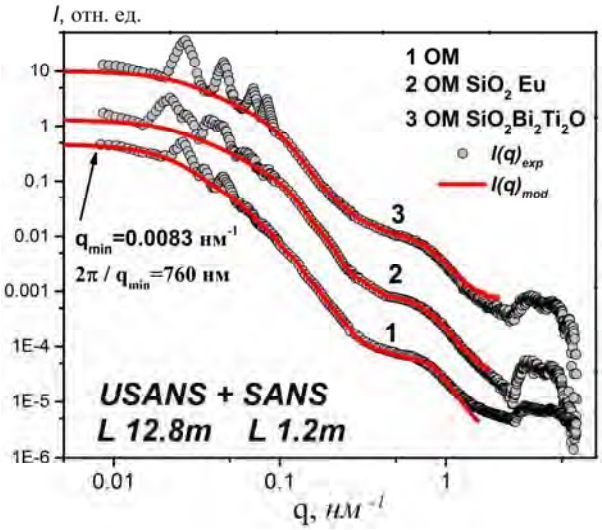


Рис. 1. USANS+SANS кривые рассеяния от исходной опаловой матрицы ОМ, и нанокомпозитов на её основе, L- расстояние образец – детектор

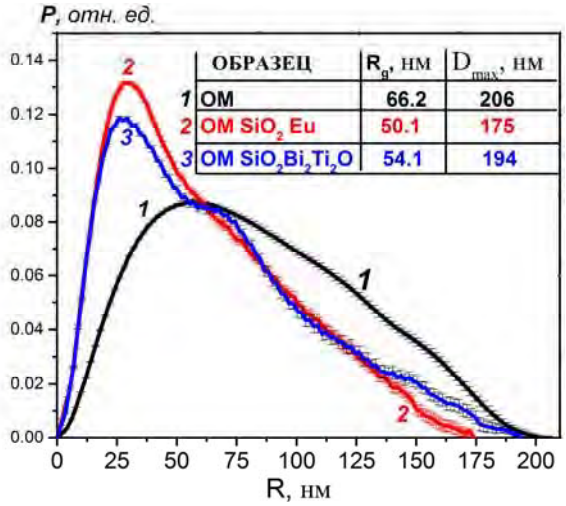


Рис. 2. Расчет из кривых рис.1 функций парных расстояний P(r), и из неё радиуса инерции и максимального размера частицы

В области ультрамалых углов 0,015 ≤ Q ≤ 0,1 нм$^{-1}$ на данных МУРН для всех образцов четко прослеживается набор дифракционных максимумов, которые можно отнести к рассеянию на упорядоченной структуре ОМ или композита. Расположение максимумов, характерных для исходной ОМ, примерно сохраняется для всех образцов, а различия в расположении рефлексов могут быть связаны со структурными особенностями заполнения пустот и возможным изменением структурного типа упаковки решетки композитов. Индицирование этих брэговских пиков в рамках ГЦК структуры позволило определить параметры элементарной ячейки опаловой матрицы и нанокомпозитов на ее основе, которые для всех образцов оказались одинаковыми и составили a = 400(5) нм, что соответствует размеру монодисперсных сферических частиц ~280(5) нм и согласуется с данными электронной микроскопии.

Список литературы

[1] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков "Структурные параметры упорядоченных нанокомпозитов на основе опаловых матриц по данным рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния. Опаловая матрица. Часть I" // Российские нанотехнологии **2018**, Т.13. № 7- 8. С.10-17.

[2] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков "Структурные параметры упорядоченных нанокомпозитов на основе опаловых матриц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Моделирование структурных и дисперсных характеристик нанокомпозитов по данным МУРР и МУРН. Часть II" // Российские нанотехнологии **2018**. Т.13. № 11-12. С.12-22.

СД-18

МАГНИТО- И ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Белокобыльский М.В., **Богатин А.С.**, **Кабиров Ю.В.**, **Сидоренко Е.Н.**

Южный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, 344006, Ростов-на-Дону, Россия, marks007@mail.ru

В нашей работе с целью создания материалов, обладающих несобственной пьезорезистивностью и магниторезистивностью одновременно, синтезированы композитные материалы на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) и второй диэлектрической фазы. В качестве диэлектрика использовались полимерный материал в виде микрогранул полиэтилена (MP) и силикона RTV (Silicon). Использование смеси полиэтилена и силикона в качестве диэлектрика, даёт возможность получить композитные материалы с упруго-эластичными свойствами, с проявляющимися магнито- и пьезорезистивными свойствами. Также были синтезированы композитные материалы на основе ультрадисперсного Fe и диэлектрической фазы MP и Silicon. Синтез композитов проведён в области температур t° от 140 °C до 150 °C и давлении p = 200 MPa в присутствии углеводородов. Исследованы электрические, пьезорезистивные и магниторезистивные свойства материалов.

Ключевые слова: манганит, композитные материалы, порог перколяции, пьезорезистивность, магниторезистивность.

Образцы синтезированы по технологии, описанной в работе [1]. Микроструктура образцов изучалась SEM микроскопом (JEOL-JSM 6390LA).

Исследование отрицательной изотропной магниторезистивности MR композитов LSMO/MP/Sil проведено в постоянном магнитном поле, напряжённостью до 15 kOe. Наибольшую величину отрицательной магниторезистивности MR показал состав 96%LSMO/ 2%MP/ 2%Sil = - 2.62 %.

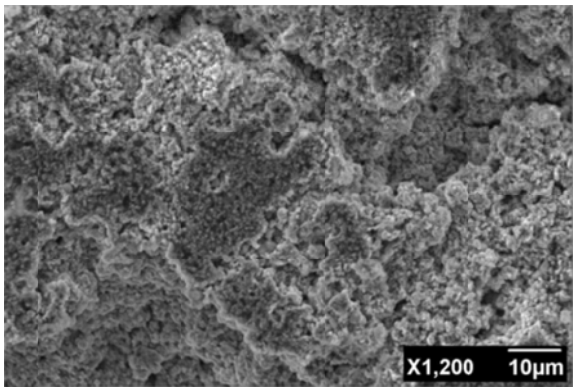


Рис. 1. Микроструктура образца 80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil

Расчёт магниторезистивности MR проводился по формуле:

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} * 100\%$$

Удельное сопротивление ρ образцов (1-x)LSMO/ (y)MP/ (y)Silicon (при массовых содержаниях x = 70-96 %, y = 2-15 %) от концентрации диэлектрика, имеет экстремальный характер.

Зависимость пьезорезистивности PR (%) от суммарной концентрации диэлектрической фазы полиэтилена MP и силикона Silicon RTV также имеет экстремальный характер. Расчёт пьезорезистивности PR проводился по формуле:

$$PR = \frac{R_0 - R_p}{R_0} * 100\%$$

Максимум пьезорезистивности PR в 33 % показал образец 80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil вблизи порога перколяции. Измерения электрического сопротивления R (kOm) от одноосного давления p (Pa) (рис. 2) показывают существенный гистерезис образца 80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil.

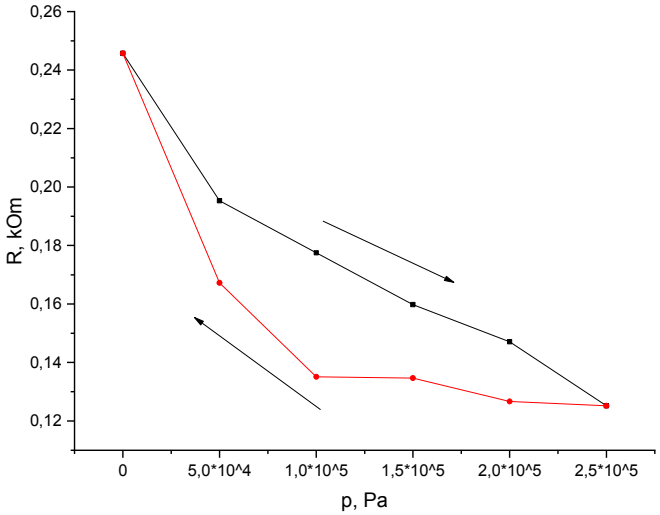


Рис. 2. Электрическое сопротивление R (kOm) от одноосного давления p (Pa) образца 80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil

Список литературы

[1] Y.V. Kabirov, A.S. Bogatin, E.N. Sidorenko, M.V. Belokobylsky, A.S. Mikheikin, A.O. Letovaltsev, A.L. Bulanova, N.V. Prutsakova. Piezoresistance and magnetoresistance of composites based on manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Letters on Materials, том 9, выпуск 2, p. 223-227, **2019**, https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-223-227.

СД-19

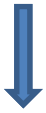
НОВЫЙ ПОЛИЯДЕРНЫЙ СИЛСЕСКВИОКСАН МЕДИ И НАТРИЯ С АНИЗОТРОПНОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛЫ: УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОГО РСА

Белякова О.А.[1], **Астахов Г.С.**[2,3], **Биляченко А.Н.**[2,3], **Хрусталев В.Н.**[2]

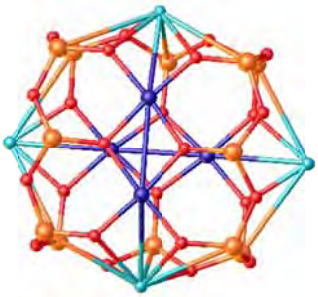
[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,* olbelyak@catalysis.ru
[2]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[3]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

Каркасные полиядерные металлосилсесквиоксаны – обширный класс соединений, проявляющих богатое структурное разнообразие в сочетании с интересными функциональными свойствами, в том числе высокую активность в гомогенных реакциях окисления пероксидами [1]. Большой интерес вызывает целенаправленное формирование координационных полимеров и металл-органических каркасов на основе металлосилсесквиоксанов. В рамках систематического изучения реакционной способности медь и натрий-содержащих силсесквиоксанов недавно выделен и структурно охарактеризован новый необычный полиядерный каркас (на схеме справа).

$[PhSi(O)ONa)]_n + CuCl_2$

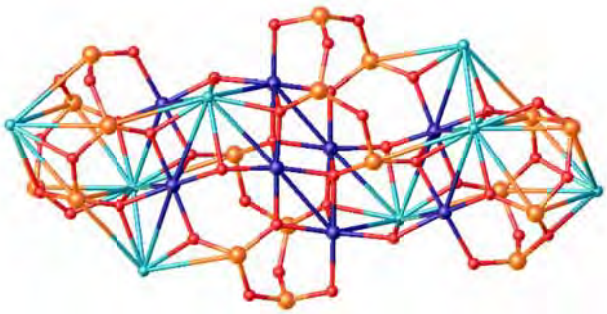


EtOH



$(PhSiO_{1.5})_{12}(CuO)_4(NaO_{0.5})_4 \cdot nEtOH$

(1)



$[(PhSiO_{1.5})_{18}(CuO)_8(NaO_{0.5})_6(\mu_3\text{-}OH,H_2O)_4]^-[Na^+] \cdot nEtOH$

(2)

На схеме изображены молекулярные каркасы двух медь и натрий-содержащих силсесквиоксанов, выделенных из одной реакционной смеси. Органические фрагменты (фенильные заместители у атомов кремния и координированные молекулы этанола на атомах натрия не приведены). Цветовая кодировка: синий – Cu, голубой – Na, оранжевый – Si, красный – O. Кристаллические структуры были установлены по данным РСА с

использованием синхротронного излучения (Курчатовский источник синхротронного излучения, Москва) [2]. Экспериментальные данные были получены для мелкого, слабоотражающего кристалла с частичной структурной разупорядоченностью, исследование которого было невозможно на лабораторном дифрактометре. Структура была решена прямыми методами с использованием программы Shelxt. Уточнение структуры проводилось с использованием графической оболочки Olex2.

Каркас **1** наблюдался ранее в виде различных сольватов [3,4]. А вот структура **2** не имеет аналогов среди описанных ранее металлосилсесквиоксанов. Молекула характеризуется сильно вытянутой формой, в ней можно формально выделить несколько чередующихся слоев-«палуб» (multidecker). При этом принцип структурирования соединения **2** принципиально отличен от других примеров многопалубных металлосилсесквиоксанов [5,6].

В докладе обсуждается возможный механизм самоорганизации, приводящей к образованию такой молекулы, а также структурные особенности и свойства нового соединения.

Список литературы

[1] Journal of Cluster Science. **2019**. V. 30. P. 1283-1316.
[2] Crystals. **2017**. V. 7. No. 11. P. 325-1-19.
[3] Dalton Transactions. **2014**. V. 43. P. 872-882.
[4] Dalton Transactions. **2017**. V. 46. P. 12935-12949.
[5] ChemCatChem, **2017**. V. 9. P. 4437-4447.
[6] Crystal Growth & Design. **2018**. V. 18. P. 5377-5384.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3), гранта РФФИ 20-03-00542, а также программы РУДН «5–100».

СД-20

ПРОБООТБОР ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Васекина Т.Ф., Пухова О.Е.

Акционерное общество «Научно-производственный комплекс «Суперметалл имени Е.И. Рытвина», Москва
analys@supermetal.ru

Отбор представительной пробы – важная составляющая работы аналитической лаборатории. Представительная проба позволяет экстраполировать полученные результаты испытания пробы на весь объект, от которого она отобрана. Получение представительной пробы особенно важно в аналитической химии драгоценных металлов, т.к. в случае испытания драгоценных металлов важно не только установить соответствие металла или сплава требованиям, которые регламентируются в нормативно-технических документах, но и определить содержание драгоценных металлов в любых объектах для их учета.

Существующие методы отбора представительной пробы от металлов и сплавов сложны технически, трудоемки и требуют комплексной пробоподготовки. Предлагаемый для черных и цветных металлов способ зачерпывания расплава металла и охлаждения его в специальных изложницах не всегда может быть применен для драгоценных металлов и сплавов из-за малого количества расплава. Способ высверливания пробы из слитка приводит к нарушению целостности слитка и требует его повторной переплавки или фрезеровки, а также дополнительной пробоподготовки полученной стружки [1-4].

В испытательной лаборатории НПК «Суперметалл» применяется отбор огненно-жидкой пробы в индукционных плавильных печах, обеспечивающих постоянное перемешивание расплава, путем его всасывания в кварцевую трубку с получением пробы в виде стрежня. Быстрое охлаждение отобранной пробы исключает образование ликваций в объеме стержня, которое может привести к неоднородности структуры пробы. От полученных стержней отделяют четыре фрагмента: верхний и нижний фрагменты отбрасывают для исключения возможных неоднородностей, возникающих на краях стержней при их кристаллизации, а из двух средних подготавливают образцы для испытаний.

Было проведено экспериментальное оценивание неопределенности (погрешности) отбора проб (показателя воспроизводимости) путем вычисления

и последующего сравнения неопределенности опробования и неопределенности анализа (испытания). Для этого экспериментальным путем для десяти партий каждого материала получены данные о содержании компонентов основного состава и примесей в драгоценных металлах и их сплавах. От опробуемой партии материала отбирали удвоенное число проб. Отбор проводили согласно требованиями принятого в испытательной лаборатории стандарта организации «Пробоотбор и пробоподготовка драгоценных металлов и сплавов». Для каждой пробы были проведены по два испытания разными операторами в разное время. Каждый результат анализа являлся средним арифметическим результатом из трех или четырех параллельных определений согласно принятым в испытательной лаборатории методикам испытаний. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения среднеквадратического отклонения, характеризующие показатели воспроизводимости, обусловленные анализом $U_{ан.}(\sigma(\Delta)_{ан.})$ и опробованием $U_{опроб.}(\sigma(\Delta)_{опроб.})$.

Результаты анализа изученных элементов во всех исследованных материалах. показали, что среднеквадратические отклонения, характеризующие показатели воспроизводимости, обусловленные анализом, значительно выше среднеквадратических отклонений, характеризующих показатели воспроизводимости, обусловленные пробоотбором (опробованием). Таким образом, составляющая неопределенности (погрешности), обусловленная пробоотбором, не оказывает значимого влияния на конечный результат измерений и может не учитываться при определении содержания драгоценных металлов и примесей в объектах испытаний. Результаты эксперимента включены в разработанный испытательной лабораторией стандарт организации по пробоотбору и пробоподготовке драгоценных металлов и их сплавов.

Список литературы

[1] Маренков Е.А. Справочник пробирера // М., Госфиниздат. **1953**.

[2] Справочник. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под ред. И.Ф. Барышникова // М., Металлургия. **1978**.

[3] Справочник. Анализ металлов. Пробоотбор. Под ред. В.Г. Мизина и Р.Б. Кричевец // М., Металлургия. **1981**.

[4] Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки: (учеб. пособие) // Москва: Бином. Лаборатория знаний. **2011**.

СД-21

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ 2-(N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАТОВ МЕДИ С 2,2'-БИПИРИДИНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Власенко В.Г.[1], **Бурлов А.С.**[2], **Кощиенко Ю.В.**[2], **Чальцев Б.В.**[2], **Зубавичус Я.В.**[3], **Лазаренко В.А.**[4], **Хрусталев В.Н.**[5,6]

[1]НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия,
[2]НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия,
[3]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[4]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
[5]Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
[6]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Синтезирован бензоилгидразон-2-(N-тозиламино)бензальдегида (H_2L) – потенциальный тридентатный лиганд (1) при координации с металлами. Взаимодействием H_2L и моногидрата ацетата меди $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ в метанольном растворе CH_3OH с добавлением эквимолярных количеств 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина получены моноядерные комплексы 2a,b (Схема).

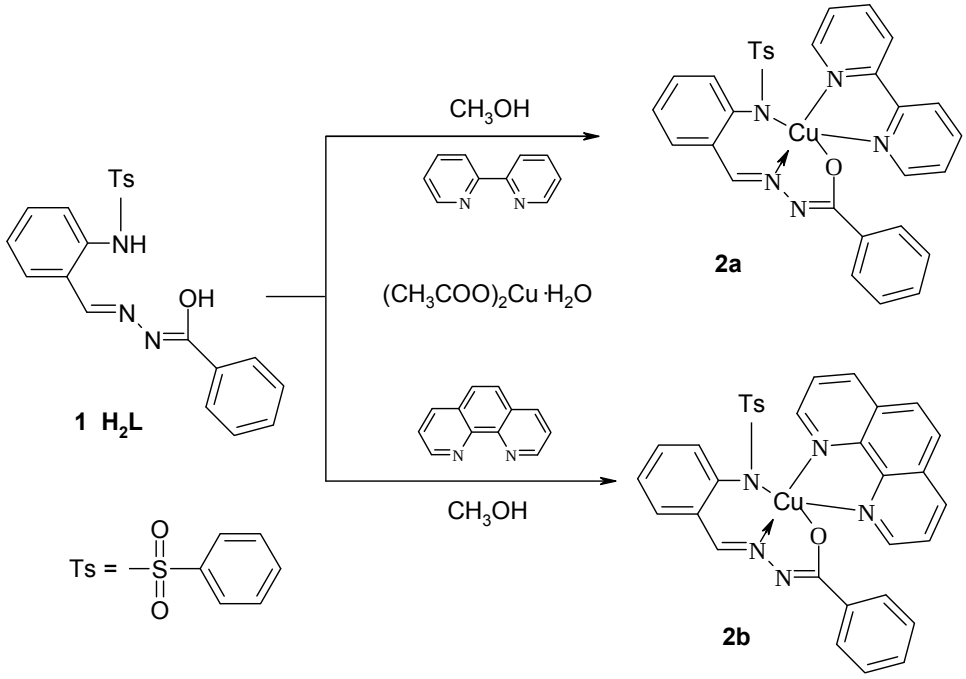


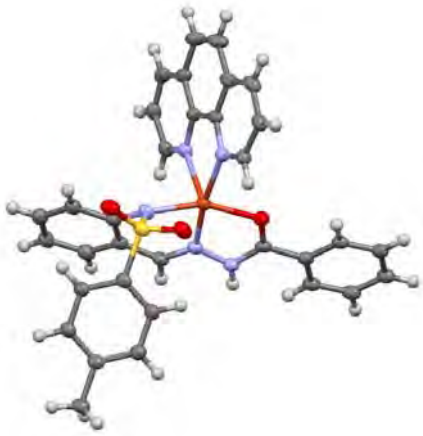
Схема. Синтез комплексов меди 2a,b

Структуры комплексов определены методами ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии, магнетохимии и РСА. В ИК-спектрах комплексов **2a,b**, по сравнению со

спектром H_2L (1) исчезают полосы валентных колебаний ν(N–H) тозилированной аминогруппы при 3215 см$^{-1}$ и полосы поглощения ν(C=O) 1668 см$^{-1}$ лиганда, а полосы поглощения $\nu_{as}(SO_2)$ и $\nu_s(SO_2)$ понижаются, соответственно, на 20 и 50 см$^{-1}$, что характерно при образовании хелатных структур. Комплексы парамагнитны при комнатной температуре. Значения $\mu_{эфф}$ = 2.0-2.2 МБ и не меняется с понижением температуры, что свидетельствует о их моноядерном строении и отсутствии заметных межмолекулярных обменных взаимодействий в соединениях Cu(II) (d^9, S = 1/2).

Кристаллические структуры комплексов меди 2a,b (см. рис. 1) установлены методом рентгеновской монокристальной дифракции на станции РСА Курчатовского центра синхротронных исследований (Москва).

2a



2b

Рис. 1. Молекулярная структура **2a** и **2b**

По данным РСА координационный полиэдр иона меди(II) в комплексах **2a** и **2b** представляет сильно искаженную тетрагональную пирамиду. Азометиновый лиганд тридентатно координирован к иону меди(II) аминным и азометиновым атомами N (R = 1.948, 2.012 Å (**2a**) и R = 1.958, 1.980 Å (**2b**)) и атомом O (R = 1.980 Å (**2a**) и R = 1.951 Å (2b)) гидразонового фрагмента. Кроме того бидентатно координированы через эндоциклические атомы N молекулы 2,2'-бипиридина (R = 2.013, 2.286 Å (**2a**)) или 1,10-фенантролина (R = 2.027, 2.251 Å (**2b**)) (рис. 1) с образованием соответствующих моноядерных аддуктов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания.

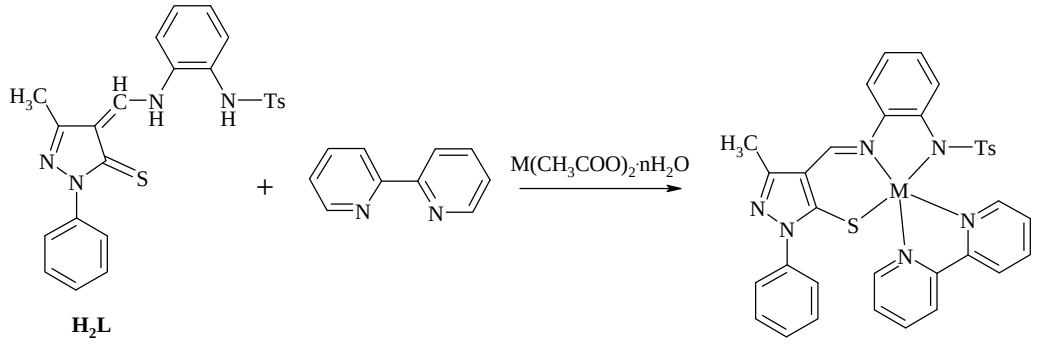
СД-22

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДДУКТОВ ХЕЛАТОВ Cu(II), Ni(II), Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ N,N,S ТРИДЕНТАТНОГО ТОЗИЛАМИНОФУНКЦИОНАЛИЗОВАННОГО ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА С 2,2'-БИПИРИДИНОМ

Власенко В.Г.[1], **Гарновский Д.А.**[2], **Ураев А.И.**[3], **Лысенко К.А.**[4], **Бурлов А.С.**[3], **Кощиенко Ю.В.**[3], **Зубавичус Я.В.**[5], **Тригуб А.Л.**[6]

[1]*НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[4]*Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*
[5]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[6]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Осуществлен синтез аддуктов 2,2'-бипиридина (**bipy**) хелатов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) на основе N,N,S тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа (**H_2L**) – продукта конденсации 2-тозиламиноанилина с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-тионом, общей формулы [**MLbipy**] (схема).



M = Cu(II) (**1**), Ni (II) (**2**), Zn(II) (**3**), Cd(II) (**4**)

Схема. Синтез комплексов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) **1-4**

Строение и состав комплексов подтверждены данными C, H, N элементного анализа, ИК спектроскопии и магнетохимических измерений. Локальное атомное строение комплексов **1-4** установлено из анализа EXAFS рентгеновских Ni, Cu, Zn и Cd *K*-краев поглощения. Показано, что ближайшее атомное окружение ионов металлов во всех комплексах **1-4** состоит из 2-х атомов азота, атома S тридентатного лиганда основания Шиффа и 2-х атомов

азота 2,2'-бипиридина. Кристаллическое строение **H_2L** и аддуктов Cu(II), Zn(II), Cd(II) **1,3,4** доказано результатами РСА (рис.).

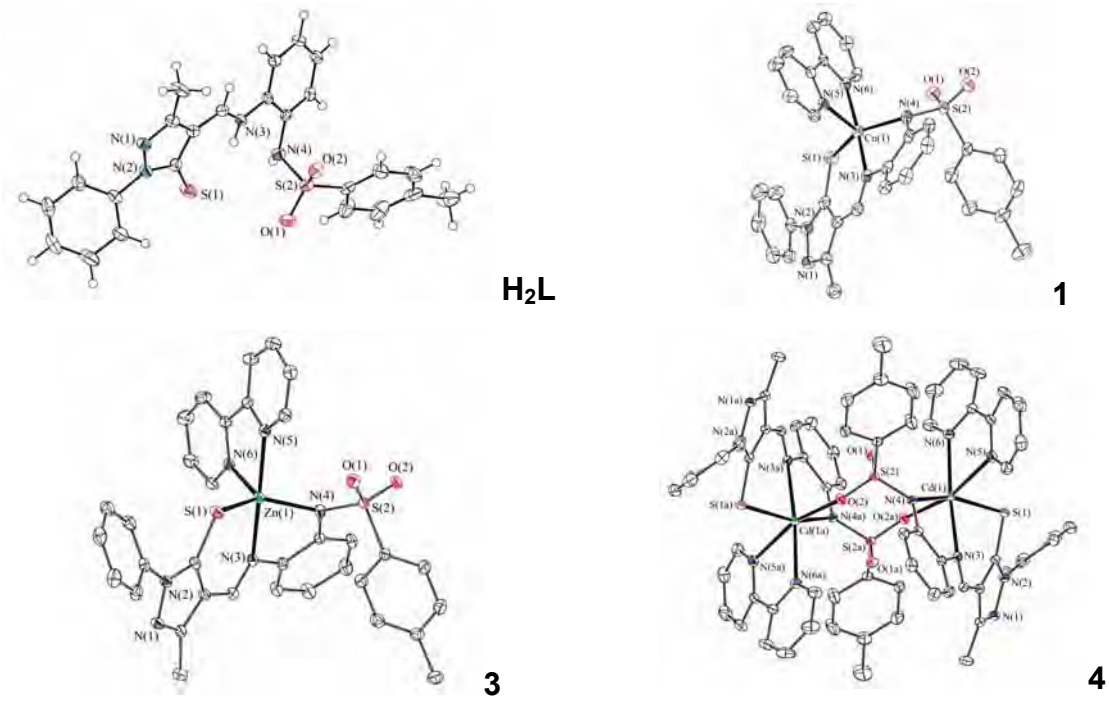


Рис. Структуры молекул **H_2L** и комплексов **1,3,4**

В монокристалле соединения **H_2L** содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами, находящиеся в тиопиразолоновой таутомерной форме. Длины связей C–C в ароматических циклах и двойных связей N–N, N–C и N=C в молекуле близки к стандартным значениям. Молекулярные структуры комплексов **1** и **3** близки, координационный полиэдр ионов меди и цинка может быть описан как искаженная тригональная бипирамида, в которой экваториальные позиции занимают аминный атом N, атом S тиопиразолонного фрагмента и атом N координированной молекулы дипиридила. Экваториальные позиции занимают азометиновый и бипиридиновый атомы N. Между bipy лигандами соседних молекул комплексов **1** и **3** в монокристалле имеет место π-стэкинг взаимодействие. С кадмием(II) азометиновый лиганд образует центрально-симметричный димер **4** состава $[Cd_2L_2(dipy)_2]\cdot 2CH_3CN\cdot 2CH_3OH$. Образование димера обусловлено координацией атома к иону Cd атома O сульфамидной группы. Координационный полиэдр атома Cd – искаженный октаэдр.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания.

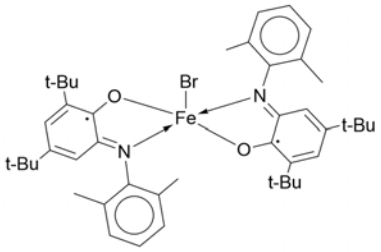
СД-23

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА БРОМ-БИС(*О*-ИМИНОБЕНЗОСЕМИХИНОНАТО)Fe(III)

Власенко В.Г.[1], **Гуда А.А.**[2], **Чегерев М.Г.**[3], **Солдатов А.В.**[2]

[1]*НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Одним из интересных и перспективных эффектов в области молекулярного магнетизма является спин кроссовер (STO) для соединений металлов первого переходного ряда $3d^4$ – $3d^7$. Вследствие расщепления энергий d-орбиталей в поле лигандов, ионы переходных металлов могут находиться как в низкоспиновом (LS), так и высокоспиновом (HS) состояниях в зависимости от природы лигандного поля относительно иона металла. Электронная структура и атомное строение таких соединений чрезвычайно чувствительны к изменениям спинового состояния, что проявляется в изменении их оптических свойств, магнитных характеристик, структурных параметров. Одними из активно изучаемых соединений, проявляющих STO, являются моноядерные комплексы железа(III) (d^5) с редокс-активными лигандами, такими как *о*-бензосемихинонаты. В настоящей работе проведено исследование методом рентгеновской спектроскопии поглощения температурной зависимости параметров локального атомного строения комплекса бром-бис(*о*-иминобензосемихинонато)Fe(III) (**1**).



Рентгеновские Fe *K*-края поглощения в температурном интервале 8- 300 K получали на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва). На рис. 1 показаны нормированные XANES и модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS Fe *K*-края поглощения для комплекса **1** при различных температурах. Изменение

характеристик XANES комплекса **1** проявляется в энергетическом сдвиге Fe *K*-краев поглощения и предкраевого пика с изменением температуры, что можно связать с изменением спинового состояния поглощающего иона железа.

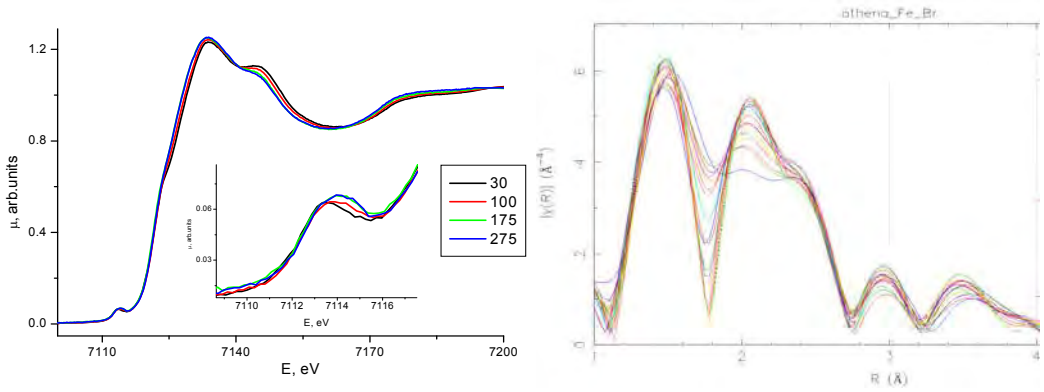


Рисунок 1. XANES (предкраевая структура показана на вставке) и МФТ EXAFS Fe *K*-края поглощения для комплекса **1** в температурном интервале 20-295 К

Количественные характеристики локального атомного окружения ионов железа в **1** при различных температурах найдены из анализа EXAFS Fe *K*-краев поглощения. На рис. 2 показана температурная зависимость расстояний Fe-N, Fe-O Fe-Br. Как видно из рис. 2 в температурном интервале 14-100 К расстояния Fe-N, Fe-O в комплексе **1** практически не меняются, в интервале 100-200 К происходит их резкий рост примерно на 0.1 Å и после 200 К происходит плавный небольшой рост этих расстояний. Можно сделать вывод, что в **1** наблюдается STO при $T_{1/2} \approx 130$ К. Отметим, что расстояние Fe-Br меняется мало во всем температурном интервале, указывая, что апикальный атом брома не участвует в структурной перестройке при STO.

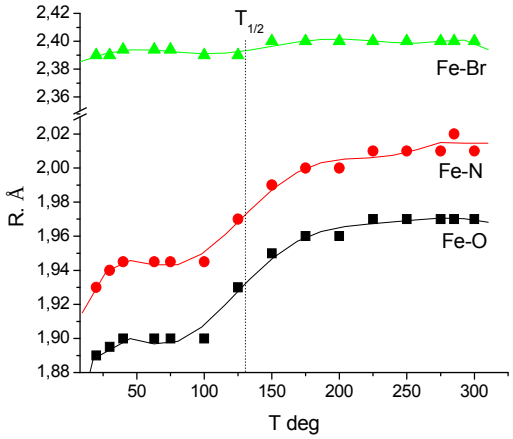


Рисунок 2. Температурная зависимость длин связей Fe-X (X = O, N, Br) в **1**

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-02-40029).

СД-24

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АМИНОКИСЛОТ

Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия, E-mail: Golovanoa2000@mail.ru

Взаимодействие органической и минеральной составляющих имеет большое значение в процессах биогенной кристаллизации. Аминокислоты играют важную роль в обмене веществ живого организма. Существует ряд предположений, согласно которым в основе процессов минерализации лежит адсорбционное взаимодействие аминокислот, свободных и связанных в белковые молекулы, с неорганическими компонентами биожидкостей и формирующимися фазами. В работе изучена адсорбция и десорбция аминокислот на поверхности и брушита.

Адсорбционный эксперимент: массу твердой фазы 0,5 г помещают в колбу и заливают раствором аминокислоты. Варьируется концентрация аминокислотыи значение pH 5,00-8,00 ± 0,05 с шагом 0,50. Проводят встряхивание в течение 30 минут, после чего оставляют на 48 часов. Десорбционный эксперимент: массу фосфата кальция с адсорбированной аминокислотой массой 0.5 г помещают в колбу и заливают водным раствором. Варьируется pH 5,00-9,00 ± 0,05 с шагом 1,00. Встряхивают колбу в течение 30 минут, после чего оставляют на 7 дней. По истечении указанного времени содержимое колб фильтруют, отделяя твёрдую фазу, и определяют содержание аминокислот в фильтрате.

По результатам адсорбционного эксперимента были получены изотермы адсорбции аминокислот на брушите. Получено, что для глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот характерна максимальная адсорбция при pH = 7.50 ± 0.05, аргинина при pH = 8.00 ± 0.05, а для пролина при pH = 5.00 ± 0.05. Для установления уравнения описывающего адсорбцию, сделана обработка экспериментальных данных с позиции теории Лэнгмюра (1) и теории Фрейндлиха (2). Получено, что адсорбция глицина, аспарагиновой и глутаминовой кислот имеют хорошую корреляцию в линейных координатах

модели Фрейндлиха в большей степени, а аланин, аргинин и пролин, напротив, в линейных координатах модели Лэнгмюра.

Выявлено, что десорбция аминокислот с поверхности брушита достигает максимального значения при pH, которые находятся ближе к изоэлектрической точке аминокислот. Значение десорбции, полученное при pH = 7,50, возрастает в предложенном ряду: пролин < аргинин < глутаминовая кислота < аспарагиновая кислота = аланин = глицин. Отличие сорбции-десорбции аминокислот на брушита зависит от состояния стркутуры фосфата кальция и строения аминокислот.

СД-25

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия,
E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Гидроксилапатит широко применяется в медицине, вследствие наличия следующих свойств: препарат на основе гидроксиапатита кальция, не вызывая отторжения, стимулирует образование костной ткани, и обеспечивает биологическую совместимость с тканями человека; после того как препарат вводят в костные полости, с течением времени происходит его замещение на полноценную и здоровую костную ткань. Для расширения границ применения материалов на основе гидроксилапатита проводят его химическое модифицирование биогенными элементами. Кремний относится к числу незаменимых элементов для животных и человека. Установлено, что в состав естественной межтканевой жидкости человека входят силикат-ионы. Синтетические кальций-фосфатные биоматериалы, в структуру которых входит кремний, обладают повышенной биологической активностью по сравнению с незамещенным ГА, способствуют росту внеклеточного матрикса и ускорению минерализации костной ткани

В настоящее время актуальной задачей является разработка более совершенного метода получения монофазного кремнийсодержащего гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_3)_x(OH)_{2-x}$, который имел бы высокую степень кристалличности, развитую удельную поверхность, и отношение Ca/(P+Si) близкое к стехиометрическому значению (1,67), обладающего высокой биосовместимостью и регулируемой биорезорбируемостью.

Синтез гидроксилапатита проводится путем осаждения при сливании растворов нитрата кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, двузамешенного фосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и водного раствора аммиака NH_4OH. Добавку силикат-ионов водили в виде $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Концентрации исходных реагентов рассчитывали таким образом, чтобы соотношение $n_{исх} = Ca(NO_3)_2 / (NH_4)_2HPO_4$ составляло 1.70. В ходе эксперимента варьировали концентрацию силикат-ионов в диапазоне от 1 до 30 % и время синтеза 24 и 48 ч. После фильтрования осадок промывают не менее трех раз водой (V = 50 мл), высушивают в сушильном шкафу при температуре ~ 80 °C до полного удаления воды. Затем осадок переносят в маркированную емкость, взвешивают на аналитических весах и далее исследуют с помощью группы физико-химических методов.

Термогравиметрический анализ синтезированных образцов массой 0.1000 ± 0.0002 г проводили в муфельной печи («LF-7/13-G1», LOIPLF) при температурах от 600 до 1000 °С с интервалом 100 °С в течение 1 часа (после выхода печи на рабочий режим). После прокаливания образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры, по разнице масс до и после прокаливания рассчитывали убыль массы вещества в результате термообработки.

В ходе эксперимента, установлено, что при варьировании концентрации силикат-ионов образуется кремнийсодержащий карбонатгидроксилапатит А-типа. Показано, что с возрастанием концентрации силикат-ионов в исходном реакционном растворе уменьшается содержание фосфат-ионов в составе синтезированных образцов, что говорит о возможном изоморфном замещении.

Для синтезированных кремнийсодержащих образцов была проведена термообработка в диапазоне температур 600-1000 °С. После термообработки, для всех образцов наблюдается увеличение общей потери массы с ростом температуры прокаливания. В интервалах температур 298-503 К происходит удаление из состава образцов не связанной и адсорбционной воды. При $T > 873$ К из структуры нКГА выходят CO_3^{2-}. Для полученных осадков термодеструкция начинается при температурах порядка 1073 К. В результате выхода CO_3^{2-} из структуры происходит разложение нКГА и формирования двух фаз: β-ТКФ и Si-ГА.

Результаты РФА подтверждают наличие двух фаз в осадках после прокаливания. По мере повышения исходной концентрации силикат – ионов интенсивность дифракционных максимумов увеличивается, а их ширина уменьшается, что свидетельствует о большей степени закристаллизованности. Результаты РФА согласуются с данными ИК-спектроскопии. На спектрах образцов, полученных после прокаливания при $T = 800$ °С, наблюдаются полосы поглощения характерные для колебания связи P-O в тетраэдре PO_4^{3-}. На спектрах присутствуют полосы поглощения при 450-550 см$^{-1}$, это указывает на то, что в структуре синтезированных фосфатов кальция присутствуют силикат-ионы. После термообработки исчезают пики при 1383 и 873-880 см$^{-1}$, что соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи C=O. С увеличением концентрации силикат-ионов в образцах происходит возрастание интенсивности и расширения пика при 1096 см$^{-1}$, характерного для колебаний связи P-O и валентных колебаний Si-O.

Полученные двухфазные композиционные материалы, состоящие из Si-ГА и β-ТКФ характеризуются высокой степенью биорезорбируемости, что позволяет использовать их как биосовместимые материалы в медицине.

СД-26

ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МОНОСАХАРОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ РОССИЙСКОГО И ИНДИЙСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Демидова Ю.С.[1], Симакова И.Л.[1], Bokade V.V.[2], Rissanen J.V.[3], Мурзин Д.Ю.[3]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India
[3]Åbo Akademi, Åbo/Turku, Finland
simakova@catalysis.ru

Эффективная переработка биомассы направлена на увеличение выхода ценных компонентов, таких как моносахара, состав которых определяется видом растения, географическим местом произрастания (климатическими и почвенными условиями) и другими факторами [1].

Работа направлена на исследование количественного состава сахаров в образцах лигноцеллюлозного сырья российского и индийского происхождения, соломы пшеницы (Индия) и опилок березы, осины и сосны (Россия), методом кислотного метанолиза с последующей дериватизацией силилирующими агентами для ГЖХ анализа. Метод выбран как наименее деструктивный, по сравнению с другими, например, с методом кислотного гидролиза, в ходе которого может происходить кислотная деструкция моносахаридов, что искажает результаты анализа [2]. Для проведения метанолиза к образцу биомассы (10 мг, сушеной) добавляли 2 мл раствора HCl/MeOH (безводного) (2М), выдерживали 5 ч при 100 °С, охлаждали до $T_{комн}$ и нейтрализовали пиридином [3]. Площади пиков определяли из хроматограмм (Рис. 1.1), а удельные концентрации сахаров определяли по формуле:

$$C_i = \frac{A_i}{A_{in-std}} \cdot \frac{V_{in-std} \cdot C_{in-std}}{V_i} \cdot \frac{1}{\frac{A_{i-cal}}{A_{in-std-cal}}}$$

Где C_i и C_{in-std} – удельные концентрации сахара и внутреннего стандарта, соответственно, г/л; A_i, A_{in-std}, A_{i-cal}, $A_{i-std-cal}$ – площади сахара, внутреннего стандарта, сахара в калибровочном графике и внутреннего стандарта из калибровочного графика, соответственно, V_i, V_{in-std} – объемы образца и внутреннего стандарта, соответственно, л.

В качестве внутреннего стандарта использовали раствор сорбитола в MeOH (0,1 мг/мл) добавляемого после проведения метанолиза. ГЖХ анализ проводили на капиллярной колонке HP-1 (ПИД (Рис. 1)).

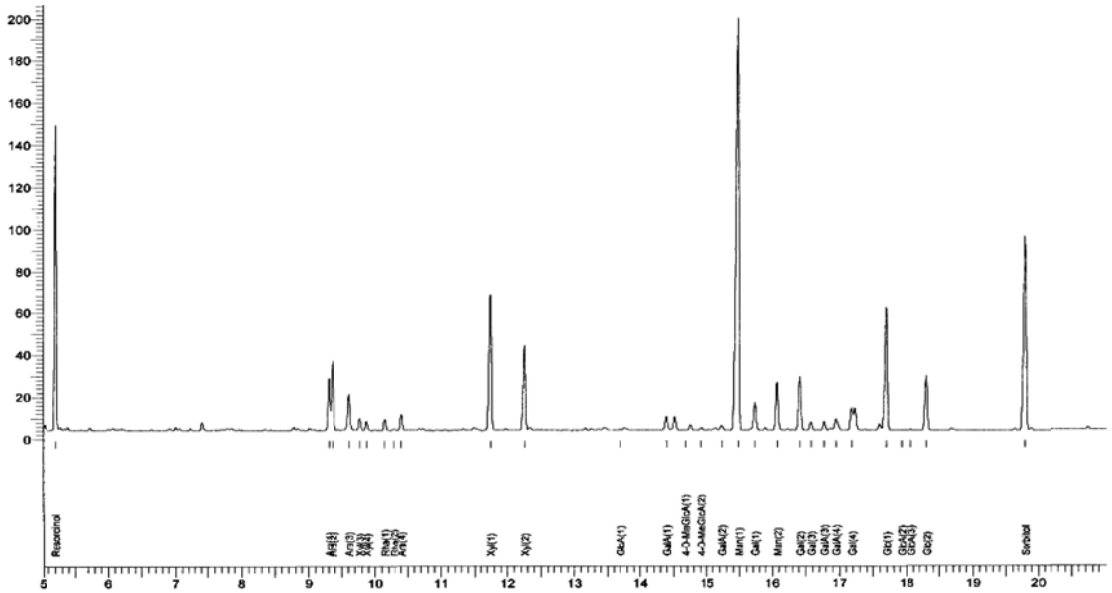


Рис. 1. Хроматограмма ГЖХ анализа сахаров, содержащихся в образцах лигноцеллюлозы российского и индийского происхождения (4-O-MeGlcA – 4-O-метилглюкуроновая кислота (М.м. 208,166), Ara – арабиноза (М.м. 150,13), Gal – галактоза (М.м. 180,16), GalA – галактуроновая килота (М.м. 194,1), Glc – глюкоза (М.м. 180,16), GlcA – глюкуроновая кислота (М.м. 194,1), Man – манноза (М.м. 180,16), Rha – рамноза (М.м. 164,16), Xyl – ксилоза (М.м. 150,13))

На основании полученных абсолютных значений удельных концентраций моносахаров были рассчитаны относительные количества моносахаров в мольных % от общего содержания сахаров в образцах (Табл. 1).

Табл. 1. Относительное количество моносахаров (мол. %)

Образец	4-O-MeGlcA	Ara	Gal	GalA	Glc	GlcA	Man	Rha	Xyl
Березовые опилки	4,8	2,5	2,5	5,3	11,2	0,7	3,7	1,7	67,6
Осиновые опилки	3,1	9,0	9,1	4,3	15,0	0,6	33,9	1,1	23,6
Сосновые опилки	3,4	7,1	7,4	6,1	14,3	1	37	1	23,4
Солома пшеницы	1,7	9,5	2,5	1,4	14,4	1,2	1	1	68,2

Полученные результаты могут быть использованы для разработки one-pot метода синтеза левулиновой кислоты из лигноцеллюлозного сырья [4].

Список литературы

[1] Chamnankid B., Ratanatawanate C., Faungnawakij K. Chem. Eng. J. 258 (**2014**) 341.

[2] Bertaud F., Sundberg A., Holmbom B. Carbohydrate Polymers 48 (**2002**) 319.

[3] Sundberg A., Sundberg K., Lillandt C., Holmbom B. Nord. Pulp Pap. Res.41 (**1996**) 216.

[4] Bisen S., Niphadkar P., Nandanwar S., Simakova I., Bokade V. Sustain. Energy&Fuels, **2020** (в печати).

Благодарность

Работа поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/P-323.

СД-27

ФОСФАТЫ $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Ln^{3+}$, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

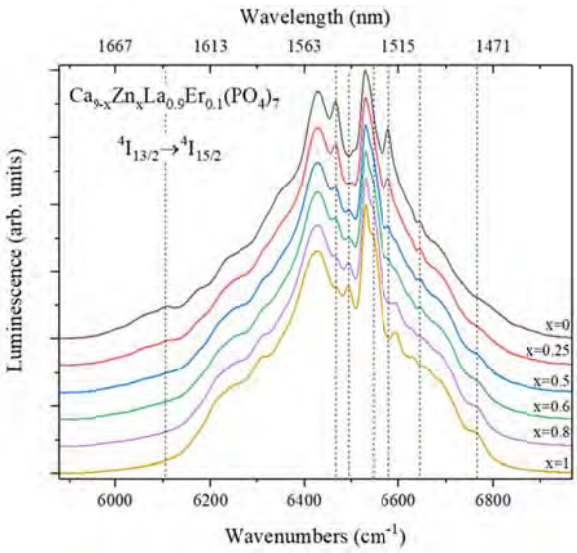
Дихтяр Ю.Ю.[1], **Дейнеко Д.В.**[1], **Болдырев К.Н.**[2]

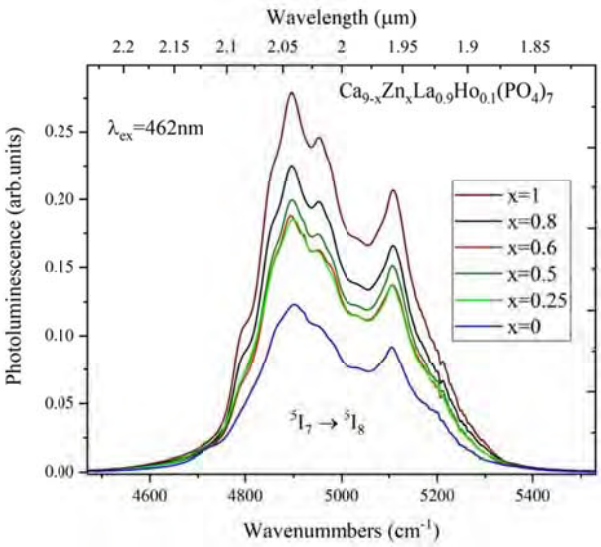
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия*

Несмотря на то, что молекулярные механизмы перерождения обычных клеток организма в раковые до сих пор остаются не совсем ясны, но в настоящее время проводится поиск эффективных лекарств и средств диагностики от данного заболевания. Тераностические агенты – вещества, которые можно использовать как для визуализации, так и для терапевтических целей представляют интерес для решения данной проблемы.

Ионы Er^{3+}, Ho^{3+} в определенной матрице являются перспективными активаторами в качестве биологической метки. Интересной кристаллической матрицей для допирования ионами РЗЭ являются фосфаты со структурой минерала витлокита. Фосфаты состава $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Ln^{3+}$ (Ln = Ho, Er) изоструктурны минералу витлокиту и кристаллизуются в полярной (R3c) или центросимметричной ($R\bar{3}c$) федороских группах, в зависимости от содержания катионов Zn^{2+}. Данные соединения рассматриваются как перспективные материалы для дизайна материалов, способных люминесцировать в ближнем ИК-диапазоне, что позволит в дальнейшем их использовать для тераностических целей.

В настоящей работе исследовали влияние катионов Zn^{2+} и Sr^{2+} на люминесцентные свойства витлокитоподобных твердых растворов, допированных катионами Er^{3+}, Ho^{3+}. Полученные образцы охарактеризованы методом РФА, ГВГ и люминесценции. Исследованы диэлектрические свойства составов с Er^{3+} для более детального установления пространственной группы симметрии – нецентросимметричной R3c, или центросимметричной $R\bar{3}c$, так как рентгенографически данные группы симметрии неразличимы в условиях лабораторного рентгенографического эксперимента.





На представленных рисунках видно изменение формы спектра в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+}. Видны множественные пики для основных переходов, что связано со Штраковской структурой основного и возбужденного состояния каждого из центров люминесценции (3 в случае группы R3c и 2 в случае группы $R\bar{3}c$). Монотонное перераспределение расщеплений переходов связано с различным влиянием кристаллического поля, которое также меняется в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+}.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00929.

СД-28

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА TiNiCu

Дядечко А.А., Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Бородако К.А.

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия
kalba169@gmail.com

Сплавы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), представляют яркий пример так называемого интеллектуального функционального материала. Быстрое развитие этих материалов в последние десятилетия связано, с одной стороны, с разработкой эффективных способов их получения, а с другой стороны – с высоким комплексом физико-механических свойств, которыми они обладают, что обеспечивает их успешное применение в робототехнике, авиационных и космических технологиях, энергетике, приборостроении, биомедицине и биотехнологии [1-3].

Заметное место в ряду материалов с ЭПФ занимают сплавы квазибинарной интерметаллической системы TiNi–TiCu, которые характеризуются не только высокими значениями параметров ЭПФ, но и привлекают внимание возможностью значительно уменьшить температурный и деформационный гистерезис по сравнению с бинарным сплавом TiNi. В данной работе сплав системы TiNi-TiCu с содержанием меди 25 ат.% был получен методом быстрой закалки из жидкого состояния при скорости охлаждения расплава около 10^6 К/с в виде слоистой аморфно-кристаллической ленты толщиной 25-30 мкм [4]. Затем кристаллизацию аморфного состояния осуществляли двумя способами: изотермической термообработкой (ИТО) в течение 300 с при температуре 500 °С и электроимпульсной термообработкой (ЭТО) посредством пропускания через образец одиночного импульса электрического тока с варьируемой длительностью в диапазоне от 1 мс до 10 с. При экспериментальном исследовании структуры сплава применялись методы рентгеноструктурного анализа и сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что ИТО приводит к формированию в ленте биморфных кристаллических структур, состоящих из рекристаллизованного

кристаллического слоя (с неконтактной стороны ленты) и кристаллического слоя, сформированного из аморфной части ленты.

В то же время ЭТО со временем воздействия менее 5с приводит к значительному изменению формируемой кристаллической структуры по сравнению со структурой, полученной в процессе ИТО. После ЭТО микроструктура сплавов в поперечном сечении имеет неоднородное распределение кристаллов по толщине ленты: вблизи поверхностей ленты формируется структура из столбчатых кристаллов, а в объеме ленты присутствуют единичные или сгруппированные крупные кристаллы. Наблюдаемые столбчатые кристаллы от поверхности уходят вглубь ленты до кристаллов, сформированных в объёме ленты, некоторая часть столбчатых кристаллов соприкасаются по центру ленты, при этом формируется однородная граница. Уменьшение времени электроимпульсного воздействия до 1 мс приводит к росту доли столбчатых кристаллов, увеличению их высоты и уменьшению их ширины.

Так же в ходе работы замечено, что столбчатые кристаллы, растущие со свободной стороны ленты от исходного поверхностного кристаллического слоя, повторяют его структурную морфологию и текстурированность. Полное удаление поверхностного кристаллического слоя с помощью метода электрохимической полировки приводит к тому, что в процессе ЭТО от обеих поверхностей ленты формируется структура столбчатых кристаллов с одинаковой кристаллографической ориентацией.

Список литературы

[1] Jani, J.M.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M.A. A review of shape memory alloy research. Applications and opportunities. *Mater. Des.* **2014**, 56, 1078-1113.

[2] Nespoli, A.; Besseghini, S.; Pittaccio, S.; Villa, E.; Viscuso, S. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators. *Sens. Actuator.* **2010**, 158, 149-160.

[3] Kohl, M.; Ossmer, H.; Gueltig, M.; Megnin, C. SMA Foils for MEMS: From Material Properties to the Engineering of Microdevices. *Shape Mem. Superelasticity* **2018**, 4, 127-142.

[4] Glezer, A.; Sitnikov, N.; Sundeev, R.; Shelyakov, A.; Khabibullina I. Crystallization Features of Amorphous Rapidly Quenched High Cu Content TiNiCu Alloys upon Severe Plastic Deformation. *Materials* **2019**, 12, 2670 (9 pp).

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект №19-12-00327).

СД-29

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ 2-НАФТОЛА РЕАГЕНТОМ F-TEDA-BF_4 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Заикин П.А., Тихова В.Д.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
zaikin@nioch.nsc.ru

Фторорганические соединения находят широчайшие применение в различных отраслях, прежде всего, в дизайне лекарственных препаратов, разработке пестицидов и создании функциональных материалов. [1] Одним из перспективных подходов, позволяющих в одну стадию ввести атом фтора в органическую молекулу, является электрофильное фторирование. [2] Как правило, эта реакция проводится в среде полярных органических растворителей, но мы продемонстрировали, что данный процесс можно проводить и в отсутствие растворителя в твердой фазе. [3]

В данной работе мы предприняли попытку изучить закономерности протекания фторирования 2-нафтола одним из наиболее активных NF-реагентов – F-TEDA-BF_4 **1** (Схема 1).

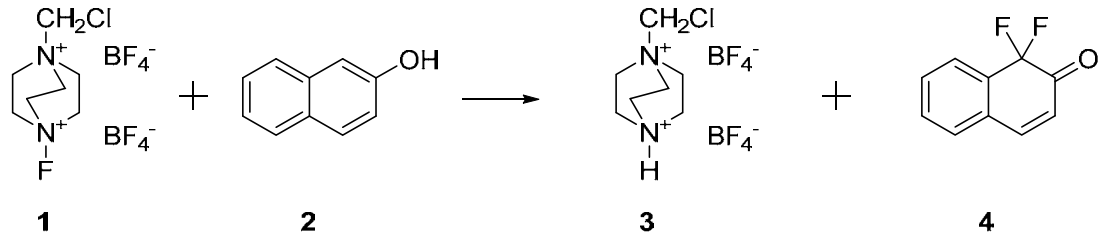


Схема 1. Фторирование 2-нафтола реагентом F-TEDA-BF_4

Тепловые эффекты реакции были изучены при разных скоростях нагрева. Полученные графики демонстрируют наличие только экзотермической стадии фторирования и предположительно отсутствие стадии формирования эвтектической смеси, предшествующей собственно реакции (Рисунок 1). Анализ полученных данных методом Фридмана свидетельствует о наличии двух временных областей протекания реакции, характеризующихся различными значениями наблюдаемых активационных параметров (Рисунок 2).

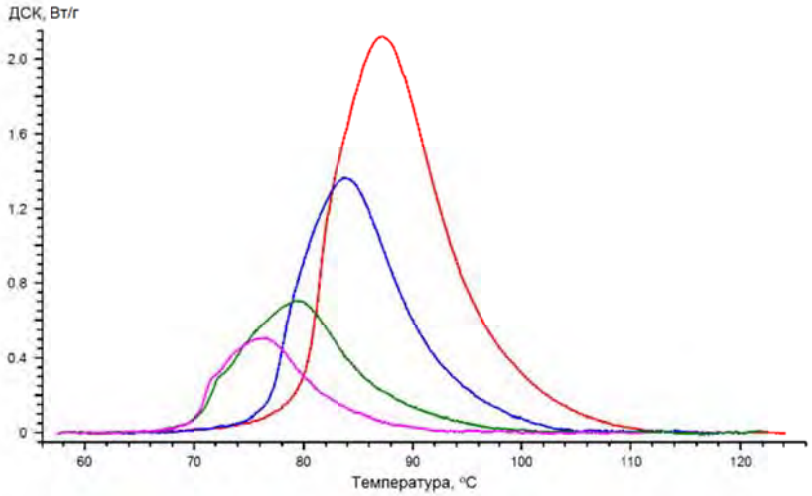


Рисунок 1. ДСК кривые, зарегистрированные для разных скоростей нагрева

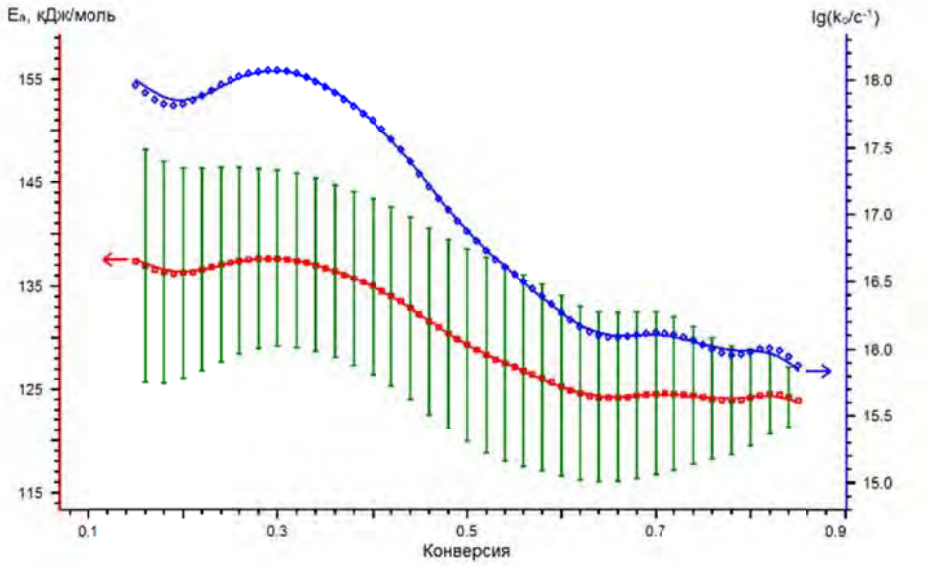


Рисунок 2. Зависимость наблюдаемых величин активационных параметров от конверсии

Список литературы

[1] Л.В. Политанская и др. Перспективные точки роста и вызовы фторорганической химии, Усп. хим. **2019**. Т. 88. № 5. С. 425-569.

[2] P.A. Zaikin, G.I. Borodkin, Electrophilic and Oxidative Fluorination of Aromatic Compounds In: Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates, Elsevier, **2019**, 105-135.

[3] P.A. Zaikin et al. Solvent-free Fluorination of Electron Rich Aromatic Compounds with F-TEDA-BF_4 Reagent: Toward "Dry" Processes, Eur. J. Org. Chem., **2017**, V. 2017, N 17, P. 2469-2474.

Благодарность

Работа поддержана грантом РФФИ №20-33-00700.

СД-30

КОНЦЕПЦИЯ СТАНЦИИ «СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА» ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ «СКИФ»

Захаров Б.А.[1,2], **Винокуров З.С.**[1,2], **Ращенко С.В.**[1,2,3,4], **Шмаков А.Н.**[1,2], **Болдырева Е.В.**[1,2], **Громилов С.А.**[2,5], **Ларичев Ю.В.**[1,2], **Сухих А.С.**[2,5], **Цыбуля С.В.**[1,2], **Толочко Б.П.**[6], **Требушинин А.Е.**[2], **Шарафутдинов М.Р.**[6], **Зубавичус Я.В.**[1,2], **Ракшун Я.В.**[1,2,4]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
[3]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск*
[4]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск*
[5]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
[6]*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*
b.zakharov@yahoo.com

В работе предложена концепция пользовательской станции для источника синхротронного излучения (СИ) нового поколения, предназначенной для решения широкого спектра исследовательских и технологических задач, связанных с использованием методов рентгеновской дифракции. В основе концепции станции лежит реализация комплексного подхода к структурным исследованиям синтетических и природных объектов, на основе наиболее полного набора экспериментальных методик, использующих уникальные преимущества современного источника СИ высокой яркости, передовых рентгенооптических решений и новейших систем детектирования.

В качестве вставного устройства – источника СИ для станции 1-2 «Структурная диагностика» планируется использовать сверхпроводящий ондулятор с магнитным периодом 15,6 мм, межполюсным зазором 8 мм и общей длиной 2 м. В основном режиме магнитное поле в ондуляторе будет составлять 1,06 Тл (параметр ондуляторности K = 1,54), обеспечивая генерацию СИ на гармониках, кратных 2,5 кэВ. Станция включает в себя четыре секции: дифрактометрия высокого разрешения (секция 1-2-1); монокристальный РСА (секция 1-2-2); исследования *In Situ* в условиях повышенных температур и различных газовых средах (секция 1-2-3); малоугловое рентгеновское рассеяние (секция 1-2-4). В основном режиме работы ондулятора предполагается одновременное использование всех секций для проведения экспериментов путём распределения компонентов спектра СИ между различными секциями станции с помощью полупрозрачных алмазных монохроматоров. На станции «Структурная диагностика» планируется

установка трёх алмазных монохроматоров, представляющих собой плоскопараллельные пластинки с ориентацией (111) и толщиной около 100 мкм, параллельные плоскости (111), которые будут отводить на боковые секции 5-ю (12,50 кэВ / 0,99 Å), 9-ю (22,50 кэВ / 0,55 Å) и 13-ю (32,50 кэВ / 0,38 Å) гармоники спектра вставного устройства под углами 28, 15 и 11° соответственно. Для фокусировки пучков и получения нужных параметров расходимости и размера пятна излучения на образце на всех станциях предполагается использование преломляющей рентгеновской оптики – составных бериллиевых или алюминиевых линз. Для детектирования излучения предполагается использовать современные детекторы гибридного типа на основе сенсоров, изготовленных из кремния или теллурида кадмия.

В качестве вспомогательного оборудования для решения научных задач на секциях станции будут использованы системы автоматической смены образцов, высокотемпературные и низкотемпературные камеры, потоковые криостаты, системы подачи газов, камеры высокого давления, устройства для облучения образцов видимым светом, масс-спектрометры для контроля состава продуктов каталитических реакций.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3).

СД-31

DEPENDENCE OF THE FRACTAL PROPERTIES ON THICKNESS FOR TITANIUM FILMS

Ivanov D.V.[1], Antonov A.S.[1,2], Sdobnyakov N.Yu.[1], Semenova E.M.[1], Romanovskaya E.V.[3], Afanasiev M.S.[4,5]

[1]*Tver State University, Tver, Russia*
[2]*Tver State Agricultural Academy, Tver, Russia*
[3]*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*
[4]*MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia*
[5]*Fryazino Branch of V.A. Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow Region, Fryazino, Russia*
nsdobnyakov@mail.ru

For probe microscopy, problems of analysis and determination of the boundaries of objects and issues of development and testing of methods for calculating the structural characteristics of nanoscale films (considering thickness), including fractal dimension, are relevant. It was experimentally established in [1, 2] that films of *Au*, *Ag*, *Ni*, and *Cu* on dielectric substrates could form fractal structures. The work is devoted to testing and spreading the methods used in [1, 2] for nanoscale *Ti* films with various thicknesses. The surface topography of *Ti* films (with thickness 65, 90, and 110 nm correspondingly) was studied at room temperature on a SolverNext SPM. As a probe, the cantilever of the MFM10 series was used, intended for measurements with high spatial resolution. *Ti* films were formed on a substrate of mica by electron beam sputtering on an A700QE/DI12000 device (i.e., formed after cooling the island films). Evaluation of the fractal dimension and processing of graphic materials was carried out in the software package [3]. In the Table the results of calculating the altitude parameters: the arithmetic mean of the absolute values of the profile deviations within the base length S_a, the standard deviation S_q, the sum of the average absolute values the heights of the five most giant projections of the profile and the depths of the five most giant troughs of the profile within the base length S_{10z}, the average value of the fractal dimension D_c has been presented.

Table. Morphological characteristics of *Ti* on a substrate of mica (sample scale – 1000 nm)

Film thickness, nm	S_a, nm	S_q, nm	S_{10z}, nm	D_c
65	1,078	1,421	12,897	2,48-2,54
90	1,219	1,535	11,136	2,51-2,59
110	2,576	3,273	22,424	2,43-2,56

References

[1] Ivanov D.V., Antonov A.S., Sdobnyakov N.Yu. et al. Fractal properties of nanosized films of nickel and chromium // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. **2019**. I. 11. P. 138-152. (In Russian).

[2] N.Yu. Sdobnyakov, A.S. Antonov, D.V. Ivanov Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric surfaces: monograph. Tver: TSU, **2019**. 168 p. (In Russian).

[3] Image Analysis P9. Manual. Version 3.5.30.19856. M.: NT-MDT SI, **2019**. 582 p. (In Russian).

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the State Program in the Field of the Research Activity and was funded by RFBR, project numbers (№ 18-03-00132, № 18-29-11029, № 19-07-00271, № 19-29-03042, № 20-37-70007).

MONTE CARLO SIMULATION OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS DURING CRYSTALLIZATION IN TITANIUM-BASED NANOCLUSTERS

Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Davydenkova E.M., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Veresov S.A.

Tver State University, Tver, Russia
nsdobnyakov@mail.ru

In this paper, we intend to simulate and analyze changes of the structure of nanosized bimetallic titanium-based clusters (*TiAl* and *TiV*) during cooling. To specify the interatomic interaction, the many-body tight-binding potential was chosen. The known numerical parameters of the potential for titanium, vanadium, and aluminum were used [1, 2]. The simulation was carried out by the Monte Carlo method and using software [3]. The initial configuration of 500 atoms (including 250 *Ti* atoms) was heated to complete disordering. Then the nanoparticle was cooled to 100 K in increments of 10 K. The particles' energy spectrum is shown in Fig. 1 (for intermediate configurations) and was implemented in Ovito [4]. The analysis shows a significant difference both in the range of particle energies and in the average energy, which can affect the stability of such particles.

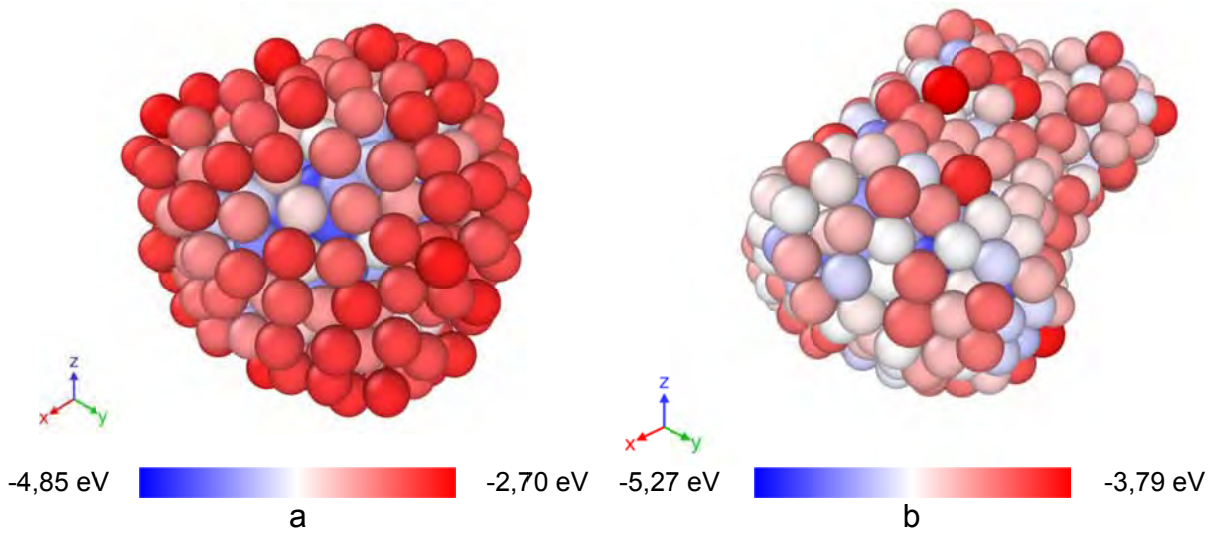


Fig. 1. Energy spectrum of *TiAl* (a) and *TiV* (b) nanoparticles at T = 650 K

References

[1] Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // Radiation Effects and Defects in Solids. **2001**. V. 153. I. 3. P. 239-255.

[2] Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. **1993**. V. 48. I. 1. P. 22-33.

[3] Computer Registration Certificate No. 2019661915 Russian Federation. Metropolis. 09/11/2019. Metropolis. 11.09.2019.

[4] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. **2010**. V. 18. № 1. P. 015012-1-015012-7.

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the State Program in the Field of the Research Activity and was funded by RFBR, project numbers (№ 18-03-00132, № 20-37-70007).

СД-33

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Иванова Н.В.[1], **Лобанов А.А.**[1], **Иванов Н.Н.**[2], **Захаров Ю.А.**[1,2], **Пугачев В.М.**, **Колмыков Р.П.**[2]

[1]*Кемеровский государственный университет, Кемерово*
[2]*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово*
sayganta@mail.ru

Вольтамперометрические методы на протяжении нескольких десятилетий активно применяются в элементном анализе различных объектов благодаря их высокой чувствительности и экономичности. Однако аналитические возможности этих методов являются гораздо более широкими, например, различные варианты вольтамперометрии могут быть использованы для исследования фазового состава электрохимически активных, в том числе, наноструктурированных (НС) би- и полиметаллических систем, а также в определении пространственного расположения фаз в слоистых системах.

Целью представленной работы является изучение электрохимического отклика и выбор условий вольтамперометрического анализа НС бинарных систем Pt-Co(Fe), Cd-Ni(Cu), Fe-Co(Ni) и систем «ядро-оболочка» Co(Ni)/Au, Fe-Pt/Au, Ni/Ag. Указанные системы характеризуются превосходными магнитными и каталитическими свойствами и находят свое применение при создании средств магнитной записи, катализаторов, сенсорных устройств и агентов направленного действия в терапии онкологических заболеваний.

Вольтамперометрический анализ (в циклическом и инверсионном варианте) проводился с использованием потенциостатов/гальваностатов Parstat 4000 и Versastat 3 в трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродными вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Материал индикаторного электрода выбирался в соответствии с задачами анализа. Для выполнения фазового анализа исследуемые НС системы, полученные методом электролитического и химического восстановления [1,2], наносились на поверхность индикаторных электродов из стеклоуглерода. В качестве фоновых электролитов использовались простые сульфатные и хлоридные среды, а также аммиачный и тартратный буферные растворы. На первом этапе выполнения эксперимента для каждого металла выбирались условия

формирования воспроизводимого сигнала в анодной и катодной стадии. В результате проведенных исследований разработаны методики анализа, позволяющие определить фазовый состав указанных НС систем, а также оценить целостность оболочки из благородного металла (для систем «ядро-оболочка»), опираясь на потенциалы пиков окисления/восстановления и трансформацию параметров пиков при варьировании условий. Образование фаз твердых растворов в системах Fe-Co и Fe-Ni обуславливает плавное изменение потенциала пика окисления при обогащении системы одним из компонентов, формирование интерметаллических соединений, например, в системе Ni-Cd приводит к возникновению дополнительных пиков на ВА-кривых. Существование оксидно-гидроксидных соединений устанавливается исходя из наличия серии пиков в области положительных потенциалов (0,2-0,6 В). При исследовании наночастиц «ядро-оболочка» Ni/Ag, Ni(Co)/Au и Fe-Pt/Au метод позволяет получить уникальную информацию о наличии повреждений и пор в оболочке, проследить временную стабильность наночастиц и установить их пригодность к использованию в качестве биосовместимых лекарственных средств. Корректность предлагаемых методик подтверждена методами рентгенофазового анализа и ИСП-АЭС.

Элементный вольтамперометрический анализ включал стадию предварительного растворения образца, для этого предложены способы пробоподготовки НС объектов и методики последовательного, в случае систем Fe-Pt, Fe-Co(Ni), и одновременного, для систем Ni-Cd, Ni/Ag, Ni(Co)/Au, Co-Pt, вольтамперометрического определения.

Список литературы

[1] Zaharov, Y., Pugachev, V., Datiy, K., Popova, A., Valnyukova, A. and Bogomyakov, A. Key Engineering Materials, **2015**, vol. 670, p. 49-54.

[2] Ivanova, N., Ivanova, E., Lobanov, A., Mikhailik, T., Pugachev, V., Zakharov, Yu. and Valnyukova A. IOP conference series: Materials science and engineering, **2019**, p. 012019.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Поповой А.Н. и Вальнюковой А.С. за предоставленные образцы наноструктурированных порошков.

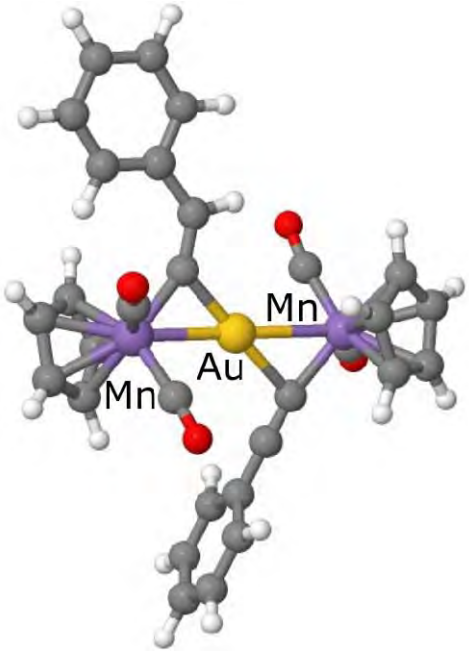
СД-34

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ С ОСТОВАМИ MAuM (M = Mn, Re) СПЕКТРОКОПИЧЕСКИМИ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Иванова-Шор Е.А., Верпекин В.В., Чудин О.С., Зимонин Д.В., Лалетина С.С., Шор А.М.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия
shor-elena@rambler.ru

Изучены реакции комплексов золота (I) (L)Au-C≡C-Ph (L = тетрагидротиофен, диметилсульфид, пиридин), содержащих слабокоординирующие, легко замещаемые нейтральные лиганды с фенилвинилиденовыми комплексами марганца и рения Cp(CO)2M=C=CHPh (M = Mn, Re). Показано, что реакции приводят к образованию трёхъядерных кластеров с остовами MAuM (M = Mn, Re), содержащих винилиденовый и ацетиленидный лиганды. На основании данных метода РСА установлено, что в образующихся кластерах винилиденовый фрагмент является мостиковым, образуя две связи с атомами Au и M, тогда как ацетиленидный фрагмент образует связь с другим атомом металла и несимметрично π-координируется атомом золота. Исследованы спектроскопические характеристики кластеров. Редокс-свойства полученных гетерометаллических комплексов изучены электрохимическими методами.



Методом функционала плотности (B3LYP, базис TZVP) рассчитана структура MnAuMn комплекса. Показан донорно-акцепторный характер металл-лигандного взаимодействия.

Благодарность

Представленное исследование осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научно-исследовательского проекта "Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность" (грант №18-43-240010 р_а). Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (www.sscc.ru) и за предоставленные вычислительные ресурсы.

СД-35

XAFS – ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ

Кривенцов В.В.[1,2], **Мороз Э.М.**[1], **Саенко И.С.**[3], **Удовский А.Л.**[3]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
kriven@mail.ru

Как известно, сегодня смешанные оксиды со структурой флюорита состава $(Zr,Y)O_{2-x}$ широко применяются для упрочнения ферритных сталей, используемых в качестве материалов оболочки ТВЭЛов для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах, работающих в условиях облучения и высоких температур. Настоящая работа посвящена изучению состояния и локальной структуры образцов оксидов циркония, модифицированных иттрием и магнием, полученных методом соосаждения и прокаленных при температуре 1250 °C. Спектры XAFS (XANES/EXAFS) (Y-K, Zr-K) исследуемых образцов регистрировались в СЦСТИ, г. Новосибирск. Показано, что со стороны иттрия спектры XANES исследованных образцов практически идентичны. Можно предположить, что зарядовое состояние и ближайшее окружение иттрия также практически не изменяется в зависимости от состава образцов. Со стороны циркония, спектры XANES имеют незначительные различия. Видимо для циркония, при неизменном состоянии заряда, некоторые изменения в ближайшем кислородном окружении обусловлены различным составом образцов. Установлено, что кривые радиального распределения атомов (РРА), полученные из спектров EXAFS исследуемых образцов, имеют ряд характерных особенностей. Наблюдаются только первые координационные сферы типов Me-O и Me-Me, однако дальние координационные сферы (далее ~4.5 Å) практически отсутствуют, что может свидетельствовать об искажениях дальнего порядка в структуре. Локальное окружение иттрия стабильно, при изменении состава образцов, что может свидетельствовать о формировании кластеров, включающих только элементы Y и O. Локальное окружение циркония зависит от состава образцов, так как наблюдаются некоторые различия в кривых РРА. Таким образом, амплитуды пиков, отнесенных к координационным сферам Zr-O и Zr-Me, значительно снижены (более чем на 25 %) для Y, Mg -

модифицированного образца по сравнению с таковыми для Y-модифицированного образца, что свидетельствует об искажениях исходной структуры флюорита. Показано, что изменения расстояний Zr-O и Zr-Me (более 0,05 Å) больше, чем таковые, обусловленные различиями в параметрах ячеек для сравниваемых образцов. Было высказано предположение, что наличие Y-O кластеров препятствует уточнению структур с использованием модели статистического твердого раствора со структурой флюорита.

Благодарность

Работа проводилась в рамках проекта РФФИ № 19-03-00530. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

СД-36

EXAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Кривенцов В.В.[1,2], **Володин А.М.**[1], **Аксенов Д.Г.**[1], **Чистяков А.В.**[3], **Цодиков М.В.**[3]

[1]ИК СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]ИНХС РАН, Москва, Россия
kriven@mail.ru

Сегодня хорошо известено, что изучение природы нано-форм стабилизации благородных металлов, перспективно для создания эффективных катализаторов для различных приложений, включая каталитические системы для задач альтернативной энергетики. Развитие методов синтеза может привести к значительному экономическому выигрышу, вследствие снижения содержания металла и оптимизации каталитических свойств системы. В работе представлены данные EXAFS исследования локальной структуры активного компонента биметаллических низкопроцентных модельных катализаторов (RuMe, PdMe, PtMe и др.), стабилизированных на оксидных носителях. Низкопроцентные (~1 %) модельные катализаторы были приготовлены, из моно- и биметаллических комплексов, при варьировании способов синтеза: золь-гель, ионный обмен, пропитка, режимов восстановления, природы носителей. Спектры EXAFS (Ru-K, Pd-K, Pt-L_3) исследованных образцов были записаны в СЦСТИ, Новосибирск. Проведено исследование генезиса локальной структуры активного компонента, включая изучение окисленных предшественников и катализаторов после восстановления и активации. Установлено, что в зависимости от предыстории, возможно образование различных наноразмерных форм благородных металлов, локализованных на поверхности оксидного носителя. Дополнительно образцы исследовались методами РФА, ПЭМВР, ЭДА. Данные, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой. Детально рассмотрены варианты возможных структурных моделей. Найдены корреляции между структурой активного компонента и каталитическими свойствами исследованных образцов. Показана перспективность использованного подхода для исследования активного компонента биметаллических модельных катализаторов, содержащих благородные металлы.

Благодарность

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ 19-05-50046, 18-03-01251. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

СД-37

XAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кривенцов В.В.[1,2], **Володин А.М.**[1], **Троицкий С.Ю.**[1], **Аксенов Д.Г.**[1], **Шляпин Д.А.**[3]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

[2] *Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*

[3] *Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*

kriven@mail.ru

В настоящее время низкопроцентные каталитические наносистемы, содержащие металлы группы платины, нанесенные на различные углеродные носители, вызывают большой интерес исследователей, вследствие своей практической значимости; возможности варьирования каталитических свойств и применения для широкого ряда процессов (разложения аммиака, гидрирования, конверсии промышленных субстратов и тд.), низкой стоимости конечных продуктов, легкости утилизации и извлечения дорогостоящих компонентов из отработавших катализаторов.

В работе показаны результаты XANES/EXAFS исследования особенностей состояния и локальной структуры металлов платиновой группы в активном компоненте модельных низкопроцентных металл-углеродных нанокомпозитных катализаторов, содержащих наноразмерные формы Ru, Pt, Pd. Модельные образцы были приготовлены, из предшественников различной природы, при варьировании способов синтеза и формирования нанесенного компонента, режимов восстановления и активации. Спектры XANES/EXAFS (Ru-K, Pt-L_3, Pd-K) исследованных образцов были записаны в СЦСТИ, Новосибирск. Состояние и локальная атомная структура платиновых металлов в катализаторах исследовались методом XANES/EXAFS спектроскопии по выходу флюоресценции. Установлены длины межатомных связей и соответствующие координационные числа. Детально рассмотрены возможные варианты структурных моделей. Показана перспективность использованного подхода для исследования нанокомпозитных модельных металл-углеродных катализаторов, содержащих металлы группы платины. Дополнительно методами РФЭС, ПЭМВР, РФА исследовались химический и фазовый составы, морфология образцов. Данные, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой.

Благодарность

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ 19-05-50046, 18-03-01251. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.

СД-38

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИ-(П-КСИЛИЛЕН) – СЕЛЕНИД ЦИНКА

Криничная Е.П.[1], **Иванова О.П.**[1], **Завьялов С.А.**[2], **Журавлева Т.С.**[1]

[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
elkrina@mail.ru

В последние годы изучение свойств наноструктурных композиционных материалов является предметом повышенного интереса исследователей. При создании новых полимерных нанокомпозитов интенсивно используются в качестве наполнителя полупроводниковые и металлические наночастицы [1-3], которые по своим размерам занимают промежуточное место между атомами (молекулами) и объемными (кристаллическими или аморфными) материалами. Полимерная матрица позволяет организовывать наночастицы в надмолекулярные структуры, что значительно усиливает необычные свойства наночастиц. Такие композиты перспективны для практического использования в оптоэлектронике, фотонике, катализе и др.

Цель работы – синтез и исследование влияния концентрации наполнителя на формирование структуры тонких композитных пленок на основе поли–*n*–ксилилена (ППК) и наночастиц селенида цинка ZnSe.

Образцы наноструктурированных композиционных пленок ППК–ZnSe с концентрацией наночастиц ZnSe, равной 6, 10, 15 и 30 об. %, были синтезированы универсальным и высокотехнологичным методом – полимеризацией из газовой фазй (ГПП) на поверхности подложек из ситаллового стекла. Совместная конденсация паров мономера (*n*-ксилилена) и ZnSe проводилась в специальной вакуумной аппаратуре [4] на охлаждаемые до температуры жидкого азота подложки с последующей полимеризацией при разогреве соконденсата до комнатной температуры. Для сравнительных исследований таким же способом были приготовлены чистые пленки ППК и ZnSe. Толщина пленок составляла 0.5 мкм. С увеличением количества диспергированных наночастиц ZnSe в объеме полимера цвет нанокомпозитных пленок менялся от светло-желтого до оранжевого. Методом сканирующей

атомно-силовой микроскопии (АСМ) были изучены морфологические особенности и локальная структура приповерхностного слоя нанокомпозитных пленок с помощью мульти-микроскопа СММ-2000 (Россия) в режиме контактной моды с использованием кантилеверов марки MSCT-AUHW фирмы VEECO. Для обработки экспериментальных данных АСМ было использовано специальное программное обеспечение (Scan Master).

В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что введение наночастиц ZnSe в полимерную матрицу ППК вызывает значительные изменения в морфологии поверхности, которые зависят от их концентрации. Получены данные о размере и форме наноструктурных элементов, сформированных на поверхности пленок ППК–ZnSe, ZnSe и ППК, характере их распределения по поверхности, значения среднеквадратичной шероховатости пленок и кривые распределения наночастиц по размерам. Обнаружено, что при концентрации наполнителя ZnSe, равной 30 об. %, наблюдается упорядочение поверхностной структуры с образованием периодического рельефа поверхности в виде нанокристаллических образований. Установлено, что увеличение концентрации наночастиц ZnSe в поли–*n*–ксилиленовой матрице приводит к изменению структуры поверхности и, следовательно, к изменению механизма роста пленок ППК–ZnSe.

Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего изучения электрофизических и оптических свойств полимерных тонкопленочных нанокомпозитов ППК–ZnSe и могут быть использованы для обсуждения механизма формирования неорганических наночастиц в полимерной матрице.

Список литературы

[1] J. Bellesa, V. Voliotis, R. Grousson et al. // *Appl. Phys. Lett.*, **1977**, V. 71, P. 2481.
[2] L.E. Brus // *Appl. Phys*. A., **1991**, V. 53, P. 465.
[3] D. Gammon, E.S. Snow, B.V. Shanabrook et al. // *Phys. Rev., Lett.* **1996**, V. 76, P. 3005.
[4] S. Zavyalov, A. Pivkina, and J. Schoonman. *Solid State Ionics*, **2002**, V. 147, P. 415.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253312).

СД-39

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ InAlAs НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕСТЕСТВЕННОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ

Кручинин В.Н.[1], **Валишева Н.А.**[1], **Аксенов М.С.**[1,2], **Азаров И.А.**[1,2], **Гутаковский А.К.**[2]

[1]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
vladd.kruch@yandex.ru

Несмотря на многолетние исследования до настоящего времени однозначно не установлен механизм формирования на поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$ границ раздела с диэлектриком или металлом с требуемыми электронными свойствами из-за сложного строения переходного слоя, образованного оксидами элементов полупроводника [1, 2]. Целью данной работы является изучение влияния морфологии поверхности InAlAs на особенности формирования не ней естественного оксидного слоя и его оптические свойства.

Исследовались анодные слои (АС), полученные окислением в низкоэнергетической таунсендовской газоразрядной плазме поверхности гетероструктур (ГЭС) InAlAs, выращеных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках InP (001) с различной плотностью ростовых структурных дефектов в виде ямок (4-10 нм глубиной и 0.3-1 мкм в диаметре): 10^6 (ГЭС-А) и 10^7 (ГЭС-В) см$^{-2}$. Особенности методики роста ГЭС и детали получения АС подробно описаны в работе [3]. Морфология поверхности InAlAs и АС изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) с использованием сканирующего зондового микроскопа «Solver P-47H» и «JIOL 2020-FS», соответственно. Оптические свойства АС и степень его однородности по площади исследовались с помощью спектральной и сканирующей эллипсометрии с использованием эллипсометров «Эллипс-1771 САГ» [4] и «Микроскан» [5].

Показано, что в процессе окисления поверхности ГЭС InAlAs (001) образуются слои естественного оксида с высокой однородностью по площади образца. Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ для оксидов имеют нормальный вид (см. рис. 1) и могут быть описаны полиномиальной зависимостью Коши: $n(\lambda) = a + b/\lambda^2 + c/\lambda^4$ (см. табл. 1). Пленки оксидов оказались прозрачны во всем исследуемом диапазоне длин волн: 250-1100 нм. Дисперсионные зависимости

n(λ) оксидов не могут быть описаны суперпозицией соответствующих оксидов отдельных элементов InAlAs при помощи модели эффективной среды, что указывает на образование новых поверхностных оксидных фаз при окислении ГЭС. Следует заметить, что разница в плотности дефектов в гетероструктурах А и В практически не приводит к заметным различиям в оптических свойствах образующихся оксидов: различия в величинах показателя преломления не превышают ~1 %.

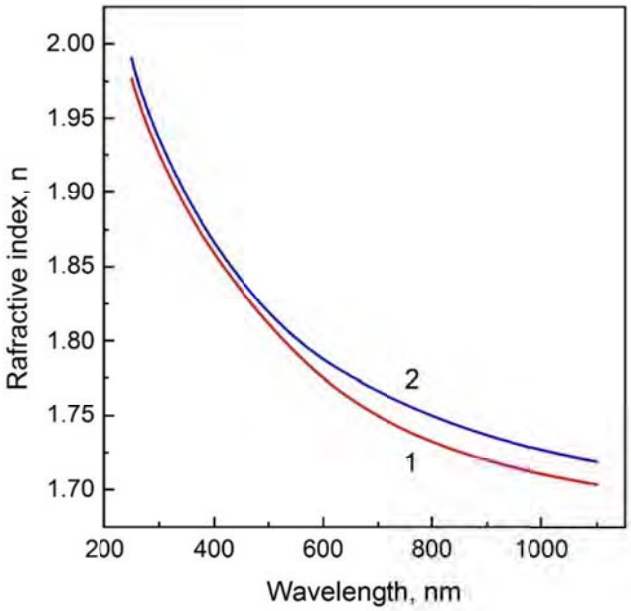


Рисунок 1. Зависимости показателя преломления от длины волны для тонких оксидных слоев, выращенных на ГЭС-А (1) и ГЭС-В (2)

Таблица 1. Оптические параметры оксидных слоев InAlAs ГЭС

Образец	Толщина оксида, нм	Показатель преломления, n, (632.8 nm)	Коэффициенты модели Коши		
			a	b, x10^{-4}	c, x10^{-9}
ГЭС А	10.3	1.777	1.698	3.464	-1.153
ГЭС В	7.7	1.763	1.674	3.945	-1.462

Список литературы

[1] J. Robertson, Y. Guo, L. Lin // J. Appl. Phys. **2015**. V. 117. P. 112806(5).

[2] L.K. Chu, C. Merckling, A. Alian, et al // Appl. Phys. Lett. **2011**. V. 99. P. 042908(6).

[3] M.S. Aksenov, A.K. Gutakovskii, I.P. Prosvirin, et al. // Mat. Sci. Sem. Proc. **2019**. v. 102. P. 104611.

[4] S.V. Rykhlitskii, E.V. Spesivtrev, V.A. Shvets, V.Yu. Prokopiev // Pribory i Tekhn. Experimenta (in Russian). **2012**. V. 2. P. 161-162.

[5] S.V. Rykhlitskii, E.V. Spesivtrev, V.A. Shvets, V.Yu. Prokopiev // Pribory i Tekhn. Experimenta (in Russian). **2009**. V. 3. P. 155-156.

СД-40

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБЪЕМНЫХ СПЛАВОВ $(Co\text{-}P)_{100-x}Cu_x$ МАГНИТОСТРУКТУРНЫМИ МЕТОДАМИ

Кузовникова Л.А.[1], **Денисова Е.А.**[2,3], **Немцев И.В.**[4], **Исхаков Р.С.**[2], **Кузовников А.А.**[1], **Мальцев В.К.**[2], **Шепета Н.А.**[3]

[1]Красноярский институт железнодорожного транспорта - филиал ФГБОУ ВО ИрГУПС, Красноярск
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
[3]Сибирский федеральный университет, Красноярск
[4]КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
e-mail: lund@mail.ru

Новые металлические материалы, создаваемые на основе материалов с неравновесной метастабильной структурой (наночастицы, наноструктурированные порошки и т.д.), имеют необычный комплекс физических и химических свойств и представляют собой перспективные материалы для магнитной записи, микроэлектроники и датчиков магнитного поля. Получение таких материалов в массивном состоянии в настоящее время является предметом интенсивных исследований в материаловедении [1-2]. Наши исследования связаны с изучением возможности получения массивных наноструктурированных материалов методом динамического компактирования (ДК) порошков с композиционными частицами «ядро-оболочка»: Co-P/Cu. Использование магнитоструктурных и магнитофазовых методов, ядерного магнитного резонанса наряду с традиционными дифракционными методами позволило получить дополнительную информацию как об исходных наноструктурированных материалах, так и о процессах, происходящих с материалом в процессе динамического компактирования.

Объемные образцы Co-P/Cu были изготовлены методом ДК при плоской схеме прессования. Исходные порошки с композиционными частицами типа «ядро Co-P - оболочка Cu» были синтезированы методом химического осаждения с гипофосфитом натрия в качестве восстановителя. Ядро частиц $Co_{88}P_{12}/Cu$ характеризуется аморфной структурой, $Co_{95}P_5/Cu$ частиц - кристаллической структурой с ГПУ решеткой. Полученные композиты изучались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Были исследованы основные (намагниченность насыщения, величина поля

локальной анизотропии) и интегральные (коэрцитивная сила, ширина линии ФМР) магнитные характеристики полученных образцов.

На рисунке 1 приведены РЭМ изображения исходных композиционных частиц $Co_{88}P_{12}/Cu$ (а) и объемных образцов (б), изготовленных методом ДК, а также карты распределения элементов – меди (в) и кобальта (г) – в объемных образцах. Видно, что использование оптимальных режимов ДК позволяет сохранить структуру «ядро-оболочка» в компактах (темные области соответствуют ядру Co-P, светлые области – меди). Область когерентного рассеяния, оцененная по формуле Шерера, изменяется в пределах 20-100 нм в зависимости от состава Co-P сплава. ЯМР исследования показывают, что как исходные порошки, так и прессовки характеризуются одинаковым типом окружения магнитоактивного атома, а именно, смесью ГЦК и ГПУ фаз.

Установлено, что ударно-волновое нагружение композиционных частиц в момент компактирования приводит к уменьшению значения поля локальной анизотропии с 3,8 КЭ до 3 КЭ и вызывает сужение линии ФМР, значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения практически не изменяются. Исследование объемных образцов обеих серий (с аморфным и кристаллическим ядром) методом корреляционной магнитометрии [3] показало, что компакты находятся в наноструктурированном состоянии.

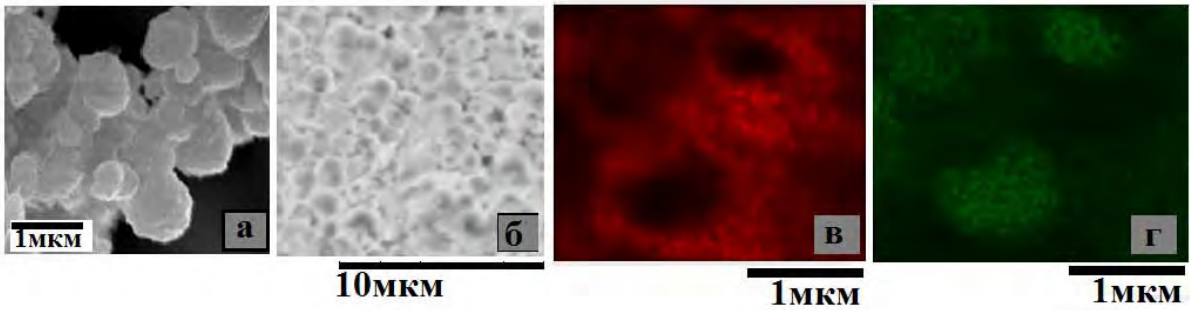


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц исходного композиционного порошка $Co_{88}P_{12}/Cu$ (а), объемный образец $Co_{88}P_{12}/Cu$ (б), карта распределения меди (в), карта распределения кобальта (г)

Список литературы

[1] Chen K.H., Jin Z.Q., Li J., Kennedy G., Wang Z.L. // Appl. Phys. **2004**. V. 96. P. 1276-1278.

[2] Ремпель А.А. // Успехи химии. **2007**. Т. 76. С. 474-500.

[3] Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д., Чеканова Л.А. // Письма в ЖЭТФ. **2000**. Т. 72, вып. 6. С. 440-444.

СД-41

ПРОЕКТ СТАНЦИИ «ДИАГНОСТИКА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ» НА СИБИРСКОМ ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ «СКИФ»

Купер К.Э.

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

Разрабатываемый проект станции СИ «Диагностика в высокоэнергетическом рентгеновском диапазоне» (ДВРД) станет базой для передовых научных экспериментов в областях материаловедения, геофизики и медицины. На ДВРД будет реализовано ряд исследовательских методик с использованием высокоразрешающей интроскопии, дифракции и рассеяния рентгеновских лучей. В качестве источника высокоэнергетического излучения планируется использовать сверхпроводящий вигглер, который обеспечит высокий поток излучения на уровне 10^{12}-10^{15} фотон/сек/мм^2 в диапазоне энергий рентгеновских квантов от 10 до 150 кэВ. На канале планируется разместить три экспериментальных установки (секции), которые будут функционировать в последовательном режиме. Ближайшая к источнику секция будет нацелена на исследования, проводимые с использованием рентгеновской микроскопии и томографии с субмикронным пространственным разрешением. Следующая секция предназначена для исследования in situ больших (до 1 см^3) объёмов вещества в экстремальных условиях методами энергодисперсионной дифракции и радиографии. В конце канала будет размещена секция, позволяющая получать высококонтрастные изображения в рентгеновском диапазоне для медицинских исследований. Также на этой станции будет реализована возможность получать информацию в реальном времени о изменениях в структуре, которые происходят в индустриальных устройствах, находящихся в нагруженном состоянии. На всех секциях будет предусмотрена возможность работы как с полихроматическим излучением, с использованием рентгеновских фильтров, так и использование монохроматического излучения с полосой пускания на уровне $\Delta E/E = 10^{-3}$.

Секция «Рентгеновской микроскопии и томографии» предназначена для проведения исследований трехмерной структуры не прозрачных образцов с субмикронным пространственным разрешением. Актуальность таких задач

наблюдается при исследованиях сложных композитных материалов, горных пород и в производстве высокоиндустриальных изделий (микроэлектроника, высокоточная механика и т.д.). Метод рентгеновской томографии (РТ) является крайне востребованным для исследования уникальных объектов. РТ позволяет во многих случаях оптимизировать исследования фазового состава и текстурно-структурных особенностей исследуемых материалов. Привлекательность метода состоит в его недеструктивности, простоте процедуры съемки, отсутствии этапа предварительной подготовки объекта (распиловка, изготовление полированных шлифов, напыление и др.).

Несмотря на широкое распространение метода создания высокого статического давления с помощью алмазных наковален, он является оптимальным далеко не для всех исследований вещества в экстремальных условиях. Основным ограничением метода алмазных наковален является микроразмер исследуемого образца, объём которого не превышает 0,01 мм^3. Последнее сильно затрудняет или делает невозможными подготовку сложных многофазных образцов, анализ состава и текстуры образцов после эксперимента, а также измерение ряда свойств (например, вязкости расплавов при высоком давлении). Альтернативной методикой в этом случае является использование «пресса большого объёма», в котором размер образца может достигать кубического сантиметра, что на пять порядков превосходит возможности метода алмазных наковален. Преимуществом таких прессов также является стабильная система резистивного нагрева, позволяющая нагревать образец до 2500 °C при минимальных температурных градиентах. Комбинация пресса с полихроматическим пучком синхротронного излучения позволяет как изучать фазовое состояние образца in situ при высоких давлении и температуре методом энергодисперсионной дифракции, так и визуализировать образец в реальном времени методом радиографии, например, для измерения вязкости расплавов методом падающей сферы.

На секции «фазово-контрастной радиографии» планируется изучать физиологический отклик организма на терапевтическое вмешательство и проводить исследования, связанные с диагностикой заболеваний. Фазовые изображения биологических объектов позволяют визуализировать слабоконтрастные детали в организме, информацию о которых невозможно получить, используя традиционную радиографию. При этом дозовая нагрузка

на пациента значительно меньше чем при стандартном радиологическом исследовании, а пространственное разрешение изображений на порядок выше. Такие исследования особенны важны при диагностике злокачественных опухолей на ранней стадии развития, и позволяют контролировать ход развития патологии в течении процесса лечения. Фазово-контрастная радиография очень актуальна при исследованиях приживаемости имплантатов в организме человека. Получаемы изображения позволяют с хорошей точностью диагностировать воспалительные процессы, вызываемые при протезировании суставов или при установки зубных имплантатов. Методика фазово-контрастной съемки будет полезна в диагностики напряжений и механизмов разрушения композитных материалов при моделировании наиболее распространенных видов деформаций (изгиб, кручение, сжатие, растяжение) на механических стендах. Одной из задач, которая на протяжении долгого времени стоит перед учеными и практиками, является задача обледенения крыльев и фюзеляжа летательных аппаратов. Ледовые наросты могут менять форму крыльев, приводя к увеличению сопротивления и уменьшению подъемной силы, а также приводить к блокировке подвижных частей крыла, нарушая его функциональность. При этом условия и закономерности роста ледовых наростов до конца неясны. Широкая апертура канала ДВРД достигающая на станции до 300 мм и метод фазовых изображений помогут детально исследовать зарождение наростов и вызываемые ими напряжения в материале крыла, что поможет в борьбе с этим явлением. Также фазово-контрастные изображения, получаемые методом голо-томографической съемки в полихроматическом излучении, помогут изучать структуру уникальных палеонтологических образцов с габаритами до 300 мм. Это поможет достичь существенного продвижения в исследованиях, связанных с изучением развития древних форм жизни на нашей планете.

СД-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРОВ Au-Au, Au-Re и Au-Mn НА НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН", Красноярск, Россия
laletina.ss@icct.krasn.ru

Биметаллические кластеры привлекают внимание исследователей своими уникальными каталитическими, структурными, электронными, магнитными и оптическими свойствами. Особый интерес представляют кластеры переходных металлов с добавками золота, которые характеризуются сложными связями посредством d-орбиталей, значительными электронно-корреляционными эффектами и спин-орбитальным взаимодействием, оказывающими серьезное влияние на химические и физические свойства самих кластеров золота [1].

В частности, интерметаллические антиферромагнитные соединения MnAu потенциально могут быть использованы в спинтронике, например, при производстве устройств GMR и TPR [2]. Сплавы ReAu показали высокую активность при каталитической циклизации углеводородов [3]. Закрепленные на оксиде церия биметаллические частицы ReAu активны и высокоселективны в конверсии водяного газа, особенно при высоких соотношениях H_2O/CO [4]. Помимо этого, кластеры ReAu могут быть использованы как биологические зонды [5] и лекарственные препараты на металлической основе [6] в виду их биологической совместимости.

Несмотря на большой интерес, данные двухъядерные Mn-Au и Re-Au системы изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между составом и структурой гомо- и гетероядерных адсорбированных золотосодержащих частиц Au_2, MnAu, ReAu на оксиде церия с помощью метода функционала плотности. Определены способы адсорбции атомов и димеров золота, а также биметаллических димеров на кластере $Ce_{21}O_{42}$. Уточнено спиновое состояние металлических частиц на наночастицах церия. Выявлены наиболее стабильные комплексы с молекулой CO.

Список литературы

[1] A. Villa, D. Wang, D.S. Su, L. Prati, Catal. Sci. Technol. 5 (**2015**) 55.

[2] X. Wei et al., J. App. Phys. 523 (**2011**) 1.

[3] T. Plunkett, J. Catal. 35 (**2004**) 330.

[4] B.S. Çağlayan, A.E. Aksoylu, Catal. Communications. 12 (**2011**) 1206.

[5] A. Liang, J. Li, C. Jiang, Z. Jiang, Bioprocess and Biosyst. Eng. 33 (**2010**) 1087.

[6] S. P. Fricker, Dalton Transactions, 43 (**2007**) 4903.

[7] V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, V. Opanasenko, “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), pp.283-307, Boca Raton, USA, CRC Press, **2013**.

Благодарность

Представленное исследование осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научно-исследовательского проекта "Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность" (грант №18-43-240010 р_а). Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (www.sscc.ru) и Суперкомпьютерный центр МГУ имени М.В. Ломоносова [7] за предоставленные вычислительные ресурсы.

СД-43

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Меркулова И.Е., Замчий А.О., Константинов В.О., Баранов Е.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
itpmerkulova@gmail.com

В настоящее время, тонкие пленки поликристаллического кремния (poly-Si) на стеклянных подложках, находят широкое применение в производстве полупроводниковых приборов большой площади, таких как солнечные элементы и тонкопленочные транзисторы [1].

В данной работе, для кристаллизации тонких пленок аморфного гидрогенизированного оксида кремния (a-SiO_x:H) использовали электронно-пучковый отжиг. Обычно, электронно-пучковый отжиг применяется для кристаллизации пленок аморфного кремния, где либо формируются нанокристаллиты кремния, либо проходит полная кристаллизация материала с образованием поликристаллического кремния [2].

На кварцевых подложках были получены тонкие пленки a-SiO_x:H толщиной 560 нм из газовой смеси SiH_4/O_2 методом плазмохимического осаждения с использованием широкоапертурного источника с индуктивным высокочастотным (ВЧ) возбуждением (13.56 МГц). Мощность ВЧ излучения составляла 50 Вт при температуре подложки 150 °C. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) был определен стехиометрический коэффициент x = 0.5 полученных пленок. Спектры комбинационного рассеяния света (Raman) исходных пленок субоксида кремния представляют собой типичные спектры Si-Si связей для аморфной структуры материала.

Отжиг исходных пленок a-SiO_x:H осуществляли при помощи электронного пучка, в вакуумной камере с давлением 10^{-4} мбар. Электронный пучок создавали с помощью электронной пушки на основе разряда с полым катодом. Подложкодержатель с установленной на нем подложкой размещается перпендикулярно электронному пучку. Время воздействия составляло 60 и 600 секунд для ускоряющего напряжения U = 2 кВ и току I = 100 мА.

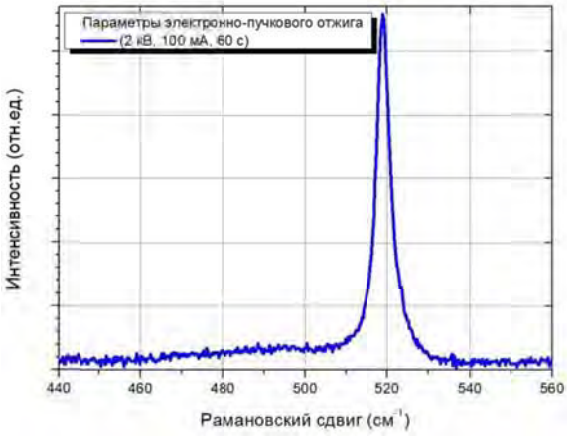


Рис. 1. Спектр КРС для образца с временем отжига 60 с

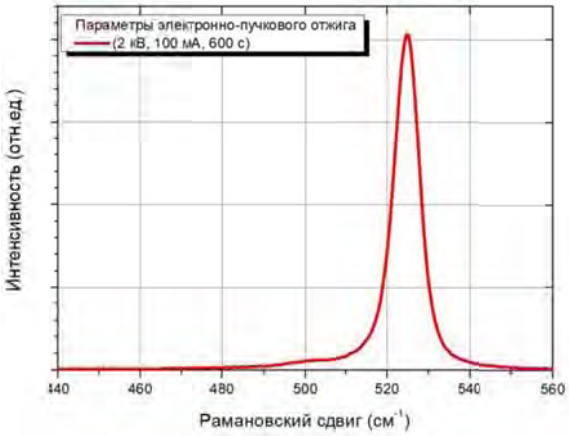


Рис. 2. Спектр КРС для образца с временем отжига 600 с

На спектрах КРС после отжига, можно наблюдать характерный пик, который появляется в результате образования кристаллитов кремния. Электронно-пучковый отжиг привел к кристаллизации пленки субоксида кремния с образованием больших (больше 100 нм) поликристаллитов кремния.

Надо отметить, что у образца, который подвергался воздействию электронного пучка в течении 60 секунд (рис. 1), положение пика poly-Si составляет 519 см$^{-1}$. Такое смещение относительно положения пика, которое характерное для монокристаллического кремния 521 см$^{-1}$, говорит о напряжении сжатия в кристаллической решетке. При увеличении времени воздействия до 600 секунд (рис. 2), положение пика poly-Si составило около 525 см$^{-1}$, что говорит о напряжении растяжения в кристаллической решетке кремния.

Список литературы

[1] Chang, T-C., Y-C. Tsao, P-H. Chen, M-C. Tai, S-P. Huang, W-C. Su, and G-F. Chen. "Flexible low-temperature polycrystalline silicon thin-film transistors." Materials Today Advances 5 (**2020**): 100040.

[2] Amkreutz, D., J. Müller, M. Schmidt, T. Hänel, and T. F. Schulze. "Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate." Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19, no. 8 (**2011**): 937-945.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-08-00848.

СД-44

ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА МОЛЕКУЛ МОНО- И ДИГЕРМАНА В УСТАНОВКАХ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ

Орлов Л.К.[1,3], **Ивина Н.Л.**[2], **Кондрашина К.А.**[3], **Морозова Е.А.**[3]

[1]*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ООО "Мера НН", Нижний Новгород, Россия*
[3]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
orlov@ipm.sci-nnov.ru

Эффекты взаимодействия молекулярных пучков гидридов с ростовой поверхностью и сопутствующие им явления, протекающие на межфазной границе газ–твердое тело, лежат в основе методов молекулярно-пучковой и газофазной, при пониженном давлении, эпитаксии, используемых при выращивании разнообразных гетерокомпозиций. В методе химической эпитаксии наращивание слоев происходит в условиях заполнения поверхностных связей продуктами распада молекул рабочего газа. В данных условиях процесс эпитаксиального роста тесно связан с механизмами захвата и последующего распада адсорбируемых эпитаксиальной поверхностью молекул.

В современной микро- и наноэлектронике особое место занимают устройства на основе элементов 4-ой группы, изготавливаемые с использованием молекулярных пучков гидридов Si и Ge. Протекающие на поверхности физико-химических процессы для гидридов Ge и Si не обладают, однако, абсолютной идентичностью [1]. Это, в частности, приводит к отличиям в характере температурного поведения скорости роста слоев Ge и Si. Особенности в поведении указанных характеристик проявляются и при использовании методов роста с применением либо без применения в реакторе установки молекулярного водорода [2]. Можно предположить, что наблюдаемые на температурных зависимостях отклонения от стандартного поведения, характерного, например, для роста слоев кремния, могут быть связаны со спецификой механизмов захвата и распада адсорбируемых поверхностью молекул гидридов германия. Очевидно, что полное понимание наблюдаемых особенностей невозможно без детального кинетического анализа явлений, протекающих на поверхности растущей пленки.

В соответствие со сказанным, нами в диапазоне ростовых температур 300-700 °C проведен анализ процессов пиролиза адсорбируемых поверхностью Ge молекул моно- и дигермана, ответственных за скорость роста пленок. В рамках разрабатываемых кинетических моделей, учитывающих присутствие на

поверхности германия одновременно нескольких типов адсорбируемых фрагментов молекул германа GeH_j (j = 1-3) и атомов водорода, определены кинетические коэффициенты, ответственные за скорости протекания основных поверхностных процессов. Проанализирован характер их температурного поведения. Параллельно проведены оценки степени покрытия поверхности германия фрагментами молекул германа, включая водород, на основании чего предпринята попытка связать наблюдаемые на технологических кривых особенности с закономерностями, присущими различным схемам пиролиза. В частности, обсуждается возможное влияние на скорость поверхностного распада адсорбируемых молекул характера (ассоциативный либо диссоциативный) процессов десорбции водорода с поверхности Ge и влияние этого фактора на скорость роста слоя. Характеристики поверхностного пиролиза гидридов Ge сопоставляются с аналогичными характеристиками пиролиза молекул гидридов Si [3]. В частности, было показано, что если скорости захвата молекул гидридов Ge и Si соответствующими поверхностями для вакуумного метода примерно одинаковы, то скорости распада молекул силана на Si, более чем на порядок, превышают скорость распада молекул германа на поверхности Ge [4].

С повышением давления молекулярного водорода в объеме реактора, что имеет место при переходе от вакуумного к проточному методу роста, одновременно повышается и концентрация атомарного водорода у поверхности слоя. Именно это, по нашему мнению, является основной причиной повышения эффективности механизмов захвата молекул поверхностью и последующего их распада. Анализ показывает, что данный эффект реализуется даже в условиях предельно низкого уровня покрытия поверхности водородом, что, в частности, имеет место при повышенных температурах роста слоя. Включение данного механизма сказывается на скоростях протекания и энергиях активации всех поверхностных процессов, обусловливая рост соответствующих кинетических коэффициентов по мере нарастания давления водорода в реакторе установки.

Список литературы

[1] T.R. Bramblett, Q. Lu, N.E. Lee, et.all. // J. Appl. Phys. **1995**. Т. 77. № 4. С. 1504.
[2] J.M. Hartmann, A.M. Papon, V. Destefanis, T. Billon.// J. Crystal Growth. **2008**. Т. 310. С. 5287.
[3] Орлов Л.К., Ивина Н.Л., Смыслова Т.Н. // Журнал общей химии. **2013**. Т. 83. № 12. С. 1975.
[4] Орлов Л.К., Ивина Н.Л., Боженкин В.А. // ФТП. **2019**. Т. 53. Вып. 7. С. 995.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-42-520062.

СД-45

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОМАРКЕРОВ V-ГАЗОВ В БИОЖИДКОСТЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Родин И.А., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Байгильдиев Т.М.

МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия
avbraun@yandex.ru

V-газы являются высокотоксичными фосфорорганическими соединениями (ФОВ), которые, при попадании в живой организм, вызывают тяжелые отравления за счет ингибирования ацетилхолинэстеразы. В связи с этим их производство, накопление и применение запрещено Конвенцией по запрещению химического оружия, которая вступила в силу в 1997 году [1]. Однако, за последние два десятилетия отмечено применение токсичных химикатов в ходе военных конфликтов (Ирак, Сирия), также существует угроза использования ФОВ в террористических целях. Данные примеры показывают, что создание высокочувствительных аналитических подходов для установления фактов воздействия ФОВ на человека является актуальной задачей в рамках расследований возможного применения ФОВ.

В качестве объектов исследования выбраны биомаркеры соединений, относящихся к V-газам - бутил S-2-диэтиламиноэтил метилфосфонотиолата (CVX) и изобутил S-2-диэтиламиноэтил метилфосфонотиолата (VR). Поскольку данные соединения являются изомерами и имеют одинаковые пути трансформации в живом организме, существует сложность при обнаружении и идентификации их биомаркеров. В рамках данной работы исследовано масс-спектрометрическое поведение в варианте высокого разрешения двух биомаркеров, образующихся в плазме крови – тирозиновых аддуктов CVX и VR и двух маркеров - изобутил метилфосфоновой кислоты (IBMPA) и бутил метилфосфоновой кислоты (BMPA) – присутствующих в моче в случае попадания CVX и VR в живой организм. Удалось установить особенности масс-спектров фрагментации соответствующих изомеров и выбрать критерии для их надежной идентификации. Выбраны условия разделения тирозиновых аддуктов CVX и VR, а также IBMPA и BMPA, в варианте обращено-фазовой ВЭЖХ-МС/МС, позволяющие проводить экспрессное обнаружение в человеческих плазме и моче.

Апробацию разработанных подходов проводили на экспонированных *in vitro* образцах плазмы крови человека и моче, искусственно зараженной IBMPA и BMPA. Предел обнаружения CVX и VR в человеческой плазме при детектировании в виде соответствующих тирозиновых аддуктов ограничен значением 5 нг/мл. В случае обнаружения IBMPA и BMPA предел обнаружения составил 0.5 нг/мл.

Список литература

[1] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, **1997**, accessible through internet http: / /www.opcw.org.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №19-13-00057.

СД-46

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И БИОТОКСИНОВ

Родин И.А., Байгильдиев Т.М., Болотник Т.А., Браун А.В., Рыбальченко И.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3.

Определение продуктов трансформации отравляющих веществ (ОВ) и биотоксинов в биологических и природных объектах позволяет судить о факте применения химического или биологического оружия, его хранении или утилизации, позволяет фиксировать степень воздействия на персонал, вовлеченный в мероприятия по ликвидации запасов химического оружия, а также людей, пострадавших во время террористических атак или локальных вооруженных конфликтов. Анализ биологических образцов становится особенно важным в условиях, когда доступ к месту предполагаемого применения химического оружия задерживается или невозможен, и результаты, полученные при проведении данного анализа, могут оказаться единственным источником информации для подтверждения или опровержения факта воздействия отравляющих веществ (ОВ). Разработка соответствующих методов осложнена необходимостью обнаружения малых количеств аналитов (от 10^{-9} г/мл и ниже) и сложным составом объектов. Задачи по анализу таких объектов обычно исходят из смежных областей науки, например медицины, фармакологии и токсикологии, поэтому требования к чувствительности, селективности и информативности анализа устанавливаются исходя из физиологической активности изучаемого соединения и типа объекта анализа.

Для решения указанной проблемы перспективно использование современного гибридного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС-МС). Метод характеризуется высокой селективностью и чувствительностью, а также позволяет получать большой объем масс-спектрометрических данных в ходе одного анализа, что обеспечивает высокую достоверность анализа. По сравнению с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС), при использовании ВЭЖХ-МС отсутствуют ограничения по летучести и

термической стабильности определяемых соединений, существенно расширяется диапазон значений m/z, в котором осуществляется регистрация масс-спектров. Благодаря широкому набору сорбентов для ВЭЖХ-МС и большой вариабельности в выборе состава подвижных фаз, достигается уникальная возможность управления селективностью разделения соединений различных классов. Использование различных вариантов ионизации, а также широкие возможности проведения масс-спектрометрического детектирования позволяют достигать низких пределов обнаружения, обеспечивать высокую селективность (в ряде случаев специфичность) детектирования, что обеспечивает возможность решения наиболее сложных задач. В связи с этим представляется важным создание принципиальных подходов к разработке методик обнаружения указанных соединений, основанных на фундаментальных закономерностях ВЭЖХ-МС, обусловленных физико-химическими свойствами этих аналитов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-13-00057.

СД-47

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭФФЕКТА ОБРАТИМОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ СЛОИСТЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТАХ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Ситников Н.Н.[1,2], **Сивцова Г.В.**[1], **Хабибуллина И.А.**[1], **Шеляков А.В.**[2], **Ашмарин А.А.**[1]

[1]*ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва*
[2]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва*
sitnikov_nikolay@mail.ru

В качестве объекта исследования был выбран сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученный методом спиннингования расплава на быстровращающемся медном диске. В результате закалки расплава, происходящего со скоростью охлаждения расплава $10^5 \div 10^6$ К/с, получены тонкие ленты толщиной 30÷50 мкм и шириной от 1 до 2 мм в аморфно-кристаллическом состоянии. В зависимости от скорости охлаждения расплава, определяемой технологическими параметрами процесса закалки, в лентах формируется аморфное, кристаллическое или аморфно-кристаллическое состояние [1, 2]. При скоростях охлаждения расплава 10^6 К/с и выше весь объем ленты из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ находится в аморфном состоянии, а при скоростях охлаждения расплава 10^5 К/с и ниже лента имеет кристаллическую структуру. При промежуточных значениях скорости охлаждения расплава ($10^5 \div 10^6$ К/с) может происходить кристаллизация в объёме аморфной матрицы. При равномерном отводе тепла и соблюдении оптимальных технологических параметров спиннингования на неконтактной поверхности ленты образуется тонкий слой кристаллической фазы и формируется аморфно-кристаллическая лента с резкой границей, разделяющей аморфное и кристаллическое состояния на слои, т.е. лента представляет собой слоистый структурный композит.

За счёт изменения скорости охлаждения расплава возможно варьирование соотношения толщин аморфного и кристаллического слоёв. В частности, снижение скорости охлаждения от $8{,}9 \cdot 10^5$ до $4{,}2 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя от 2 до 12,5 мкм. При этом во всех образцах быстрозакалённых слоистых аморфно-кристаллических композитов наблюдается ЭОПФ с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки. Данный эффект заключается в следующем – в исходном состоянии при комнатной температуре образец имеет

прямолинейную форму; при нагреве выше температуры $A_н$ он начинает изгибаться и при температуре выше $A_к$ ($A_н$, $A_к$ – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) принимает форму близкую к кольцу. Например, для образца со средними значениями толщин кристаллического и аморфного слоев 10 мкм и 30 мкм, соответственно, диаметр кольца составляет около 16 мм. Охлаждение образца до температуры ниже $M_к$ приводит к его возврату в исходное прямолинейное состояние. В дальнейшем данный эффект повторяется в цикле нагрев-охлаждение [2].

Для более детальных исследований быстрозакалённой слоистой аморфно-кристаллической ленты был выбран образец с общей толщиной около 40 мкм и толщиной кристаллического слоя 10 мкм. В совокупносности были проведены следующие исследования: оптическая, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом; рентгеноструктурный анализ; измерение микротвёрдости; дифференциальная сканирующая калориметрия; измерения температурной зависимости формоизменения при реализации ЭОПФ; оценено быстродействие и количество циклов реализации ЭОПФ и др.

На основе полученных экспериментальных данных предложена качественная структурная модель материала, которая корректно описывает механическое поведение быстрозакалённого аморфно-кристаллического ленточного композита.

Список литературы

[1] Шеляков, А.В.; Ситников, Н.Н.; Менушенков, А.П.; Ризаханов, Р.Н.; Ашмарин, А.А. Формирование обратимого эффекта памяти формы в сплаве TiNiCu методом спиннингования. *Известия РАН. Серия физическая* **2015**, 79(9), 1281-1287.

[2] Ситников, Н.Н.; Шеляков, А.В.; Хабибуллина, И.А.; Сундеев, Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ полученном методом быстрой закалки из расплава. *Деформация и разрушение материалов*, **2017**, 10, 794-800.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 19-72-00145).

СД-48

СПИН-СТЕКОЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПИНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ ФЕРРИГИДРИТА

Столяр С.В.[1,2,3], Ярославцев Р.Н.[1,2], Ладыгина В.П.[2], Балаев Д.А.[1], Панкрац А.И.[1], Баюков О.А.[1], Исхаков Р.С.[1]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
[2]ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
[3]Сибирский Федеральный Университет, 660041,Красноярск, Россия
e-mail: yar-man@bk.ru

Интерес к исследованию антиферромагнитных наночастиц вызван принципиально новыми свойствами, появляющимися у этих объектов. Если объёмный антиферромагнетик можно считать «слабомагнитным» материалом, то при уменьшении размеров частиц возрастающую роль в магнитном поведении играют поверхностные дефекты [1]. Методами статической магнитометрии и ферромагнитного резонанса исследованы наночастицы ферригидрита биогенного и синтетического происхождения размером около 3 нм. Такие наночастицы обладают нескомпенсированными магнитными моментами, демонстрируют СПМ поведение, и температура СПМ блокировки для условий статической намагниченности имеет значение ≈ 25 K. В то же время, из данных ферромагнитного резонанса обнаружено, что частотно-полевые зависимости характеризуются щелью (рис. 1), которая линейно уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемая щель связана с наведённой анизотропией в результате взаимодействия подсистемы поверхностных спинов со спинами «ядра» частицы. Появление наведённой анизотропии обусловлено замерзанием подсистемы поверхностных спинов и её переходу в спин-стекольное состояние при понижении температуры. Обнаруженная линейная

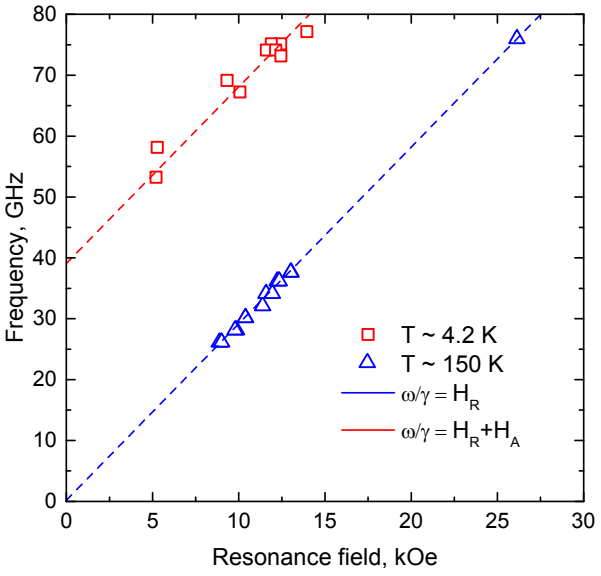


Рис. 1. Частотно-полевые зависимости ν(H) синтетического ферригидрита при температурах 4.2 K и 150 K

зависимость поля анизотропии от температуры согласуется с моделью случайного поля [2] для структуры ферромагнетик/антиферромагнетик.

Список литературы

[1] С.В. Столяр, Д.А. Балаев, В.П. Ладыгина, А.И. Панкрац, Р.Н. Ярославцев, Д.А. Великанов, Р.С. Исхаков, Письма в ЖЭТФ 111, 197 (**2020**).

[2] A.P. Malozemoff, J. Appl. Phys. 63, 3874 (**1988**).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 19-42-240012 р_а "Магнитный резонанс в наночастицах ферригидрита: Эффекты, связанные со структурой "ядро-оболочка". Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-1263.2020.3.

СД-49

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНИНА В ЧАЕ

Тхай Бинь Нгуен, Аминов О.М., Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: thaibinhnguyen1611@gmail.com

Чай – одна из древнейших культур, возделываемых человеком. В России чай появился сравнительно недавно – около 300 лет назад и стал одним из самых распространенных напитков. Уникальный химический состав чая обуславливает его лечебно-профилактические свойства. В листьях чайного растения синтезируются фенольные соединения, катехины, сахара, спирты, кислоты, аминокислоты, производные пурина, пигменты, витамины, ферменты, пектиновые, минеральные и ароматические вещества [1].

Дубильные вещества – это фенольные соединения, составляющие до 30 % чая и представляющие собой очень сложную смесь из 30 различных соединений полифенола. Одним из основных компонентов чая является танин, являющийся смесью соединений полифенольного характера, из которых более 90% приходится на катехины и их эфиры. Чем больше в чае танина, придающего чайному напитку терпкость и вкус, тем выше сорт чая [2].

Танины являются очень важными коммерческими продуктами. Их можно разделить на две группы: конденсированные танины, которые являются производными флаванолов, и гидролизуемые танины, которые являются сложными эфирами сахара, обычно глюкозы [3]. Поскольку танины дают сине-черный цвет с солями железа (III), то эта реакция может служить основой для их определения спектрофотометрическим методом. Поэтому целью работы была разработка способа спектрофотометрического определения танина в чае.

Способ основан на восстановлении железа (III) 0.01М до железа (II) с помощью танина при 80 °С в течение 20 минут. Затем железо (II) подвергали взаимодействию с 1,10-фенантролином 0.015М при pH 4,4 с образованием окрашенного комплекса [4]. Эксперименты проводили на спектрофотометре ПЭ-5300В при длине волны 540 нм с толщиной кюветы 10 мм. В качестве стандарта использовали РСО танина (Sigma Aldrich CAS 140155-04). Для построения градуировочного графика готовили растворы в диапазоне концентраций от 0 до $1.5 * 10^{-3}$ мг/мл. Уравнение градуировочного графика для танина имеет следующий вид: $A = 0.4157 \cdot c + 0.0038$, $R^2 = 0,9964$.

Определение танина проводили в сортах черного чая – букет абхазии и вьетнамского чая. Установлено, что содержание танина составляет 0,58 г/л и 1,14 г/л, соответственно. Предложенный способ позволяет определять танин в присутствии других компонентов.

Список литературы

[1] Девятнин В.А. Витамины. М.: Медицина, **1948**. 293 с.

[2] Похлебкин В.В. Чай, его история, свойства и употребление // Центрполиграф. **2007**. С. 5-25.

[3] Meyer L. H., Editor. “Food Chemistry,” Litton Educational Publishing, New York. **1970**, p. 250.

[4] Oi-Wah Lau. Spectrophotometric Determination of Tannins in Tea and Beer Samples With Iron(II1) and 1,10-Phenanthroline as Reagents / Oi-Wah Lau, Shiu-Fai Luk and Hsiao-Lan Huang. – ANALYST, MAY 1989, VOL. 114. p. 631-633.

СД-50

СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

Фирсова О.А., Лупицкая Ю.А., Филоненко Е.М.

ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет, Челябинск
lupitskaya@gmail.com

В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых функциональных материалов, характеризующихся высокими значениями ионной и протонной проводимости. Однако анализ развития новых разработок в области синтеза материалов с заданными свойствами показал, что в последние годы количество вновь открытых индивидуальных соединений невелико [1].

В связи с этим практический интерес представляют исследования в области модификации ранее известных соединений, среди которых следует отметить формирование композиционных материалов с мелкоразмерными неорганическими гетерополикислотами, обладающих высокой сорбционной способностью, которые могут быть использованы как перспективные материалы для создания гибридных мембран. Получить такие соединения можно путем твердофазного синтеза на основе полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСК), гидратированные формы которой изоморфны структуре типа пирохлора [2].

Известно, что ионообменные свойства ПСК обусловлены диффузионной подвижностью протонных группировок [2]. В щелочных растворах и растворах солей протонные группировки могут быть замещены на ионы одно- и двухвалентных металлов. При этом следует ожидать изменение структурных параметров кристаллической решетки. Однако подобные исследования в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – комплексное исследование структурных характеристик вольфрамосурьмяной кристаллической кислоты (ВСК) при замещении протонных группировок на ионы соответствующих металлов (M – Li^+, Na^+, K^+, Ag^+; Ba^{2+}, Pb^{2+}).

С помощью комплекса физико-химических методов (синхронного термического анализа, качественного рентгенофазового анализа и ИК-

спектроскопии) в работе приведены результаты исследований изменения структурных параметров ВСК и ее замещенных форм. Для соединений, имеющих структуру типа пирохлора, предложена модель заселения ионами по кристаллографическим позициям в рамках пространственной группы *Fd-3m* и установлена взаимосвязь между составом, структурой и ионообменными свойствами синтезированных соединений.

Список литературы

[1] А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский и др., Усп. хим. 81, 191 (**2012**).

[2] Ю.А. Лупицкая, В.А. Бурмистров, Inorg. Mater. 49, 930 (**2013**).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 18-33-00269 и «Фонда поддержки молодых ученых» (ФПМУ-2020).

СД-51

МАГНИТОМЯГКИЕ ПЛЕНКИ FeCo-C НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Чеканова Л.А.[1], Денисова Е.А.[1,2], Комогорцев С.В.[1,2], Исхаков Р.С.[1], Немцев И.В.[3], Волочаев М.[1], Кузовникова Л.А.[4], Шепета Н.А.[2]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия, e-mail: len-den@iph.krasn.ru
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[3]Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

В последние годы возрос интерес исследователей к металл содержащим нанокомпозитам на основе высокомолекулярных соединений (полипиррол, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, арабиногалактан и др.). Такие соединения сочетают свойства полимерной составляющей со свойствами металлических наночастиц, что позволяет расширить практическое применение этих материалов. Сплавы FeCo обладают наибольшим значением намагниченности насыщения и высокой температурой Кюри, что позволяет получить новые материалы на основе нанокомпозитов FeCo-C, перспективные для защиты от электромагнитных излучений. В нашей работе представлены результаты исследования микроструктуры и магнитных свойств пленок сплавов FeCo-C, синтезированных методом химического осаждения с использованием в качестве восстановителей природных полисахаридов.

Методом химического осаждения синтезированы три серии наноструктурированных пленок Fe_XCo_{100-X}/C ($0 < X < 100$) в качестве восстановителей использованы крахмал, арабиногалактан и сахароза. Полученные образцы исследовались методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Интегральные (коэрцитивная сила) и основные (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, величина поля локальной анизотропии) магнитные характеристики синтезированных материалов исследованы как функции содержания Fe, Co и C в сплаве.

Варьирование состава ванны для химического осаждения (соотношение Fe:Co, тип восстановителя) позволяет синтезировать пленки FeCo-C с однородным распределением элементов, с возможностью управлять морфологией и размером зерна (15-450 нм). На рисунке 1 приведены РЭМ изображения пленок FeCo-C, а также карты распределения элементов – железа

и кобальта. Установлено, что тип полисахарида обуславливает скорость осаждения и размер зерна в пленках. Наименьший размер зерна (~15 нм) наблюдается при осаждении пленок с арабиногалактаном. Наибольшая скорость осаждения пленки FeCo зафиксирована при использовании в качестве восстановителя сахарозы (50 нм/с).

Проведен сравнительный анализ магнитных свойств пленок FeCo сплава, синтезированных с использованием восстановителей различного типа. Определено влияние соотношения атомов Fe и Co в сплаве на микроструктуру и магнитные характеристики синтезированных образцов. Установлено, что наибольшее значение намагниченности насыщения 200 emu/g для пленок FeCo-C достигается при 36 % Co для всех серий образцов, значение коэрцитивной силы ~20 Э. Величина поля локальной анизотропии увеличивается с уменьшением содержания Fe для всех видов восстановителей FeCo пленок. Магнитные свойства обсуждаются в рамках модели случайной магнитной анизотропии.

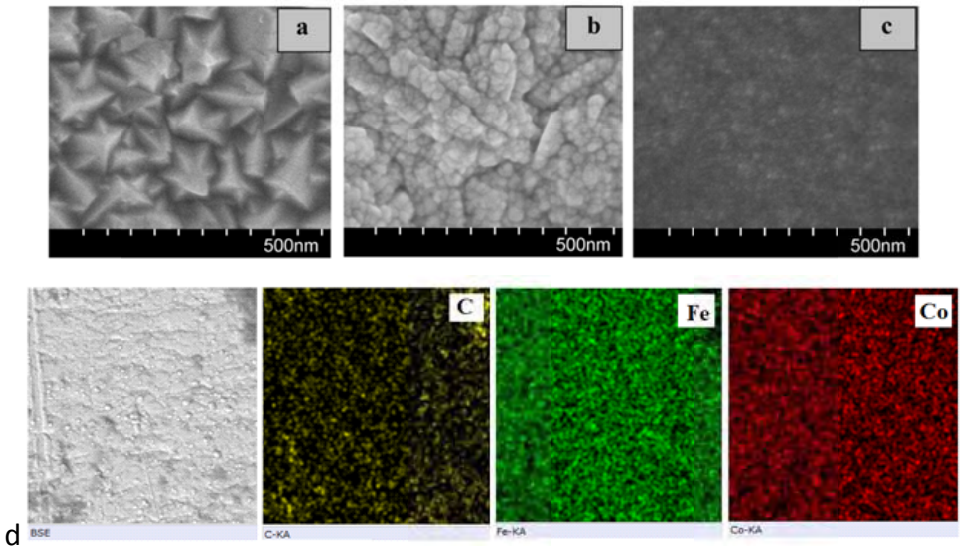


Рис. 1. РЭМ изображения пленок FeCo-C, синтезированных методом химического осаждения с различными восстановителями и соотношением Fe и Co:
a) сахароза – Fe/Co = 3/1; b) крахмал – Fe/Co = 1/1; c) крахмал – Fe/Co =3/1;
d – карта распределения элементов для пленки $(Fe_{46}Co_{54})/C$ – восстановитель крахмал

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-240006.

СД-52

КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 3-d МЕТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Чеканова Л.А.[1], Шепета Н.А.[2,3], Денисова Е.А.[1,2], Исхаков Р.С.[1], Немцев И.В.[4], Кузовникова Л.А.[5]

[1]Институт физики СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск
[3]Сибирский государственный университет науки и технологий имени Академика М.Ф. Решетнева, Красноярск
[4]КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
[5]Красноярский институт железнодорожного транспорта филиал ИрГУПС
e-mail: nashka116@mail.ru

В нашей работе представлены результаты исследования магнитных свойств материалов на основе 3-d металлов с градиентом концентрации и различной геометрией пространственного расположения наночастиц. Основное внимание направлено на изучение параметров случайной магнитной анизотропии и параметров магнитной микроструктуры градиентных материалов, полученных в виде пленок и нитей, по кривым намагничивания. Проведен сравнительный анализ поверхностной магнитной анизотропии градиентных материалов, полученных в различной морфологической форме.

Методом химического осаждения были синтезированы композиционно-модулированные материалы CoNi(P), CoFe(P), FeNi(P), в виде магнитных нитей в порах поликарбонатных трековых мембран с градиентом концентрации фосфора, никеля или железа вдоль оси нити (одномерная упаковка); мультисегментные нити CoNi/FeNi; мультислойные пленки Co/CoNi; CoFe и CoNi пленки с градиентом концентрации Co по толщине (двумерное пространственное расположение зерен); ультрадисперсные порошки Co/Ni с радиальным градиентом концентрации (трехмерная упаковка зерен). Полученные образцы исследовались методами электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифракции. Исследованы зависимости магнитных характеристик (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, величина поля локальной анизотропии, ширина линии ФМР, коэрцитивная сила) от состава сплава и морфологической формы (пленки, нити, трубки). Установлено, что структурное состояние исследуемых образцов определяется содержанием фосфора в сплаве. Определены

граничные концентрации фазовых равновесий и превращений в градиентных материалах одинакового состава с различной пространственной упаковкой нанозерен (нити, тонкие пленки, порошки). Отметим, что граничная концентрация фосфора для перехода кристалл-аморфность различна для порошков, нитей и пленок.

Информация о величине поля локальной магнитной анизотропии получена из закона приближения намагниченности к насыщению. Эффективная анизотропия формы оценивалась по характеристикам спектра ФМР. В случае нитей определяющим фактором является размер пор матрицы: увеличение размеров пор ПКТМ приводит к уменьшению величины поля локальной кристаллографической анизотропии. Макроскопическая анизотропия формы достигает максимума при размере пор 0.4 мкм, в этом случае легкая ось намагничивания лежит вдоль оси нити. Изучены характеристики спектров ферромагнитного резонанса Co(P), CoNi(P) CoFe(P) однородных нитей и трубок, а также нитей с градиентом концентрации фосфора, железа и никеля. Установлено, что монотонный градиент концентрации элементов вызывает значительное увеличение ширины линии ФМР. Чередование слоев различного состава приводит к появлению дополнительных резонансных пиков. В случае мультислойных пленок Co/CoNi при толщине слоя Co менее t_L = 30 Å наблюдается один резонансный пик, при толщине слоя Co сравнимой или более t_L спектр ФМР состоит из двух пиков - от слоев Co и CoNi. Для образцов с двумерной упаковкой зерен величина коэрцитивной силы остается неизменной при изменении толщины слоя Co в ряду 10-100 Å. В случае композиционных Ni/Co порошков величина H_c (700 КЭ) значительно превышает значение характерное для однородных частиц CoNi (200 КЭ) аналогичного размера и соотношения элементов. По результатам исследований проведен сравнительный анализ магнитных свойств градиентных и однородных материалов на основе сплавов 3-d металлов. Определено влияние размерности упаковки зерен на магнитные характеристики. Магнитные свойства обсуждаются в рамках модели случайной магнитной анизотропии.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-240006.

СД-53

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Шацкая С.С., Глазырина Н.Ф., Деревягина И.А.

Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН), Новосибирск, Россия
shatskaya@solid.nsc.ru

Новые требования фармакопейных статей к чистоте лекарственных препаратов, пищевых добавок, продуктов питания, ароматических веществ и других функциональных материалов поставили задачу усовершенствования устаревших ГОСТов. Пробоподготовка является основным звеном при определении микроконцентраций вредных элементов в новых функциональных материалах. Определение неорганических примесей в сложных смесях органических соединений методами атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии требует нового подхода, как к условиям разложения, так и к составу раствора, который подаётся в распылительное устройство спектрометров. Предлагаемые нами методики дают возможность исключить трудоёмкие операции, такие как концентрирование методами экстракции в органические разбавители, отделение мешающих элементов матрицы осаждением, сухим озолением, мокрым сжиганием органической основы проб длительными обработками концентрированными кислотами. В результате сокращается время анализа, уменьшается вероятность потерь микроэлементов и загрязнения проб.

В докладе будут приведены различные методики определения примесных элементов: As, Cd, Ni, Zn, Pb, Co, Fe, Ag, Cu в лекарственных препаратах, пищевых добавках, ароматических веществах и других фармацевтических объектах с использованием системы микроволнового разложения и пробоподготовки Speedwave SW-4 Bergof Prodaction и спектрометров AA 280 FS и Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer Agilent 7500.

СД-54

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ КУЗБАССА МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Вальнюкова А.С., **Созинов С.А.**

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18
nastya711@bk.ru

Химическое строение ископаемых углей можно описать как стохастическую систему, одними из элементов которой являются парамагнитные центры различной природы. Применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), чувствительного к свободным электронам, позволит детально исследовать радикальную структуру угольного вещества.

Одним из перспективных направлений использования угля является его переработка в углеродные материалы различного строения и назначения, а значит есть практический интерес в исследовании строения и свойств исходного угля.

В докладе приведены результаты исследования парамагнитных характеристик углей ряда метаморфизма (Кузнецкий угольный бассейн) от бурого до антрацита в исходном состоянии и после процесса деминерализации. Показано влияние минеральных примесей на парамагнитные характеристики углей.

Показана возможность применения метода ЭПР-спектроскопии для исследования изменений радикальной структуры угля в процессе углефикации. Установлено, что концентрация парамагнитных центров возрастает с увеличением содержания углерода, при этом наблюдается уменьшение значения g-фактора, что может быть связано с уменьшением количества кислородсодержащих и водородсодержащих радикалов [1].

Список литературы

[1] J. Liu, X. Jiang, J. Shen, et al. Electron paramagnetic resonance analysis of free radical characteristics // Adv Powder Technol, 25 (**2014**), pp. 916-925.

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9).

СД-55

ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ СОСТАВОВ $Fe_{73}Co_{12}B_{15}$ и $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$, ПРОШЕДШИХ ТЕРМОМАГНИТНУЮ ОБРАБОТКУ

Лю-ю Н.А., Морозова Н.В., Голыгин Е.А., Гаврилюк А.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск,
zubr@api.isu.ru

Исследовались зависимости динамических магнитных характеристик аморфных металлических лент составов $Fe_{73}Co_{12}B_{15}$ и $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$, прошедших предварительную термомагнитную обработку под разными углами к оси прокатки быстрозакаленной ленты, от температуры термомагнитной обработки, ориентации наведенной оси легкого намагничивания и величины приложенных внешних упругих растягивающих напряжений. Образцы получены в ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина (г. Москва). Из первоначальной широкой ленты вдоль оси прокатки вырезались образцы длиной 0,05 м в виде узких полосок шириной (9-10)$\cdot 10^{-4}$ м. Толщина лент – (3-4)$\cdot 10^{-5}$ м. Выбор лент указанных составов обусловлен их высокими магнитными и магнитоупругими характеристиками (намагниченность насыщения $M_S = (1,3 \div 1,8) \cdot 10^6$ А/м, константа магнитострикции $\lambda_S = (20 \div 35) \cdot 10^{-6}$, и как следствие этого, высокой чувствительностью магнитных характеристик к воздействию механических напряжений. Перед проведением измерений ленты проходили термомагнитную обработку в вакууме 10^{-3} мм. рт. ст. в течение 30 минут в интервале температур 300°-450 °С при различной ориентации магнитного поля относительно оси их прокатки. Величина магнитного поля в процессе обработки составляла 40 кА/м. Целью термомагнитной обработки являлось наведение в лентах одноосной анизотропии. Варьирование угла приложения магнитного поля в процессе обработки (90°, 60°, 50 °С) относительно оси прокатки имело целью наведение одноосной магнитной анизотропии, ориентированной под различными углами к длинной стороне образцов. Измерения магнитных параметров производились индукционным методом.

Как следует анализа петель гистерезиса лент состава $Fe_{73}Co_{12}B_{15}$, с ростом температуры обработки изменяется характер процесса перестройки доменной структуры. При малых температурах термомагнитной обработки (Т = 320 °С)

основным механизмом намагничивания является процесс смещения доменных границ. При этом образцы характеризуется относительно высоким значением остаточной магнитной индукции $B_r \approx 1{,}0$ Тл и относительно низким значением коэрцитивной силы H_C. С ростом температуры обработки до 340 °С происходит значительное уменьшение B_r до 0,7-0,8 Тл. При дальнейшем увеличении температуры обработки до 400 °С происходит как рост остаточной индукции B_r, так и увеличение коэрцитивной силы H_C. Уменьшение Br при достижении температуры 340 °С может быть связаны с наведением при такой температуре выраженной одноосной анизотропии с осью легкого намагничивания вдоль направления магнитного поля, приложенного при обработке. Вместе с тем, по форме петли гистерезиса можно сделать вывод о совместном протекании процессов смещения доменных границ и поворота намагниченности.

При дальнейшем увеличении температуры термомагнитной обработки до 360°-400 °С в исследованных лентах начинают протекать процессы кристаллизации, приводящие к росту уровня внутренних напряжений и увеличению коэрцитивной силы.

При измерении магнитных параметров аморфных металлических лент состава $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$, прошедших термомагнитную обработку в интервале температур от 370 °С до 450 °С получены следующие результаты. В области температур термомагнитной обработки 370°–390° основным механизмом намагничивания лент, обработанных под углом 60°, является процесс смещения доменных границ. В интервале температур обработки 370°–430 °С имеет место монотонное уменьшение величины B_r. Можно считать, что при повышении температуры обработки до 430°С основным механизмом намагничивания становится процесс поворота намагниченности. При этом выраженная одноосная анизотропия наводится в лентах состава $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$ при термомагнитной обработке в области температур термомагнитной обработки 430 °С.

В работе предложена модель, объясняющая полевые зависимости магнитных параметров исследованных сплавов в зависимости от температуры термомагнитной обработки и угла наклона оси наведенной магнитной анизотропии по отношению к оси прокатки лент.

СД-56

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ

Никитин А.П.[1], **Созинов С.А.**[1], **Попова А.Н.**[1], **Исмагилов З.Р.**[1,2]

[1]*Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
NikitinAndreyP@yandex.ru

Процесс коксования сопровождается изменением молекулярных структур, состоящих из атомов углерода, с переходом атомов из sp^3 в sp^2-состояние. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) является признанным методом изучения углеродных материалов.

Объектами исследования стали промышленные образцы нефтяных и пековых игольчатых коксов разных производителей [1, 2].

КР-спектры регистрировались на спектрометре Renishaw Invia Basis с возбуждающей светом 514.5 нм (аргоновый лазер). Для каждого из представленных образцов проводили измерение в спектральном диапазоне Рамановского смещения, характерного для первого порядка рассеяния углеродных материалов – 900 ÷ 1900 см$^{-1}$ в расширенном режиме сканирования. Мощность лазерного излучения, попадающая на образец, не превышала 1.25 мВт, количество накоплений полезного сигнала для всех образцов составляло 5 раз, со временем экспозиции на каждый спектр 30 с.

Полученные КР-спектры можно разделить на две группы (рисунок 1): в первую входят образцы «зеленого» игольчатого кокса; во вторую высокотемпературные прокаленные игольчатые коксы. Для всех спектральных полос этих материалов, характерна Лоренцева форма. В качестве меры оценки структуры углеродного каркаса кокса выбрана степень графитизации, которая рассчитывается как отношение площади под G-полосой к общей площади под спектром первого порядка рассеяния, величина выражается в процентах

$$G_F = \frac{A(G)}{\sum\limits_{\nu=900}^{\nu=1900} A} \; 100\% .$$

Отличительной особенностью первой группы является наличие в КР-спектров сигналов от молекулярных фрагментов случайного строения

(R-полосы). Степень графитизации образцов «зеленого» кокса находится на уровне ~15 %.

Во второй группе образцов молекулярные фрагменты стохастического строения переходят в графитовую (G-полоса) и аморфную (D3-полоса) фазы, в том числе и в виде дефектов графитовой структуры (D1 и D2-полосы) и цепочечных структур из sp^3-гибридизованных атомов углерода (D4-полоса). Степень графитизиции этой группы высокотемпературных образцов находится на уровне ~25 %.

Результаты КР-спектроскопии согласуются с результатами, полученными другими физическими методами: РФА, СЭМ, ЭПР [1, 2].

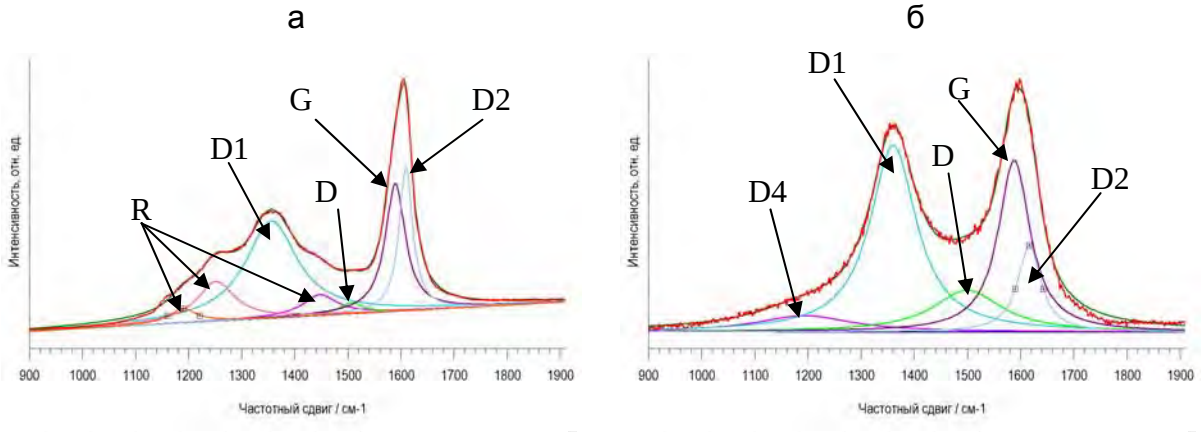


Рисунок 1. Характерный способ разложения КР-спектров образцов «зеленого» кокса (а) и прокаленного игольчатого кокса (б) на составляющие колебания

КР-спектроскопия является одним из универсальных неразрушающих методов исследования молекулярной структуры игольчатого кокса в процессе формирования углеродного каркаса и для экспресс-оценки качества конечного продукта.

В докладе будет приведен анализ КР-спектров игольчатых коксов.

Список литературы

[1] Исмагилов З.Р., Никитин А.П., Вальнюкова А.С., Михайлова Е.С., Запорин В.П., Галяутдинов А.Г. Исследование промышленных образцов игольчатых коксов методом ЭПР // Кокс и химия. **2019**. № 3. С. 8-14.

[2] Исмагилов З.Р., Созинов С.А., Попова А.Н., Запорин В.П. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // Кокс и химия. **2019**. № 4. С. 10-18.

СД-57

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Шевченко В.Г., **Рябина А.В.**

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Представлены результаты исследования адсорбционно-структурных особенностей взаимодействия нанодисперсного порошка нитрида алюминия с водой, в частности морфология и фазовый состав продуктов окисления, рассчитана удельная поверхность и пористость порошков. Обсуждаются особенности изотерм адсорбции исследуемых образцов до и после взаимодействия с водой с точки зрения соответствия их определенному типу согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [1], а также определенному виду пористости. Что необходимо для понимания области их дальнейшего применения.

Обсуждается механизм взаимодействия порошка нитрида алюминия с водой. Показано, что взаимодействие нитрида алюминия с водой происходит по ионно-адсорбционному механизму и приводит к формированию пористых агломератов состоящих из нанопластин оксигидроксида алюминия игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами с диаметром пор 55 Å. Удельная поверхность при этом возрастает с 48 $м^2/г$ до 115 $м^2/г$. Также установлено что в результате взаимодействия нанопорошка AlN с водной средой происходит образование AlO(OH), $Al(OH)_3$.

Список литературы

[1] Грег С., Синг К. // Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М: Мир, **1984**. 306 с.

СД-58

МОДИФИКАЦИЯ ОБОЛОЧЕК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ НАНОАЛМАЗАМИ

Юрина Д.Г.[1,2,*], **Трушина Д.Б.**[1], **Букреева Т.В.**[1,3], **Бородина Т.Н.**[1], **Щукин Д.Г.**[4]

[1]*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
[3]*НИЦ Курчатовский институт, Москва, Россия*
[4]*Stephenson Institute for Renewable Energy Chadwick Building, Liverpool, United Kingdom*
* iurina.dari@yandex.ru

Включение различных типов наночастиц в системы адресной доставки открывает спектр новых возможностей применения от фундаментальных биологических исследований до клинической терапии. Оптимальное сочетание физико-химических и биофармацевтических свойств делает наноалмазы перспективным материалом для контролируемого высвобождения биологически активных и лекарственных веществ. В качестве систем адресной доставки используются полиэлектролитные многослойные капсулы, полученные методом поочередной адсорбции противоположно заряженных полимеров на поверхности коллоидных частиц, обусловленной электростатическими взаимодействиями [1].

Целью данной работы являлось исследование влияния микроволнового излучения на полиэлектролитные капсулы с наноалмазами в составе оболочки. Полимерная оболочка была сформирована из двух противоположно заряженных полиэлектролитов – полистиролсульфоната натрия (PSS) и полиаллиламин гидрохлорида (PAH) на частицах карбоната кальция размером 2-4 мкм. Для модификации оболочки капсул, наноалмазы адсорбировали на поверхности частиц вместе с положительно заряженным полимером. Полые капсулы были получены путем растворения карбоната кальция раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Полученные капсулы имеют те же размер (2-4 мкм) и форму, что и карбонатные матрицы, на которых они были сформированы. Эффективность включения наноалмазов в оболочку капсул была подтверждена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. С использованием конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, было зафиксировано разрушение полимерной оболочки при воздействии на капсулы микроволновым излучением

мощностью 800 Вт в течение 10 минут. В случае аналогичного воздействия на полимерные капсулы, не содержащие в своей оболочке наноалмазов, никаких изменений не наблюдалось.

Результаты работы могут быть использованы в биомедицине при разработке средств доставки лекарственных компонентов с возможностью дистанционного контроля за их высвобождением.

Список литературы

[1] Т.Н. Бородина, Л.Д. Румш, С.М. Кунижев, Г.Б. Сухоруков, Г.Н. Ворожцов, Б.М. Фельдман, Е.А. Марквичева. Полиэлектролитные микрокапсулы как системы доставки биологически активных веществ. Биомедицинская химия, 53(5), 557-565 (**2007**).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта РФФИ (№ 17-53-10013 КО_а) и Королевского химического общества (IEC\R2\170125).

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

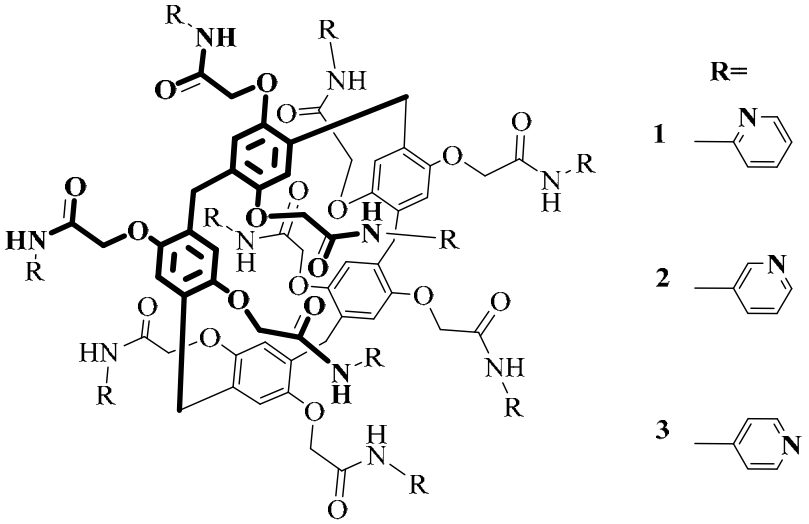
ДЗ-1

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Александрова Ю.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: a.julia.1996@mail.ru

Химия металлорганических полимеров является одним из бурно развивающихся направлений конструирования новых материалов, в том числе катализаторов, адсорбентов и т.д. Применение в качестве органического лиганда полифункциональной макроциклической платформы позволяет достигать заданных свойств материалов посредством варьирования природы полости макроцикла. Создание металлорганических супрамолекулярных полимеров, формируемых посредством сочетания «традиционного» комплексообразования «металл-лиганд» и нековалентного обратимого связывания «гость-хозяин», открывает новые возможности при создании материалов с заданными свойствами, а именно, позволяет контролировать форму и размер пор в нанометровом диапазоне (0.5-10 нм). С целью получения полифункциональных макроциклических структур был изучен синтез новых деказамещенных производных пиллар[5]арена **1-3**, содержащих пиридиновые фрагменты. Структура полученных макроциклов **1-3** была охарактеризована комплексом физических методов (спектроскопией ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК, масс-спектрометрией).



ДЗ-1

Далее была изучена эффективность и селективность связывания макроциклами **1-3** ряда катионов d-металлов (Cu^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}). Методом электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимой области спектра были установлены количественные характеристики образующихся ассоциатов. Константы ассоциации были определены методом УФ-титрования, а стехиометрия образующихся комплексов - методом изомолярных серий (Job's method).

Полученные результаты способствовали формированию металл-координационных супрамолекулярных полимеров взаимодействием макроцикла **1** с катионами Cu^{2+} и Pd^{2+}. Структура полимеров была подтверждена методами ЭПР, термогравиметрического анализа, элементного анализа, рентгено-фазового анализа. Морфология полученных полимеров была установлена методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ). Далее в воде были изучены адсорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к нитропроизводных фенола.

Таким образом, были синтезированы новые полифункциональные макроциклические лиганды на основе производных пиллар[5]арена, содержащих пиридиновые фрагменты. Было показано, что наличие пиридиновых групп в составе макроцикла определяет структуру формируемых супрамолекулярных металлорганических полимеров, которая доказана комплексом физических и физико-химических методов. Синтезированные полимеры продемонстрировали селективную сорбционную способность по отношению к ряду нитрофенолов, что может найти применение в разработке новых адсорбентов для извлечения нитрофенолов из сточных вод, сенсоров на нитроароматические соединения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01208.

ДЗ-2

СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САХАРОМИЦЕТОВ

Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М.

Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан
diron51@mail.ru

Развитие методов сорбционного концентрирования экотоксикантов неорганической и органической природы стимулирует поиск новых, нетрадиционных и возобновляемых сырьевых ресурсов для получения экономичных сорбентов технологического, инженерно-экологического и аналитического назначения [1]. В этом отношении пивоваренные дрожжи Saccharomyces cerevisiae могут представлять собой большой научный и практический интерес в виду их доступности, практической неисчерпаемости и наличию в их структуре всех необходимых функциональных групп, способных участвовать в сорбционных процессах [2]. При этом, как показывает практика, возможно использование как живых, находящиеся в стадии роста, так и мертвых клеток дрожжей.

Цель работы – представить результаты экспериментальных исследований по установлению сорбционно-аналитических характеристик дрожжей Saccharomyces cerevisiae и их клеточных стенок по отношению к ионам тяжелых металлов, радионуклидам, фенолу, красителям трифенилметанового ряда.

В таблице 1 приводятся результаты этих исследований.

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции клеточными стенками дрожжей S. cerevisie для некоторых экотоксикантов

Эко-токсикант	Расчеты по уравнению Фрейндлиха			Расчеты по уравнению Ленгмюра		
	n	**K**	**R^2**	**Q_{max}, мг/л**	**b**	**R^2**
Pb^{+2}	0,598	2,951	0,9002	125,0	0,0131	0,9866
Cd^{+2}	0,390	6,025	0,9797	34,48	0,0331	0,8409
Cu^{+2}	0,380	3,980	0,9840	25,60	0,0780	0,9310
UO_2^{+2}	0,5844	6,31	0,9476	183,3	0,2766	0,9898
C_6H_5OH	0,5890	1,650	0,9804	18,9	0,4705	0,9987

Представляет интерес использование магнитомеченных дрожжевых клеток, путем их модификации наночастицами синтетического магнетита [2].Такая технология открывает новые возможности более технологичного использования магнитоуправляемых смарт-биосорбентов для решения ряда практических задач.

ДЗ-2

Результаты испытания сорбционных характеристик клеток дрожжей, находящихся в фазе роста, модифицированных НЧ Fe_3O_4 по отношению к красителям трифенил метанового ряда показаны в таблице 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость магнитомодифицированных дрожжей S.cerevisiae для некоторых водорастворимых красителей трифенилметанового ряда

Краситель	Брутто формула по системе Хилла	Молек. масса	$\lambda_{макс}$, нм	$Q_{макс.}$, мг/г	
				$X_{ср} \pm \Delta x$	$s_{r,\ \%}$
Кристаллвиолет	$C_{25}H_{30}ClN_3$	407,98	617	55,4±1,2	1,8
Анилиновый синий	$C_{37}H_{30}ClN_3$	552,11	608	138,6±2,3	2,3

Список литературы

[1] Аронбаев С.Д. Биосорбция экотоксикантов сахаромицетами. Применение в анализе. LAP Lambert, **2016**. 224 с.

[2] Аронбаев С.Д. Биосорбция и мы. Казань: Бук, **2018**. 290 с.

ДЗ-3

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ДИОКСАНЛИГНИНОВ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Белый В.А.[1], **Кузиванов И.М.**[1], **Карманов А.П.**[2], **Некрасова П.С.**[1]

[1]*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*
[2]*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*
skeyling@yandex.ru

Топология макромолекул лигнина играет решающую роль в процессах его извлечения из растительной ткани, поскольку разветвленность макромолекул напрямую связана со степенью сшивки макромолекулярных цепей. Перспективным, на наш взгляд, подходом к углублению знаний о структуре лигнина является параллельное исследование его химической и топологической структуры. Лигнины березы (*Betula verrucosa* Ehrh.) и яблони (*Malus domestica* Borkh.) были исследованы в этой работе.

Образцы лигнинов были выделены из измельченного обессмоленного древесного сырья по методу Пеппера смесью диоксан-вода (9:1 v/v) при температуре кипения в присутствии 0.7 % (w/w) HCl на протяжении 2-х часов. Химическая структура образцов была изучена методом 2D ЯМР-спектроскопии с использованием методик полуколичественной обработки спектров. Результаты сравнивались с макромолекулярными характеристиками, полученными методами молекулярной гидродинамики (Табл.). Количественные параметры разветвленности макромолекул образцов ЛБ и ЛЯ были рассчитаны методом Зимма-Килба [1] по уравнению $g_\eta = \left(\frac{3p-2}{p^2}\right)^{0.58}$.

Табл. Макромолекулярные характеристики лигнинов березы (ЛБ) и яблони (ЛЯ)

Обр.	b_S	$\lvert -b_D \rvert$	b_η	K_θ, cm^3/g	g	p	M_w $\times 10^{-3}$
ЛЯ	0.52±0.02	0.48±0.03	0.46±0.07	0.69	0.70	4.8	13.7
ЛБ	0.55±0.05	0.45±0.04	0.57±0.04	0.56	0.71	4.6	14.9

В этом уравнении $g = [\eta]_b/[\eta]_l$, где $[\eta]_l$ соответствует характеристической вязкости линейного аналога и рассчитывается как $[\eta]_l = K_\theta M^{b\eta}$. Структурно-термодинамический параметр K_θ (Табл) был рассчитан по уравнению Стокмайера-Фиксмана, $[\eta]/M^{0.5} = K_\theta + 0.51CM^{0.5}$, используя экспериментальные значения $[\eta]$ и значения молекулярных масс фракций. Средние значения g-фактора обоих образцов представлены в Табл. Функциональность узла ветвления макромолекул p была вычислена с использованием g-фактора и уравнения Зимма-Килба. Функциональности 4.8 для ЛЯ и 4.6 для ЛБ могут быть характерны для смеси 4-х и 5-и лучевых макромолекул с преобладанием

последних. Поскольку наиболее вероятная функциональность димеров и тримеров лигнина равна 3, эти макромолекулы должны иметь 2 и 3 узла ветвления, соответственно.

На Рис. приведены фрагменты макромолекул лигнинов ЛБ и ЛМ, выявленные в результате анализа HSQC ЯМР спектров. По характерному сигналу на HSQC спектре (δ_H/δ_C 6.45/110.0 ppm) было определено наличие фрагмента дибензодиоксоцина [2] (5'-5"/α-O-4'(β-O-4") (Рис. D). Дибензодиоксоцин может играть роль трехфункционального узла ветвления в макромолекуле лигнина, наряду с α-O-4'/β-O-4" и 4'-O-5 фрагментами. Доля дибензодиоксоциновых фрагментов составляла 1.75 в ЛБ и 1.39 на 100 ФПЕ в ЛЯ. Принимая в расчет среднюю молекулярную массу (Табл.) и среднюю массу мономерной ед. как 220, а также содержание дибензодиоксоциновых фрагментов на 100 мономерных звеньев, вычислили, что в среднем макромолекулы ЛЯ и ЛБ имеют по 0.9 и 1.2 фрагмента дибензодиоксоцина на молекулу, соответственно.

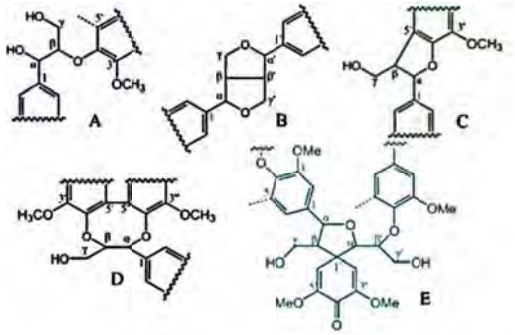


Рис. Фрагменты макромолекул лигнинов ЛБ и ЛЯ

Можно сделать вывод, что число структур дибензодиоксоцина на одну макромолекулу меньше, чем число ветвей. Другими структурами потенциально ответственными за разветвления являются α-O-4'/β-O-4" и 4'-O-5. Литературные данные отмечают наличие ~6 mol % 4'-O-5 структур в лигнине березы [3]. Однако, мы не смогли выявить их наличие в исследуемых лигнинах из-за перекрывания сигналов 2-й и 6-й позиции с соответствующими сигналами сирингильного кольца. Но расчет по разветвленности и количество дибензодиоксоциновых структур возможно указывают на значительную роль 4'-O-5 структур в разветвленности исследуемых лигнинов.

Список литературы

[1] Zimm B.M., Kilb R.W. Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution // J. Polym. Sci., **1959**. №37. P. 19-42.

[2] Barrière Y., Ralph J., Méchin V., Guillaumie S., Grabber J.H., Argillier O., Chabbert B., Lapierre C. Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability. II. Lessons from brown-midrib mutants // C. R. Biol., **2004**. № 327. P. 847-860.

[3] Adler E. Lignin chemistry – past, present and future // Wood Sci. Technol., **1977**. №11. P. 169-218.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 20-43-110001.

Д3-4

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРО- И НАНОЛЮМИНОФОРОВ

Зуев М.Г.[1], **Васин А.А.**[1], **Ильвес В.Г.**[2], **Соковнин С.Ю.**[2], **Вовкотруб Э.Г.**[3]

[1]*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
[3]*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
zuev@ihim.uran.ru

В настоящей работе на примере исследования микролюминофоров состава $Sr_2La_{8(1-x-y)}Er_xYb_yGe_6O_{26}$ ($x = y = 0.01 \div 0.15$) и полученных на их основе испарением электронным пучком нанофосфоров продемонстрированы методы анализа их структуры и свойств. Для получения наноразмерных образцов кристаллофосфоры прессовали в диски диаметром 20 мм, высотой 16.5 мм и испаряли в вакууме электронным пучком на установке НАНОБИМ-2 [1]. Энергия электронов составляла 38 кэВ, ток пучка − 0.2-0.3 А. Время испарения 40-60 мин. Нанопорошок (НП) осаждали на стеклянные подложки, размещенные вокруг диска. Удельную поверхность порошков ($S_{уд}$) определяли методом BET на установке Micromeritics TriStar 3000. Термический анализ НП проводили на термоанализаторе NETZSCH STA-409 с помощью методов TG и DSC. Микроскопический анализ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Спектры комбинационного рассеяния света записывали на спектрометре Renishaw ($\Delta\nu$ = 1000 см$^{-1}$) (лазер с λ = 632.8 нм). Спектры фотолюминесценции записаны на спектрометре МДР-204. Люминесценцию возбуждали лазером с длиной волны 980 нм при различной мощности излучения (W). По данным электронографии НП имеет аморфную структуру.

На рис. 1 представлены характерные спектры апконверсионной люминесценции микролюминофоров $Sr_2La_{8(1-x-y)}Er_xYb_yGe_6O_{26}$ при W = 220 мВт (a) и НП при 75 мВт (b). В спектре микрообразца наблюдаются линии в области 515-570 нм (переходы $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 630-710 нм (переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}{}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 750-900 нм ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Люминесценция Er^{3+} сенсибилизирована в присутствии Yb^{3+} из-за поглощения лазерного излучения 980 нм при переходе $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ с последующей передачей энергии ионам Er^{3+}

в состояние $^4I_{11/2}$. Также происходит переход $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ при возбуждении вторым фотоном из состояния $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+}. Возбуждение состояния $^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} происходит непосредственно двумя фотонами лазера при участии фононов матрицы.

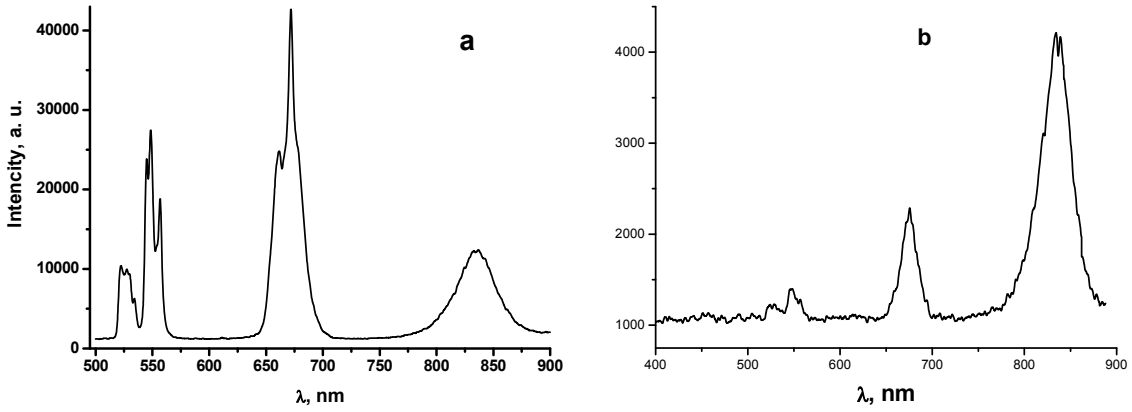


Рис. 1. Апконверсионные спектры $Sr_2La_{8(1-x-y)}Er_xYb_yGe_6O_{26}$ (a) и НП (b)

Нанофософоры имеют свечение в тех же областях спектра, что и микрофосфоры. Однако, свечение в области переходов $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ потушено. Это обусловлено, по-видимому, влиянием мощности накачки на населенность соответствующих уровней.

Список литературы

[1] Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Zuev M.G. Production of complex metal oxide nanopouders using pulsed electron beam in low-pressure gas for biomaieriats application / S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, M.G. Zuev; Chapter 2 in Engineering of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials. Vol. 2; Ed. by Alexandru Grumezescu. Oxford: Elsevier, **2016**. P. 29-75.

ДЗ-5

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ивлева Е.А., Алехин Ю.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, e-mail: lendrover@list.com

В настоящее время интерес вызывает изучение очистки природной воды с помощью ядерных трековых мембран [1]. В качестве мембранного материала часто используют полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан) – термопластичный гидрофобный полимер [2]. Мембраны изготавливают путем облучения «на прострел» тонких полимерных пленок из лавсана (толщиной 10-20 мкм) потоком высокоэнергетичных тяжелых ионов на ускорителях. Облученную пленку затем засвечивают УФ светом и подвергают травлению в щелочи при заданной температуре. По каждому треку образуется сквозное отверстие – пора цилиндрической формы, диаметр которой прямо пропорционален времени травления. Диаметры всех пор должны быть одинаковыми, в отличие от фильтров, изготавливаемых из целлюлозы и ее производных.

Однако в экспериментальных исследованиях мы столкнулись с проблемой различной водопроницаемости фильтров, что показало необходимость более детально исследовать поверхность мембран.

Новые фильтры из ПЭТФ были отсняты на растровом электронном микроскопе. Для расчета площади пор и их распределения по геометрической форме была использована программа STIMAN [3]. Для набора статистической данных по распределению пор в фильтре, определению диаметра поры, расчёту площади пор, были обработаны 22 фотографии для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм и 29 фотографий для фильтра 0,4 мкм.

В результате, была рассчитана площадь одинарных и слившихся пор, для каждого снимка. В дальнейшем по ним была рассчитана средняя площадь для одинарных пор 0,058 мкм^2 (3302 одинарных пор), для слившихся – 0,128 мкм^2 (2073 слившихся пор) и для всех пор 0,086 мкм^2 для фильтров 0,2 и для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм: для одинарных пор 0.152 мкм^2 (1576 одинарных пор), для слившихся составило 0,181 мкм^2 (702 слившихся пор) и для всех пор 0,222 мкм^2.

При пересчете данных на средний диаметр пор для фильтров, получили, что вместо заявленных для фильтров с диаметров 0,2 мкм диаметр одинарных

пор составил 0,27 мкм, для слившихся пор – 0,38 мкм и для всех пор – 0,31 мкм и для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм диаметр одинарных пор составил 0.49 мкм, для слившихся – 0,6 мкм и для всех пор – 0,53 мкм [4].

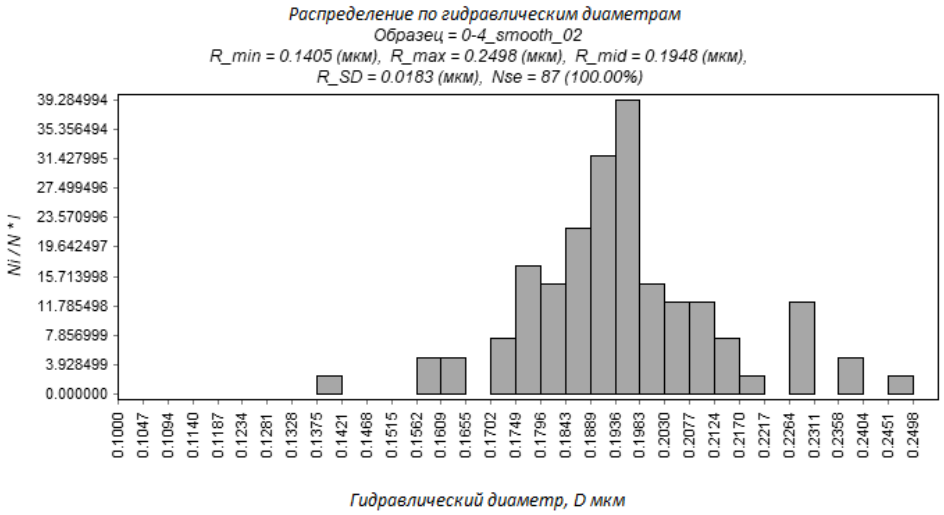


Рис. 1. Распределение по гидравлическому диаметру для фильтра 0,4 мкм

Таким образом, было показано, что площадь пор разных участков фильтров неодинакова, и причиной является стохастическая неоднородность потока ионов облучения. Контроль скорости фильтрации дистиллированной воды перед экспериментом позволяет решать эту проблему, но остается открытым вопрос контроля истинного диаметра пор, который может отличаться от заявленного производителями различных типов мембран от серии к серии. Проблема решается при нормировке величин гидравлических диаметров [5].

Список литературы

[1] Howe K.J., Clark M.M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. // Environmental Sci. & Technology. **2002**. N 36. P. 3571-3576.

[2] Апель П.Ю., Кравец Л.И. Деструкция полиэтилентерефталата при облучении высокоэнергичными тяжелыми ионами: выход и концентрация карбоксильных групп в треках // Химия высоких энергий. **1991**. Т. 25, № 2. С. 138-143.

[3] Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. Изучение характеристик микроструктуры твёрдых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Изв. РАН. Сер. физическая. **2004**. 68 (9). С. 1332-1337.

[4] Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко Е.А. и др. Исследование мембранных материалов с помощью электронной микроскопии // XXVII-я Росс. конф. по электронной микроскопии. Черноголовка, Т. 2, **2018**. С. 214.

[5] Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Лакштанов Л.З. Экспериментальные основания коллоидной гидрогеохимии континентального стока // Геохимия. **2020**, № 8.

Благодарность

За помощь в обработке данных авторы благодарят Козаченко Е.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-35-90088, 19-05-00519.

Д3-6

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd(II) И Pb(II) В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

Исмаилов Э.Х., Аронбаев Д.М., Нармаева Г.З., Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д.

Самаркандский государственный университет, учебно-исследовательская лаборатория «Экологические системы и приборы», Самарканд, Узбекистан
E-mail: diron51@mail.ru

Цель работы заключается в демонстрации возможностей screen-printed электродов (SPE), модифицированных пленкой висмута, в инверсионно-вольтамперометрическом (ИВ) определении ионов Cd^{+2} и Pb^{+2} в различных водах.

Осаждение висмутовой пленки на поверхность screen-printed электрода, осуществляли способом ex-situ, для чего проводили электролиз из 0,2М раствора HCl, содержащего 10^{-3}М $Bi(NO_3)_3$ в течение 5 минут при потенциале -1,2 В, отн. Ag/AgCl электрода. Вольтамперограммы снимали с в дифференциально-импульсном режиме в диапазоне -1,2 В - +0,20 В со скоростью развертки потенциала в анодной области 20 ÷ 50 мВ/сек.

Таблица 1. Результаты ИВ определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде (n=5, P=0,95)

Определяемый элемент	Введено, мкг/дм^3	Определено ИВА с Bi- SPE		Определено методом ААС		$F_{эксп.}$	$t_{эксп.}$
		Найдено, мкг/дм^3	S_r	Найдено, мкг/дм^3	S_r	($F_{таб}$ 6,4)	($t_{табл.}$ 2,31)
Сточные воды гальванического цеха							
Cd	0	7,80±0,44	0,05	7,20±0,25	0,04	1,6	0,4
	10	17,30±0,68	0,04	17,30±0,36	0,04		
	20	28,10±0,82	0,04	27,50±0,70	0,03		
Pb	0	-	-	0,92±0,06	0,04	2,2	0,56
	10	10,30±0,07	0,01	11,03±0,07	0,01		
	20	18,90±0,06	0,01	20,20±0,06	0,01		
Поверхностные воды, отобранные из искусственных водоемов							
Cd	0	-	-	1,60±0,05	0,02	2,1	0,62
	10	12,02±0,08	0,02	11,90±0,07	0,03		
	20	22,02±0,09	0,02	21,80±0,07	0,03		
Pb	0	30,47±0,48	0,01	29,80±0,32	0,01	2,6	0,32
	10	40,28±0,41	0,03	40,1±0,33	0,01		
	20	50,45±0,70	0,01	51,20±0,60	0,01		
Питьевая вода из водопроводной сети							
Cd	0	-	-	0,52±0,05	0,04	2,0	0,90
	10	10,72±0,06	0,04	9,78±0,07	0,05		
	20	20,56±0,07	0,05	19,32±0,05	0,05		
Pb	0	9,19±0,46	0,04	8,98±0,28	0,03	2,4	0,69
	10	19,32±0,30	0,01	19,22±0,24	0,01		
	20	29,68±0,70	0,02	28,92±0,24	0,06		

Анодные пики для ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на вольтамперограмме проявлялись при -0,74±0,02 В и – 0,46±0,02 В, соответственно. Линейность градуировочного графика соблюдается: для ионов Cd^{2+} – в диапазоне 10-110 мкг/дм^3 и для ионов Pb^{2+} в диапазоне концентраций 10-160 мкг/дм^3. Эти screen-printed электроды были использованы в ИВ определении ионов Cd^{+2} и Pb^{+2} в сточных, поверхностных и питьевых водах методом добавок. Результаты определений приведены в таблице 1.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать экологически чистые Bi-модифицированные screen-printed электроды для ИВ мониторинга тяжелых металлов в объектах природной и техногенной сферы.

Д3-7

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ОКРАШЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

Карандаева О.Н., Денькова Е.В., Шевченко А.В.

ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ, Москва, Россия
kartakon@mail.ru

Статья посвящена исследованию методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) внутренней структуры окрашенных полимерных волокон, полученных с использованием метода крейзинга полимеров [1]. Приведены общие сведения о процессах крейзинга в полимерах, показаны отличия получения высокодисперсных систем при классическом "мокром" крейзинге аморфно-кристаллических полимеров и "делокализованном" крейзинге кристаллизующихся полимеров [2]. Даны краткие представления о формировании микропористой структуры при проведении сухого растяжения ("холодного крейзинга") полиолефинов на воздухе с последующей её термофиксацией. Необходимость удаления из крейзов адсорбционно-активной среды (ААС) не позволяет непосредственно применять метод электронной микроскопии для исследования структуры полимерного материала и распределения введённой в него капсулированной добавки. Поэтому ранее исследование структуры в основном проводилось методами малоуглового рентгеновского рассеяния и проницаемости жидкости под действием градиента давления. При этом, сложной является интерпретация сведений о структуре и распределении в крейзах введённого защитного вещества.

Принципиальная новизна подхода, предложенного в данной работе, состоит в том, что исследование пористой структуры и распределения в ней красящих веществ проводилось с использованием СЭМ Tescan Mira 3 LMH, содержащего катод с полевой эмиссией Шоттки для получения изображений высокого разрешения и контрастности с низким уровнем шумов. Для выполнения пробоподготовки и прецезионного наклонного среза полимерных волокон впервые применялся новый перспективный метод ионного травления и полировки образцов на установке Technoorg LINDA SEMPrep 2.

В результате проведённых исследований впервые реализована возможность проведения прямого исследования структуры крейзованного

полимерного материала с помощью СЭМ высокого разрешения в сочетании с методом ионного травления [3]. Для исследований разными способами и при различных режимах изготавливались модельные образцы полимерных крейзованных волокон. С применением нового подхода к проведению СЭМ исследования образцов достоверно и детально охарактеризованы особенности их строения, получены данные о распределении введённого в крейзы защитного вещества. С использованием направленного ионного травления проведено продольное и поперечное рассечение волокон, окрашенных классическим крейзингом. Получена наглядная картина распределения частиц красящего вещества наноразмерного уровня на стенках крейзов и пор в волокнах. При прямом введении в объем крейзов органорастворимого красителя из ААС получено представление о распределении микрокристаллов в полимерной матрице крейзованного волокна.

Методом ДСК исследовались качественные значения изготовленных модельных образцов по следующим свойствам: Tg(размягчения/текучесть), процентная кристалличность при ориентировании окрашенных защитных волокон.

Полученные результаты СЭМ и ДСК дают наглядное представление и исчерпывающие сведения о протекании процесса структурного капсулирования вещества в полимерном материале.

Список литературы

[1] Крашение полиэфирных волокон с использованием метода крейзинга / А.П. Андронова, С.И. Попрядухина, И.А. Егоров, Н.Б. Алёшичева // Химические волокна, **2011**. №1. С. 71-74.

[2] Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Крейзинг как метод создания полимерных смесей. // Обзорный журнал по химии. Т. 2, № 1, **2012**, стр. 3-21.

[3] Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 2. Пер.с англ. / Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. М.: Мир, **1984**. 348 с., ил.

[4] Берштейн В.А., Егоров В.М., Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Ленинград: Химия **1990**. 256с.

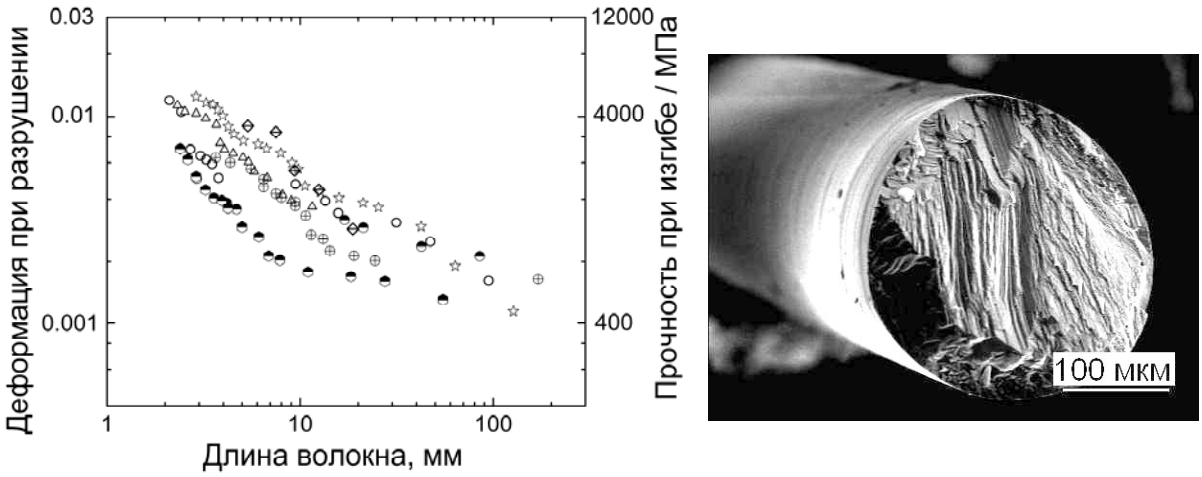
Д3-8

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА С ВОЛОКНАМИ САПФИРА И МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Кийко В.М., **Коржов В.П.**, **Курлов В.Н.**

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
kiiko@issp.ac.ru

Предлагаемая разработка волокнистого композита нацелена на получение конструкционного материала, эксплуатируемого в широком диапазоне температур.



(а) (б)

Рис. 1. Результаты испытаний партии сапфировых волокон на прочность [1]:
(а) – зависимость прочности и предельной деформации волокон от длины,
(б) – поверхность одного из волокон после испытаний

Волокна (рис. 1) получены выращиванием из расплава оксида алюминия по методу Степанова [2], а композит однонаправленной структуры (рис. 2) – методом горячего прессования в вакууме, в результате которого в слоистой матрице формируются твердые растворы на основе ниобия, интерметаллиды системы Nb – Al и границы раздела между компонентами с необходимыми свойствами. Прочность композитных образцов при испытаниях на изгиб достигает 740 МПа при эффективной поверхностной энергии разрушения $49 \cdot 10^3$ Дж/м^2.

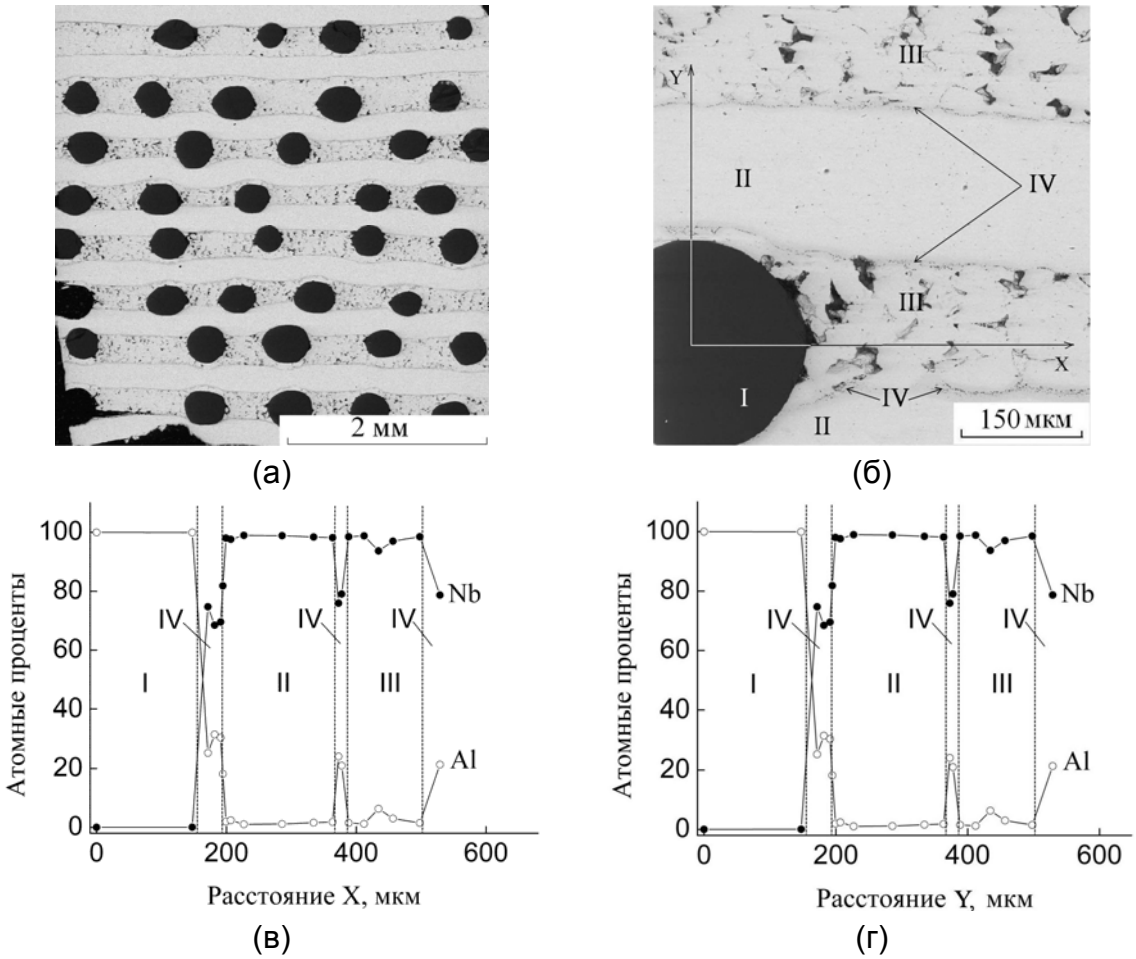


Рис. 2. Поперечное сечение композитного образца: черного цвета – волокна (а); (б) – оси координат, вдоль которых был проведен ренгеноструктурный микроанализ с указанием зон I, II, III, IV различного состава; (в, г) – концентрационные зависимости Nb и Al вдоль осей координат с указанием соответствующих зон

Список литературы

[1] Kiiko V.M, Mileiko S.T. Evaluation of room temperature strength of oxide fibres produced by the internal crystallization method. Composites Science and Technology, **1999**, v. 59, pp. 1977-1981.

[2] Kurlov V.N., Stryukov D.O., Shikunova I.A. Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique. Journal of Physics: Conference Series, **2016**, v. 673, art. 012017.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00296).

Д3-9

ОКСИДНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СТЕПАНОВА

Кийко В.М., **Курлов В.Н., Стрюков Д.О., Шикунов С.Л., Пиженин Д.Г.**

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
kiiko@issp.ac.ru

Волокна эвтектических составов Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$, Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$ и Al_2O_3 - $AlGdO_3$ нацелены на примение их в качестве армирующих компонентов в жаропрочных композитных материалах.

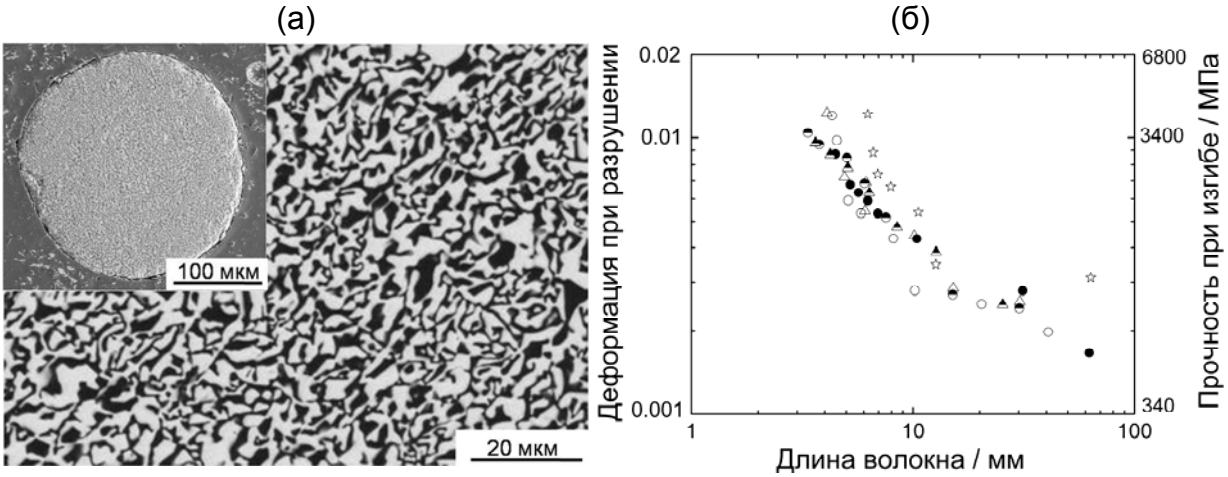


Рис. 1. Структура (а) поперечного сечения одного из эвтектических Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ волокон, на врезке – общий вид поперечного сечения волокна, – черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Y_3Al_5O_{12}$; (б) – результаты испытаний партии Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ волокон на прочность

Волокна получены выращиванием из расплава смесей оксида алюминия и оксидов иттрия, эрбия или гадолиния по методу Степанова. Волокна испытаны на прочность и исследована их структура методами электронной микроскопии. Примеры приведены на рис. 1.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00296).

ДЗ-10

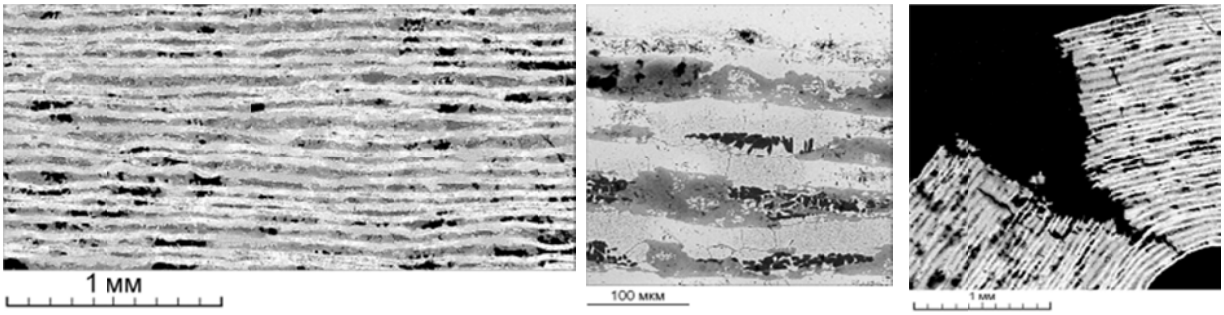
ЖАРОПРОЧНЫЕ СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ NB-СПЛАВА, УПРОЧНЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С КРЕМНИЕМ И УГЛЕРОДОМ

Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В., Желтякова И.С.

ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
korzhov@issp.ac.ru

Слоистый композит из Nb-сплава получали таким образом: *(1)* на отрезки Nb-фольг наносили 2-стороннее суспензионное покрытие из порошковой смеси ниобия с Ti, Mo, ZrH_2, Cr и Al; *(2)* из Nb-фольг с покрытиями и лент термически расширенного графита (ТРГ) составляли многослойный пакет, подвергавшийся термообработке под давлением при 1500ºС, 1-2 *ч* для спекания порошка с проникновением в него углерода; *(3)* после остывания пакет разбирался и на его поверхности наносилось Si-покрытие; *(4)* из таких отрезков составлялся новый пакет, из которого после диффузионной сварки под давлением получался слоистый композит в виде пластины толщиной 3-4 *мм*.

В процессе сварки происходило «до спекание» порошка с образованием упрочняющих металлических кирбидо-силидов и, собственно, формирование слоистой структуры композита (рис. 1).



а *б* *в*

Рис. 1. Макро- (*а*), микроструктура (*б*) композита после сварки при 1500 °С и 19 *МПа* в течение 3 *ч* и макроструктура в очаге разрушения композита после испытаний на изгиб (*в*)

Светлые слои на месте Nb-фольг идентифицированы как Nb-твердый раствор. Между ними расположены упрочняющие слои из металлических карбидо-силицидов, сформировавшиеся при диффузионной сварке (рис. 1, *б*).

Композит испытывали на ползучесть под нагрузкой при температурах от 1150 до 1300 °С. Экспериментально получали зависимости прогиба образца от времени. Для расчетов использовали вид зависимости скорости деформации ползучести $\acute{\varepsilon}$ от напряжения σ и температуры T: $\acute{\varepsilon} = K \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/kT}$ (1), где: K – константа, n – показатель чувствительности скорости деформации по отношению к напряжению, Q – энергия активации, k – константа Больцмана.

Исходными параметрами уравнения (1) были экспериментально измеренные зависимости величины прогиба от времени на стадии установившейся ползучести при 3-х приложенных напряжениях и 2-х температурах. Из полученных данных определяли скорость прогиба *f* (*мм/с*).

Относительную скорость деформации *έ* на участке установившейся ползучести рассчитывали по формуле для скорости деформации ползучести (в c^{-1}): $έ = 4h \cdot f/l^2$ (2) , где *h* – высота образца (*мм*) и *l* – расстояние между опорами (*мм*). Для дальнейших расчетов уравнение (2) представлялось в виде: $έ_0 = (s_0/σ_0)^n \cdot (σ/s_0)^n \cdot e^{-Q/kT}$ (3), где s_0 = 1 *МПа*, $έ_0$ (c^{-1}) и $σ_0$ (*МПа*) – константы. При постоянной температуре выражение (3) приобретало вид: $έ = N \cdot (σ/s_0)^n$ (4), где $N = έ_0 \cdot (s_0/σ_0)^n \cdot e^{-Q/kT}$ (5). Параметры N и n определяются из графика έ = f(σ), представленного в логарифмических координатах, для каждой температуры испытания. Константы $M = έ_0 \cdot (s_0/σ_0)^n$ и Q определяли из двух уравнений (5) для двух разных температур (рис. 2).

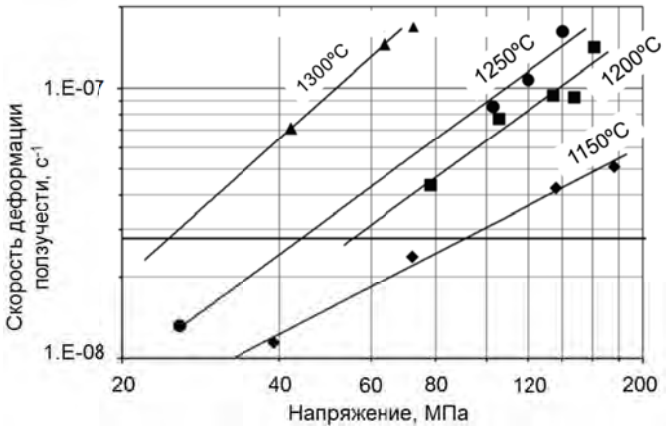


Рис. 2. Зависимости скорости ползучести от напряжения для композита Nb/(Si–C) при температурах в интервале 1150-1300 °C. Горизонтальная линия проведена на уровне 100-часовой прочности

Оценка зависимости скорости деформации ползучести композита при различных температурах показывает, что 100-часовой предел ползучести (горизонтальная линия на рисунке) композита Nb/(Si–C) падает с ростом температуры испытания от 90 *МПа* при 1150 °C до 25 *МПа* при 1300 °C (таблица).

Таблица. Численные значения 100-часового предела текучести и величины наклона прямых έ(σ) n для композита Nb/(Si–C)

$T_{исп}$, °C	$σ^T_{100}$, МПа	n
1150	90	1,02
1200	55	1,41
1250	45	1,64
1300	25	1,73

Для сравнения: это было больше, чем, например, для сплавов Nb–Si (60 *МПа* при 1150 °C), полученных методом направленной кристаллизации [1].

Список литературы

[1] Карпов М.И., Внуков В.И., Строганова Т.С. и др. Известия РАН. Серия физическая. **2019**, т. 83, № 10, с. 1353-1361.

Благодарность

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00296.

ДЗ-11

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Конюкова К.С., Лаптев И.Н., Данькова Т.Е., Бармин А.А.

ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия
xenon9112@gmail.com

Получение прозрачной в широком диапазоне длин волн керамики с высокими механическими характеристиками на данный момент является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Среди материалов-основ такой керамики удовлетворяет описанным свойствам нанопорошок алюмомагниевой шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$). Свойства прозрачной керамики высокочувствительны к нарушениям состава и структуры порошка АМШ, поэтому актуально использование низкотемпературных химических методов синтеза [1], а именно метод золь-гель. Принцип этого процесса заключается в получении гомогенного геля из вещества-гелеобразователя и раствора солей алюминия и магния, перевода его в состояние ксерогеля, в котором при нагреве происходит синтез порошка.

Данная технология многостадийная, параметры каждого этапа влияют на такие характеристики синтезируемых нанопорошков АМШ, как количество и распределение примесей, стехиометрическое соотношение, развитость удельной площади поверхности (УПП), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Получение порошка из АМШ сопровождается стадией химической реакции шпинелеобразования. Нарушение структуры и состава материала возможно из-за различия в скоростях диффузии ионов, входящих в сложный оксид, при высокой степени неравновесности синтеза [2], а также из-за склонности оксид магния к испарению при нагреве. Уменьшение степени неравновесности достигается определением оптимальных параметров: температурной области начала шпинелеобразования, скорости нагрева в этой области и временем выдержки при конечной температуре. Поэтапное исследование состава и структуры позволяет определить оптимальные параметры синтеза высокочистых нанопорошков АМШ.

С помощью метода термогравиметрии (ТГ), совмещенного с масс-спектрометрией, были определены потери при прокаливании исходных солей, температуры и продукты их разложения и дегидратации, необходимые на первом этапе синтеза для определения нужного количества компонентов и

допустимых температур нагрева. Так же методом ТГ был проведен анализ ксерогеля для определения температуры начала шпинелеобразования.

Для получения особочистых порошков АМШ должны использоваться особочистые исходные компоненты. Качественный и количественный элементный анализ исходных солей и конечного продукта был проведен с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА). Результаты показали отсутствие примесей. Кроме того данные методы использовались при определении элементного соотношения синтезированных при различных параметрах порошков АМШ. Таким образом были определены скорость нагрева и время выдержки, соответствующие образцам, элементное соотношение которых совпадало со стехиометрическим.

При соответствии элементного соотношения стехиометрическому, нарушении стехиометрии могут проявляться в неправильном фазовом составе: в наличии свободного MgO и образовании твердого раствора Al_2O_3 в АМШ. Наличие ОКР нанометрового размера позволяет говорить о формировании наноразмерных порошков. Методом рентгенофазового анализа (РФА) можно определить нарушение стехиометрии и размеры ОКР синтезируемой шпинели и, выбрав образцы с минимальным отклонением от стехиометрии и наименьшим ОКР, определить нужные скорость нагрева и время выдержки.

О формировании нанопорошков также позволяет судить величина УПП. Методом БЭТ было определено оптимальное время выдержки, при котором синтезируемые порошки обладают самым высоким значением УПП.

Таким образом, поэтапное исследование состава и структуры материала в процессе синтеза позволяет определить оптимальные параметры процесса синтеза.

Список литературы

[1] Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. // Санкт-Петербургский государственный университет. С.-П. **2015**. 136 с.

[2] Файков П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al_2O_3, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. М. **2007**. 165 с.

Благодарность

Публикуемые результаты получены в рамках выполнения программы Союзного государства «Технология-СГ».

ДЗ-12

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАОКСАЗОКАНА

Мещерякова Е.С.[1], **Бикмухаметов К.Ш.**[1,2], **Тулябаев А.Р.**[1], **Махмудиярова Н.Н.**[1], **Халилов Л.М.**[1]

[1]*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Проспект Октября, 141, Уфа, Россия*
[2]*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия*
katusha2974@gmail.com

Соединения, содержащие О–О-группу и генетически образующиеся из молекулярного кислорода – основного активного компонента земной атмосферы, играют важную роль во многих природных процессах [1]. Исследование соединений класса пероксидов сопряжено с рядом сложностей, вызванных, в первую очередь, неустойчивостью пероксидной группы. Также возникают сложности при их исследовании с помощью ЯМР спектроскопии ввиду низкого природного содержания изотопа ^{17}O (всего 0.04 %) и очень коротким временем релаксации [2]. Молекулярное строение и конформационная предпочтительность пероксидов может быть подробно исследована в кристаллическом состоянии.

Данная работа посвящена исследованию молекулярного и кристаллического строения ряда новых азапероксидов (рис.1).

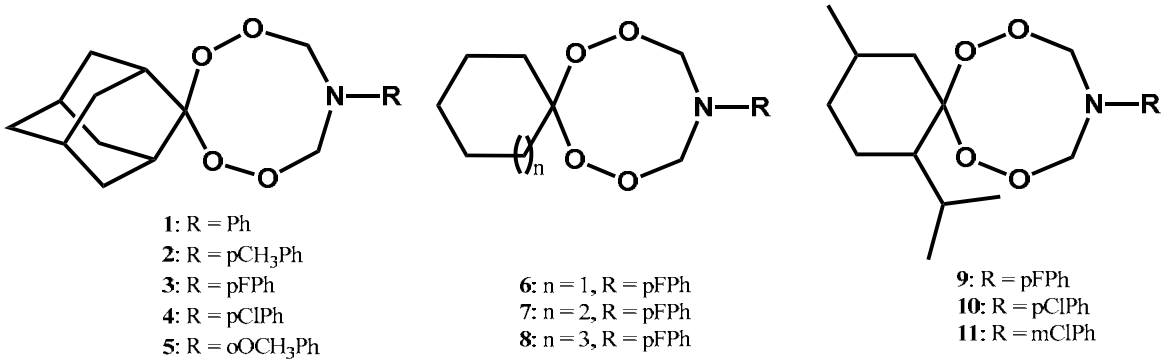


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений **1–11**

Тетраоксазокановый цикл соединений **1–8** имеет конформацию *твист-ванна-кресло*, а в производных тетраоксазокана со спироментоновым заместителем (**9–11**) – *кресло-кресло.* Мы предположили, что на конформацию влияют внутримолекулярные взаимодействия.

Обнаружена корреляция между амплитудой складчатости гетероцикла и характером образования внутримолекулярных взаимодействий. Например, для спироадамантан тетраоксазоканов **1**–**4** амплитуда складчатости составляет от 1.191 до 1.198 Å, и в них соответственно образуются слабые C23–H23…O6 водородные связи, а также короткие H3a…H19 и H5b…H23 контакты (рис. 2). Тогда как для структуры **5** амплитуда складчатости равна 1.154 Å, а в молекуле образуются C5–H5a…O24 и C19–H19…O1 взаимодействия.

Рис. 2. Внутримолекулярные взаимодействия в исследуемых структурах

В структурах **9**–**11** образуются C23–H23…O2, C10–H10…O2 и C15–H15a…O1 водородные связи и H19…H5b контакт, а амплитуда складчатости незначительно отличается для исследуемых соединений и лежит в узком диапазоне от 0.885 до 0.895 Å.

Таким образом, в ряду новых тетраоксазокановых производных обнаружена взаимосвязь между амплитудой складчатости цикла и внутримолекулярными взаимодействиями.

Список литературы

[1] Антоновский, В.Л. Физическая химия органических пероксидов / В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан. М.: ИКЦ «Академкнига», **2003**. 391 с.

[2] Cerioni, G. ^{17}O NMR Spectroscopy of Organic Compounds Containing the –O–O–group. / G. Cerioni, F. Mocci // PATAI'S Chemistry of Functional Groups. **2009**. P. 1–17.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00014) и Министерства науки и высшего образования (№ 2019-05-595-0001-058).

ДЗ-13

НОВЫЕ БЕССВИНЦОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

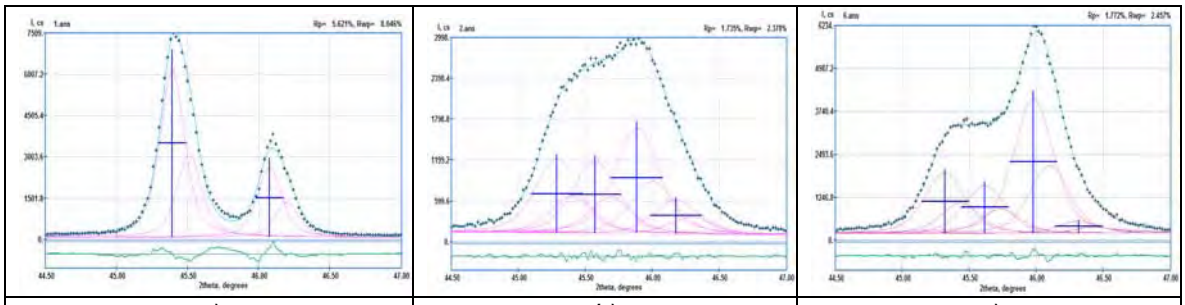
Политова Е.Д.[1]*, Калева Г.М.[1], Мосунов А.В.[2], Стефанович С.Ю.[2], Садовская Н.В.[3], Киселев Д.А.[4,5], Ильина Т.С.[4], Кислюк А.М.[4]

[1]Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия
[4]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
[5]ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Россия
* politova@nifhi.ru

Составы на основе ниобата калия-натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO$ (KNN) и титаната висмута натрия $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ (NBT) рассматривают как наиболее перспективные бессвинцовые материалы для замены функциональных пьезоэлектрических и электрокалорических материалов, содержащих токсичный оксид свинца [1-5]. Нами изучено влияние катионных замещений в A- и B-позициях решетки перовскита на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические, сегнетоэлектрические (СЭ) и пьезоэлектрические свойства керамик в системах на основе KNN, допированных оксидами NBT, $(Na_{0.5}Bi_{0.5})ZrO_3$ (NBZ), $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (CCN), $Ca(Li_{1/5}W_{5/6})O_3$ (CLW) и $La(Ag_{0.5}Sb_{0.5})O_3$ (LAS).

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали методом рентгеновской дифракции (РФА), микроструктуру образцов – методом сканирующей электронной микроскопии. Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии, доменную структуру, поляризацию, и петли пьезоэлектрического гистерезиса исследовали методами генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) и силовой микроскопии пьезоотклика (СМП).

Согласно данным РФА, в изученных системах получены монофазные образцы со структурой перовскита. Наблюдаемое смещение дифракционных пиков с увеличением содержания второго компонента свидетельствует об изменении параметров ромбической решетки в соответствии с катионными замещениями. Наблюдали также эффекты текстурирования, проявляющиеся в усилении интенсивности отдельных дифракционных пиков.



a)	b)	c)

Рисунок. Результаты разложения участков дифрактограмм образцов KNN-NBT с x = 0.0 (*a*), 0.02 (*b*) и 0.1 (*c*) с помощью программы ProfitVZ [V.V. Zhurov, S.A. Ivanov, *Crystallography Reports*, **42,** 239-243 (1997)]

Представленное на рисунке разложение дифракционных пиков подтверждает, существование МФГ в составах KNN-NBT: введение добавки BNT стимулирует переход от ромбической фазы к смеси ромбической и тетрагональной фаз, затем – к тетрагональной фазе. В составах, содержащих добавку BNZ, формируется ромбоэдрическая фаза, также подтверждая существование МФГ и в составах KNN-BNZ. В системе KNN-LAS также наблюдается изменение формы дифракционных пиков, свидетельствующее об изменении соотношения СЭ ромбической и тетрагональной фаз в области МФГ.

Микроструктура образцов характеризуется зернами размером ~ 1 - 10 мкм с прямоугольной огранкой.

В результате измерений диэлектрических характеристик выявлены характерные для систем на основе KNN СЭ фазовые переходы, проявляющиеся как пики диэлектрической проницаемости вблизи ~ 400 K и при T_m ~ 700 K. Наблюдали понижение температуры фазовых переходов при повышении концентрации второго компонента, а также - повышение значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

Методом СМП получены изображения доменной структуры для всех исследуемых образов керамик. Также получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение СЭ поляризации на наномасштабе. Результаты СМП измерений согласуются с результатами диэлектрических измерений и данными ГВГ. Полученные результаты подтверждают сильную зависимость функциональных свойств составов на основе KNN от стехиометрии в позициях A- и B- решетки перовскита, катионных замещений, а также от условий получения керамических образцов.

ДЗ-13

Высокие значения измеренных эффективных пьезоэлектрических коэффициентов d_{33},(до 800 pm/V) подтверждают перспективы создания новых высокоэффективных бессвинцовых пьезоматериалов на основе составов KNN.

Список литературы

[1] Shvartsman V.V., and Lupascu D.C., Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Amer. Ceram. Soc., **2012**, V. 95. P. 1-26.

[2] Coondoo I., Panwar N., Kholkin A., Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives // J. Adv. Dielectr., **2013**, V. 3, 1330002 (22 pages).

[3] Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G., Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries // Chem. Rev., **2015**, V. 115. P. 2559-2595.

[4] Rödel J. and Li J., Lead-free piezoceramics: Status and perspectives // MRS Bulletin, **2018**, V. 43. P. 576-580.

[5] Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю., Киселев Д.А., Кислюк А.М. Физико-химические основы создания новых бессвинцовых материалов на основе титанатов со структурой перовскита. // Журнал Физич. Химии, **2018**, Т. 92. С. 947-952.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект 18-03-00372) и Минобрнауки РФ (госзадание, № 45.22 "Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными электрическими и магнитными свойствами". Номер Гос. Регистрации АААА-А18-118012390045-2.

ДЗ-14

ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИКАЦИИ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Раимкулова Ч.А., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М.

Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан
diron51@mail.ru

Газообмен живых организмов с окружающей средой, в простейшей модели которого лежит поглощение кислорода и выделение углекислого газа, является главным фактором их существования и напрямую связан с их функциональным состоянием [1]. Присутствующие в выдохе другие легкие газы, образующиеся в организме в концентрациях $10^{-4} – 10^{-6}$ % могут служить биомаркерами [2]. После открытия бактерии Helicobacter pylori и определения ее роли в формировании тяжелых заболеваний желудочно-кишечного тракта, исследователи все чаще обращают внимание на концентрацию аммиака в выдыхаемом воздухе, изменяющуюся после проведения, так называемого, уреазного теста [3]. Известны различные подходы к выполнению такой диагностики, из которых масс-спектрометрическому и линейно-колористическому отдается большее предпочтение. Первый – основан на измерении изотопа C^{13} в выдохе диоксида углерода после принятия пациентом 1 % раствора мочевины, меченной изотопом C^{13}, второй – на сравнении длины окрашенного участка индикаторной трубки, заполненной специальным сорбентом, до и после мочевинной нагрузки. Каждый из этих методов имеют как достоинства, так и недостатки, связанные либо с необходимостью использования сложного и дорогостоящего оборудования, либо с дефицитностью применяемых реагентов.

Нами предлагается упрощенный вариант уреазно-дыхательного теста с визуально-колористической индикацией. Отличительной особенностью является использование в качестве сорбента – мембраны, выполненной из плотной фильтровальной бумаги, смоченной 0,01 н. H_2SO_4. Аммиак, выделившийся после ферментативного разложения мочевины, сорбируется на фильтре в виде $(NH_4)_2SO_4$. Обнаружение ионов аммония осуществляется нанесением на фильтр реактива Несслера. По интенсивности окрашивания судят о концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе до, и после мочевинной нагрузки. На рисунке 1 показана схема устройства для проведения анализа.

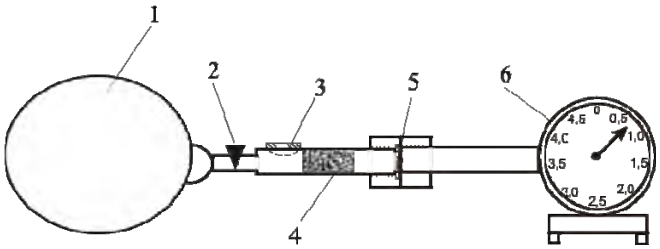


Рис. 1. Схема устройства для выполнения анализа

1 – эластичная емкость, заполненная выдыхаемым воздухом;
2 – кран регулировки скорости подачи выдыхаемого воздуха;
3 – клапан ввода калибровочного аммоний содержащего раствора;
4 – патрон с КОН;
5 – фильтр, смоченный 0,01 н. H_2SO_4;
6 – газовый счетчик барабанного типа ГСБ-400

Конструкция проста и допускает модификацию, а, учитывая то, что для медицинского неинвазивного скрининга достаточно лишь доказательство присутствия Helicobacter, значительно облегчает проведение такой диагностики.

Список литературы

[1] Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследова-ниях выдыхаемого воздуха // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. **2005**. т. 61, с. 5-47.

[2] Raimkulova C.A., Aronbaev S.D., Vasina S.M.,Aronbaev D.M. Exhaled air as an object of studying the functional state of the organism // The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, **2020**. №1-2.

[3] Корниенко Е.А., Милейко В.Е., Самокиш В.А. и др. Неинвазивные методы диагностики инфекции, вызванной Helicobacterpylori. // Педиатрия, **1999**, №1, с. 37-41.

ДЗ-15

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

Расцветаева Р.К.[1], **Чуканов Н.В.**[2]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,
Москва, Россия, E-mail: rast@crys.ras.ru
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

Минералы группы эвдиалита (МГЭ) – микропористые цирконосиликаты, представляющие практический и фундаментально-научный интерес как концентраторы стратегических редких металлов и кристаллохимические модели, на которых выявлен ряд новых механизмов гетеровалентного и блочного изоморфизма. Основу структуры эвдиалита образует каркас, состоящий из колец Si_9O_{27}, Si_3O_9 и Ca_6O_{24} и объединяющих их ZrO_6-октаэдров. В полостях каркаса МГЭ расположены крупные катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ln^{3+} и др.), анионы (Cl^-, OH^-, SO_4^{2-} и др.) и различные полиэдрические группировки (NbO_6, WO_6, FeO_4, FeO_5, MnO_6 и др.) [1]. В природных условиях МГЭ могут вступать в процессы ионного обмена, с замещением ионов Na^+ на H_3O^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} и молекулы воды.

В данной работе один из представителей этого семейства – высокосимметричный минерал из массива Норра Шер (Norra Kärr), Швеция, изучен методами микрозондового анализа, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [2]. Параметры тригональной ячейки: a = 14.1767(4), c = 30.286(1) А, V = 5271.3(3) Å^3, пр. гр. *R-3m*. Кристаллическая структура уточнена до R = 6.4 % в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1071 рефлекса с $F > 3\sigma(F)$. Структура минерала характеризуется расщеплением катионных позиций, которые уточнялись с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [3].

Особенностью состава образца является высокое содержание марганца, который занимает позицию *M*2 между соседними шестичленными кольцами Ca-октаэдров, образующих своими ребрами плоский квадрат. В центре квадрата находится позиция *M*2*a*, занятая атомами железа и марганца, а по обе стороны от него на расстоянии 2.16(4) Å локализована *M*2*b*-позиция атомов Na. Позиции крупных катионов также расщеплены на две или три подпозиции.

Позиции *N*1a и *N*1b находятся на расстоянии 0.50(1) А друг от друга и заняты преимущественно атомами Na с примесью K. В позиции *N*3a и *N*3b, находящиеся на расстоянии 0.47(2) Å друг от друга, входят атомы лантаноидов и натрия соответственно. Подпозиции *N*5 заняты преимущественно оксониевыми группами с примесью атомов Na.

Исследованный образец по составу отвечает продукту природного гидролиза манганоэвдиалита [4], в результате которого произошли частичное замещение ионов Na^+ на H_3O^+ и трансформация октаэдра MnO_6 в тетрагональную пирамиду MnO_5. В структуре продукта более глубокого гидролиза манганоэвдиалита – илюхинита атомы Fe и Mn занимают одну общую позицию в пятивершиннике при доминировании Mn и отсутствии Na, а оксониевые группы входят во все *N*-позиции наряду с атомами натрия, доминируя в трех из них (*N*1, *N*3, *N*5). Таким образом, исследованный минерал $[(Na,H_3O)_{13.5}REE_{1.5}]Ca_6Mn_2Zr_3[Si_{25.5}O_{73.5}]Cl\cdot H_2O$ по степени гидратированности является промежуточным членом в ряду твердых растворов манганоэвдиалит $Na_{14}Ca_6Mn_3Zr_3[Si_{26}O_{72}(OH)_2]Cl_2\cdot 4H_2O$ [4] – илюхинит $(H_3O,Na)_{14}Ca_6Mn_2Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_2\cdot 3H_2O$ [5]. Результаты рентгеноструктурного анализа находятся в хорошем согласии с данными ИК-спектроскопии.

Список литературы

[1] Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: изд. НГУ. **2012**. 229 с.

[2] Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Мёккель Ш..и др. Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. V. Кристаллическая структура промежуточного члена изоморфного ряда манганоэвдиалит–илюхинит. Кристаллография. **2020**. Т. 65. №1. С.32-37.

[3] Андрианов В.И. AREN-85- система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, СМ-4 и ЕС // Кристаллография. **1987**. Т. 32. № 1. С. 228.

[4] Nomura S.F., Atencio D., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K. et al. Manganoeudialyte, a new mineral from Pococ de Caldas, Minas Gerais, Brazil // Записки РМО. **2010**. Ч. 139. № 4. С. 35-47.

[5] Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Кристаллическая структура илюхинита – нового минерала группы эвдиалита // Кристаллография. **2017**. Т. 62. № 1. С. 69-74.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа, Российского фонда фундаментальных исследований в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы эвдиалита (проект № 18-29-12005) и в части ИК-спектроскопии и анализа химического состава (проект № 18-29-12007_мк).

ДЗ-16

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ЭНДОФУЛЛЕРЕНА С БИОСОВМЕСТИМЫМ ПОЛИМЕРОМ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Солонинкина М.В., Логинов Д.В.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
mas31393@yandex.ru

Актуальность исследования комплекса эндофуллерена с биосовместимым полимером поли-N-винилпирролидоном обусловлена способностью комплекса к активности против ДНК- и РНК-содержащих вирусов, а также, за счет способности фуллерена проникать в глубокие слои эпидермиса кожи человека и устойчивости к окислительной деградации, его применяют в качестве защиты против окислительного стресса [1]. За предоставленные образцы благодарим НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ.

К исследованию образца эндофуллерена с биосовместимым полимером поли-N-винилпирролидоном был применен комплексный подход, включающий в себя использование методов рентгенографии и компьютерного моделирования атомной структуры.

В данной работе моделируется структура комплекса эндофуллерена $Gd@C_{82}$-PVP. Атомная структура образца была исследована ранее при помощи рентгенографического анализа [2] и рассчитана концентрация гадолиния в образце, которая составила ~0.75 %, что примерно согласуется с данными, полученными термогравиметрическим анализом. Наличие эндофуллеренов в образце выражено присутствием максимумов в малоугловой области.

Для получения структурной картины образца, выполнялось компьютерное моделирование, по результатам которого были получены первые модели молекулы $Gd@C_{82}$-PVP (рис.1) и сформирован кластер, состоящий из молекул $Gd@C_{60,70,82}$ с включением биосовместимого полимера, полимерная цепочка которого состоит из 20 звеньев прикрепленных к углеродному каркасу и образующих единую молекулу. В результате были получены расчетные распределения H(s) для данного кластера.

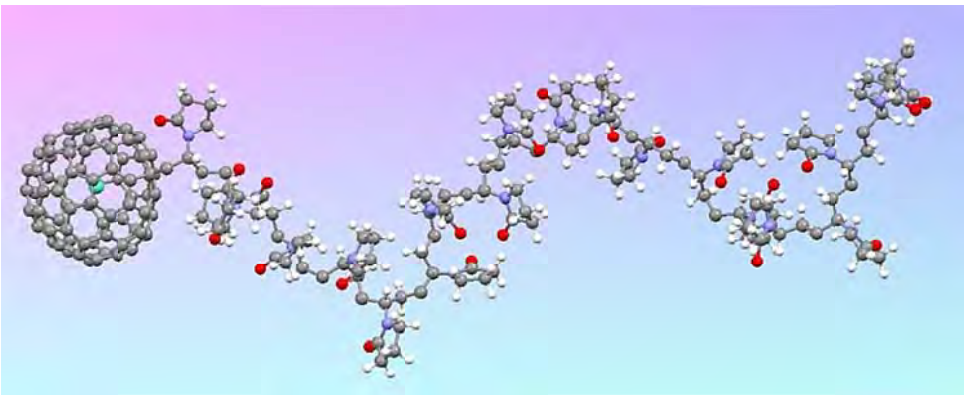


Рис. 1. Молекула комплекса эндофуллерена с биосовместимым полимером $Gd@C_{82}$-PVP

При наложении расчетных кривых H(s) на экспериментальные данные (рис. 2) видно, что модель не позволяет добиться описания первых дифракционных максимумов при $s < 2.3$ Å^{-1} и плохо описывают минимумы в интервалах 3.4–4.9 Å^{-1} и 6.2–8 Å^{-1}. Но можно отметить, что данная конфигурация довольно таки неплохо описывают средний максимум (5.3 Å^{-1}) и «хвост» кривой в области $s > 8$ Å^{-1}, и требует дальнейшей оптимизации модели методом молекулярной динамики и геометрической оптимизации, для уменьшения расхождения кривых.

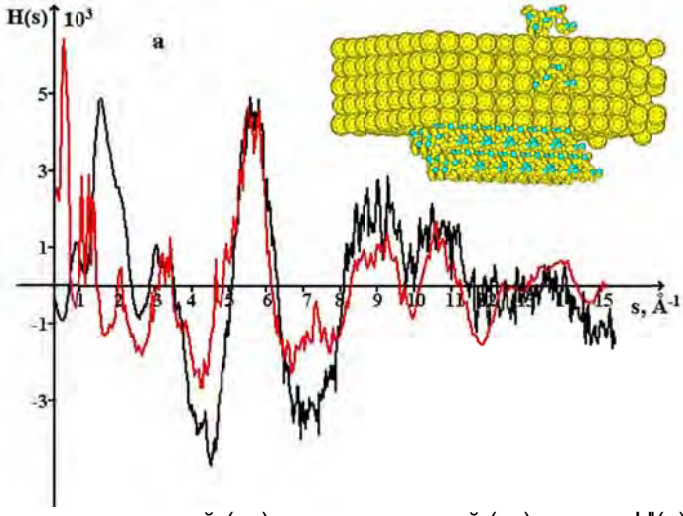


Рис. 2. Сравнение экспериментальной (—) и теоретической (—) кривых H(s) для кластера, состоящего из 5 сеток с внедренными PVP молекулами

Список литературы

[1] Думпис М. А. и др. Биологическая активность фуллеренов - реалии и перспективы //Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. **2018**. Т. 16. №. 1.

[2] Логинов Д.В., Солонинкина М.В., Суясова М.В., Лебедев В.Т. Рентгенографические исследования водорастворимых производных эндофуллеренов // LII Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния «ФКС-2018», 12-17 марта 2018г., Санкт-Петербург. Сборник тезисов. **2018**.

Д3-17

ОРГАНОЗОЛИ НАНОЧАСТИЦ Ag, Au И SiO_2 В КАЧЕСТВЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ДИСПЛЕЕВ И ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК: ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ДИСПЕРСНОСТЬ

Шапаренко Н.О.[1,2], **Демидова М.Г.**[1], **Арымбаева А.Т.**[1], **Булавченко А.И.**[1,2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3*

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
e-mail: nikshapar@mail.ru

Задача получения наночастиц металлов и оксидов с высокой электрофоретической подвижностью в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (ε<10) весьма актуальна, что обусловлено перспективой их применения в современных девайсах: электрофоретических дисплеях и металл содержащихсольвентных чернил для 2 и 3D печати [1-2]. В теоретическом плане актуальность исследований в данном направлении связана с возродившемся интересом к механизму возникновения проводимости в средах с низкой диэлектрической проницаемостью в присутствие ПАВ [3-4].

Органозоли наночастиц металлов и SiO_2 были получены эмульсионным синтезом; неводным электрофорезом из них выделены концентраты. В качестве стабилизатора использовали анионный ПАВ – бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (торговая марка АОТ). Дисперсность наночастиц охарактеризована методами фотон-корреляционной спектроскопии, ^{1}H-ЯМР с градиентом магнитного поля, спектрофотометрии плазмонного поглощения, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а структура и морфология пленок – АСМ, СЭМ и EDAX. Размеры наночастиц в органозолях составили: 11 нм (Ag), 9 нм (Au) и 80 нм (SiO_2). Впервые показано, что значительно увеличить электрофоретическую подвижность наночастиц при низких концентрациях стабилизатора ($2.5\cdot10^{-4}$ М) можно добавлением к неполярному растворителю (н-гексадекану) более полярного хлороформа. Электрофоретическая подвижность наночастиц была определена методом PALS (фазовый анализ рассеянного света) и составила: $3.2\cdot10^{-9}$ м^2/(В·с) для органозолей металлов, $2.6\cdot10^{-9}$ м^2/(В·с) для наночастиц диоксида кремния. Установлено, что резкое увеличение электрофоретической подвижности

обусловлено увеличением концентрации свободных зарядов в объеме растворителя, носителями которых при низких концентрациях являются ионизированные молекулы АОТ, а при высоких – ионизированные молекулы и обратные мицеллы АОТ. На основе классической теории электропроводности определены их вклады в удельную проводимость и установлена структура растворов АОТ в зависимости от их концентрации. Полученные результаты позволили корректно выбрать модель (Генри, Хюккеля – Онзагера или Гельмгольца – Смолуховского) для расчета электрокинетического потенциала наночастиц (40-80 мВ для металлов, ~ 50 мВ SiO_2). Из электрофоретических концентратов металлов термолизом при 250 °С получены проводящие (~ 0.4 Ом на квадрат) пленки толщиной от 0,5 до 5 мкм. Методом атомно – силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология поверхности проводящих плёнок серебра и золота, полученных при разной температуре термолиза и разной концентрации наночастиц. Установлены различия в структуре плёнок, определены микропрофили и коэффициенты шероховатости образцов. По данным АСМ и СЭМ пленки пористые и шероховатые.

Список литературы

[1] Chen, Y.; Au, J.; Kazlas, P.; Ritenou, A.; Gates, H.; McCreary, M. Flexible Active-matrix Electronic Ink Displays. *Nature.* **2003**, *423,* 136-137.

[2] Comiskey, B.; Albert, J.D.; Yoshizawa, H.; Jacobson, J. An Electrophoretic Ink for All-printed Reflective Electronic Displays. *Nature.* **1998**, *394,* 253-255.

[3] G.N. Smith, S.D. Finlayson, S.E. Rogers, P. Bartlett, J. Eastoe, The Journal Physical Chemistry Letters. **2017**. 8. 4668-4672.

[4] S. Gourdin-Bertin and C. Chassagne, The Journal of Chemical Physics. **2016**. 144. 244501.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90022.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

BOUBNOV Alexey
Karlsruhe Institute of Technology
Karlsruhe, Germany
E-mail: alexey.boubnov@kit.edu

DORONKIN Dmitry
Karlsruhe Institute of Technology
Karlsruhe, Germany
E-mail: dmitry.doronkin@kit.ed

ROESSNER Frank
Institute of Chemistry
Oldenburg, Germany
E-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

SHAVORSKIY Andrey
MAX IV Laboratory, Lund University
Lund, Sweden
E-mail: andrey.shavorskiy@maxiv.lu.se

АБРАМОВА Галина Михайловна
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: agm@iph.krasn.ru

АВДЕЕВ Михаил Васильевич
Объединенный Институт Ядерных Исследований
Дубна, Московская область, Россия
E-mail: avd@nf.jinr.ru

АЛЕКСАНДРОВА Юлия Игоревна
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
E-mail: a.julia.1996@mail.ru

АМАРАНТОВ Сергей Владимирович
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
Москва, Россия
E-mail: amarantov_s@mail.ru

АРИСКИНА Дарья Николаевна
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
E-mail: ariskina.daria@mail.ru

АРОНБАЕВ Дмитрий Маркиэлович
Самаркандский государственный университет
Самарканд, Узбекистан
E-mail: diron51@mail.ru

АРОНБАЕВ Сергей Дмитриевич
Самаркандский государственный университет
Самарканд, Узбекистан
E-mail: diron51@mail.ru

АРХИПОВ Сергей Григорьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: arksergey@gmail.com

БАБИН Савелий Дмитриевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: savababin@yandex.ru

БАЛАЕВ Дмитрий Александрович
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

БАРАНОВСКАЯ Елизавета Евгеньевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: e.baranovskaia@g.nsu.ru

БАРОНСКИЙ Марк Германович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: baronskiymg@mail.ru

БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ Марк Вячеславович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: marks007@mail.ru

БЕЛЫЙ Владимир Александрович
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Сыктывкар, Россия
E-mail: skeyling@yandex.ru

БЕЛЯКОВА Ольга Алексеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: olbelyak@gmail.com

БОРИСОВ Станислав Васильевич
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Браун Аркадий Владимирович
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: avbraun@yandex.ru

БРЮЗГИНА Анна Владимировна
Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru

БУЛАВЧЕНКО Ольга Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: isizy@catalysis.ru

БУРКОВСКИЙ Роман Георгиевич
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: roman.burkovsky@gmail.com

БУШУЕВ Марк
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: bushuev@niic.nsc.ru

ВАЛЬНЮКОВА Анастасия
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
Кемерово, Россия
E-mail: nastya711@bk.ru

ВАСЕКИНА Татьяна Феликсовна
АО «НПК Суперметалл им. Е.И. Рытвина»
Москва, Россия
E-mail: analys@supermetal.ru

ВАСИЛЬЕВ Александр Леонидович
НИЦ "Курчатовский институт", ФНИЦ "Кристаллография и фотоника"
Москва, Россия
E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

ВАСИЛЬЕВ Евгений Владимирович
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: johnmail@ngs.ru

ВЕБЕР Сергей Леонидович
Институт «Международный томографический центр» СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: sergey.veber@tomo.nsc.ru

ВЕДЯГИН Алексей Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vedyagin@catalysis.ru

ВИНОГРАДОВА Катерина Александровна
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kiossarin@mail.ru

ВИНОКУРОВ Захар Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vinzux@mail.ru

ВЛАСЕНКО Валерий Григорьевич
Южный федеральный университет, НИИ физики
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

ВОЛОДИН Владимир Алексеевич
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: volodin@isp.nsc.ru

ГАЙДАМАКА Анна Аркадьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: a.gaidamaka@g.nsu.ru

ГОЛОВАНОВА Ольга
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
Омск, Россия
E-mail: Golovanoa2000@mail.ru

ГОЛУБЦОВ Георгий Викторович
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
E-mail: ggv@catalysis.ru

ГРЕНАДЕРОВ Александр Сергеевич
Институт сильноточной электроники СО РАН
Томск, Россия
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

ГРЕНЕВ Иван Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: greneviv@gmail.com

ГРИГОРЬЕВА Татьяна Федоровна
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: grig@solid.nsc.ru

ГУСЕЛЬНИКОВА Татьяна Яковлевна
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: danig@catalysis.ru

ДЕНИСОВА Елена Александровна
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: len-den@iph.krasn.ru

ДЕРБЕНЕВА Татьяна Владимиировна
ООО «Забайкальское агентство технической экспертизы»
Чита, Россия
E-mail: tatyana.derbeneva.87@mail.ru

ДИХТЯР Юрий Юрьевич
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: urasha-kun@mail.ru

ДЯДЕЧКО Анастасия Александровна
Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ
Москва, Россия
E-mail: kalba169@gmail.com

ЕФИМОВ Виктор Борисович
Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: victor_efimov@yahoo.co.uk

ЖДАНОВ Артем Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: Roamlight@inbox.ru

ЗАВОРИН Алексей Валерьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zavorin_alexey@mail.ru

ЗАИКИН Павел Анатольевич
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

ЗАМУЛИНА Татьяна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: zam@catalysis.ru

ЗАМЯТИН Дмитрий Александрович
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: dzamyatin85@gmail.com

ЗАХАРОВ Борис Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: b.zakharov@yahoo.com

ЗВЕРЕВА Ирина Алексеевна
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: irina.zvereva@spbu.ru

ЗУБАВИЧУС Ян Витаутасович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: yzubav@gmail.com

ЗУЕВ Михаил Георгиевич
Институт химии твердого тела УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: zuev@ihim.uran.ru

ИВАНОВА Наталья Владимировна
Кемеровский государственный университет
Кемерово, Россия
E-mail: sayga@ngs.ru

ИВАНОВА Оксана Станиславовна
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: osi@iph.krasn.ru

ИВЛЕВА Елена Андреевна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: lendrover@list.ru

ИЗВАРИН Андрей Игоревич
Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
E-mail: andre.izvarin@yandex.ru

КАИЧЕВ Василий Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vvk@catalysis.ru

КАМЫШОВА Елизавета Геннадиевна
Южный федеральный университет
Ростов на Дону, Россия
E-mail: kamyshova.liza@gmail.com

КАПИШНИКОВ Александр Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: avl97@mail.ru

КАРАНДАЕВА Ольга Николаевна
ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ
Москва, Россия
E-mail: kartakon@mail.ru

КИЙКО Вячеслав Михайлович
Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: kiiko@issp.ac.ru

КНЯЗЕВ Юрий Владимирович
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: yuk@iph.krasn.ru

КОЗЛОВА Екатерина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kozlova@catalysis.ru

КОКОВКИН Василий Васильевич
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: basil@niic.nsc.ru

КОЛЕСНИКОВА Валерия Григорьевна
Лаборатория новых магнитных материалов
Калининград, Россия
E-mail: vakolesnikovag@gmail.com

КОЛМЫКОВ Роман Павлович
Федеральный исследовательский центр
угля и углехимии СО РАН
Кемерово, Россия
E-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru

КОНОВАЛОВА Валерия Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: v.konovalova@g.nsu.ru

КОНЮКОВА Ксения Сергеевна
ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»
Новосибирск, Россия
E-mail: v.konovalova@g.nsu.ru

КОРДА Дмитрий Владимирович
Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: korda-dmitrii@mail.ru

КОРЖОВ Валерий Поликарпович
Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: korzhov@issp.ac.ru

КОРНЕЙЧИК Олег Евгеньевич
ООО «Техноинфо»
Москва, Россия
E-mail: o.korneychik@technoinfo.ru

КОРУСЕНКО Петр Михайлович
Омский научный центр
Сибирского отделения РАН,
Омский государственный технический
университет
Омск, Россия
E-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

КОСКИН Антон Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ktony@ngs.ru

КОСОВА Нина Васильевна
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kosova@solid.nsc.ru

КОСТЮКОВ Антон Иванович
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
E-mail: ant.kostyukov@mail.ru

КОЦУН Алена Андреевна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kotsun15@gmail.com

КРАСУЛИНА Анастасия Николаевна
Новосибирский национальный
исследовательский государственный
университет,
Ocsial
Новосибирск, Россия
E-mail: nas19961401kras@mail.ru

КРЕМНЕВА Анна Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: amtsapina@catalysis.ru

КРИВЕНЦОВ Владимир Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kriven@mail.ru

КРИНИЧНАЯ Елена Павловна
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва, Россия
E-mail: elkrina@mail.ru

КРУЧИНИН Владимир Николаевич
Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vladd.kruch@yandex.ru

КУЗОВНИКОВА Людмила Александровна
Красноярский институт железнодорожного
транспорта
Красноярск, Россия
E-mail: lund@mail.ru

КУПЕР Константин Эдуардович
Институт ядерной физики
им. Г.И. Будкера СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su

КУЦ Роман Игоревич
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: r.i.kuts@mail.ru

ЛАВРЕНОВА Людмила Георгиевна
Институт неорганической химии
имени А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ludm@niic.nsc.ru

ЛАВРУХИНА Светлана Александровна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: x-rayspectroscopy@mail.ru

ЛАЗАРЕНКО Владимир Александрович
НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, Россия
E-mail: vladimir.a.lazarenko@gmail.com

ЛАЛЕТИНА Светлана Сергеевна
Институт химии и химической
технологии СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: shkulepo@rambler.ru

ЛАПИНА Ольга Борисовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: o.b.lapina@gmail.com

ЛАРИЧЕВ Юрий Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ylarichev@gmail.com

ЛАСЁК Михаил Петрович
ФГБОУ ВО Сыктывкарский государственный
университет имени Питирима
Сыктывкар, Россия
E-mail: mplasek@yandex.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич
Институт физики молекул и кристаллов
УФИЦ РАН
Уфа, Россия
E-mail: lachinov_a@mail.ru; lachinov@anrb.ru

ЛБОВА Екатерина Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: lem@catalysis.ru

ЛЕСНИЧАЯ Марина Владимировна
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Россия
E-mail: mlesnichaya@mail.ru

ЛОГИНОВ Павел Александрович
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»
Москва, Россия
E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

ЛОГУНОВА Светлана Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: logunova@catalysis.ru

ЛОСЕВ Евгений Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: losev.88@mail.ru

ЛУНДОВСКАЯ Ольга Владимировна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: Lundovskayaov@gmail.com

ЛЮ-Ю Николай Александрович
Иркутский государственный университет
Иркутск, Россия
E-mail: zubr@api.isu.ru

МАКАРОВА Светлана Витальевна
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: makarova@solid.nsc.ru

МАРТЬЯНОВ Олег Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: oleg@catalysis.ru

МАРЧУК Александр Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: alexander.s.marchuk@gmail.com

МАТВЕЕВ Андрей Викторович
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
E-mail: matveev@catalysis.ru

МЕЛЬГУНОВ Максим
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: max@catalysis.ru

МЕЛЬНИКОВ Анатолий Романович
Институт химической кинетики и горения СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: anatoly.melnikov@tomo.nsc.ru

МЕРКУЛОВА Ирина Евгеньевна
Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: itpmerkulova@gmail.com

МЕЩЕРЯКОВА Екатерина Сергеевна
Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
E-mail: katusha2974@gmail.com

МИЛОВЗОРОВ Дмитрий Евгеньевич
ООО «Флуэнс Технолоджи Групп»
Москва, Россия
E-mail: lunamarinara@mail.ru

МИХЛИН Юрий Леонидович
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: yumikh@icct.ru

МИЩЕНКО Денис Давыдович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: q14999@yandex.ru

МОРОЗ Элла Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: ellmoroz@mail.ru

МОСЕЕНКОВ Сергей Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: moseenkov@gmail.com

НАДОЛИННЫЙ Владимир Акимович
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: spectr@niic.nsc.ru

НАРТОВА Анна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: nartova@catalysis.ru

НЕМЦЕВ Иван Васильевич
Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН»
Красноярск, Россия
E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru

НИЗОВСКИЙ Александр Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: alexniz@inbox.ru

НИКИТИН Андрей Павлович
Институт углехимии и химического
материаловедения СО РАН
Кемерово, Россия
E-mail: NikitinAndreyP@yandex.ru

НИКИТИН Дмитрий Сергеевич
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

НИКОЛАЕВА Ольга Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: nikolga@catalysis.ru

ОГНЕВ Алексей Вячеславович
Дальневосточный Федеральный Университет
Владивосток, Россия
E-mail: ognevav@gmail.com

ОРЛОВ Лев Константинович
Институт физики микроструктур РАН
Нижний Новгород, Россия
E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

ОСТРОУШКО Александр Александрович
Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Россия
E-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

ПАНАФИДИН Максим Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: mpanafidin@catalysis.ru

ПАУКШТИС Евгений Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: pau@catalysis.ru

ПАХАРУКОВА Вера Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: verapakh@catalysis.ru

ПЕТРОВ Дмитрий Анатольевич
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: irbiz@iph.krasn.ru

ПЕТРОВА Юлия Юрьевна
Сургутский государственный университет,
Институт естественных и технических наук
Сургут, Россия
E-mail: yyp.71@mail.ru

ПЛАТУНОВ Михаил Сергеевич
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: ms-platunov@yandex.ru

ПНЕВСКАЯ Анна Юрьевна
Южный федеральный университет
Ростов на Дону, Россия
E-mail: annpnevskaya@yandex.ru

ПОДЬЯЧЕВА Ольга Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: pod@catalysis.ru

ПОЛИТОВА Екатерина Дмитриевна
Институт химической физики
имени Н.Н. Семенова
Москва, Россия
E-mail: politova@nifhi.ru

ПОЛОВЯНЕНКО Дмитрий Николаевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: dpolo@nioch.nsc.ru

ПОНОМАРЕВ Виктор Андреевич
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»
Москва, Россия
E-mail: ponomarev.viktor1993@yandex.ru

ПОЧТАРЬ Алена Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: po4tar@catalysis.ru

ПРОХОРОВ Дмитрий Владимирович
Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: i_prudnikov@yahoo.com

ПРОЦЕНКО Александра Николаевна
ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет»
Комсомольск-на-Амуре, Россия
E-mail: Protsenko.chem@gmail.com

ПРУДНИКОВ Илья Рудольфович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
E-mail: i_prudnikov@yahoo.com

РАИМКУЛОВА Чарос Ахматовна
Самаркандский государственный университет
Самарканд, Узбекистан
E-mail: diron51@mail.ru

РАСЦВЕТАЕВА Рамиза Кераровна
Институт кристаллографии РАН
Москва, Россия
E-mail: rast@gmail.com

РЕМПЕЛЬ Андрей Андреевич
Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: rempel.imet@mail.ru

РОДИН Игорь Александрович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: igorrodin@yandex.ru

РУБЦОВ Иван Андреевич
Институт гидродинамики
им. М.А. Лаврентьева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: rubtsov@hydro.nsc.ru

САВИН Валерий Васильевич
Балтийский федеральный
университет им. И. Канта
Калининград, Россия
E-mail: savinvaleriy@rambler.ru

САЙКО Анастасия Васильевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: saiko@catalysis.ru

САЛАНОВ Алексей Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: salanov@catalysis.ru

САУНИНА Светлана Ивановна
Челябинский государственный университет
Челябинск, Россия
E-mail: sauninasi@mail.ru

СВЕТОГОРОВ Роман
НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, Россия
E-mail: rdsvetov@gmail.com

СДОБНЯКОВ Николай Юрьевич
Тверской государственный университет
Тверь, Россия
E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

СЕВАСТЬЯНОВА Екатерина Викторовна
Сургутский государственный университет
Сургут, Россия
E-mail: sevastyanovaev@gmail.com

СЕЛИВАНОВА Александра Васильевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: avselivanova@catalysis.ru

СЕМУШКИНА Галина Игоревна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: semushkina.g@niic.nsc.ru

СЕРЕБРЕННИКОВА Полина Сергеевна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: polina.buneeva2015@yandex.ru

СИДЕЛЬНИКОВ Владимир Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vlad@catalysis.ru

СИМАКОВА Ирина Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: simakova@catalysis.ru

СИТНИКОВ Николай Николаевич
ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»
Москва, Россия
E-mail: sitnikov_nikolay@mail.ru

СКОРЫНИНА Алина Александровна
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: alinaskorynina@gmail.com

СМЕТАНИНА Ксения Евгеньевна
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
E-mail: smetanina-ksenia@mail.ru

СМИРНОВА Надежда Сергеевна
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Москва, Россия
E-mail: felisine@gmail.com

СНЫТНИКОВ Валерий Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: snyt@catalysis.ru

СОЗОНТОВ Евгений Аркадьевич
НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, Россия
E-mail: esozontov@gmail.com

СОЛДАТОВ Михаил Александрович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: mikhail.soldatov@gmail.com

СОЛОНИНКИНА Мария Васильевна
Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск, Россия
E-mail: mas31393@yandex.ru

СОТНИКОВА Юлия Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: julias94@catalysis.ru

СТОЯНОВСКИЙ Владимир Олегович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: stoyn@catalysis.ru

СУПРУН Евгений Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: suprun@catalysis.ru

ТАЮПОВ Мансаф Масхутович
Институт физики молекул и кристаллов
УФИЦ РАН
Уфа, Россия
E-mail: tayupovmansaf@yandex.ru

ТИХОВА Вера Дмитриевна
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

ТОЛОЧКО Борис Петрович
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: bptolochko@yahoo.com

ТРЕТЬЯКОВ Евгений Викторович
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

ТРУНОВА Валентина Александровна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: Trunova@inp.nsk.su; vatrunova@gmail.com

ТХАЙ Бинь Нгуе
ГОУ ВПО «Воронежский государственный
университет»
Воронеж, Россия
E-mail: thaibinhnguyen1611@gmail.com

ТЮМЕНЦЕВ Василий Александрович
Челябинский государственный университет
Челябинск, Россия
E-mail: tyum@csu.ru

УДАЛОВА Татьяна Александровна
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: udalova@solid.nsc.ru

УСОЛЬЦЕВ Олег Андреевич
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного Федерального Университета
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: oleg-usol@yandex.ru

ФАДЕЕВ Тимур Владимирович
Сибирский федеральный университет
Красноярск, Россия
E-mail: timur.fadeev.96@mail.ru

ФЕДОРЕНКО Анастасия Дмитриевна
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

ФЕДОРОВА Елизавета Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: liza@catalysis.ru

ФИЛОНЕНКО Елена Михайловна
Челябинский государственный университет
Челябинск, Россия
E-mail: efilonenko1310@gmail.com

ХАБИБУЛЛИНА Ирина Александровна
ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»
Москва, Россия
E-mail: irina-zaletova@mail.ru

ХРАМЕНКОВА Анна Владимировна
Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
E-mail: anna.vl7@yandex.ru

ХРУСТАЛЕВ Виктор Николаевич
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
E-mail: vnkhrustalev@gmail.com

ХУСНУТДИНОВ Рамиль Миннегаязович
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
E-mail: khrm@mail.ru

ЦЫБУЛЯ Сергей Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: sergey.tsybulya@yandex.ru

ЦЫГАНКОВА Альфия Рафаэльевна
Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: alphiya@niic.nsc.ru

ЧЕРЕМИСКИНА Елена Владимировна
Сибирский федеральный университет
Красноярск, Россия
E-mail: elenacheremiskina@yandex.ru

ЧЕРЕПАНОВА Светлана Витальевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: svch@catalysis.ru

ЧЕРНЫШЕВ Владимир Васильевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
E-mail: vladimir@struct.chem.msu.ru

ЧЕСНОКОВА Наталья Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: kochurova@catalysis.ru

ШАКИРОВА Ольга Григорьевна
Комсомольский-на-Амуре государственный университет
Комсомольск-на-Амуре, Россия
E-mail: shakirova_olga@mail.ru

ШАПАРЕНКО Никита Олегович
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: nikshapar@mail.ru

ШАЦКАЯ Светлана Станиславовна
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: shatskaya@solid.nsc.ru

ШАШКОВ Михаил Вадимович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: shashkov@catalysis.ru

ШЕВЧЕНКО Александр Владимирович
ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ
Москва, Россия
E-mail: pegasfire@bk.ru

ШЕВЧЕНКО Владимир Григорьевич
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

ШЕЛКОВНИКОВ Владимир Владимирович
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: vice@nioch.nsc.ru

ШЕПЕТА Наталья Александровна Сибирский федеральный университет
Красноярск, Россия
E-mail: nashka116@mail.ru

ШЕРЕМЕТ Евгения Сергеевна Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: esheremet@tpu.ru

ШЕФЕР Кристина Ивановна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: shefer@catalysis.ru

ШЕХТМАН Лев Исаевич
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: L.I.Shekhtman@inp.nsk.su

ШИНДРОВ Александр Александрович Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: a.shindrov@yandex.ru

ШМАКОВ Александр Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: shurka@catalysis.ru

ШОР Елена Александровна
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
E-mail: shor-elena@rambler.ru

ЩАПОВА Юлия Владимировна
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН
Екатеринбург, Россия
E-mail: shchapova@igg.uran.ru

ЮРИНА Дарья
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
Москва, Россия
E-mail: iurina.dari@yandex.ru

ЯКОВЛЕВА Елена Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: yakovl@catalysis.ru

ЯКУШЕВ Илья Аркадьевич
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Москва, Россия
E-mail: cs68@mail.ru

ЯКУШКИН Станислав Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: stas-yk@catalysis.ru

ЯРАНОВА Мария Александровна
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
E-mail: pau@catalysis.ru

ЯРОСЛАВЦЕВ Роман Николаевич
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
Красноярск, Россия
E-mail: yar-man@bk.ru

ЯЦЕНКО Дмитрий Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
E-mail: d.a.yatsenko@gmail.com

MEDIA PARTNERSHIP

crystals

an Open Access Journal by MDPI

IMPACT FACTOR 2.404

Editor-in-Chief

Prof. Dr. Helmut Cölfen
Physical Chemistry, Universität Konstanz, Germany

Message from the Editor-in-Chief

Crystals are a very important class of structured material, both from a scientific and technological viewpoint. In 2011, the Nobel Prize in Chemistry was awarded to Dan Schechtman for his work on quasicrystals. Our journal already expresses in its name *Crystals* that its focus centers around all aspects of this class of materials, which has fascinated humankind from its beginning. Despite decades of research on crystals, it remains a hot and fascinating research topic.

Crystals is a good platform for dissemination of knowledge in this area.

Author Benefits

- **Open Access** Unlimited and free access for readers
- **No Copyright Constraints** Retain copyright of your work and free use of your article
- **Impact Factor 2.404** (2019 Journal Citation Reports®); 5-Year Impact Factor: 2.376 (2019)
- **Thorough Peer-Review**
- **Rapid Publication** First decision provided to authors approximately 12.2 days after submission; acceptance to publication is undertaken in 2.6 days (median values for papers published in this journal in the second half of 2019)
- **Coverage by Leading Indexing Services** Science Citation Index Expanded (SCIE-Web of Science), Scopus , SciFinder (CAS), Inspec (IET), Current Contents - Physical, Chemical & Earth Sciences and other databases
- **No Space Constraints, No Extra Space or Color Charges** No restriction on the length of the papers, number of figures or colors
- **Discounts on Article Processing Charges (APC)** If you belong to an institute that participates with the MDPI Institutional Open Access Program

Crystals
Editorial Office
crystals@mdpi.com

MDPI, St. Alban-Anlage 66
4052 Basel, Switzerland
Tel: +41 61 683 77 34
Fax: +41 61 302 89 18

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ ..... 5 **ПЛ**

ПЛ-1 **Andrey Shavorskiy**
SCIENTIFIC OPPORTUNITIES AT MAX IV, THE 4th GENERATION SYNCHROTRON RADIATION SOURCE 7

ПЛ-2 **Ремпель Андрей Андреевич**
СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 9

ПЛ-3 **Хрусталев Виктор Николаевич**
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ: ЧТО ХИМИКАМ ДАЕТ СИНХРОТРОН? 10

ПЛ-4 **Чернышев Владимир Васильевич**
ПОРОШКОВЫЙ РЕНТГЕНО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ 11

ПЛ-5 **Балаев Дмитрий Александрович**
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 13

ПЛ-6 **Васильев Александр Леонидович**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 14

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ ..... 19 **КЛ**

КЛ-1 **Солдатов Михаил Александрович,**
Гуда А.А., Положенцев О.Е., Золотухин П.В., Беланова А.А., Cotte M., Castillo-Michel H., Pradas del Real A.E., Кучма Е., Солдатов А.В.
КОМБИНИРОВАННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОАБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МИКРО- И НАНОПУЧКАМИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ 21

КЛ-2 **Михлин Юрий Леонидович**
РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФЭС) КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И РЕАКЦИЙ СУЛЬФИДОВ 23

КЛ-3 **Авдеев Михаил Васильевич**
НЕЙТРОННОЕ РАССЕЯНИЕ ДЛЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 25

КЛ-4 **Володин Владимир Алексеевич**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И РАЗМЕРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 26

КЛ-5 **Лапина Ольга Борисовна**
СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 27

КЛ-6 **Зверева Ирина Алексеевна**
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИАГНОСТИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 29

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ I. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ..... 31 **УД-I**

УД-I-1 Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Анчаров А.И., Тен К.А., Рубцов И.А., Аракчеев А.С., Аульченко В.М., Жуланов В.В., **Шехтман Л.И.**
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 33

УД-I-2 **Каичев В.В.,** Винокуров З.С., Сараев А.А.
АВТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ПАЛЛАДИИ: *OPERANDO* ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ 35

УД-I-3 Gudim I., Ovchinnikova E., Kozlovskaya K., Wilhelm F., Ivanov V., Mukhin A., Dmitrienko V., Rogalev A., **Platunov M.**
MAPPING THE TWINNING IN MULTIFERROIC SINGLE CRYSTALS 37

УД-I-4 **Трунова В.А.,** Легкодымов А.А., Карпунин Д.А., Федотов А.П.
РАСШИФРОВКА БИО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЛЕТОПИСЕЙ ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНДЕНЦИЙ ИЗМЕНЕНИЙ КЛИМАТА И ЛАНДШАФТОВ БАЙКАЛЬСКОЙ ТЕРРИТОРИИ МЕТОДОМ РФА-СИ 39

УД-I-5 **Мороз Э.М.**
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ PDF: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ 41

УД-I-6 **Корусенко П.М.,** Несов С.Н., Соколов Д.В., Поворознюк С.Н., Болотов В.В.
СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ XPS И NEXAFS 42

УД-I-7 **Frank Roessner,** Andreas Thomé
MODIFIED MESO-MACROPOROUS SILICA AND ITS APPLICATION IN ALDOL CONDENSATION OF BUTYRALDEHYDE 44

УД-I-8 **Doronkin D.E,** Wang S., Deschner B.J., Dittmeyer R., Behrens S., Grunwaldt J.D.
X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY PROBING Pd CATALYSTS UNDER WORKING CONDITIONS AT HIGH PRESSURE 46

УД-I-9 **Boubnov A.A.,** Doronkin D.E., Gunter T., Zengel D., Becher J., Casapu M., Grunwaldt J.D.
INSIGHTS INTO Cu-CHABAZITE CATALYSTS for NH_3-SCR of NOx BY *OPERANDO* XAS AND VALENCE-TO-CORE-XES 48

УД-I-10 **Смирнова Н.С.,** Храмов Е.В., Машковский И.С., Баева Г.Н., Брагина Г.О., Марков П.В., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Pd-In/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРА В ХОДЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДАМИ *IN SITU* XAFS И DRIFTS 50

УД-I-11 **Кривенцов В.В.**
ВОЗМОЖНОСТИ XAFS СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, НА ПРИМЕРЕ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА УНУ СТАНЦИИЯ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ СЦСТИ 52

УД-I-12 **Захаров Б.А.,** Богданов Н.Е., Болдырева Е.В.
ПОЧЕМУ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ И НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МОГУТ БЫТЬ РАЗНЫМИ? 54

УД-I-13 **Бурковский Р.Г.,** Литягин Г.А., Князева М.А., Ганжа А.Е., Флорес Х.Э.Г.
ТРИГГЕРНЫЕ НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ 55

УД-I-14 **Созонтов Е.А.,** Преснякова Н.Н., Пахунов А.С., Демкив А.А., Сафронов В.В., Грешников Э.А., Малахов С.Н.
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ПИСЬМЕННЫХ ПАМЯТНИКОВ ДРЕВНЕЙ РУСИ 57

УД-I-15 **Якушев И.А.,** Столяров И.П., Черкашина Н.В., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Варгафтик М.Н.
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ PT(II, IV) – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 59

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ II. ИК-, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МАКРО-, МИКРО- И НАНОУРОВНЕ ..... 61 **УД-II**

УД-II-1 **Паукштис Е.А.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДАМИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ *IN SITU* И *OPERANDO* 63

УД-II-2 **Шеремет Е.С.,** Аверкиев А.А., Щаденко С.В., Кольчужин В., Петров И.С., Свиридова Е., Постников П.С., Дорожко Е.В., Родригес Р.Д.
СПЕКТРОСКОПИЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В АНАЛИЗЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ 65

УД-II-3 **Данилова И.Г.,** Бельская О.Б., Ведягин А.А., Габриенко А.А., Гуляева Т.И.
ПРИМЕНЕНИЕ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЦЕНТРОВ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ Pt (Pd) /γ-Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ 67

УД-II-4 **Колмыков Р.П.,** Захаров Ю.А.
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЗОЛОТО-НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ 69

УД-II-5 **Тихова В.Д.,** Фадеева В.П., Никуличева О.Н., Добринская Т.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ 71

УД-II-6 **Цыганкова А.Р.,** Медведев Н.С.
НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 73

УД-II-7 **Лундовская О.В.,** Сапрыкин А.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО КАДМИЯ ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ МАТРИЦЫ ВАКУУМНОЙ ОТГОНКОЙ 75

УД-II-8 **Щапова Ю.В.,** Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Жидков И.С., Кухаренко А.И., Чолах С.О.
СТРУКТУРА РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЦИРКОНА И МОНАЦИТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И РФЭС 77

УД-II-9 **Голованова О.А.**
КАЛЬЦЕФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ 79

УД-II-10 **Почтарь А.А.,** Малахов В.В.
СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 81

УД-II-11 **Петрова Ю.Ю.,** Булатова Е.В.
КВЕРЦЕТИН-ИМПРИНТИРОВАННЫЙ МОНОЛИТНЫЙ ПОЛИМЕР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА 82

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ III. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... 85 **УД-III**

УД-III-1 **Петров Д.А.,** Бекетов И.В., Иванова О.С., Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Некрасов И.А.
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ni@C 87

УД-III-2 **Лавренова Л.Г.**
ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ 89

УД-III-3 **Вебер С.Л.,** Мельников А.Р., Туманов С.В., Щеглов М.А., Гетманов Я.В., Кубарев В.В., Шевченко О.А., Федин М.В.
СТАНЦИЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ НА НОВОСИБИРСКОМ ЛАЗЕРЕ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ: ПРИМЕНЕНИЕ ТГЦ-ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ В ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИЗМА 91

УД-III-4 **Бушуев М.Б.,** Виноградова К.А., Комаров В.Ю., Николаенкова Е.Б., Кривопалов В.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА/СОЛЬВАТОМОРФИЗМА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), ДЕМОНСТРИРУЮЩИХ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД 93

УД-III-5 **Огнев А.В.,** Колесников А.Г., Садовников А.В., Никитов С.А., Самардак А.С., Kim Y.J., Cha I.H., Kim Y.K.
ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНОК С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИЯ И ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ 95

УД-III-6 **Шакирова О.Г.,** Куратьева Н.В., Коротаев Е.В., Лавренова Л.Г., Соловьева С.Е., Антипин И.С.
СПИН-КРОССОВЕР В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС (ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ 97

УД-III-7 **Третьяков Е.В.,** Романов В.Е., Luneau D., Марюнина К.Ю., Inoue K.
МАГНЕТОХИМИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАМИ 99

УД-III-8 **Виноградова К.А.,** Коротаев Е.В., Бушуев М.Б.
КОМПЛЕКСЫ НИТРАТА-ТЕТРАФТОРОБОРАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ, ОБЛАДАЮЩИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫМ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ 101

УД-III-9 **Коковкин В.В.,** Коротаев Е.В., Миронов И.В., Лавренова Л.Г.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ 103

УД-III-10 Котов Л.Н., **Ласёк М.П.,** Власов В.В., Турков В. К., Бакина К.А.
МЕТОД ФМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК.....105

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ .....107 **УД-IV**

УД-IV-1 **Борисов С.В.,** Магарилл С.А., Первухина Н.В.
К ПРОБЛЕМЕ СИММЕТРИЯ-СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР.....109

УД-IV-2 Евтушок Б.Ю., Черепанова С.В., **Козлова Е.А.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ CdS И $Cd_{1-x}Mn_xS$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ 111

УД-IV-3 **Немцев И.В.,** Тамбасов И.А., Иваненко А.А., Шабанова О.В., Зырянов В.Я.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР 113

УД-IV-4 **Черепанова С.В.,** Леонтьева Н.Н.
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ Mg-Al СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ 115

УД-IV-5 **Архипов С.Г.,** Лосев Е.А., Нгуен Т.Т., Рычков Д.А., Болдырева Е.В.
АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КИСЛОГО МАЛЕАТА L-ЛЕЙЦИНИЯ.....116

УД-IV-6 **Булавченко О.А.,** Венедиктова О.С., Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Черепанова С.В., Цыбуля С.В.
IN SITU РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЕЦ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....118

УД-IV-7 **Цыбуля С.В.**
ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....120

УД-IV-8 **Яценко Д.А.,** Цыбуля С.В., Пахарукова В.П.
ПРИМЕНЕНИЕ DEBYE SCATTERING EQUITATION В ПРОГРАММЕ DIANNA (DIFFRACTION SNALYSIS OF NANOPOWDERS) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАНОСТРУКТРЫ 121

УД-IV-9 **Савин В.В.,** Марухин А.О., Савина Л.А., Сороковиков М.Н., Чайка В.А.
ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ФАЗЫ $FE_{14}ND_2B$ В СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЕМ СТРУИ РАСПЛАВА ПОТОКОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА 123

УД-IV-10 **Пахарукова В.,** Яценко Д.А., Герасимов Е.Ю., Власова Е.Н., Бухтиярова Г.А., Цыбуля С.В.
ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ В ДИАГНОСТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ MoS_2/Al_2O_3 125

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК .....127 **УД-V**

УД-V-1 **Нартова А.В.,** Окунев А.Г., Машуков М.Ю., Матвеев А.В.
АВТОМАТИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РАЗМЕРА НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ГЛУБОКОГО МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ.....129

УД-V-2 **Лачинов А.Н.**
ГЕТЕРОСТРУКТУРА МЕТАЛЛ/ДИЭЛЕКТРИК/МЕТАЛЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТОВ И НАПРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МАТЕРИАЛОВ 131

УД-V-3 **Шефер К.И.,** Рогожников В.Н., Ковтунова Л.М., Стонкус О.А., Четырин И.А., Ларина Т.В., Супрун Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ СЕТЬ 132

УД-V-4 **Ефимов В.Б.,** Межов-Деглин Л.П.
НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПРИМЕСЬ-ГЕЛИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ 133

УД-V-5 **Мельгунов М.С.,** Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А.
СОВРЕМЕННЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА, КАК ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ (ТЕКСТУРЫ) УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ 135

УД-V-6 **Гренев И.В.,** Гаврилов В.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ Si В МИКРОПОРАХ SAPO-n: ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ 137

УД-V-7 **Лесничая М.В.,** Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ПОЛИСАХАРИДНОЙ МАТРИЦЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 139

УД-V-8 **Ларичев Ю.В.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ МУРР *IN-SITU* 141

УД-V-9 **Никитин Д.С.,** Сивков А.А., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р., Рахматуллин И.А.
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ 142

УД-V-10 **Мосеенков С.И.,** Заворин А.В., Кузнецов В.Л.
ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 144

УД-V-11 **Логинов П.А.,** Сидоренко Д.А., Левашов Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И АДГЕЗИИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА АЛМАЗЕ В МЕТАЛЛОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 146

УД-V-12 Bokade V.V., Niphadkar P.S., Приходько С.А., **Симакова И.Л.,** Simakov A.V.
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОЙ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ 148

УД-V-13 **Саланов А.Н.,** Чеснокова Н.М., Серкова А.Н.
МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ НА ПЛАТИНОИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕТКАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ОКИСЛЕНИИ NH_3 ВОЗДУХОМ 150

УД-V-14 **Супрун Е.А.,** Саланов А.Н.
ОКИСЛЕНИЕ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПАЛЛАДИЯ В АТМОСФЕРЕ O_2 ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600 – 1400 К 152

УД-V-15 **Низовский А.И.,** Шмаков А.Н., Матвиенко А.А., Куликов А.В., Бухтияров В.И.
АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ – МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ 154

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ VI. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ..... 157 **УД-VI**

УД-VI-1 **Косова Н.В.**
ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ 159

УД-VI-2 **Подъячева О.Ю.,** Субоч А.Н., Яшник С.А., Черепанова С.В., Кибис Л.С., Сименюк Г.Ю., Исмагилов З.Р.
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ, НА ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 161

УД-VI-3 **Родин И.А.,** Байгильдиев Т.М.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРА ЦИКЛОЗАРИНА С ТРИПЕПТИДОМ (TYR-THR-LYS) ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ 163

УД-VI-4 **Васильев Е.В.,** Шелковников В.В.
ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРЫВА ЦЕПИ 165

УД-VI-5 **Колпакова Н.А.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОСАДКЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ 167

УД-VI-6 **Гренадёров А.С.,** Оскомов К.В., Соловьев А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛИПРОПИЛЕНЕ 169

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ VII. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВА ..... 171 **УД-VII**

УД-VII-1 **Надолинный В.А.,** Полтарак П.А., Комаровских А.Ю., Комаров В.Ю., Туманов С.В., Сыроквашин М.М., Федоров В.Е.
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИОБИЯ (IV) $NbHal_4(OPPh_3)_2$ (Hal = Cl, Br, I) 173

УД-VII-2 **Костюков А.И.,** Баронский М.Г., Зайцева Н.А., Снытников В.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ CrO_X/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ 175

УД-VII-3 **Федоренко А.Д.,** Лаврухина С.А., Семушкина Г.И., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н.
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 177

УД-VII-4 **Семушкина Г.И.,** Булушева Л.Г., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н., Окотруб А.В., Федосеева Ю.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРИДА ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО N_2O_4 179

УД-VII-5 **Коскин А.П.,** Бедило А.Ф., Володин А.М., Михно А.О., Шуваракова Е.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИК C12A7 И S12A7 180

УД-VII-6 **Шелковников В.В.,** Васильев Е.В., Васильева Н.В.
МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВТОРОГО ПОРЯДКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ 182

УД-VII-7 **Баронский М.Г.,** Костюков А.И., Зайцева Н.А., Снытников В.Н.
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ Al_2O_3 и CrO_X/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА 183

УД-VII-8 **Стояновский В.О.,** Ведягин А.А., Володин А.М.
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА 185

УД-VII-9 **Таюпов М.М.,** Рахмеев Р.Г., Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ 187

УД-VII-10 **Орлов Л.К.,** Вдовин В.И., Дроздов Ю.Н., Ивина Н.Л., Штейнман Э.А.[†]
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИНТЕРФЕЙСНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ РОСТЕ НА КРЕМНИИ ИЗ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБИДНОГО СЛОЯ 189

УД-VII-11 **Жданов А.А.,** Казакова М.А.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 191

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
СЕКЦИЯ VIII. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ..... 193 **УД-VIII**

УД-VIII-1 **Остроушко А.А.,** Русских О.В., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е.
ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕКИХ ПРЕКУРСОРОВ 195

УД-VIII-2 **Николаева О.А.,** Патрушев Ю.В., Сотникова Ю.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА 198

УД-VIII-3 **Ситников Н.Н.,** Сивцова Г.В., Хабибуллина И.А., Шеляков А.В., Ашмарин А.А.
МИКРОСТРУКТУРА АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ С ЭФФЕКТОМ ОБРАТИМОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ 200

УД-VIII-4 Киселева Т.Ю., **Григорьева Т.Ф.,** Девяткина Е.Т., Лазарева Е.В., Якута Е.В., Восмериков С.В., Жолудев С.И., Иваненко И.П., Илюшин А.С.
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФЕРРИТА МАГНИЯ 202

УД-VIII-5 **Удалова Т.А.,** Восмериков С.В., Герасимов К.Б., Девяткина Е.Т., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З.
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ 204

УД-VIII-6 **Дербенева Т.В.,** Дабижа О.Н.
ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ 206

СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ – I ..... 209 **СМУ-I**

СМУ-I-1 **Серебренникова П.С.,** Громилов С.А.
УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ И МОНОКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ НА ПРИМЕРЕ $[NiEn_3](MoO_4)_{1-x}(WO_4)_x$ 211

СМУ-I-2 **Шиндров А.А.,** Косова Н.В.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 213

СМУ-I-3 **Макарова С.В.,** Булина Н.В., Чайкина М.В.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЦИНК-СИЛИКАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 215

СМУ-I-4 **Капишников А.В.,** Герасимов Е.Ю., Симонов М.Н., Федорова В.Е., Исупова Л.А., Цыбуля С.В.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОВ $La_{1-x}Ca_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ В СРЕДАХ С РАЗНЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ 217

СМУ-I-5 Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., **Заворин А.В.,** Цэндсурэн Цог-Очир, Шмаков А.Н., Володин В.А.
ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ МУНТ-Si В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ 219

СМУ-I-6 **Мищенко Д.Д.,** Шмаков А.Н.
IN SITU РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $La_{2-x}(Ca_x)NiO_4$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА 221

СМУ-I-7 **Винокуров З.С.,** Коновалова В.П., Афонасенко Т.Н., Булавченко О.А.
IN SITU РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЕЦ-ЦИРКОНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ 223

СМУ-I-8 **Коновалова В.П.,** Винокуров З.С., Кремнева А.М., Афонасенко Т.Н., Сигаева С.С., Булавченко О.А.
ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Mn-Zr КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ 225

СМУ-I-9 **Федорова Е.А.,** Кардаш Т.Ю., Кибис Л.С., Стонкус О.А., Славинская Е.М., Боронин А.И.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Rh С CeO_2 В КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ СО 227

СМУ-I-10 **Панафидин М.А.,** Бухтияров А.В., Клюшин А.Ю., Просвирин И.П., Четырин И.А., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ОКИСЛЕНИЕ СО И МЕТАНОЛА 229

СМУ-I-11 **Голубцов Г.В.,** Казакова М.А., Селютин А.Г., Ищенко А.В., Кузнецов В.Л.
МОНО-, БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Fe/Co/Ni КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И АКТИВАЦИИ 231

СМУ-I-12 **Марчук А.С.,** Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Бондарева В.М., Цыбуля С.В., Просвирин И.П., Ищенко А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$ 233

СМУ-I-13 **Светогоров Р.Д.,** Лазаренко В.А., Дороватовский П.В.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКАНИРУЮЩЕГО 2D ДЕТЕКТОРА ДЛЯ СЪЕМКИ ДИФРАКТОГРАММ НА СТАНЦИИ «РСА» КИСИ 235

СМУ-I-14 **Лазаренко В.А.,** Зубавичус Я.В., Дороватовский П.В.
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАНЦИИ РСА КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 236

СМУ-I-15 **Сметанина К.Е.,** Андреев П.В., Ланцев Е.А., Востоков М.М., Малехонова Н.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ WC 238

СМУ-I-16 Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., **Корда Д.В.,** Зиновьев В.Г., Митропольский И.А., Вуль А.Я., Алексенский А.Е., Юдина Е.Б.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПРИВИТЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 240

СМУ-I-17 **Гайдамака А.А.,** Архипов С.Г., Захаров Б.А., Сереткин Ю.В., Болдырева Е.В.
СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И СЖИМАЕМОСТИ ГИДРАТОВ НАТРИЕВОЙ И КАЛИЕВОЙ СОЛИ ГУАНИНА 241

СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ – II ..... 243 **СМУ-II**

СМУ-II-1 **Проценко А.Н.,** Шакирова О.Г., Куратьева Н.В.
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 4-(АМИНОМЕТИЛ)ПИРИДИНОМ 245

СМУ-II-2 **Кремнева А.М.,** Федоров А.В., Сараев А.А., Тригуб А.Л., Мурзин В.Ю., Каичев В.В.
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ 247

СМУ-II-3 **Сотникова Ю.С.,** Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОЛИТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА 249

СМУ-II-4 **Яранова М.А.,** Ковалев Е.В., Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОФОБНОСТИ ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ *OPERANDO* ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ 250

СМУ-II-5 **Селиванова А.В.,** Кремнева А.М., Сараев А.А., Каичев В.В.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ 252

СМУ-II-6 **Меркулова И.Е.,** Замчий А.О., Баранов Е.А.
ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУБОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕСС АЛЮМИНИЙ-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 254

СМУ-II-7 **Красулина А.И.,** Сайк В.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ИМЕЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПРОВОДИМОСТИ 256

СМУ-II-8 **Усольцев О.А.,** Бугаев А.Л., Гуда А.А., Гуда С.А., Солдатов А.В.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ К OPERANDO XANES СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ 257

СМУ-II-9 **Камышова Е.,** Скорынина А., Бугаев А., Солдатов А.
РЕНТГЕНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ Pd: ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОЧАСТИЦ Pd 259

СМУ-II-10 **Скорынина А.А.,** Бугаев А.Л., Лаззарини А., Камышова Е.Г., Олсби У., Борфекья Э., Ломаченко К.А., Бордига С., Аоба-Сэм К., Солдатов А.В.
XAS И XRD *OPERANDO* АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МОК В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2 261

СМУ-II-11 **Пневская А.Ю.,** Солдатов А.В., Бугаев А.Л., Усольцев О.А., Камышова Е.Г., Терещенко А.А.
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ ПАЛЛАДИЯ 263

СМУ-II-12 **Пономарев В.А.,** Пермякова Е.С., Штанский Д.В., Воеводин А.А.
ПРИМЕНЕНИЕ КЕЛЬВИН-ЗОНДОВОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (КЗСМ) В ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПО ПОКРЫТИЮ 265

СМУ-II-13 **Лаврухина С.А.,** Федоренко А.Д., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Семушкина Г.И., Перегудова Н.Н.
ИЗУЧЕНИЕ π-СИСТЕМЫ УГЛЕРОДА В ТИАКАЛИКСАРЕНАХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ 267

СМУ-II-14 **Гусельникова Т.Я.,** Цыганкова А.Р.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО GeO_2 МЕТОДОМ АЭС С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В МИКРОВОЛНОВОЙ СИСТЕМЕ 269

СМУ-II-15 **Куц Р.И.,** Белоусов Д.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ НЕПРЕРЫВНЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ 271

СМУ-II-16 **Колесникова В.Г.,** Андреев Н.В., Базлов А.И., Ривас М., Барабан И.А., Ларин В.С., Панина Л.В., Родионова В.В.
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ 273

СМУ-II-17 **Хабибуллина И.А.,** Шеляков А.В., Ашмарин А.А., Ситников Н.Н.
МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФНЫХ ЛЕНТ СПЛАВА СИСТЕМЫ TiNi-TiCu ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОД НАГРУЗКОЙ 275

СМУ-II-18 **Замятин Д.А.**
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СОВМЕСТНЫМ АНАЛИЗОМ ЭЛЕКТРОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ 277

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ ..... 279 **СД**

СД-1 Яковлева Е.Ю., **Барановская Е.Е.**
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ 281

СД-2 **Бабин С.Д.,** Кударенко И.П., Малыхин С.А., Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Клещ В.И., Образцов А.Н.
МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ БЫСТРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 283

СД-3 **Брюзгина А.В.,** Урусова А.С., Соломахина Е.Е., Черепанов В.А.
ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $YFe_{1-x}Co_xO_3$ И $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ 285

СД-4 Коржов В.П., **Прохоров Д.В.**
ВЛИЯНИЕ ТИТАНА И ХРОМА НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ Nb-СПЛАВА, УПРОЧНЕННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ С АЛЮМИНИЕМ 287

СД-5 **Коцун А.А.,** Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 и MoS_2/rGO ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ 289

СД-6 **Мельников А.Р.,** Шевченко О.А., Тарарышкин С.В., Гетманов Я.В., Середняков С.С., Быков Е.В., Кубарев В.В., Федин М.В., Вебер С.Л.
СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННОЙ МОДУЛЯЦИИ ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЯ НОВОСИБИРСКОГО ЛАЗЕРА НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ. ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ 290

СД-7 **Прудников И.Р.**
РЕНТГЕНОВСКИЕ СТОЯЧИЕ ВОЛНЫ, ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЕРХРЕШЕТКОЙ И ПЛЕНКОЙ 292

СД-8 **Рубцов И.А.,** Тен К.А., Прууэл Э.Р., Кашкаров А.О., Аракчеев А.С., Толочко Б.П., Анчаров А.И., Зубавичус Я.В., Ракшун Я.В., Шехтман Л.И., Шкаруба В.А.
КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ СТАНЦИИ 1-3-"БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ" НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦКП "СКИФ" 294

СД-9 **Саунина С.И.,** Михайлов М.Д., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В., Макаров А.А., Пирожков Д.А., Ягафаров Ш.Ш.
ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРАТОМ ХРОМА 296

СД-10 **Севастьянова Е.В.,** Петрова Ю.Ю.
МАГНИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ 298

СД-11 Столяр С.В., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., **Черемискина Е.В.,** Незнахин Д.С., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С.
КОБАЛЬТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АРАБИНОГАЛАКТАНА 300

СД-12 **Тюменцев В.А.,** Фазлитдинова А.Г.
ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ 302

СД-13 **Храменкова А.В.,** Арискина Д.Н., Изварин А.И., Яценко Е.А.
ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 304

СД-14 **Хуснутдинов Р.М.,** Мокшин А.В.
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ 306

СД-15 **Чеснокова Н.М.,** Саланов А.Н.
ПЕРЕСТРОЙКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В АТМОСФЕРЕ O_2 ПРИ T = 600 – 1400 K 307

СД-16 **Абрамова Г.М.,** Баюков О.А., Князев Ю.В., Кубрин С.П.
^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF $Fe_xMn_{1-x}S$ AT LOW TEMPERATURE 309

СД-17 **Амарантов С.В.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО И НЕЙТРОННОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ 311

СД-18 **Белокобыльский М.В.,** Богатин А.С., Кабиров Ю.В., Сидоренко Е.Н.
МАГНИТО- И ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 313

СД-19 **Белякова О.А.,** Астахов Г.С., Биляченко А.Н., Хрусталев В.Н.
НОВЫЙ ПОЛИЯДЕРНЫЙ СИЛСЕСКВИОКСАН МЕДИ И НАТРИЯ С АНИЗОТРОПНОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛЫ: УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОГО РСА 315

СД-20 **Васекина Т.Ф.,** Пухова О.Е.
ПРОБООТБОР ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ 317

СД-21 **Власенко В.Г.,** Бурлов А.С., Кощиенко Ю.В., Чальцев Б.В., Зубавичус Я.В., Лазаренко В.А., Хрусталев В.Н.
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ 2-(N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАТОВ МЕДИ С 2,2'-БИПИРИДИНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ 319

СД-22 **Власенко В.Г.**, Гарновский Д.А., Ураев А.И., Лысенко К.А., Бурлов А.С., Кощиенко Ю.В., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л.
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДДУКТОВ ХЕЛАТОВ Cu(II), Ni(II), Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ N,N,S ТРИДЕНТАТНОГО ТОЗИЛАМИНОФУНКЦИОНАЛИЗОВАННОГО ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА С 2,2'-БИПИРИДИНОМ.....321

СД-23 **Власенко В.Г.,** Гуда А.А., Чегерев М.Г., Солдатов А.В.
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА БРОМ-БИС(*О*-ИМИНОБЕНЗОСЕМИХИНОНАТО)Fe(III).....323

СД-24 **Голованова О.А.**
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АМИНОКИСЛОТ 325

СД-25 **Голованова О.А.**
ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ.....327

СД-26 Демидова Ю.С., **Симакова И.Л.,** Bokade V.V., Rissanen J.V., Мурзин Д.Ю.
ИСЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МОНОСАХАРОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ РОССИЙСКОГО И ИНДИЙСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....329

СД-27 **Дихтяр Ю.Ю.**, Дейнеко Д.В., Болдырев К.Н.
ФОСФАТЫ $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Ln^{3+}$, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ 331

СД-28 **Дядечко А.А.,** Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Бородако К.А.
ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА TiNiCu.....333

СД-29 **Заикин П.А.,** Тихова В.Д.
ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ 2-НАФТОЛА РЕАГЕНТОМ F-TEDA-BF_4 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ 335

СД-30 **Захаров Б.А.,** Винокуров З.С., Ращенко С.В., Шмаков А.Н., Болдырева Е.В., Громилов С.А., Ларичев Ю.В., Сухих А.С., Цыбуля С.В., Толочко Б.П., Требушинин А.Е., Шарафутдинов М.Р., Зубавичус Я.В., Ракшун Я.В.
КОНЦЕПЦИЯ СТАНЦИИ «СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА» ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ «СКИФ».....337

СД-31 Ivanov D.V., Antonov A.S., **Sdobnyakov N.Yu.,** Semenova E.M., Romanovskaya E.V., Afanasiev M.S.
DEPENDENCE OF THE FRACTAL PROPERTIES ON THICKNESS FOR TITANIUM FILMS.....339

СД-32 Sokolov D.N., **Sdobnyakov N.Yu.,** Myasnichenko V.S., Davydenkova E.M., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Veresov S.A.
MONTE CARLO SIMULATION OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS DURING CRYSTALLIZATION IN TITANIUM-BASED NANOCLUSTERS.....341

СД-33 **Иванова Н.В.**, Лобанов А.А., Иванов Н.Н., Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Колмыков Р.П.
ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....343

СД-34 **Иванова-Шор Е.А.,** Верпекин В.В., Чудин О.С., Зимонин Д.В., Лалетина С.С., Шор А.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ С ОСТОВАМИ MAuM (M = Mn, Re) СПЕКТРОКОПИЧЕСКИМИ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....345

СД-35 **Кривенцов В.В.,** Мороз Э.М., Саенко И.С., Удовский А.Л.
XAFS – ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ.....346

СД-36 **Кривенцов В.В.,** Володин А.М., Аксенов Д.Г., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
EXAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ.....348

СД-37 **Кривенцов В.В.,** Володин А.М., Троицкий С.Ю., Аксенов Д.Г., Шляпин Д.А.
XAFS-ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 349

СД-38 **Криничная Е.П.,** Иванова О.П., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.
КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИ-(П-КСИЛИЛЕН) - СЕЛЕНИД ЦИНКА.....350

СД-39 **Кручинин В.Н.**, Валишева Н.А., Аксенов М.С., Азаров И.А., Гутаковский А.К.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ InAlAs НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕСТЕСТВЕННОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ.....352

СД-40 **Кузовникова Л.А.,** Денисова Е.А., Немцев И.В., Исхаков Р.С., Кузовников А.А., Мальцев В.К., Шепета Н.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБЪЕМНЫХ СПЛАВОВ $(Co\text{-}P)_{100-X}Cu_X$ МАГНИТОСТРУКТУРНЫМИ МЕТОДАМИ 354

СД-41 **Купер К.Э.**
ПРОЕКТ СТАНЦИИ «ДИАГНОСТИКА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ» НА СИБИРСКОМ ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ «СКИФ».....356

СД-42 **Лалетина С.С.,** Шор А.М., Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРОВ Au-Au, Au-Re и Au-Mn НА НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ 359

СД-43 **Меркулова И.Е.,** Замчий А.О., Константинов В.О., Баранов Е.А.
ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ.....361

СД-44 **Орлов Л.К.,** Ивина Н.Л., Кондрашина К.А., Морозова Е.А.
ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА МОЛЕКУЛ МОНО- И ДИГЕРМАНА В УСТАНОВКАХ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ 363

СД-45 Родин И.А., **Браун А.В.,** Рыбальченко И.В., Байгильдиев Т.М.,
ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОМАРКЕРОВ V-ГАЗОВ В БИОЖИДКОСТЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ 365

СД-46 **Родин И.А.,** Байгильдиев Т.М., Болотник Т.А., Браун А.В., Рыбальченко И.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И БИОТОКСИНОВ 367

СД-47 **Ситников Н.Н.,** Сивцова Г.В., Хабибуллина И.А., Грешнякова С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭФФЕКТА ОБРАТИМОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ СЛОИСТЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТАХ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.....369

СД-48 Столяр С.В., **Ярославцев Р.Н.**, Ладыгина В.П., Балаев Д.А., Панкрац А.И., Баюков О.А., Исхаков Р.С.
СПИН-СТЕКОЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПИНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ ФЕРРИГИДРИТА.....371

СД-49 **Тхай Бинь Нгуен,** Аминов О.М., Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНИНА В ЧАЕ.....373

СД-50 Фирсова О.А., Лупицкая Ю.А., **Филоненко Е.М.**
СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ.....375

СД-51 Чеканова Л.А., **Денисова Е.А.**, Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Немцев И.В., Волочаев М., Кузовникова Л.А., Шепета Н.А.
МАГНИТОМЯГКИЕ ПЛЕНКИ FeCo-C НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА....377

СД-52 Чеканова Л.А., **Шепета Н.А.**, Денисова Е.А., Исхаков Р.С., Немцев И.В., Кузовникова Л.А.
КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 3-d МЕТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ....379

СД-53 **Шацкая С.С.,** Глазырина Н.Ф., Деревягина И.А.
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ....381

СД-54 **Вальнюкова А.С.,** Созинов С.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ КУЗБАССА МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ 382

СД-55 **Лю-ю Н.А.,** Морозова Н.В., Голыгин Е.А., Гаврилюк А.А.
ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ СОСТАВОВ $Fe_{73}Co_{12}B_{15}$ и $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$, ПРОШЕДШИХ ТЕРМОМАГНИТНУЮ ОБРАБОТКУ....383

СД-56 **Никитин А.П.,** Созинов С.А., Попова А.Н., Исмагилов З.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ....385

СД-57 **Шевченко В.Г.,** Рябина А.В.
АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ....387

СД-58 **Юрина Д.,** Трушина Д.Б., Букреева Т.В., Бородина Т.Н., Щукин Д.Г.
МОДИФИКАЦИЯ ОБОЛОЧЕК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ НАНОАЛМАЗАМИ 388

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ ....391 **ДЗ**

ДЗ-1 **Александрова Ю.И.,** Шурпик Д.Н., Стойков И.И.
СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ 393

ДЗ-2 **Аронбаев С.Д.,** Аронбаев Д.М.
СОРБЦИОННО--АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САХАРОМИЦЕТОВ 395

ДЗ-3 **Белый В.А.,** Кузиванов И.М., Карманов А.П., Некрасова П.С.
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ДИОКСАНЛИГНИНОВ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ 397

ДЗ-4 **Зуев М.Г.,** Васин А.А., Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Вовкотруб Э.Г.
МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРО- И НАНОЛЮМИНОФОРОВ....399

ДЗ-5 **Ивлева Е.А.,** Алехин Ю.В.
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА....401

ДЗ-6 Исмаилов Э.Х., Аронбаев Д.М., Нармаева Г.З., **Исакова Д.Т.,** Аронбаев С.Д.
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd(II) и Pb(II) В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ 403

ДЗ-7 **Карандаева О.Н.,** Денькова Е.В., Шевченко А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ОКРАШЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА 405

ДЗ-8 **Кийко В.М.,** Коржов В.П., Курлов В.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА С ВОЛОКНАМИ САПФИРА И МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ....407

ДЗ-9 **Кийко В.М.,** Курлов В.Н., Стрюков Д.О., Шикунов С.Л., Пиженин Д.Г.
ОКСИДНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СТЕПАНОВА....409

Д3-10 **Коржов В.П.,** Кийко В.М., Прохоров Д.В., Желтякова И.С.
ЖАРОПРОЧНЫЕ СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ Nb-СПЛАВА, УПРОЧНЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С КРЕМНИЕМ И УГЛЕРОДОМ 410

Д3-11 **Конюкова К.** Лаптев И.Н., Данькова Т.Е., Бармин А.А.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ 412

Д3-12 **Мещерякова Е.С.,** Бикмухаметов К.Ш., Тулябаев А.Р., Махмудиярова Н.Н., Халилов Л.М.
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАОКСАЗОКАНА 414

Д3-13 **Политова Е.Д.,** Калева Г.М., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Садовская Н.В., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Кислюк А.М.
НОВЫЕ БЕССВИНЦОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ 416

Д3-14 **Раимкулова Ч.А.,** Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М.
ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИКАЦИИ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ.....419

Д3-15 **Расцветаева Р.К.,** Чуканов Н.В.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА.....421

Д3-16 **Солонинкина М.В.,** Логинов Д.В.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ЭНДОФУЛЛЕРЕНА С БИОСОВМЕСТИМЫМ ПОЛИМЕРОМ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ 423

Д3-17 **Шапаренко Н.О.**, Демидова М.Г., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.
ОРГАНОЗОЛИ НАНОЧАСТИЦ Ag, Au И SiO_2 В КАЧЕСТВЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ДИСПЛЕЕВ И ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК: ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ДИСПЕРСНОСТЬ 425

СПИСОК УЧАСТНИКОВ 427

MEDIA PARTNERSHIP 437

СОДЕРЖАНИЕ 440

РЕКЛАМА Компания ЭЛЕМЕНТ

Научное издание

«МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

МИССФМ-2020

3-я Всероссийская конференция

Под редакцией: д.ф.-м.н. Зубавичуса Яна Витаутасовича,
д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: Т.В. Замулина
Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова, А.А. Спиридонов
Обложка: А.А. Спиридонов

Издатель:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
http://catalysis.ru
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:
Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объём: 14 МБ. Подписано к размещению: 28.08.2020.
Адрес размещения:
http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/abstracts-missfm-2020.pdf

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-29-9

Компания "ЭЛЕМЕНТ" - официальный дистрибьютор компании Magritek (Германия) - представляет новые модели настольных ЯМР-спектрометров Spinsolve.

Модификация **Spinsolve 80 ULTRA** оснащается магнитом на 80 МГц с улучшенной системой шиммирования и демонстрирует непревзойденное разрешение (ПШПВ для 1Н):
- классические модели Spinsolve 80: < 0,5 Гц (50 %) / < 20 Гц (0,55 %)
- **модели Spinsolve 80 ULTRA: < 0,25 Гц (50 %) / < 10 Гц (0,55 %) / < 20 Гц (0,11 %)**

Модификации **Spinsolve 80 Diffusion** оснащаются градиентными катушками и позволяют использовать импульсный градиент магнитного поля для проведения диффузионных экспериментов по разделению спектров разных компонентов в смеси (DOSY-эксперименты), исследования молекулярной подвижности и ультрабыстрой 2D-спектроскопии ЯМР.

Основные характеристики линейки Spinsolve 80:
- Постоянный магнит с частотой 80 МГц для протонов
- Измеряемые ядра ^{1}H, ^{19}F + опциональные ядра «X» (^{13}C, ^{29}Si, ^{9}Li, ^{15}N, ^{11}B, ^{23}Na и др.)
- Чувствительность по протонам: S/N: > 200:1 для 1 % этилбензола (1 скан)
- Не требуется использование криожидкостей, дейтерированных растворителей
- Подходит для мониторинга химических реакций, мониторинга процессов ферментации, определения структуры веществ, для анализа загрязняющих веществ в воде, для мобильного анализа вне лаборатории, для скрининга перед отправкой на высокопольный ЯМР-спектрометр
- Возможность установки автосамплера вместимостью 20 образцов
- Стандартные ампулы 5 мм
- Вес: 72,5 кг

Также доступны, ЯМР-спектрометры Spinsolve, работающие на частоте по протонам 43 и 60 МГц.

Компания «ЭЛЕМЕНТ» – официальный дистрибьютор magritek

620075 г. **Екатеринбург**,
ул. Бажова, 68, пом. 14
т/ф (343) 278-34-64
(-65,-66,-67,-68,-69)
e-mail: ekb@element-msc.ru

117105 г. **Москва**,
Варшавское ш., 1, стр.6,
БЦ «W Plaza 2», оф. А110
т/ф (495) 514-00-48
e-mail:msc@element-msc.ru

630007 г. **Новосибирск**,
ул. Октябрьская, 42, оф. 308
т/ф (383) 20-20-726
e-mail: nsk@element-msc.ru

www.element-msc.ru