

Санкт-Петербургское отделение РАН
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Институт химии твердого тела УрО РАН
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Научный совет РАН по неорганической химии
Научный совет РАН по физической химии

XVI Симпозиум с международным участием
ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
(ТиМ-2025)

Тезисы докладов

30 июня – 4 июля 2025

Санкт-Петербург
2025

УДК 541.11 + 541.123 + 541.6
ББК Г531

ISBN 978-5-7629-3510-4

Термодинамика и материаловедение: Тезисы докладов XVI Симпозиума с международным участием, Санкт-Петербург, 30 июня – 4 июля 2025 / ответственный за выпуск Е.К. Храпова. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2025, 175 с.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА

Сопредседатели:

Гусаров В.В., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Столярова В.Л., СПбГУ, Санкт-Петербург

Заместитель председателя:

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Ученый секретарь:

Еникеева М.О., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Члены организационного комитета

Алымов М.И. , ИСМАН им. А.Г. Мержанова, Москва	Лукашин А.В. , МГУ, Москва
Андреев О.В. , ТюмГУ, Тюмень	Ляхов Н.З. , ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Антипов Е.В. , МГУ, Москва	Немудрый А.П. , ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Бамбуров В.Г. , ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург	Пармон В.Н. , председатель СО РАН, Новосибирск
Брылев К.А. , ИНХ СО РАН, Новосибирск	Поляков Е.В. , ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург
Гавричев К.С. , ИОНХ РАН, Москва	Разумов В.Ф. , ИПХФ РАН, Москва
Гельфонд Н.В. , ИНХ СО РАН, Новосибирск	Рогачев А.А. , Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Гнеденков С.В. , Институт химии ДВО РАН, Владивосток	Ремпель А.А. , Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
Гудилин Е.А. , МГУ, Москва	Русанов А.И. , СПбГУ, Санкт-Петербург
Дедов А.Г. , РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва	Синебрюхов С.Л. , Институт химии ДВО РАН, Владивосток
Зверева И.А. , СПбГУ, Санкт-Петербург	Тананаев И.Г. , ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты
Зеленина Л.Н. , ИНХ СО РАН, Новосибирск	Тойкка А.М. , СПбГУ, Санкт-Петербург
Иванов В.К. , ИОНХ РАН, Москва	Успенская И.А. , МГУ, Москва
Киселев М.Г. , ИХР РАН, Иваново	Федин В.П. , ИНХ СО РАН, Новосибирск
Кожевников В.Л. , ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург	Федоров П.П. , ИОФ РАН, Москва
Колкер А.М. , ИХР РАН, Иваново	Хван А.В. , МГУ, Москва
Комлев В.С. , ИМЕТ РАН, Москва	Черепанов В.А. , ИЕН УрФУ, Екатеринбург
Красилин А.А. , ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург	Шевельков А.В. , МГУ, Москва
Кузнецов М.В. , ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург	Ярославцев А.Б. , ИОНХ РАН, Москва

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Семенов А.А., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Заместитель председателя

Попков В.И., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Ученый секретарь

Храпова Е.К., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Члены программного комитета

Абиев Р.Ш., СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

Альмяшев В.И., НИТИ им.

А.П. Александрова, Сосновый Бор

Беспятов М.А., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Бугров А.Н., филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,

Санкт-Петербург

Викулова Е.С., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Волков Н.А., СПбГУ, Санкт-Петербург

Ворожцов В.А., филиал НИЦ

«Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС,
Санкт-Петербург

Голубева О.Ю., филиал НИЦ

«Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС,
Санкт-Петербург

Гулина Л.Б., СПбГУ, Санкт-Петербург

Ломакин М.С., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург

Проскурина О.В., СПбГТИ(ТУ),
Санкт-Петербург

Сизов В.В., СПбГУ, Санкт-Петербург

Соколов И.А., СПбПУ Петра Великого,
Санкт-Петербург

Толстой В.П., СПбГУ, Санкт-Петербург

Тугова Е.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург

Чарыков Н.А., СПбГТИ(ТУ),
Санкт-Петербург

ТЕЗИСЫ
пленарных докладов

Термодинамика твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{X}_{1-z}\text{X}'_z)_3$ и $\text{MAPb}(\text{X}_{1-z}\text{X}'_z)_3$ (где MA – CH_3NH_3^+ , X и X' – Cl, Br, I)

Цветков Д.С., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Заславский А.А.,
Середа В.В., Иванов И.Л.

УрФУ, Екатеринбург, Россия

Перовскитоподобные галогениды привлекли внимание как материалы высокоэффективных солнечных батарей. Однако, несмотря на весьма многообещающие фотоэлектрические характеристики, их фундаментальные физико-химические свойства исследованы недостаточно. Особенно это касается термодинамических свойств твёрдых растворов галогенидов ABX_3 (A= CH_3NH_3 , формамидиний, Cs, Rb и др.; B=Sn, Pb; X = Cl, Br, I). Основной целью данной работы, таким образом, было исследование термодинамики образования твёрдых растворов $\text{CsPb}(\text{X}_{1-z}\text{X}'_z)_3$ и $\text{MAPb}(\text{X}_{1-z}\text{X}'_z)_3$ (где MA – CH_3NH_3^+ , X и X' – Cl, Br, I).

Различными методами синтезированы твёрдые растворы в системах CsPbCl_3 - CsPbBr_3 , CsPbBr_3 - CsPbI_3 , MAPbCl_3 - MAPbBr_3 и MAPbBr_3 - MAPbI_3 . Во всех случаях, кроме CsPbBr_3 - CsPbI_3 , удается приготовить гомогенные образцы во всем диапазоне составов. В системе же CsPbBr_3 - CsPbI_3 в силу существенно различной кристаллической структуры исходных компонентов образуются только ограниченные твердые растворы на основе бромида либо йодида. Образцы промежуточных составов с мольной долей CsPbI_3 0.2–0.4 представляют собой 2-х фазные смеси.

Методом калориметрии растворения определены энтальпии смешения в указанных рядах галогенидов. Показано, что в обеих системах с цезием энтальпии смешения небольшие по абсолютной величине на уровне не более ~ 1 кДж·моль⁻¹: слабо отрицательные в хлоридно-бромидной системе и слабо положительные в бромидно-йодидной. В свою очередь в обеих системах с метиламмонием энтальпия смешения принимает небольшие положительные значения и характеризуется сложной формой концентрационной зависимости.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы в твердых растворах $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$. Обнаружено, что в хлоридно-бромидной системе температуры и энтальпии фазовых переходов зависят от состава твердого раствора выражено нелинейно и немонотонно, при этом прослеживается корреляция термодинамических характеристик переходов и величины структурных (ромбических) искажений кристаллов твердых растворов. В бромидно-йодидной системе, напротив, и температуры, и энтальпии фазовых переходов изменяются с составом приблизительно линейно в пределах областей гомогенности граничных твердых растворов. Также наблюдается корреляция термодинамических и структурных параметров.

Из анализа температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей и констант упругости исследованных твёрдых растворов сделан вывод о значительном (до 20%) вкладе не конфигурационной (колебательной и вращательной) природы в энтропию смешения, учёт которого заметно влияет на функцию Гиббса смешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект 24-23-00492.

Микрореакторные технологии и оборудование для непрерывного контролируемого синтеза наноразмерных частиц функциональных материалов

Абиев Р.Ш.^{1,2}

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

² ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН (Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС), Санкт-Петербург, Россия

Проанализировано современное состояние и перспективы микрореакторного синтеза функциональных материалов в жидкой фазе – в одно- и двухфазных потоках [1]. Микрореакторы позволяют осуществлять тонкий контроль за размерами, составом, а далее – за структурой и свойствами синтезируемых частиц в процессах соосаждения. Кроме того, высококачественная гомогенизация растворов на молекулярном/ионном уровне важна и при получении металлоорганических соединений, например, в реакциях гидролиза. Полученные различными коллективами результаты дают основание рассчитывать на достаточно обширные возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах – посредством pH, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора – в зоне нуклеации, в зоне роста [2, 3].

Интенсивное смешение на уровне масштаба менее 2–3 мм, обусловленное тейлоровскими вихрями, способствовало применению двухфазных микрореакторов для синтеза как органических, так и неорганических веществ. Для органических соединений, получение которых сопряжено с образованием взрывоопасных продуктов, применение микрореакторов имеет еще одно преимущество: диаметр каналов может быть принят меньше критического для данной группы веществ. Отметим, что в промышленном микрореакторе может быть задействовано несколько десятков тысяч параллельных микроканалов, т.е. название здесь обусловлено поперечным размером каналов (порядка 2-3 мм или менее), а производительность сопоставима с таковой для стандартных видов химического оборудования [1].

Продемонстрированы преимущества микрореакторного синтеза: высокое качество микросмешения в объеме 0,2–0,5 мл, что обеспечивает получение наночастиц без примесей (по составу), стехиометрическое соотношение атомов в продукте, ограничение роста агломератов за счет короткого времени пребывания (порядка нескольких миллисекунд). Переход к промышленному масштабу обусловлен довольно высокой производительностью единичного микрореактора (до 10 м³/сут по суспензии, до 200–300 кг/сут по твердой фазе). Обсуждаются возможности непрерывного осуществления сопутствующих процессов – гидротермальной обработки [4], сепарации частиц от жидкой фазы.

Литература

1. Абиев Р.Ш. *Журн. прикл. химии*. 202, 95 (11–12), 1339-1364.
2. Abiev R.S., Almjashveva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V. *Chem. Eng. Res. & Des.*, 178 (2022) 73-94.
3. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. *Inorganics*. 2023, 11, 49.
4. Абиев Р.Ш. *Патент РФ № 2825758*, 2024.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).

Программное обеспечение для термодинамического моделирования и термодинамические базы данных

Хван А.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Начиная со второй половины XX века, развитие компьютерных технологий и численных методов заметно расширило возможности расчетных методов химической термодинамики. Если ранее старались использовать термодинамические модели, достаточно простые с точки зрения аналитического представления, то в настоящее время это ограничение сохраняется только для моделей, используемых в симуляторах технологических процессов. В области теоретического материаловедения большая часть специалистов, занимающихся расчетами фазовых и химических равновесий, проводят свои исследования в рамках формализма Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (сокращенно Calphad) и используют для решения задач термодинамического моделирования одноименный подход, который, по сути, обобщает все ранее известные подходы термодинамического моделирования [1].

Первоначально термодинамические справочники представляли собой наборы ключевых функций при референсных температурах (0 или 298.15 K) и таблицы самосогласованных термодинамических функций, рассчитанных с определенным шагом по температуре. Затем встала задача представления в компьютерном читаемом формате параметров моделей. Впоследствии программные реализации моделей и программы для расчёта фазовых равновесий стали структурно и концептуально разделяться на термодинамические базы данных и программные комплексы для термодинамического моделирования. В первом случае одной из ключевых проблем стало решение обратной задачи термодинамики (параметризация моделей по имеющимся разнородным экспериментальным данным), во втором – решение прямой задачи (расчеты свойств и равновесий при известных моделях фаз). Необходимость «оркестрирования» разных задач привела к созданию текстовых программируемых сред и форматов термодинамических баз данных. Таким образом, развитие компьютерного моделирования послужило толчком не только для совершенствования термодинамических моделей, но и для создания новых компьютерных интерфейсов. Также в настоящее время важным направлением является создание интерфейсов для решения прикладных задач, а также иметь возможности совмещения с другими материаловедческими программными продуктами [2].

Настоящий доклад посвящен основным особенностям создания термодинамических баз данных, ключевым моментам построения программного комплекса для работы с такими базами данных, а также некоторым областям применения, в которых используется подобное ПО для решения различных задач.

Литература

1. Spencer P.J. *A brief history of CALPHAD*. Calphad, 2008(32), 1-8.
2. Kaufman L, Ågren J. *Scripta Materialia*, 2014(70), 3-6.

Абсорбция диоксида углерода глубокими эвтектическими растворителями

Колкер А.М., Макаров Д.М., Крестьянинов М.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук, Иваново, Россия

Широкое применение ископаемых видов топлива во всем мире привело к значительному увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере. Совместно с другими парниковыми газами это вызывает большие экологические проблемы. Широкое внедрение технологий CCS (Carbon capture and storage) рассматривается как один из наиболее перспективных подходов к промышленной декарбонизации. Однако многие из этих процессов сопряжены с высокими затратами. Кроме того, применяемые реагенты – чаще всего на основе аминов, такие как моноэтаноламин, обладают коррозионными и летучими свойствами, что представляет потенциальную опасность для окружающей среды. Уникальные характеристики глубоких эвтектических растворителей (DES), такие как экологичность, возможность варьирования свойств, относительная дешевизна, способностью растворять CO₂ открывают значительный потенциал для их широкого применения на практике. В докладе приводятся основные сведения о DES, их классификация, физико-химические характеристики. Кратко рассматривается проблема «Углеродного следа». Приводятся собственные и литературные данные по поглощению CO₂ различными DES. Составы DES, способные осуществлять как физическую, так и химическую абсорбцию CO₂ были получены нами [1] с применением нелинейных методов машинного обучения для оценки поглощения CO₂. В докладе приводится сравнение экспериментально полученных величин растворимости CO₂ в DES с предсказанными на основе разработанной модели. Важным моментом в изучении способности DES поглощать CO₂ это выяснение механизма процесса. Рассматриваются возможности как физической абсорбции в общем случае DES, так и химического поглощения CO₂ с образованием карбаматов и возможно других продуктов в случае аминосодержащих DES. Для выяснения механизма процесса поглощения CO₂ проведены исследования [2] методами ИК-, Раман- и ЯМР (¹H, ¹³C) – спектроскопии различных образцов DES до и после поглощения CO₂. Также был изучен DES на основе 1,5-диазабицикло(4.3.0)нонен-5 (DBN) с различными веществами – донорами водородной связи. Показана их высокая поглотительная способность CO₂ по сравнению с традиционно используемым в промышленности 30 % водным раствором моноэтаноламина. Для некоторых DES и DES содержащих CO₂ методами квантовой химии и молекулярной динамики были получены структуры возможных комплексов.

Литература

1. Makarov, D.M., Fadeeva, Y.A., Golubev, V.A., Kolker, A.M. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325, 124614
2. Makarov D.M., Fadeeva Y.A., Krestyaninov M.A., Kuzmikov M.S. Golubev V.A., Kolker A.M. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2025, Doi.org/10.1021/acs.jced.4c00741

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00118, <https://rscf.ru/project/23-13-00118/>

Авторы благодарят «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН за предоставленную возможность использования приборной базы.

Термодинамическая стабильность сложных оксидов РЗЭ – компонентов термобарьерных покрытий

Гавричев К.С.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

Термобарьерные покрытия наиболее термонагруженных деталей турбин позволяют существенно увеличить эффективность установок, длительность безаварийной работы и уменьшить экологическую нагрузку [1]. Одними из наиболее перспективных кандидатов для новых покрытий являются сложные оксиды РЗЭ, которые характеризуются высокими температурами плавления, низкой теплопроводностью, химической стойкостью к веществам в газовом потоке после камеры сгорания и рядом других требуемых параметров. Долговременная стабильность соединений термобарьерных покрытий может быть оценена по величине и знаку энергии Гиббса возможных реакций взаимодействия и разложения сложных оксидов в области высоких температур. Для такой оценки использованы данные по температурным зависимостям теплоемкости в широком температурном диапазоне и энтальпиям образования сложных оксидов РЗЭ (станнаты, титанаты, цирконаты, гафнаты, танталаты, гексаалюминаты), полученные нами в ходе выполнения научных проектов, а также литературные данные. Рассмотрено влияние ионного радиуса РЗЭ на величины энтальпии образования сложных оксидов. Показана существенная роль энтропийного фактора для корректной оценки термодинамической стабильности изученных соединений.

Литература

1. *Ceramic Coatings for High-Temperature Environments. From Thermal Barrier to Environmental Barrier Applications*. Book. 2024. P.105-112. doi.org/10.1007/978-3-031-40809-0

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00051, <https://rscf.ru/project/23-13-00051/>.

Фазовые равновесия в системе U-Zr-Fe-O

Шуваева Е.Б.^{1,2}, Тимчук А.В.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,2}

¹ ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Тяжелые аварии на АЭС приводят к потере контроля над реактором и расплавлению активной зоны. Катастрофы в Кыштыме, Чернобыле и на Фукусиме привели к серьезному урону окружающей среде, негативно повлияли на здоровье тысяч людей и привели к восприятию атомной энергетики социумом как одной из самых опасных и неоднозначных технологий. В связи с этим, особенно после Чернобыльской аварии, в мире были широко развернуты расчетно-экспериментальные исследования тяжелых аварий, которые позволили на несколько порядков уменьшить их вероятность на реакторах нового поколения за счет обнаружения наиболее опасных эффектов и процессов, и разработке мер их предотвращения или смягчения их последствий [1, 2].

Фундаментально значимой для понижения неопределенностей прогнозирования и, следовательно, уменьшения вероятности тяжелых аварий в случае реакторов с легководным теплоносителем является система U–Zr–Fe–O. Как сама эта базовая система, так и ее подсистемы систематически исследуются и уточняются экспериментально. Также проводятся и термодинамические расчеты, позволяющие на основе полученных данных оптимизировать, расширить и сделать более достоверными прогнозы фазового состояния.

В работе дан обзор фазовых равновесий и диаграмм состояний, полученных при проведении расчетно-экспериментальных исследований за период с 1930-х по 2025 год. Показано, что, несмотря на существенный прогресс в детализации и понимании фазовых равновесий в системе U–Zr–Fe–O, остается еще много пробелов и противоречий в имеющейся информации. Они связаны как с особенностями веществ и условий проведения экспериментов (радиоактивность, высокие температуры, высокая химическая активность и т. д.), так и со сложностью анализа систем, содержащих легкие и тяжелые элементы.

Кроме того, для проблематики тяжелых аварий, немаловажным является то обстоятельство, что расплав в корпусе аварийного реактора представляет собой не термодинамически равновесное, а стационарное состояние системы, в которой есть большие градиенты температуры, приводящие к перераспределению компонентов между сосуществующими фазами. Эти состояния не имеют общепринятой модели, что сильно усложняет расчетные оценки их влияния на сценарий тяжелой аварии. В докладе предложены пути решения этой проблемы.

Также в условиях тяжелой аварии возможно появление твердых интерфейсов между жидкими фазами, которое затрудняет перенос компонентов между ними. Идут окислительно-восстановительные процессы на интерфейсах между сосуществующими газовой, жидкими и твердой фазами, которые носят комплексный характер и приводят к различного рода эффектам, могущими оказать серьезное влияние на сценарий аварии. Кинетику данных процессов тоже необходимо исследовать на систематической основе для получения адекватных оценок сценариев. В докладе приведено несколько примеров таких эффектов и их возможных последствий на вероятность удержания расплава в корпусе аварийного реактора.

Литература

1. Альмяшев В.И. и др. *Атомная энергия*. 2022. Т. 132, Вып. 2. С. 110–116.
2. Хабенский В.Б. и др. *Атомная энергия*. 2022. Т. 132, Вып. 2. С. 116–121.

Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) и его куратора Д.П. Даниловича, и лабораторию электронной микроскопии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и зав. кафедрой ЭПУ Н.Н. Потрахова за помощь в проведении физико-химических исследований.

Из истории коллоидной химии.
Ламинарные системы С. Г. Мокрушина, 1896–1986 гг.
 Поляков Е.В.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

Интерес к созданию наноматериалов, проявляющих физико-химические свойства оптически-активных полупроводников, фотопреобразователей, катализаторов, сорбентов, сенсоров, электродных материалов невольно обращает нас к историческим истокам этого феномена в период становления теории коллоидной химии начала прошлого, XX века. Большая роль в научной и организационной деятельности здесь принадлежит иностранному члену Российской академии наук В.Ф. Оствальду, сформулировавшему к началу 1930-х годов классификацию коллоидных систем (рисунок). Это привело к росту числа пионерских фундаментальных работ в области адсорбции, свойств молекулярных и коллоидных ламинарных систем в США, СССР, Германии. В СССР пионером исследований в области ламинарных систем стал С.Г. Мокрушин (УПИ им. С.М. Кирова), создавший научное направление в коллоидной химии гидроксидных и сульфидных плёнок на границах раздела газ/жидкость, газ/твёрдое [2]. Научный вклад школы С.Г. Мокрушина в коллоидную химию составил более тридцати публикаций в отечественных и зарубежных журналах за 1934–1971 гг., сыгравших ключевую роль в создании отечественных технологий синтеза халькогенидных плёночных для оптических преобразователей и детекторов ИК-диапазона в 50-80-е годы XX века [3, 4]. Исследования явлений молекулярной адсорбции в ламинарных системах газ/твёрдое [5] привели к созданию оптических устройств неотражающего «невидимого» стекла. На примере научной школы С.Г. Мокрушина рассматривается дискуссия о культурно-исторических чертах формирования химических научных школ в СССР и РФ с точки зрения опыта европейской науки, сформулированного в утверждении Г. Кребса о том, что «учёными не столько рождаются, сколько становятся усилиями тех, кто учит науке, выступая тем самым за сохранение центров передового опыта» [1–6].

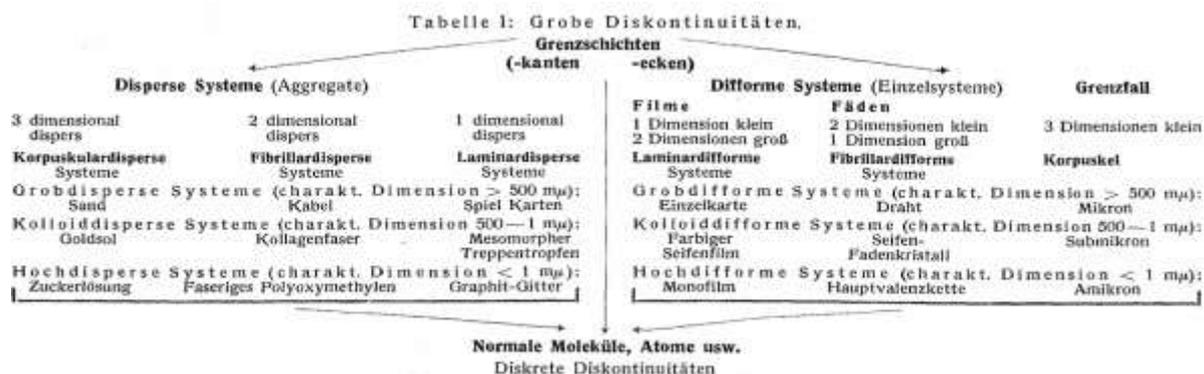


Рисунок. Классификация коллоидных систем W.F. Ostwald [1].

Литература

1. Ostwald W.F. *Kolloid-Z.*, 1932, 61, 136–139
2. Мокрушин С.Г. *ЖФХ*. 1934, 5(8), 1082–1091
3. Марков В.Ф., Черепанов В.А. *ЖФХ*, 2020, 94 (12), 1749–1751
4. Мокрушин С.Г., Китаев Г.А. *Kolloidnyy zhurnal*. 1957, 19 (1), 93–99
5. Blodgett K.B., Irving Langmuir I. *Phys. Rev.*, 1937, 51, 964
6. Krebs H.A. *Nature*. 1967. 215. 5109. 1441–1445

Атомарно-тонкие 2D полупроводники $A^{II}B^{VI}$ с заданными функциональными свойствами

Васильев Р.Б.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Двумерные (2D) полупроводниковые наноструктуры демонстрируют сильные экситонные эффекты из-за сниженного диэлектрического экранирования и усиленных кулоновских взаимодействий, что делает их потенциальными кандидатами для новых оптоэлектронных и фотонных приложений [1]. Усовершенствованные методы роста наноструктур, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), позволяют изготавливать двумерные полупроводниковые структуры с точностью толщины на нанометровом уровне. Чрезвычайно тонкие двумерные структуры также могут быть получены путем расслоения слоистых соединений, таких как дихалькогениды переходных металлов. В то же время получение двумерных материалов для неслоистых полупроводников представляет серьезную проблему. Удивительно, но атомарная точность задания толщины и одновременно предельно тонкая толщина менее нанометра для двумерных наноструктур классических полупроводников $A^{II}B^{VI}$ может быть достигнута при химическом синтезе в коллоидных системах. В докладе представлен новый тип 2D полупроводниковых наноструктур – атомарно-тонкие (менее 1 нм) халькогениды кадмия и цинка, выращенные в коллоидных системах с точно заданной толщиной на уровне атомных плоскостных единиц и протяженными латеральными размерами (до 500 нм), соответствующими составу $[M(n+1)E(n)L(2)]$, где $M = Cd$ или Zn , $E = S, Se$ или Te , L – органический лиганд X-типа в анионной форме, n – число монослоев [2]. Гибридизации молекулярных орбиталей головной группы лиганда и ковалентного блока центрального ядра наноструктуры, приводит к возможности управления выраженных серий HH, LH и SO двумерных экситонов при комнатной температуре, что определяет перспективы использования данных структур в ряде приложений.

Атомарно-тонкие (менее 1 нм) наноструктуры халькогенидов кадмия и цинка выращены в коллоидных системах. Для гибридизации наноструктур с лигандами различной природы разработан протокол замены нативного лиганда олеиновой кислоты. Детальное исследование наноструктур с использованием методов HRTEM, HAADF-STEM, SAED, XRD показало структуру цинковой обманки для CdTe и CdSe и структуру вюрцита для ZnSe с составом $[Mn+1EnL2]$ (M – цинк или кадмий, E – халькоген, L – органический лиганд, n – число атомных плоскостей). По результатам ПЭМ наблюдались четко ограниченные листы наноструктур с латеральными размерами до 500 нм.

Рекордно узкие (ширина 4–10 нм при комнатной температуре) экситонные переходы тяжелой дырки HH, легкой дырки LH и спин-орбитальной дырки SO наблюдались в спектрах поглощения наноструктур ZnSe, CdTe и CdSe при комнатной температуре. Приведены результаты анализа взаимосвязи природы лиганда и спектрального положения экситонных полос. Представленные результаты анализа оптических и хирооптических свойств, демонстрируют большой потенциал данных полупроводниковых наноструктур для приложений в фотонике и оптоэлектронике.

Литература

1. Diroll B.T. et.al. *Chem. Rev.* 2023, 123(7), 3543-3624.
2. Kurtina D.A., Garshev A.V. et.al. *Chem. Mater.* 2019, 31, 9652–9663.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 25-13-00416.

Возможности масс-спектрометрических методов для создания новых высокоэффективных каталитических материалов процессов нефтегазопереработки

Родин И.А.^{1,2}, Дедов А.Г.^{3,4}

¹ РТУ МИРЭА, Москва, Россия

² Химический Факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия

⁴ ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Современная масс-спектрометрия представляет собой обширную группу разнородных методов исследования веществ и материалов, позволяющих решать широкий круг теоретических и прикладных задач в самых разных областях естествознания. Для того чтобы кратко охарактеризовать возможности современной масс-спектрометрии можно процитировать выдающегося профессора Фреда Уоррена МакЛафферти: «Если химическую задачу нельзя решить с помощью масс-спектрометрии, ее вообще нельзя решить» [1].

При исследовании каталитических материалов для гетерогенно-каталитических процессов, используемых в нефтегазопереработке, возникает целый ряд нетривиальных химико-аналитических задач, для успешного решения которых необходим инструмент, позволяющий обеспечивать высокую информативность, чувствительность, надежность и достоверность исследований, а также обеспечивающий возможность прямого исследования сложных многокомпонентных объектов. Всем этим требованиям в полной мере отвечают современные масс-спектрометрические методы.

В рамках настоящего доклада будут рассмотрены возможности основных вариантов масс-спектрометрии, позволяющих проводить изучение валового элементного состава каталитических материалов: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), методов позволяющих изучить поверхностный элементный состав: масс-спектрометрии тлеющего разряда, искровой масс-спектрометрии, а также масс-спектрометрии с лазерной абляцией. Особое внимание в докладе будет уделено сравнением возможностей масс-спектрометрии и других физико-химических методов, применяемых для изучения гетерогенных катализаторов, таких как оптическая эмиссионная спектроскопия и рентгенофлуоресцентная спектроскопия.

Также в докладе будут рассмотрены возможности методов органической масс-спектрометрии для исследования физико-химических процессов, протекающих на поверхности каталитических материалов, в том числе для изучения изменения свойств функционального материала в результате формирования адсорбционных слоев участников и продуктов химической реакции, протекающей с участием катализатора. В данном разделе доклада будут рассмотрены возможности таких методов как газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) а также масс-спектрометрия с лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ-МС).

Литература

1. McLafferty F.W., Horn D.M., Ge Y., Cerda B., Fridriksson E., Breuker K. *Proc. 15th International Mass Spectrometry Conference*, Barcelona, 2000, p. 12.

Исследование полиморфизма в сложных оксидных соединениях

Князев А.В., Шипилова А.С.

Нижегородский государственный педагогический университет имени Козьмы Минина,
Нижний Новгород, Россия

Одними из перспективных классов многофункциональных неорганических материалов являются сложные оксиды, содержащие в своем составе такие радиоактивные элементы как уран и торий, а также соединения со структурой минерала шпинели, пироклора и перовскита. Данные сложные оксиды отличаются разнообразным составом благодаря значительной емкости к различным изоморфным включениям. Это обстоятельство позволяет в широких пределах варьировать их состав, а, следовательно, и свойства. Подобные соединения демонстрируют широкий спектр полезных свойств, востребованных при создании функциональных материалов: высокая ионная проводимость, сверхпроводимость, мультиферроидные, сегнетоэлектрические, люминесцентные и магнитные свойства. Материалы со структурой пироклора и перовскита представляют интерес для использования в устройствах электронной техники, в твердооксидных ионных топливных элементах, в фотокатализе, при хранении ядерных отходов и во многих других сферах.

Наиболее важной частью наших исследований в области химической термодинамики – калориметрические исследования и изучение фазовых переходов. Исследование полиморфизма в оксидных соединениях позволяет ответить на целый ряд вопросов связанных с изменением структуры и свойств [1–3]. В адиабатическом вакуумном калориметре изучены температурные зависимости изобарных теплоемкостей более чем для 70 соединений в интервале температур от 7 до 350 К. Отметим, что изобарные теплоемкости большинства неорганических соединений монотонно возрастают с увеличением температуры, не проявляя видимых аномалий. Напротив, в уранилкарбонатах, уранилсульфатах, в шпинелях и в некоторых пироклорах и перовскитах обнаружены физические переходы. Описание переходов проводили с помощью классификации физических переходов Мак-Каллафа – Веструма. Согласно этой феноменологической классификации все фазовые переходы в твердых телах можно разделить на семь типов (I, 2I, 3I, 2N, 3N, G, H). Три перехода являются изотермическими, два перехода – неизотермические, G и H переходы, чье названия происходят от английских слов “hump” и “glass-like”. Для изучения структурных перестроек в области фазовых переходов использовали целый ряд методов, такие как рентгенография, ИК и КР спектроскопия. Впервые методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучено поведение соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, KNbTeO_6 в условиях высоких давлений (в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа). Впервые для соединений $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ обнаружен фазовый переход, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Ti/W и Fe/W в каркасе структуры. Определены характеристики соединений в процессе декомпрессии. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, реакционной калориметрии совместно с термодинамическим моделированием позволяют построить для некоторых систем фазовые диаграммы. Моделирование включало следующие этапы: 1) расчет температур распада твердых растворов (ТМ), т. е. кривой Беккера; 2) определение функциональной зависимости температуры полиморфного перехода от состава; 3) расчет температур солидуса и ликвидуса, основанный на равновесии кристалл – жидкость.

Литература

1. Knyazev A.V., Mączka M., Krasheninnikova O.V., Ptak M., Syrov E.V., Trzebiatowska-Gussowska M. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 204, 8–17.
2. Knyazev A.V., Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Kyashkin V.M., Titaev D.N., Fukina D.G. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 294, 121832.
3. Paraguassu W., Knyazev A.V., Blokhina A.G., Demidov D.N., Ghosh A. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020, 51 (12), 1–8.

Метод квазиравновесного выделения кислорода для изучения материалов со смешанной кислород электронной проводимостью

Немудрый А.П.

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

Нестехиометрические оксиды со смешанной кислородной и электронной проводимостью (СКЭП), как правило, имеющие перовскитоподобную структуру, привлекают устойчивый интерес последние несколько десятилетий. Это связано с перспективами их использования в качестве материалов для кислородпроницаемых мембран и катодов твердооксидных топливных элементов [1, 2]. Кислородная нестехиометрия СКЭП оксидов определяет основные функциональные свойства мембранных и электродных материалов, определяет эффективность работы каталитических мембранных реакторов и ТОТЭ.

В ИХТТМ СО РАН разработан новый метод квазиравновесного выделения кислорода (КРВК), который позволяет получать равновесные данные по зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода (pO_2) и температуры (рис. 1) и рассчитывать термодинамические параметры ($\Delta\mu(3-\delta)$, $\Delta H(3-\delta)$, $\Delta S(3-\delta)$) [3].



Рисунок 1. Равновесные изотермы $3-\delta - \lg pO_2$ и рассчитанные из них зависимости химического потенциала $SrFeO_{3-\delta}$ от кислородной стехиометрии

Поскольку изменение кислородной стехиометрии в СКЭП оксидах сопровождается изменением концентрации электронных носителей, из полученных данных можно оценить зависимость плотности состояний вблизи уровня Ферми для СКЭП оксидов от δ :

$$g_{E_F} = \left. \frac{dN}{dE} \right|_{E=E_F} = 2 \left. \frac{d\delta}{dE} \right|_{E=E_F}$$

По характеру зависимости $\Delta H(3-\delta)$ и $\Delta S(3-\delta)$ определить вид проводимости (металлоподобная или полупроводниковая).

Одним из основных свойств СКЭП материалов является их способность обмениваться с кислородом в газовой фазе. С помощью метода КРВК установлена зависимость константы скорости реакции на поверхности СКЭП оксида от его химического потенциала в форме соотношения Бренстеда–Эванса–Поляни.

Таким образом, термодинамические параметры определяют важные функциональные свойства СКЭП материалов и эффективность работы устройств на их основе.

Литература

1. Wei Bai et al. *International journal of hydrogen energy*, 2021, 46, 36257-36290.
2. M. Fallah Vostakola et al., *B. Energies* 2021, 14, 1280-1333.
3. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 5527-5535

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-79-30051-П.

СЕКЦИЯ 1.

Химическая термодинамика

Термодинамика взаимодействия водорода с мультикомпонентными сплавами со структурой фазы Лавеса С14

Аникина Е.Ю., Лушников С.А., Вербецкий В.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В данной работе мы хотим показать, как, незначительно изменяя состав исследуемых соединений, можно получать соединения с различными термодинамическими характеристиками взаимодействия водорода со сплавами. Изменяя стехиометрию синтезированных соединений и добавляя новые элементы, можно получить новое соединение с заданными свойствами, необходимыми для решения тех или иных технологических задач. Для решения поставленных задач был использован дифференциальный теплопроводящий калориметр ДАК-12, который был во время исследования соединен с установкой для дозированной подачи водорода. Условия проведения исследования: температура от 75 до 130°C, давление водорода до 50 атм. Использование данной установки позволяет одновременно получать две зависимости Q-C-T и P-C-T (Q-тепловой эффект реакции водорода с соединением, C=H/ИМС, P-давление водорода, T-температура реакции). Синтез исходных мультикомпонентных сплавов с гексагональной структурой фазы Лавеса С14 $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.7}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}V_{0.8}$, $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Cr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}$ порядок выполнения измерений на дифференциальном теплопроводящем калориметре ДАК-12, а также обработка полученных результатов представлены в работе [1]. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и построения изотерм давление-состав (P-C-T). Результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показали, что все синтезированные образцы были однофазными и имели гексагональную структуру С14 фазы Лавеса. Гидрирование образцов не изменяет структуру исходных соединений, а только приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Полученные термодинамические данные представлены в таблице.

Таблица. Значения энтальпий десорбции водорода для мультикомпонентных сплавов, полученные в результате калориметрических измерений

Соединение	t, °C	Диапазон (дес.) (C=H/ИМС)	$\Delta H_{дес.}$, кДж/мольH ₂	Водородоемкость (масс. %) при 35 атм и 25°C
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.7}$	100	0.3-0.9	24.71±0.36	1.73
		1.15-1.92	30.30±0.33	
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}V_{0.8}$	110	0-0.8	31.39 ±0.62	1.75
		1.0-1.7	35.55±1.09	
	130	0,1-1,5	32,09±0,82	
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Cr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}$	120	0.7-1.7	24,92±0,26	1.70

Результаты, полученные в работе, показывают, что значения энтальпии реакции водорода с исследуемыми соединениями, изменяются в зависимости от температуры реакции, а также от концентрации водорода в интерметаллических соединениях.

Литература

1. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1344-1348.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.085.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 122012400186-9.

Структурные и термодинамические расчеты характеристик системы TlGaS₂:Cr

Асадов М.М.^{1,2}, Мустафаева С.Н.³, Лукичев В.Ф.⁴

¹ИКНХ, Баку, Азербайджан

²НИИ ГПНГХ, Баку, Азербайджан

³ИФ, Баку, Азербайджан

⁴ФТИ, Москва, Россия

Точность методов расчета свойств многокомпонентных систем, основанных на теории функционала плотности (DFT), растет. Увеличение вычислительной мощности позволяет рассчитывать и сравнивать свойства материалов для конкретных приложений. В данной работе будут представлены новые данные по прогнозированию и определению свойств 2D полупроводников TlGa_{1-x}Cr_xS₂, легированных хромом. Зонные характеристики TlGa_{1-x}Cr_xS₂ с моноклинной структурой рассчитаны методом DFT. Изученные закономерности переноса электронов в TlGa_{1-x}Cr_xS₂ позволили рассчитать прикладные характеристики материала для целевого применения. Влияние примеси хрома на свойства TlGa_{1-x}Cr_xS₂ связано с изменением областей запрещенных энергетических состояний, расположенных между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости материала. Расчеты DFT, предсказывающие структурные характеристики TlGa_{1-x}Cr_xS₂, также подтверждены экспериментально. Нами синтезированы поли- и выращены монокристаллы TlGa_{1-x}Cr_xS₂ ($x = 0, 0.005$) методом Бриджмена–Стокбаргера. Рентгеновская дифракция показала, что TlGa_{1-x}Cr_xS₂ образуются в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c. Рассчитанные параметры кристаллической решетки легированных образцов соответствуют литературным данным [1] для TlGaS₂: $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.60^\circ$. Путем расчета и анализа стандартных термодинамических функций, а также с учетом фазовых диаграмм граничных бинарных сульфидов и внутреннего квазибинарного разреза Tl₂S–Ga₂S₃ определены устойчивые разрезы между компонентами в системе Tl–Ga–S. Из рассчитанных термодинамических параметров и построенного изотермического сечения фазовой диаграммы системы Tl–Ga–S следует, что легирование Cr⁺³ не нарушает термодинамической стабильности материалов на основе TlGaS₂ при 298 К. Построенный на основе термодинамических расчетов изотермический разрез Tl–Ga–S позволил установить: характер фазового равновесия, устойчивость фаз и границы области существования фаз на основе TlGaS₂ в твердом состоянии. Термодинамические параметры (энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$), свободная энергия ($\Delta_f G_{298}^0$) и энтропия образования ($\Delta_f S_{298}^0$) TlGa_{1-x}Cr_xS₂ ($x = 0, 0.005$) были определены расчетным путем на основе термодинамических параметров тройной системы Tl–Ga–S из бинарных сульфидов Tl, Ga и Cr₂S₃. При расчетах предполагалось, что примесь хрома находится в степени окисления +3 в TlGa_{1-x}Cr_xS₂. Кроме того, предполагалось, что Cr⁺³ частично замещает Ga⁺³ в решетке TlGaS₂. Изотермическое сечение Tl–Ga–S в твердом состоянии построено на основе фазовых диаграмм систем Tl–S, Ga–S, Tl–Ga и Tl₂S–Ga₂S₃. Термодинамические параметры (Z) TlGa_{1-x}Cr_xS₂ ($x = 0, 0.005$) рассчитывались с учетом парциальной энтальпии и свободной энергии образования Tl₂S, Ga₂S₃ и Cr₂S₃ по формуле [2]:

$$\Delta Z(\text{TlGa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2) = \Delta Z(\text{TlGaS}_2) + x[\Delta Z(0.5\text{Cr}_2\text{S}_3) - \Delta Z(0.5\text{Ga}_2\text{S}_3)]$$

С использованием данных DFT и правил сингулярной триангуляции системы Tl–Ga–S проанализировано влияние легирования хромом на устойчивость соединения TlGaS₂. TlGaS₂ занимает небольшую область гомогенности на фазовой диаграмме. Рассчитанная энтальпия образования TlGaS₂ в твердом состоянии согласуется с экспериментальными данными.

Литература

1. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Kyazimov S.B. *Inorg. Mater.*, 2012, 48, 984–986.
2. Asadov M.M., Kuli-zade E.S. *J. Alloys Compd.*, 2020, 842, 155632-32.

Термодинамика, кинетика и моделирование механизма образования парафина в сырой нефти (Апшерон, Азербайджан)

Асадов М.М.^{1,2}, Алиев Э.Н.¹

¹ НИИ ГПНГХ, Баку, Азербайджан

² ИКНХ, Баку, Азербайджан

Контроль парафинообразования играет важную роль во многих областях нефтяной промышленности, таких как разработка месторождений, добыча и транспортировка сырой нефти, анализ и прогнозирование свойств, планирование переработки и т. д. Целью работы является изучение термодинамики, кинетики и моделирование механизма образования парафина в сырой нефти для создания надежной модели прогнозирования структурных свойств, связанных с парафинообразованием.

Данное исследование объединяет параметры, установленные разными методами, для определения факторов, влияющих на образование и отложение парафина. В этом случае также необходимо разработать модель для прогнозирования толщины парафиновых отложений в трубопроводах на основе механизма молекулярной диффузии и старения парафина. В данной статье будут представлены результаты наших исследований нефтяных систем. Рассмотрены результаты моделирования и экспериментов с сырой нефтью в различных условиях. Расчетные и экспериментальные результаты показывают, что термодинамические, кинетические методы и моделирование в совокупности дают реалистичное описание образования парафина в системах с сырой нефтью. Хотя известны методы моделирования различных типов потоков жидкости, эффективная имитация образования парафина остается нетривиальной задачей. Это связано с уникальными физико-химическими свойствами сырой нефти из различных месторождений в отличие от других типов жидкостей.

Для решения проблемы осаждения парафина в данной работе представлен новый метод моделирования механизма образования парафина, его взаимодействия с кристаллизацией и потоком транспортируемой сырой нефтью. Предложенный метод гидродинамического моделирования образования воска состоит из трех этапов. Сначала образование воска формулируется как модель на основе частиц, а концентрация частиц воска получается с использованием уравнения конвекции-диффузии. Затем рассчитывается фактор затухания скорости с использованием полученной концентрации частиц воска. Наконец, образование воска моделируется с использованием фактора затухания скорости роста частиц.

Эффективность расчета моделирования достигается за счет поддержания устойчивости динамического движения частиц и предотвращения проникновения частиц к границе. Предложенный метод позволяет эффективно и действенно моделировать механизм образования воска и взаимодействие между потоком нефти и воска.

Компьютерное моделирование систем, включающих концентрированные анизотропные коллоиды, такие как образование воска, является сложной задачей. В этом случае трудно обрабатывать сложные формы частиц воска и/или их поверхностные свойства, учитывать граничные условия и фиксировать дальнедействующие гидродинамические взаимодействия.

Экспериментальные данные будут использоваться для получения реалистичного представления о механизме движения, точно фиксируя гидродинамические взаимодействия между частицами. Такое моделирование улучшает понимание и прогнозирование возникающих поведений, наблюдаемых в экспериментах, включая, например, разделение фаз, вызванное подвижностью, и образование кристаллов воска.

Термодинамические свойства дезоксирибонуклеозидов

Беспятов М.А.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Нуклеозиды – это эндогенные соединения, которые играют ключевую роль в различных клеточных процессах, таких как синтез ДНК и РНК, передача клеточных сигналов, ферментативная регуляция и метаболизм. Дезоксирибонуклеозиды образуются путем ассоциации азотистого основания (пуринового – аденин и гуанин, либо пиримидинового – цитозин, тимин и урацил) с пятичленным углеводом – дезоксирибозой. Синтетические аналоги [1] природных нуклеозидов в настоящее время активно применяются для имитации физиологических функций их естественных версий с целью вмешательства в клеточный метаболизм. Для понимания энергетики биохимических процессов с участием дезоксирибонуклеозидов и расширения прикладного потенциала необходимы надежные данные об их термодинамических свойствах.

В настоящей работе впервые проведено исследование термодинамических свойств (теплоёмкость, энтропия, приращение энтальпии, энергия Гиббса) во всей области твердофазного состояния для пяти дезоксирибонуклеозидов: дезоксиаденозина (dA), дезоксигуанозина (dG), дезокситимидина (dT), дезоксиуридина (dU) и дезоксицитидина (dC).

Образцы для исследований были изготовлены фирмой Sigma-Aldrich и Macklin Inc. Дополнительная очистка образцов проводилась путем дегазации в вакууме ($P \approx 5$ Па) при $T \approx 320$ К в течение 24 часов. Перед калориметрическими экспериментами была проведена детальная характеристика образцов, которая включала следующие этапы: рентгенофазовый анализ – для определения однофазности и типа полиморфной модификации; ИК-спектроскопия – для контрольной идентификации; высокоэффективная жидкостная хроматография и СНN-анализ – для подтверждения чистоты; термогравиметрический анализ с синхронным получением ДТА-сигнала – для определения термической стабильности и выявления тепловых эффектов в интервале 300–800 К. В результате анализов установлено, что образцы, являются однофазными, ИК-спектры, дериватограммы и температуры плавления образцов соответствуют установленным в литературе. Химический анализ очищенных соединений показал, что состав С, Н, N соответствует расчетному в пределах точности анализа. Установленное содержание примесей в образцах – менее 0.2 %.

Теплоёмкость dA, dG, dT, dU и dC была измерена: в интервале от 5 К до 330 К – адиабатическим методом с помощью калориметра БКТ-20, в интервале от 300 К до температуры плавления – методом ДСК с помощью калориметра Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Во всём исследованном интервале температур теплоёмкость монотонно растёт; каких-либо аномалий в функциональном поведении теплоёмкости, указывающих на наличие фазовых переходов, не выявлено вплоть до плавления. Высокотемпературные данные о теплоёмкости, полученные методом ДСК, были согласованы с прецизионными низкотемпературными данными, полученными адиабатическим методом, и на этой основе были вычислены термодинамические функции во всей области существования твёрдой фазы для всех исследуемых дезоксирибонуклеозидов.

Проведен анализ компонент теплоёмкости dA, dG, dT, dU и dC с целью изучения влияния азотистого основания и дезоксирибозы на поведение термодинамических свойств; определены межмолекулярные, внутримолекулярные и ангармонические компоненты теплоёмкости.

Литература

1. Ami E., Ohru H. *ACS Med. Chem. Lett.* 2021, 12, 510–517.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00475, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00475/>

Низкотемпературные термодинамические свойства $\text{NaCsMo}_3\text{O}_{10}$

Беспятов М.А.¹, Шевелев Д.С.^{1,2}, Трифонов В.А.¹, Назарова А.А.¹, Гельфонд Н.В.¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГТУ «НЭТИ», Новосибирск, Россия

Кристаллические сцинтилляторы широко используются при поиске редко происходящих процессов, особенно в технологиях низкотемпературных детекторов [1]. Среди них молибденсодержащие кристаллы вызывают большой интерес для поиска двойного бета-распада. Помимо общих требований к сцинтилляторам (высокое оптическое качество монокристаллов, интенсивность люминесценции, низкий радиационный фон и др.), материал должен также обладать высоким энергетическим разрешением, которое зависит от его теплоёмкости.

В данной работе был выращен оптически однородный монокристалл $\text{NaCsMo}_3\text{O}_{10}$ с помощью низкоградиентного метода Чохральского и охарактеризован на состав и содержание примесей методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометрах Agilent 8800 и Гранд-ИСП, соответственно. Для полученного образца был выполнен термогравиметрический анализ с синхронным получением DSC-сигнала (прибор Netzsch STA 449 F1 Jupiter) для выявления тепловых эффектов от комнатной температуры до плавления.

Теплоёмкость $\text{NaCsMo}_3\text{O}_{10}$ была измерена в интервале от 5 К до 330 К с помощью адиабатического калориметра БКТ-20. Надежность калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты и меди. Относительные отклонения измеренной теплоемкости бензойной кислоты и меди от рекомендуемых значений составили: менее 2 % – при $T \leq 25$ К, менее 0.2% – при $T > 25$ К. Как видно на рис. 1 по функциональному поведению теплоёмкости, в интервале 5 – 330 К отсутствуют фазовые переходы.

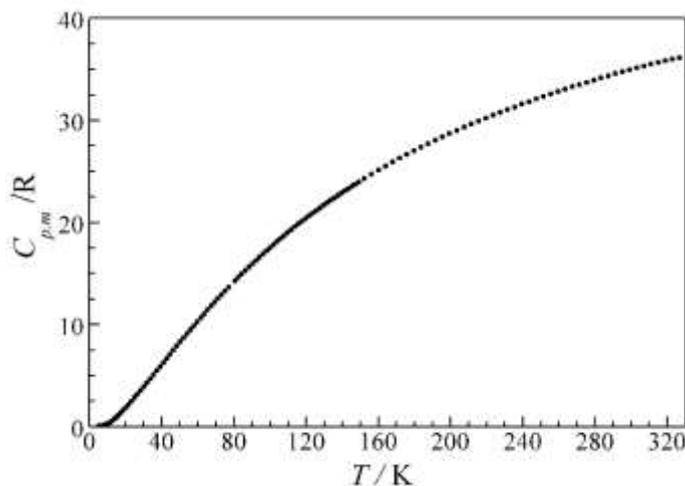


Рисунок 1. Экспериментальная теплоёмкость $\text{NaCsMo}_3\text{O}_{10}$ ($R=8.31446$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

Полученные экспериментальные данные были использованы для определения характеристической температуры Дебая $\Theta_D(T \rightarrow 0 \text{ К})$. Используя данные о $\Theta_D(T \rightarrow 0 \text{ К})$ и сглаженные значения теплоёмкости, были рассчитаны термодинамические функции (теплоёмкость, энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса) в интервале 0 – 330 К.

Литература

1. Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R.-Y. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018, 65, 1977-1997.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>

Исследование теплоёмкости $\text{RbCsMo}_3\text{O}_{10}$ в интервале 6 – 330 К

Беспятов М.А.¹, Шевелев Д.С.^{1,2}, Трифонов В.А.¹, Назарова А.А.¹,
Кузин Т.М.¹, Гельфонд Н.В.¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГТУ «НЭТИ», Новосибирск, Россия

В настоящее время активно развивается направление, связанное с поиском новых сцинтилляционных материалов и с исследованием их свойств. Неорганические кристаллические сцинтилляторы находят применение в таких областях как медицинская визуализация, ядерная безопасность, физика высоких энергий и др. Молибдаты щелочных металлов являются перспективными сцинтилляционными материалами. Однако их низкотемпературная теплоёмкость и термодинамические свойства не исследованы в полной мере.

В настоящей работе был изготовлен монокристаллический образец $\text{RbCsMo}_3\text{O}_{10}$. Фазовый и элементный состав выращенного монокристалла был подтвержден методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000), масс-спектрометрии (спектрометр Agilent-8800) и атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр Гранд-ИСП, ВМК-Оптоэлектроника). Суммарное содержание примесей в образце не превышает 0.1 % мас.

Адиабатическим методом (калориметр БКТ-20, ИП В.М. Малышев) была измерена теплоёмкость монокристалла $\text{RbCsMo}_3\text{O}_{10}$ в интервале от 6 К до 330 К. Объём контейнера, в который помещался образец, составлял $\approx 1 \text{ см}^3$. Температура измерялась с помощью железородиевого термометра сопротивления марки ТСЖРН-2 ($R_0 \approx 100 \text{ Ом}$), стандартная неопределённость температуры 0.01 К. Расширенная ($k=2$) неопределённость полученных экспериментальных данных составляет: 2 % – в интервале 6–25 К, 0.2 % – в интервале 25–330 К. В результате анализа экспериментальных данных в поведении теплоёмкости был выявлен бозонный пик ниже 10 К; каких-либо других особенностей и аномалий, связанных с фазовыми переходами, не выявлено.

На основе полученных данных о теплоёмкости были рассчитаны термодинамические функции (энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса) в интервале 0–330 К, а также определена характеристическая температура Дебая.

Литература

1. Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R.-Y. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018, 65, 1977-1997.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>

Монокристаллический $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$: рост, термодинамические свойства, параметры фононного спектра

Беспятов М.А.¹, Шевелев Д.С.^{1,2}, Хохлов Н.А.³, Кузин Т.М.¹, Мусихин А.Е.¹, Назарова А.А.¹, Гельфонд Н.В.¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГТУ «НЭТИ», Новосибирск, Россия

³ ООО «Кристаллы Сибири», Новосибирск, Россия

В последнее время активно развивается направление, связанное с применением двойных молибдатов щелочных металлов в качестве материалов для криогенных сцинтилляционных болометров. Важным параметром сцинтилляционных материалов является энергетическое разрешение, которое ухудшается с повышением теплоемкости кристалла. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых сцинтилляторов и изучение их термодинамических свойств при низких температурах.

В настоящей работе был выращен оптически однородный монокристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ больших размеров (рисунок) с помощью низко градиентного метода Чохральского. Выращивание проводилось в направлении $[001]$. Фазовый и элементный состав монокристалла был подтвержден методами рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии. Чистота составила 99.994 масс. %.



Рисунок. Монокристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Данные о теплоёмкости $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ в интервале 5–330 К были получены адиабатическим методом на установке БКТ-20. Измерения теплоёмкости проводилось импульсным методом нагрева. Аномалий, связанных с фазовыми переходами, в поведении теплоемкости не обнаружено. Экспериментальные значения теплоёмкости $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ были аппроксимированы с помощью функций Эйнштейна и экстраполированы к 0 К по закону Дебая. Определена характеристическая температура Дебая Θ_D ($T \rightarrow 0$ К). Сглаженные значения теплоёмкости были использованы для расчёта энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

С помощью численного метода [1], из данных по теплоёмкости была рассчитана плотность фононных состояний ($g(\omega)$) $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Используя результаты расчёта $g(\omega)$ были вычислены характеристические температуры, связанные с моментами $g(\omega)$, энергия нулевых колебаний и изохорная теплоёмкость.

Литература

1. Naumov V.N., Musikhin A.E. *Phys. B: Condens. Matter.*, 2015, 476, 41.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>

Гидраты сокристаллов карбамазепина: структурные аспекты и термодинамические характеристики

Бойцов Д.Е., Дрозд К.В., Манин А.Н., Перлович Г.Л.

Институт химии растворов Российской академии наук им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

Ввиду низкой водной растворимости многих используемых на фармацевтическом рынке лекарственных соединений, актуальной задачей является получение новых термодинамически стабильных твёрдых форм с улучшенными параметрами растворимости и скорости растворения [1]. Среди широкого разнообразия подходов к улучшению растворимости, получение многокомпонентных твёрдых форм зарекомендовало себя как один из наиболее перспективных методов решения данной проблемы [2]. Одним из основных преимуществ получения сокристаллов является возможность сочетания в их составе компонентов с различным фармакологическим эффектом, что позволяет синтезировать лекарственные формы для комбинированной терапии.

В настоящей работе были получены три гидратированных сокристалла карбамазепина с тригидроксibenзойными кислотами и сульфацетамидом. Для каждого гидратированного сокристалла были подобраны условия получения с применением различных методов, включая механообработку, суспендирование и кристаллизацию из раствора. Результатом синтеза методом кристаллизации стало получение трёх монокристаллов, структуры которых расшифрованы с использованием рентгеноструктурного анализа. Детальное изучение кристаллических упаковок позволило установить влияние положения молекул воды на процессы десольватации и плавления гидратированных сокристаллов. Согласно набору полученных данных установлено, что вода в многокомпонентных кристаллах с тригидроксibenзойными кислотами играет структурообразующую роль, а в гидрате сокристалла с сульфацетамидом лишь стабилизирует упаковку за счёт образования дополнительных водородных связей. Эффект упаковки молекул лекарственных веществ в гидратах сокристаллов на их термодинамическую растворимость в водной среде был исследован в широком диапазоне рН при 37°C. Среди новых форм, лишь гидрат сокристалла с 3,4,5-тригидроксibenзойной кислотой оказался стабильной твёрдой фазой, высвобождение компонентов из которой в раствор происходит конгруэнтно. Причиной такого поведения является реализация ряда сильных водородных связей между компонентами. В остальных гидратированных сокристаллах наблюдается слабое взаимодействие лекарственных веществ, что вызывает их инконгруэнтное растворение. Полученные данные по термодинамической растворимости и стабильности новых твёрдых форм карбамазепина были в дальнейшем использованы для объяснения процессов их *in vitro* растворения и проницаемости, а также фармакокинетических характеристик.

Литература

1. Bolla G., Sarma B., Nangia A.K. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13), 11514-11603.
2. Dai X.-L., Chen J.-M., Lu T.-B. *CrystEngComm*, 2018, 20, 5292-5316.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00031-Р.

Термомеханический подход к вычислению тензоров напряжений неоднородных флюидов

Будков Ю.А.^{1,2}, Каликин Н.Н.^{1,2}, Брандышев П.Е.¹

¹ НИУ ВШЭ, Москва, Россия

² ИХР РАН, Санкт-Петербург, Россия

В нашем докладе мы представляем термомеханический метод [1-4] для расчета тензора напряжений неоднородных жидкостей и его применение к ионным жидкостям. Предложенный метод основывается на инвариантности термодинамического потенциала жидкости относительно пространственных преобразований, таких как сдвиг и вращение, и является альтернативой общему ковариантному подходу, ранее разработанному нами [5,6]. Мы применяем этот метод как к среднеполевым моделям жидкостей, так и к моделям, учитывающим тепловые флуктуации параметра порядка, на примере ионных жидкостей. Кроме того, мы адаптируем термомеханический подход к моделям жидкостей с векторными параметрами порядка, такими как жидкие диэлектрики, что позволяет нам получить общее выражение для тензора напряжений. В докладе также рассматриваются специфические аспекты расчета расклинивающего давления в ионных жидкостях, заключенных в наноразмерные щелевидные структуры. Мы моделируем поры, окруженные металлическими или диэлектрическими стенками, в рамках модели кулоновского газа. Для проверки эффективности нашего подхода мы воспроизводим известные результаты из статистической теории неоднородных жидкостей и получаем несколько новых. Наконец, мы применяем наш метод для описания границы раздела водного раствора электролита с воздухом и водного раствора электролита с додеканом, анализируя поведение поверхностного натяжения как функцию концентрации электролита за пределами применимости теории Онсагера-Самараса [7].

Литература

1. Budkov Yu.A., Kalikin N.N., Brandyshev P.E. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2024. Vol. 2024. No. 12. Article 123201.
2. Budkov Y., Kalikin N. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2023. Vol. 107. No. 2. Article 024503.
3. Budkov Y., Kolesnikov A.L. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2022. Vol. 2022. Article 053205.
4. Brandyshev P.E., Budkov Yu.A. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2023. No. 12. Article 123206.
5. Brandyshev P.E., Budkov Yu.A. *J. Chem. Phys.* 2023. Vol. 158. No. 17. Article 174114.
6. Budkov Y., Brandyshev P.E. *J. Chem. Phys.* 2023. Vol. 159. No. 17. Article 174103.
7. Budkov Y., Kalikin N.N., Brandyshev P.E. *J. Chem. Phys.* 160, 164701 (2024)
<https://doi.org/10.1063/5.0191937>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект 24-11-00096.

Действительно ли функциональность кислорода улучшает термодинамику обратимого хранения водорода с использованием жидких органических носителей водорода

Веровкин С.П.¹, Востриков С.В.¹, Самаров А.А.²

¹ СамГТУ, Самара, Россия

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Жидкие органические носители водорода (liquid organic hydrogen carriers or LOHC) представляют собой ароматические молекулы, которые рассматриваются для безопасного хранения и высвобождения водорода. Термодинамические свойства ряда ароматических эфиров были исследованы с использованием различных экспериментальных и теоретических методов для оценки их пригодности в качестве материалов LOHC. Абсолютные давления паров были измерены для бензилфенилового эфира, дибензилового эфира и 2-метоксинафталина с использованием метода транспирации. Стандартные молярные энтальпии и энтропии испарения/сублимации были получены из температурной зависимости давлений паров. Энергии сгорания бензилфенилового эфира и дибензилового эфира были измерены с использованием высокоточной калориметрии сгорания, и их стандартные молярные энтальпии образования были получены из этих данных. Высокоуровневые квантово-химические расчеты были использованы для расчета стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе для бензилфенилового эфира, дибензилового эфира и 2-метоксинафталина. Последние значения очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными в этой работе. Термодинамические свойства реакций гидрирования/дегидрирования в жидкой фазе в системах LOHC на основе метоксибензола, дифенилового эфира, бензилфенилового эфира, дибензилового эфира и 2-метоксинафталина были получены и сравнены с данными для аналогично структурированных носителей водорода на основе бензола, дифенилметана, 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана и нафталина. Было оценено влияние функциональности кислорода на термодинамические свойства реакций гидрирования/дегидрирования

Литература

1. Востриков С.В., Коннова М.Е., Мартыненко Е.А., Веровкин С.П., М.: РАН, 2023. С. 232-258.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

**Исследование процессов кислородного обмена в оксидах
La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Nb_xO_{3-δ} со смешанной ион-электронной проводимостью
методами квазиравновесного выделения кислорода и релаксации
парциального давления кислорода**

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

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГУ, Новосибирск, Россия

Нестехиометрические оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью активно применяются в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве катодных материалов. Одной из основных задач в области исследования ТОТЭ является снижение рабочей температуры топливного элемента. Однако с уменьшением рабочей температуры наблюдается ухудшение эффективности известных катодных материалов в реакции восстановления кислорода. Поэтому поиск новых катодных материалов является одной из приоритетных задач. Перспективным оксидом, выступающим в роли катодного материала, является La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} (LSC), который обладает высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и высокой ионной и электронной проводимостью, однако обладает коэффициентом термического расширения (КТР) несовместимым с наиболее популярными материалами электролитов высоко- и среднетемпературных ТОТЭ.

Возможным решением этой проблемы является допирование LSC высоковалентными катионами (например Nb⁵⁺). В рамках данной работы была исследована кинетика и термодинамика кислородного обмена ряда оксидов La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Nb_xO_{3-δ} (x = 0 – 0.1) в широком диапазоне температур. Кинетические характеристики определялись методом релаксации парциального давления кислорода (РПДК) [1], термодинамика (в том числе зависимость нестехиометрии от температуры и давления) методом квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) [2].

Литература

1. Bychkov S.F. et al. *Solid State Ion. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 320. P. 297–304.
2. Starkov I. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16, № 12. P. 5527–5535.

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

Испарение и термодинамические свойства системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ворожцов В.А.¹, Шилов А.Л.¹, Столярова В.Л.^{1,2}, Лопатин С.И.^{1,2},
Федорова А.В.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,3}

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

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³ НИТИ им. А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия

Керамика на основе высокоэнтропийных соединений, содержащих компоненты системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, весьма перспективна, как неоднократно показано [1, 2], для разработки новых материалов с уникальными магнитными, электрохимическими, каталитическими свойствами и высокой термической стабильностью, включая защитные покрытия нового поколения. Синтез и эксплуатация указанных материалов, как правило, проводятся при высоких температурах, что обуславливает необходимость информации о процессах испарения и термодинамических свойствах, в частности, системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В настоящей работе впервые изучены процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). Образцы рассматриваемой системы получены методом твердофазного синтеза из индивидуальных оксидов при максимальной температуре 1473 К в течение 30 часов. Идентификация образцов выполнена методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Методом ВТМС установлено, как и ранее в [3], что при нагревании образцов в температурном интервале 1400–1600 К Fe_2O_3 восстанавливается до FeO с выделением кислорода. Над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ идентифицированы молекулярные формы пара Fe, FeO и O_2 . Определены температурные зависимости парциального давления пара Fe над изученными образцами и активности FeO в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ в температурном интервале 1650–1840 К, что позволило впервые оценить парциальные молярные энтальпии испарения и смешения FeO в исследованной системе. Найденные значения активности FeO в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ свидетельствовали о наличии отрицательных отклонений от идеального поведения.

Концентрационная зависимость активности FeO в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ аппроксимирована полиномами Редлиха–Кистера [4] и Вильсона [5], а также оптимизирована на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов [6]. Это позволило рассчитать активности La_2O_3 и избыточные энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ при температуре 1840 К в предположении о существовании непрерывного расплава в изученном концентрационном интервале. Рассчитанные значения избыточной энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ также свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности, что, однако, противоречило результатам расчётов с привлечением базы данных NUCLEA. Таким образом, полученные результаты требуют дальнейшего обсуждения.

Литература

1. Zhang Q., Saito F. *J Mater Sci*, 2001, 36(9), 2287-2290.
2. Stolyarova V.L., Vasileva I.I., Vorozhtcov V.A., Sokolova T.V. *Russ Chem Rev*, 2025, 94(2), RCR5156.
3. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., et al. *High Temp*, 2023, 61(6), 790-800.
4. Redlich O., Kister A.T. *Ind Eng Chem*, 1948, 40(2), 341-345.
5. Orye R.V., Prausnitz J.M. *Ind Eng Chem*, 1965, 57(5), 18-26.
6. Barker J.A. *J Chem Phys*, 1952, 20(10), 1526-1532.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-13-00254.

Авторы благодарят Ресурсные центры Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» за предоставленную возможность использования приборной базы, а также Криогенный отдел за поставки жидкого азота.

Программа для расчёта фазовых равновесий с участием водных растворов электролитов

Восков А.Л.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Многокомпонентные системы на основе водных растворов электролитов имеют большое прикладное значение при переработке минерального сырья, производстве удобрений, создании теплоаккумулирующих материалов, противообледенительных реагентов и в ряде других химико-технологических задач. Их термодинамическое моделирование является важной и актуальной проблемой. Существующее программное обеспечение зачастую предназначено для систем на основе металлов или оксидов (например, ThermoCalc, PANDAT или FactSage), а программы с поддержкой растворов электролитов (например, PHREEQC) нередко поддерживают ограниченный круг моделей. Целью данной работы является разработка универсальной программы, позволяющая использовать более широкий круг моделей растворов и диапазоны концентраций.

Разработанная компьютерная программа предназначена для расчёта фазовых равновесий с участием многокомпонентных растворов электролитов и стехиометрических фаз: твёрдых солей, в т. ч. кристаллогидратов. Термодинамическая модель системы задаётся в виде перечня катионов и анионов с указанием их зарядов, зависимостей констант диссоциаций и произведений растворимости от температуры и давления, а также набора параметров модели водного раствора электролита.

Ядро программы написано на языке C++ и поддерживает два типа моделей растворов электролитов – в шкале моляльностей и в шкале мольных долей. В нём реализован расчёт фазовых равновесий «жидкость – стехиометрическая фаза» и давления насыщенного пара над раствором в приближении идеального газа. Оно включает в себя реализацию следующих расчётных методов:

- Расчёт равновесия решением системы нелинейных уравнений на основе констант равновесия, уравнений материального баланса и уравнения.
- Поиск набора сосуществующих в равновесии фаз для заданного состава на основе метода множителей Лагранжа, а также метода имитации отжига.

Помимо ядра в программе имеются готовые реализации моделей Питцера [1] и Питцера-Симонсона-Клегга [2,3], ряд примеров, а также интерфейс на языке Lua, позволяющий как хранить параметры термодинамических моделей многокомпонентных систем, так и управлять процессом расчёта. Примеры систем включают в себя Mg^{2+} - Ca^{2+} - NO_3^- - Cl^- , KCl - $KHPh$ - K_2Ph (Ph – фталат), H_2SO_4 - H_2O , $La(NO_3)_3$ - H_2O , Na_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O и др. В программе имеется разработанная ранее быстродействующая реализация предельных коэффициентов модели Дебая-Хюккеля для $T=200$ - 523 К и $p=0$ - 100 МПа [4], используемая большинством моделей растворов электролитов. Результаты расчётов могут быть экспортированы в формат gnuplot, а также как скрипты для MATLAB/Octave и Python/matplotlib.

В дальнейшем планируется добавление новых моделей, например, eNRTL и eUNIQUAC, а также оптимизации параметров моделей фаз по экспериментальным данным.

Литература

1. Pitzer K. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1984, 80(12), 3451-3454.
2. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96(23), 9470-9479.
3. Clegg S.L., Pitzer K.S. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96(8), 3513-3520.
4. Voskov A.L., Kovalenko N.A. *Fluid Phase Equil.*, 2020, 507, 112419.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00138).

Энтропийный подход к анализу структуры циклодекстринов в твёрдых и жидких фазах

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

КФУ, Казань, Россия

Натуральные циклодекстрины (ЦД) представляют собой класс циклических олигосахаридов, имеющих молекулярные полости. ЦД широко применяются в фармацевтике, пищевой промышленности, текстиле и косметике из-за их способности инкапсулировать различные гости в молекулярную полость. Разработка и оптимизация приложений на основе ЦД требуют точного знания структуры. Рентгеноструктурный анализ предоставляет необходимую информацию о структуре циклодекстринов. Однако необходимые для такого анализа монокристаллы не могут быть приготовлены во многих случаях, когда ЦД представляют собой кристаллические и аморфные порошки, растворы, гели и т. д. Такие формы составляют большинство промышленных применений ЦД. Универсальные термодинамические соотношения могут восполнить недостаток структурной информации о таких формах. Исследования, сосредоточенные на энтропии гидратационной воды в ЦД, раскрывают ее расположение в структуре [1], позволяя прояснить роль воды при включении гостя и соответствующих фазовых переходах.

Чтобы провести сравнение процессов включения гостя в твердой фазе и растворе, они были проанализированы с использованием шкалы термодинамической активности [2]. Этот подход позволил нам различать гидрофобный (солювофобный) эффект и другие факторы, влияющие на стабильность комплексов, такие как водородные связи и молекулярная гибкость. Последний фактор является ключевой особенностью нового подхода, позволяющего проводить независимые теоретические расчеты констант связывания гостя. Быстрая сканирующая калориметрия является современным методом, который позволил найти температуры плавления и энтальпии для природных ЦД [3]. Получение таких данных возможно благодаря чрезвычайно высоким скоростям нагрева до 2 400 000 К/мин, что открывает доступ к изучению новых процессов, которые были «скрыты» временем при использовании традиционных методов анализа. Эти данные необходимы для понимания гибкости макроцикла жидких ЦД и их сравнения с водными растворами, что раскрывает структурные особенности воды в растворах ЦД и отвечает на вопросы о концепции «высокоэнергетической воды». Такой термодинамический анализ взаимосвязей структура-свойство ЦД во всех фазах способствует оптимизации технологий включения гостей в многофазные системы (суспензии, гели), которые распространены в промышленности.

Литература

1. Gatiatulin A.K., Italmasov A.R., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2024, 98, 3297–3303.
2. Gatiatulin A.K., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. *Carbohydr. Polym.*, 2025, 349, 122962.
3. Gatiatulin A.K. et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23(21), 13120.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20024.

Термодинамика парообразования разнолигандных комплексов металлов(II) для получения высокоэмиссионных пленок

Жерикова К.В., Викулова Е.С.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Летучие магниевые комплексы востребованы в качестве прекурсоров в процессах химического осаждения из паровой фазы (МОСVD) с целью получения эмиссионных тонких пленок Mg-O-(F) и усовершенствования современных электронных умножителей. Создание номенклатуры таких прекурсоров важно не только для контроля состава пленок и условий осаждения, но и для подбора совместимых комбинаций при осаждении композитных материалов, например, легированных резистивной компонентой (Zn, Co и т. д.). Количественные данные по парообразованию (температурные зависимости давления паров, термодинамические характеристики энтальпии и энтропии фазовых переходов), а также термическое поведение в конденсированной фазе прекурсоров МОСVD имеют большое значение для эффективности процесса. Структура прекурсоров отвечает за состав соответствующего материала, например, наличие фтора в лигандах позволяет получать Mg-O-F без агрессивных со-реагентов.

β -Дикетонатные комплексы ($R'COCHCOR''$) перспективны при создании целевой библиотеки прекурсоров, поскольку их свойства можно «настраивать» с помощью концевых заместителей (R' , R''). В случае магния, как и легирующих металлов(II), необходимость введения в хелат нейтрального лиганда с целью предотвращения олигомеризации создает дополнительный способ «настройки» свойств комплекса. Важные для прекурсора МОСVD свойства, такие как летучесть и температуры плавления, в значительной степени определяются его структурой, в связи с чем выявление любых взаимосвязей структура-свойство, качественных или количественных, может существенно помочь эффективному дизайну прекурсора.

В центре внимания этой работы находится набор разнолигандных октаэдрических комплексов магния(II), $[Mg(Q)(\beta\text{-дикетонат})_2]$, с последовательным изменением лигандов (рис. 1, Q = тетраметилэтилендиимин, 2,2'-бипиридин и т. д.; β -дикетонат = лиганд с концевыми заместителями CH_3 , CF_3 , tBu и т. д.). Термодинамические свойства соединений (сублимация, испарение, плавление) были исследованы впервые с использованием $p(T)$ и калориметрических измерений. Также исследованы некоторые комплексы легирующих металлов (II) (Co, Zn и т. д.). С помощью разработанной нами методики все термодинамические характеристики энтальпии и энтропии были стандартизированы и могли использоваться в качестве основы для выявления любых корреляций структура-свойство.

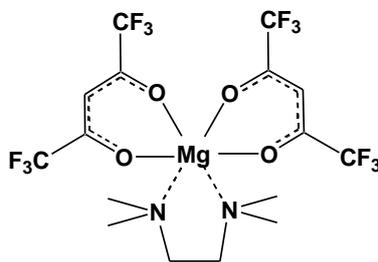


Рисунок 1. Базовая для серии магниевых соединений молекула

Литература

1. Presti F.L., Pellegrino A.L., Malandrino G. *Dalton Trans*, 2022, 51(18), 7352-7362.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-79-10272.

Конструирование электронных свойств сложного феррита для электродного материала псевдоконденсатора

Зайнуллина В.М.^{1,2}, Коротин М.А.², Владимиров Е.В.¹, Тютюнник А.П.¹,
Коряков А.Д.¹, Переверзев Д.И.¹

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²ИФМ имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Изучение электронного спектра и магнитных свойств перовскитоподобных твёрдых растворов $A'_{1-x-y}A''_xV'_{1-z}V''_zO_{3-\delta}$ при $V', V'' = \text{PM}$ современными методами расчёта электронной структуры достаточно трудная задача. Корректное описание свойств сложных систем ПМ включает учёт нескольких эффектов: разупорядочение примесей/вакансий, кулоновские корреляции на атомах ПМ и разную степень локализации t_{2g} и e_g состояний ПМ. В недавно разработанной версии метода когерентного потенциала (КП) [1, 2], благодаря использованию идеологии теории динамического среднего поля, возможен учёт одновременно эффектов разупорядочения, вызванных примесью(ями)/вакансией(ями) и кулоновских электрон-электронных корреляции на t_{2g} – оболочке разных атомов ПМ.

С помощью метода КП [1, 2] при использовании данных рентгеновской порошковой дифракции и термогравиметрического анализа для синтезированных нанопорошков $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ разработана стратегия создания электродного материала для псевдоконденсатора. В качестве исходной матрицы выбран дешёвый кубический феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с проводимостью металлического типа [3]. С целью повышения псевдоёмкости и циклической стабильности $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ предлагалось: ввести в А-подрешетку атомы La [4] и синтезировать наноразмерные порошки для расширения области кислородной нестехиометрии, $0.25 \leq \delta \leq 0.35$ и увеличение накапливаемого заряда, Q ; ввести вакансии в А-подрешетку и атомы Co в В-подрешетку феррита для определения оптимального интервала окисления/восстановления ΔV , увеличения числа редокс переходов в ΔV и повышения электропроводности.

В рамках предложенной стратегии были теоретически изучены концентрационные зависимости электронных характеристик (положение примесных Co полос t_{2g} и e_g симметрии относительно уровня Ферми; полная плотность состояний на уровне Ферми; полный и локальный магнитный момент; полная заселенность d -орбиталей Fe и Co; спиновое состояние ионов Co, Fe и др.) в ряду твёрдых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ для экспериментально установленных кристаллографических данных (сингония элементарной ячейки, параметр элементарной ячейки) и областей изменения анионных $0.05 \leq \delta \leq 0.35$ и катионных вакансий $y = 0.03, 0.05$ и концентраций лантана $x = 0.5$ и кобальта $z = 0.05 \div 0.15$. Показано, что твёрдые растворы $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.95-2.65}$ с максимальным (четыре) числом редокс переходов в оптимально подобранном интервале ΔV с металлическим и полуметаллическим характером электронного спектра являются перспективным электродным материалом для псевдоконденсатора.

Литература

1. Коротин М., Скориков Н., Зайнуллина В., Курмаев Э., Лукоянов А., Анисимов В. *Письма в ЖЭТФ*, 2011, 94, 884-889.
2. Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. *Phys. B.*, 2017, 526, 14-20.
3. Kozhevnikov V., Leonidov I., Patrakeev M., Mitberg E., Poeppelmeier K. *J. Solid State Chem.*, 2000, 158, 320-326.
4. Kozhevnikov V., Leonidov I., Patrakeev M., Markov A., Blinovskov Y. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13, 391-395.

Различные состояния воды в гидратах α - и β -циклодекстринов

Зеленина Л.Н.^{1,2}, Чусова Т.П.¹, Родионова Т.В.¹, Манаков А.Ю.¹, Крутских С.С.^{1,2}

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

Циклодекстрины (CDs) представляют собой уникальные макромолекулы, имеющие гидрофильную внешнюю поверхность и гидрофобную внутреннюю полость, в которую может быть включен широкий спектр молекул-гостей [1–2]. Эта способность позволяет им образовывать комплексы включения с разнообразными органическими и неорганическими молекулами. Циклодекстрин в составе комплекса защищает молекулу «гостя» от повреждения различными реактивными молекулами. Благодаря этому свойству CDs широко используются в фармацевтике [3], пищевой промышленности [4], в качестве неподвижных фаз в хроматографии и т. д. Твердая фаза циклодекстринов практически всегда представляет собой гидрат, и следовательно, процесс образования комплексов включения является процессом полного или частичного замещения молекул воды в гидратах CDs гостевыми молекулами. Поэтому количественные термодинамические характеристики процессов дегидратации, которые на данный момент практически отсутствуют в литературе, очень актуальны для получения разнообразных комплексов включения CDs.

Целью данной работы является всестороннее изучение процессов дегидратации гидратов α - и β -CD статическим методом с мембранными нуль-манометрами в строго равновесных условиях, поскольку эксперименты проводятся в замкнутом объеме. Измерения проводились в широких интервалах температуры ($313 \leq T/\text{K} \leq 483$), давления ($0.5 \leq p/\text{Торр} \leq 760$) и состава ($\text{CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \leq n \leq 9.82$). Точность измерений составляла 0.5 Торр, 0.5 К и 0.01 формульных единиц в значениях давления, температуры и состава твердой фазы, соответственно [5]. Полученные результаты подтверждены ¹H ЯМР-исследованием (Bruker AVANCE II+ 300 WB).

В результате была установлена термостабильность исследуемых гидратов и получены температурные зависимости давления насыщенного и ненасыщенного пара воды в процессах дегидратации: изучены 5 процессов для α -CD и 3 для β -CD. Из полученных данных ($p(T, n)$) определены энтальпии и энтропии процессов дегидратации и изменение энергии Гиббса в процессе связывания воды каркасом CD. На основе полученной информации сделаны выводы о природе взаимодействий между молекулами-хозяевами (CDs) и молекулами-гостями (вода). Основные результаты по гидратам α -CD опубликованы в [5–6].

Найденные количественные термодинамические характеристики являются новой и ценной информацией для дальнейшего использования в научных и практических задачах.

Литература

1. G. Crini. *Chem. Rev*, 2014, 114, 10940-10975.
2. N. Sharma, A. Baldi. *Drug Delivery*, 2016, 23 (3), 729-747.
3. G. Ioele, M. De Luca, et. al. *Drug Delivery*, 2017, 24(2), 33-44.
4. L. Szenté, J. Szejtli. *Trends Food Sci. Tech.*, 2004, 15, 137-142.
5. L. Zelenina, T. Chusova, et. al. *JCT*, 2021, 158, 106424.
6. L. Zelenina, T. Chusova, et. al. *JCT*, 2025, 201, 107401.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00237.

Компьютерное моделирование мефенамовой кислоты в сверхкритическом CO₂ в условиях ограниченной геометрии

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

ИХР РАН, Иваново, Россия

Аэрогели обладают рядом уникальных свойств, делающих их весьма привлекательными для использования в различных областях: низкие коэффициенты теплопроводности, электропроводности, преломления света, высокая пористость, очень низкая плотность. Существует несколько типов аэрогелей, отличающихся по составу и свойствам. Довольно распространенными типами являются кремниевые аэрогели и аэрогели на основе кристаллической наноцеллюлозы. Развитая внутренняя структура аэрогелей позволяет использовать их в качестве матриц-носителей для различных активных веществ, таких как фармацевтические соединения. Таким образом, аэрогели могут стать основополагающим компонентом для получения новых форм фармацевтических соединений. Для успешной загрузки внутрь матрицы аэрогеля вещество должно быть растворимо в сверхкритическом флюиде.

Нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) — это часто назначаемые терапевтические средства, которые хорошо задокументированы для оказания противовоспалительного, анальгезирующего и жаропонижающего действия. Фенаматы представляют собой подгруппу НПВП, которая включает несколько основных клинически назначаемых препаратов, таких как мефенамовая кислота.

В ходе исследования было проведено молекулярно-динамическое моделирование пропитки кремниевых аэрогелей и аэрогелей на основе кристаллической целлюлозы мефенамовой кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода. Моделирование проводилось при различных температурах и плотностях углекислого газа, равных 1,1 критической плотности CO₂. Для расчета свободной энергии конформационных переходов применен метод метадинамики. Он позволяет корректно рассчитать свободную энергию конформационных переходов между состояниями, разделенными высокими энергетическими барьерами. Результаты проведенных расчетов обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00257-П.

Термодинамика растворения CsBr в воде

Казаков И.В., Цветков Д.С., Мазурин М.О.

УрФУ, Екатеринбург, Россия

Бромид цезия, CsBr, представляет собой один из важных компонентов для получения рентгеночувствительных люминофоров, а также смешанных перовскитоподобных галогенидов – перспективных материалов для светодиодов и солнечных элементов. Успешное применение указанных материалов невозможно без анализа их долговременной стабильности в рабочих условиях, что подразумевает, в том числе, проведение различных термодинамических расчётов. Кроме того, термодинамическое описание фазовых равновесий в многочисленных системах с участием CsBr требует надёжной информации о его термодинамических свойствах. Имеющиеся в настоящее время в справочной литературе и термодинамических базах данных величины, к сожалению, противоречивы. Например, наблюдаются значительные расхождения в величинах стандартной энтальпии образования при 298.15 К, достигающие $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В различных работах приводятся не согласующиеся между собой величины энтальпии растворения CsBr в H_2O , а термодинамические характеристики кристаллического CsBr не согласуются с данными о его растворимости. Таким образом, стандартные термодинамические свойства CsBr требуют уточнения, что и явилось целью настоящей работы.

В результате в широком концентрационном диапазоне измерена энтальпия растворения CsBr в H_2O при 298.15 К, определена первая интегральная энтальпия растворения и энтальпия разбавления раствора CsBr, рассчитаны стандартные энтальпия и функция Гиббса образования кристаллического CsBr при 298.15 К, а также стандартная функция Гиббса растворения CsBr в H_2O в зависимости от температуры в диапазоне 288–308 К.

Литература

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. *Термохимия Часть I Общие сведения о термометрии и калориметрии*. 1964. 303 с.
2. Sanahuja A., Gomez-Esteviz J. L. *J. Chem. Thermodynamics*. 1986. 18, М-1911 P. 623-628.
3. Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monayenkova A.S., Belyaeva E.V., Uspenskaya I.A. *JCT*. 2019. V. 132. P. 432-438.
4. Fortier J.L., Leduc P.A., Desnoyers J.E. *Journal of Solution Chemistry*. 1974. Vol. 3, No.4. P. 323-349.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект 24-23-00492.

Теория коацервации раствора дипольных полимеров в условиях пространственного ограничения

Каликин Н.Н.^{1,2}, Будков Ю.А.^{1,2}, Брандышев П.Е.²

¹ ИХР РАН, Иваново, Россия

² НИУ ВШЭ, Москва, Россия

Ранее предложенная модель [1] раствора полицивиттерионных молекул продемонстрировала возможность возникновения фазового разделения жидкость-жидкость (самокоацервации), возникающего из-за конкуренции между вкладом взаимодействий исключенного объема мономерных звеньев и электростатических корреляций заряженных групп. В данной работе эта модель применяется в сочетании с разработанным термомеханическим подходом [2], позволяющим вычислять тензоры напряжений в неоднородных жидкостях. Данный подход основан на рассмотрении большого термодинамического потенциала системы в качестве функционала соответствующих параметров порядка с последующим применением теоремы Нётер. Таким образом, можно исследовать поведение раствора подобных «дипольных» полимеров, заключенного в щелевидную пору.

Моделируя адсорбцию мономерных звеньев на стенку эффективным потенциалом притяжения и фиксируя параметры, отвечающие наличию супернатантной фазы в объеме раствора, обнаружено, что для некоторого расстояния между стенками поры локальная концентрация мономерных звеньев в поре значительно превосходит концентрацию в объемной фазе раствора, что также проявляется в виде резкого максимума на кривой расклинивающего давления как функции ширины поры. Совместный анализ профилей концентрации мономерных звеньев в поре и кривых расклинивающего давления позволяет сделать заключение о формировании коацерватной пленки при малых толщинах поры, которая при дальнейшем увеличении расстояния между стенками «разрывается» на два адсорбционных слоя. В работе также рассмотрено влияние варьирования параметров изучаемой системы на проявление данного эффекта.

Литература

1. Budkov Y.A., Brandyshev P.E., Kalikin N.N., *Soft Matter* (2023). 19, 3281–3289.
2. Budkov Y.A., Kalikin N.N., Brandyshev P.E., *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2024, 123201 (2024).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 24-11-00096.

Системное моделирование функциональных материалов микро- и нано-электроники

Кузнецов В.В., Рубцов Э.Р.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Создание современных функциональных материалов микро и наноэлектроники на основе многокомпонентных твердых растворов является сложным многопараметрическим процессом. Эффективное моделирование таких систем основывается на комплексном подходе, который может быть представлен следующими этапами. Сначала формируют базу физических параметров проектируемого функционального материала, по которой определяют номенклатуру и возможные компонентные составы исходных веществ для реализуемого полупроводникового твердого раствора. К таким параметрам, например, относятся зонная и кристаллическая структуры, тип гетероперехода, длина волны излучения и пр. Составы и границы областей существования и стабильности конкретного материала определяют, применяя интерполяционные модели. Такая методология была нами реализована на примере четверных изоморфных систем A^3B^5 с использованием уравнений состояния деформированной системы в условиях псевдоморфного сопряжения гетерофаз и последующим определением критических параметров гетероструктур. Важным инструментом прогнозирования процесса синтеза материала с заданными свойствами стала когерентная фазовая диаграмма [1]. Дальнейшее понимание физико-химических процессов позволило расширить перечень используемых материалов и число компонентов в решаемых задачах. Кроме четверных изоморфных систем A^3B^5 нами были рассмотрены твердые растворы на основе соединений A^2B^6 с использованием модели ассоциированных растворов. Разработана методика определения параметров модели, в которой состав систем включал до пяти компонентов [2]. Учет кинетических аспектов формирования гетероструктуры позволяет определить устойчивость межфазной границы, а также характер релаксации системы к равновесному состоянию. Итоговым достижением развития методики моделирования функциональных свойств материалов стало объяснение образования модулированных структур многокомпонентных твердых растворов A^3B^5 и A^2B^6 в области их термодинамической неустойчивости. Был обнаружен колебательный характер энергетического взаимодействия компонентов, обусловленный определенными значениями избыточной энергии смещения и энергии упругих включений новой фазы, приводящий к резкому возрастанию амплитуды колебаний состава твердых растворов, названный нами модуляционным резонансом. Установлены условия и интервалы термодинамических параметров этого эффекта, которые реализуются как в тройных, так и четверных твердых растворах [3].

Литература

1. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. *Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов*, М.: изд-во Металлургия, 1991. 176 с.
2. Кузнецов В.В., Москвин П.П. *Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов*. СПб.: Лань, 2019. 376 с.: ил.
3. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Скуратовский С.И. *Известия РАН. Серия физическая*. 2022. Т. 86. № 11. С. 1526-1535.

Стандартизированная база данных и формат хранения экспериментальных термодинамических данных для CALPHAD-моделирования

Кузовчиков С.В.^{1,2}, Бикетов А.Р.¹, Хван А.В.², Нежурина М. И.¹

¹ НИТУ МИСИС, Москва, Россия

² МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Современное развитие CALPHAD-моделирования предъявляет повышенные требования к объёму, структурированности и качеству экспериментальных термодинамических данных. В настоящее время такие данные зачастую публикуются в неструктурированном табличном виде, что существенно затрудняет их автоматизированную обработку и интеграцию в процессы по созданию CALPHAD-моделей. Стандартизированные форматы, такие как ThermoML (XML) [1] и Pauling File (JSON) [2], обеспечивают высокую степень унификации, однако их применение связано с необходимостью использования специализированного программного обеспечения и значительными временными затратами на подготовку файлов, что ограничивает распространённость подобных решений.

В работе представлен программный модуль для валидации, хранения и выдачи экспериментальных термодинамических данных, ориентированный на CALPHAD-моделирование. Ключевым элементом решения является новый CSV-ориентированный формат загрузки данных, который обеспечивает полную семантическую реструктуризацию исходных таблиц без необходимости освоения сложных XML/JSON-форматов. Разработанная реляционная модель базы данных реализована на платформе Python/Django и PostgreSQL. Веб-интерфейс и REST-API позволяют осуществлять быструю загрузку ZIP-архивов с наборами CSV-файлов, автоматическую валидацию структуры данных и преобразование в форматы для последующей интеграции с программными решениями для CALPHAD-моделирования.

Разработанный программный модуль снижает порог технической квалификации пользователей, обеспечивает надёжное хранение и быстрый доступ к экспериментальным данным, а также облегчает их повторное использование и интеграцию в современные вычислительные методы материаловедения.

Литература

1. Frenkel M., Diky V., Chirico R.D. et al. *J Chem Eng Data*, 2011, 56(2), 307-316
2. Villars P., Berndt M., Brandenburg K. et al. *J Alloy Compd*, 2004, 367(1-2), 293-297.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039–1), МГУ им. М.В. Ломоносова

Термодинамическое исследование гидратов γ -циклодекстринов

Лавентоса Ю.Д.^{1,2}, Зеленина Л.Н.^{1,2}, Чусова Т.П.¹, Родионова Т.В.¹, Манаков А.Ю.¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГУ, Новосибирск, Россия

Циклические макромолекулы, состоящие из 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев, соответственно, представляют собой α -, β - и γ -циклодекстрины (CDs). Эти соединения образуют полость в виде усеченного конуса с гидрофильной внешней и гидрофобной внутренней частью, которая может содержать широкий спектр молекул-гостей, образуя, таким образом, различные комплексы включения «хозяин-гость» [1–2], которые благотворно влияют на физико-химические характеристики CD, такие как растворимость, термостабильность, летучесть, устойчивость к окислению, воздействию видимого и ультрафиолетового излучения и т. д. Благодаря этим свойствам CDs широко используются в аналитической химии, катализе, а также в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Вода играет важную роль в образовании комплексов включения CDs, поскольку процесс комплексообразования, по сути, представляет собой реакцию замещения молекул воды, расположенных в полостях CD, гидрофобными молекулами-гостями. Между тем количественные данные о равновесии между CDs и H_2O очень скудны и противоречивы, что затрудняет производство высококачественных материалов. Цель нашей работы – получить такие данные для гидратов γ -CD.

Гидраты γ -CD· nH_2O с различным содержанием воды ($n = 4.95–15.93$) были синтезированы и исследованы методами порошкового рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров в условиях квазипостоянного состава гидратов. Точность измерений в статических экспериментах составила 0.5 Торр, 0.5 К и 0.01 формульных единиц в значениях давления, температуры и состава твердой фазы, соответственно [3].

В результате проведенных исследований была установлена термостабильность исследуемых гидратов (ДСК), выяснена их структура (РФА) и получены температурные зависимости давления насыщенного пара воды в процессах дегидратации (статический метод). Из полученных данных ($p(T, n)$) были определены энтальпии и энтропии процессов дегидратации и изменение энергии Гиббса в процессе связывания воды с каркасом CD. Приведенная выше термодинамическая информация была использована для количественной оценки энергии связи молекул воды с γ -CD.

Литература

1. Crini G. *Chem. Rev.*, 2014, 114, 10940-10975.
2. Sharma N., Baldi A. *Drug Delivery*, 2016, 23 (3), 729-747.
3. Zelenina L., Chusova T., et. al. *JCT*, 2025, 201, 107401.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00237.

Особенности закалочной кристаллизации высокотемпературных оксидно-металлических расплавов при индукционной плавке в холодном тигле

Лопух Д.Б., Вавилов А.В., Мартынов А.П., Альмяшев В.И., Свинолупова А.С.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Исследование высокотемпературных оксидно-металлических расплавов (свыше 2000°C) представляет значительный интерес для материаловедения, в частности, для моделирования и расчетных исследований поведения таких систем, например, в случае использования их как имитаторов расплава активной зоны ядерных реакторов (кориума). Традиционными физико-химическими методами изучить процессы, протекающие в расплавах оксидно-металлических систем *in-situ* задача принципиально решаемая, но, на современном уровне технически невыполнимая. Тем не менее, об этих процессах можно косвенно судить, исследуя закалочно-закристаллизованные расплавы. Полученные в таких условиях слитки позволяют зафиксировать высокотемпературные состояния фаз, определить пределы растворимости компонентов, оценить интегральные характеристики жидкофазного состояния. В то же время традиционные методы плавки сталкиваются с проблемами взаимодействия расплавов с тиглями, ограниченными температурными режимами, восстановительными условиями среды. Индукционная плавка в холодном тигле (ИПХТ) позволяет преодолеть многие ограничения, обеспечивая длительное удержание расплава и изучение его свойств в окислительных условиях.

В работе исследовались системы на основе Al-Si-Fe-O, а именно, «базальт-железо» и «муллит-железо» при температурах до 2700 °С, варьировании состава и параметров ИПХТ. Полученные образцы в виде фрагментов слитков охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включающим сканирующую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ.

Показано, что несмотря на окислительный характер атмосферы, происходит восстановление кремния из SiO₂ и окисление железа с перераспределением этих компонентов между оксидной и металлической жидкими фазами, что противоречит известным диаграммам Эллингема и термодинамическим расчетам, из которых следует, что расплавленное железо может восстанавливать кремний из SiO₂ только при температурах выше 3400 °С, в то время как результаты проведенных тестов показывают, что процесс происходит при температурах значительно ниже этого уровня (2200–2700 °С).

Полученные в работе результаты показывают необходимость экспериментальных исследований и в других оксидно-металлических системах для определения возможности обратных окислительно-восстановительных процессов в расплавах при высоких температурах. Такой анализ может качественно изменить представления, существующие в области термодинамики оксидно-металлических расплавов. Метод ИПХТ может оказаться удобным, а, в ряде случаев, и единственно возможным инструментом для проведения таких исследований [1] в связи с возможностью регулирования температуры расплавов в необходимых диапазонах без недогрева и перегрева.

В частности, предложено исследование в высокотемпературной зоне большого числа расплавов оксидно-металлических материалов для определения новых условий реализации обратных превращений.

Литература

1. Лопух Д.Б. и др. *Расплавы*. 2024, №3. с.263–281.

Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) и его куратора Д.П. Даниловича, и лабораторию электронной микроскопии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и зав. кафедрой ЭПУ Н.Н. Потрахова за помощь в проведении физико-химических исследований.

Методика проверки термодинамических данных предшественников МОСVD на достоверность на примере *трис-β*-дикетонатов металлов

Макаренко А.М., Жерикова К.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Летучие комплексы металлов с β -дикетонами являются одними из наиболее широко используемых предшественников МОСVD для получения многофункциональных материалов. Успешная реализация процесса подразумевает наличие достоверных данных по давлению паров комплексов при заданной температуре и термодинамических характеристик их парообразования (энтальпия и энтропия). Однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные по давлению паров β -дикетонатов металлов существенно разнятся и, как правило, получены в узких температурных интервалах.

С целью получения надёжных термодинамических величин мы разработали методику проверки их на достоверность на примере *трис-β*-дикетонатов металлов. В её основе лежит идея подобия термодинамических свойств в рядах изолигандных комплексов разных металлов. Необходимым условием реализации методики является наличие базового ряда комплексов и хотя бы одного соединения из проверяемого ряда с надёжно определёнными термодинамическими данными.

Для этого мы провели систематическое исследование летучести и термического поведения широкого набора *трис-β*-дикетонатов скандия и *трис-ацетилацетонатов* металлов. В результате анализа и стандартизации литературных и полученных в данной работе данных, мы получили массив взаимосогласованных термодинамических характеристик по процессам сублимации, испарения и плавления комплексов. Методика была апробирована на рядах *трис-β*-дикетонатов различных металлов.

Предложенный подход имеет большой исследовательский и практический потенциал, так как он может быть расширен как на β -дикетонатные комплексы металлов другой валентности, включая разнолигандные, так и на металлсодержащие соединения с лигандами, отличными от β -дикетонатных.

Литература

1. Acree W., Chickos J.S. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2016, 45(3), 033101.

Авторы благодарят центр коллективного пользования ИНХ СО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы.

Термодинамический подход к моделированию свойств глубоких эвтектических растворителей

Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Петров А.В., Тойкка А.М.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

В последние годы возрастает интерес научного сообщества к так называемым глубоким эвтектическим растворителям, в которых многие исследователи видят перспективную замену традиционным органическим растворителям и, например, ионным жидкостям. Вместе с тем нельзя не отметить необходимость развития термодинамической теории для описания этого круга смесей со сложной структурой межмолекулярных взаимодействий, который является ключевым для успешного подбора глубоких эвтектических растворителей с заданными физико-химическими и техническими характеристиками.

В литературе определение глубоких эвтектических систем чаще всего связывает с образованием водородных связей между соответствующим донором и акцептором в смеси. Однако некоторые авторы, например, [1], отмечают неоднозначность подобного определения глубоких эвтектических растворителей и приводят альтернативные варианты их спецификации.

В данной работе представлены результаты моделирования фазовых равновесий и диаграмм плавкости для ряда бинарных систем, которые можно отнести к глубоким эвтектическим растворителям. Для моделирования термодинамических свойств используются уравнение Шредера–Ван-Лаара совместно с рядом популярных моделей для описания неидеальных систем (уравнение регулярного раствора [2], уравнение Вильсона, NRTL [3], UNIQUAC).

Также проводится анализ возможности использования модельного подхода идеального ассоциированного раствора для описания термодинамических свойств и анализа межмолекулярных взаимодействий в системах глубоких эвтектических растворителей. Выбор модели ассоциированного раствора обусловлен интересом в современной литературе к процессам сокристаллизации в системах с глубокими эвтектическими растворителями. В частности, результаты, полученные рядом авторов в последние годы, например, [3], свидетельствуют о наличии в системе ментол-тимол стехиометрического сокристалла. Вместе с тем, фазовые диаграммы, представленные в других работах, например, [4], на первый взгляд противоречат образованию компонентами сокристаллов. Таким образом, использование модели ассоциированного раствора может помочь раскрыть природу и особенности ассоциации в системах глубоких эвтектических растворителей и разрешить вопрос о конкретном виде фазовой диаграммы в рассматриваемой системе.

Кроме того, в работе проводится сравнение свойств глубоких эвтектических растворителей с характеристиками ряда бинарных смесей, которые обычно не относят к этому классу, для выявления закономерностей и корреляций, которые могут позволить однозначно определить молекулярную и термодинамическую природу глубоких эвтектических растворителей.

Литература

1. Martins M.A.R., Pinho S.P., Coutinho J.A.P. *J. Solution Chem.*, 2019, 48, 962-982.
2. Principe M., Mazzeo P.P., Vacchi A. *RSC Mechanochem.*, 2025, 2, 61-71.
3. Alhadid A., Jandl C., Mokrushina L., Minceva M. *Crist. Growth Des.*, 2021, 21(11), 6083-6091.
4. Schaeffer N., Abranches D.O., Silva L.P. et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 2203-2211.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 25-23-00021.

Особенности сольватации бикалутамида в растворителях различной полярности: структурные и энергетические характеристики на основе данных ЯМР и QТАИМ анализа

Мололина А.А., Соборнова В.В., Белов К.В., Крестьянинов М.А., Ходов И.А.

¹ Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

² Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Влияние растворителя на конформационную динамику и образование твердых форм лекарственных препаратов представляет особый интерес для физической и фармацевтической химии. Сольватация выступает определяющим фактором, регулирующим процессы кристаллизации и формирование полиморфных модификаций через конформационное равновесие в растворе. В связи с этим, определение долей групп конформеров малых молекул в растворах, а также влияния растворителя на стабилизацию определенных структур, становится особенно важным для прогнозирования и контроля формирования конформационно-определяемых форм. В данном исследовании методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучено влияние сольватации и невалентных взаимодействий на конформационную динамику бикалутамида (BCL) – антиандрогенного препарата, применяемого в терапии рака предстательной железы. Полученные результаты открывают перспективы для направленной модификации молекулы бикалутамида и разработки новых лекарственных форм с улучшенными фармацевтическими характеристиками.

Комбинированное применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и квантово-химических расчетов позволило установить значительное влияние растворителя на конформационную динамику бикалутамида. В работе использован комплексный подход, включающий анализ, одномерных (^1H , ^{13}C) и двумерных спектров (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC), на основании которых был выполнен анализ экспериментов ядерного эффекта Оверхаузера (^1H - ^1H NOESY). Исследование конформационного состояния BCL проведено в ряде дейтерированных растворителей различной полярности: C_6D_6 , CDCl_3 , CD_3CN и ДМСО- d_6 . Результаты исследования показали, что в ряду растворителей C_6D_6 – CD_3CN – ДМСО- d_6 – CDCl_3 доля «закрытых» конформеров составляет 15.3 %, 60.4 %, 80.5 % и 94.8 % соответственно, тогда как доля «открытых» конформеров – 84.7 %, 39.6 %, 19.5 % и 5.2 % [1]. Дополнительные квантово-химические расчеты, выполненные с использованием методики QТАИМ, подтвердили, что стабилизация «закрытых» и «открытых» конформеров бикалутамида обусловлена множественными невалентными взаимодействиями, которые претерпевают наибольшие изменения в присутствии молекул бензола, что приводит к «раскрытию» структуры.

Литература

1. Mololina A.A., Khodov I.A. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 423, 126921

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 24-23-00318).

Влияние графенового наполнителя на физико механические свойства полимерных систем

Рахманов А.А., Бугров А.С.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Существующие полимерные материалы, применяемые в актуаторах для робототехники, имеют невысокую плотность и прочность, в связи с чем не обеспечивают приемлемого усилия взаимодействия с внешней средой при работе актуатора. Для повышения этих характеристик предполагается использовать наполнители с электрической проводимостью, наиболее актуальный из них – графен. При добавлении 1.5 % графена в полимер, создаются преключенные кластеры, которые увеличивают прочность композиции, а так же ее электро- и теплопроводность. Так же, такие композиции можно использовать для создания защитных демпфирующих покрытий, так как графеновые кластеры хорошо распределяют энергию удара в полимерной матрице, увеличивая прочность покрытия до 40 %. [1], [2]

Цель работы – рассмотреть возможность получения графена из графита марок ГЭ-4, ГЛ-1, терморасширенный EG-350, терморасширенный ИВС, а также – сравнение полученных материалов методом расщепления в кислотах, с коммерческим графеновым порошком. Также, используя графеновый наполнитель в силоксановых и полимочевинной полимерных матрицах, рассмотрим изменения физико-механических характеристик этих полимеров.

Литература

1. Mulat Alubel Abteu, François Boussu, Pascal Bruniaux. *Universite of Lille, ENSAIT, GEMTEX Lab*, 2 Allee Louise et Victor Champier, 59056, Roubaix, France.
2. Erik Carton, Hans Broos. *Conference: UTECH*. Maastricht. April 2012, <https://resolver.tno.nl/uuid:e181e071-7f19-4971-ba32-cc3220f6d642>

Электроактивные материалы на основе мультиблочных сополиуретан-мочевин и восстановленного оксида графена

Рахманов А.А.¹, Камалов А.М.², Бугров А.Н.^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

Электроактивные полимерные материалы, как правило, представляют собой диэлектрическую матрицу, в которой наноразмерные включения наполнителя формируют сеть электропроводящих каналов. Это позволяет осуществлять электрорезистивный нагрев композита до температур релаксационных или фазовых переходов в полимерных цепях. Размораживание сегментальной подвижности макромолекул и разупорядочение структурированных участков полимерной цепи за счет пропуска электрического тока через наполнитель дает возможность обратимо изменять геометрические или структурные параметры материала. Поэтому электроактивные полимеры широко используются при изготовлении различных электроприводов, функционального текстиля, электромагнитных защитных экранов и покрытий, а также искусственных мышц и сосудов.

В данной работе разрабатывались электроактивные полимерные материалы на основе мультиблочных сополиуретанмочевин и многослойного восстановленного оксида графена (ВОГ). Электропроводящий наполнитель синтезировали из различных марок графита, а именно ГЭ-4, ГЛ-1, терморасширенного ГСМ-1 и EG-350. Первоначально смесь концентрированных серной и ортофосфорной кислот в соотношении 9 к 1 интеркалировалась в межслоевое пространство графита, после чего в дисперсию графитовых частиц при захлаживании на ледяной бане добавлялся окислитель. Далее смесь постепенно разогревалась до 75°C и к ней добавлялась деионизированная вода, а после эксфолиации листов окисленного графена содержащийся в ней окислитель восстанавливали перекисью водорода. Оксид графена (ОГ), полученный из разных марок графита многократно промывался деионизированной водой посредством центрифугирования, после чего высушивался и термически восстанавливался в среде водорода при температуре 800°C. Как окисленная, так и восстановленные формы графена исследовались с помощью методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния с целью определения степени их восстановления и эксфолиации.

Введение проводящих частиц многослойного ВОГ в матрицу сегментированных сополиуретанмочевин осуществлялось *in-situ*. На первой стадии в расплаве проводили терминирование концевых гидроксидных групп простого полиэфира с помощью 4,4'-дифенилметандиизоцианата, а на втором этапе к полученным в результате их взаимодействия макродиизоцианатам добавляли дисперсию частиц ВОГ в амидном растворителе наряду с удлинителем цепи, в качестве которого использовался 4,4'-диаминодифенил. Были приготовлены самонесущие композитные пленки на основе сополиуретанмочевины с содержанием частиц ВОГ 0.5, 1 и 1.5 масс.%. Согласно полученным зависимостям удельного электрического сопротивления композита от напряжения все композитные пленки проводили электрический ток, т. е. уже при содержании ВОГ 0.5 масс.% достигался порог перколяции и формировалась сеть проводящих каналов. С увеличением концентрации графена в сополиуретанмочевине с 0.5 до 1.5 масс.% удельная электрическая проводимость монотонно повышалась.

Комбинированный подход, включающий квантово-химические расчеты и метод групповых вкладов для прогнозирования энтальпии образования органических соединений

Самаров А.А.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Проведение термодинамического анализа реакций позволяет оценить возможность проведения реакции, определить максимальную степень превращения реагентов, глубину реакции и выход целевых продуктов. Также этот анализ помогает узнать температуру, при которой протекает реакция, и исследовать образование побочных продуктов, что позволяет оценить теоретическую селективность процесса и, как следствие, качество конечных продуктов.

При проведении термодинамического анализа необходимо использовать достоверные данные о свойствах всех компонентов реакционной системы. Поэтому получение достоверных термодинамических данных является одной из основных задач.

С развитием экспериментальной техники и вычислительной химии в последние годы достигнут значительный прогресс в формировании достоверной базы термодинамических данных для большого числа веществ. Однако остается много соединений, для которых надежные термодинамические данные либо отсутствуют, либо ошибочны. Поскольку экспериментальное измерение термохимических данных часто является сложным и дорогостоящим процессом, теоретический подход по-прежнему остается актуальным. Условно его можно разделить на два основных типа: методы групповой аддитивности и квантово-химические методы. Несмотря на свою эмпирическую основу, методы групповой аддитивности сохраняют свою эффективность и достаточную точность оценки термодинамических параметров химических соединений даже при современном уровне вычислительной мощности. Метод аддитивного группового вклада Бенсона особенно удобен и эффективен для простых соединений, учитывая соответствующие параметры и возможность пренебречь деформациями и другими внутримолекулярными взаимодействиями или адекватно учитывать их с помощью дополнительных поправок. Это означает, что метод Бенсона часто сталкивается с трудностями при работе с многофункциональными, ароматическими или полициклическими молекулами.

В данной работе предлагается новый подход, объединяющий квантово-химическое моделирование и метод группового вклада, что позволяет учитывать дополнительные неаддитивные эффекты и взаимодействия. Данный метод использует квантово-химические расчеты для определения дополнительных параметров, аналогичных основным параметрам Бенсона для аддитивной части энтальпии образования соединений. Разработанный подход был апробирован на различных классах соединений, включая алканы, циклоалканы, спирты, кетоны и ароматические углеводороды. Среднее абсолютное отклонение для всех анализируемых веществ не превышает 1,8 кДж/моль, что свидетельствует о высокой точности предлагаемого метода.

Термические свойства летучих *трис*- β -дикетонатов индия

Сартакова А.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Системы на основе оксида индия(III) относятся к прозрачным проводящим оксидам (ППО) с уникальными свойствами, благодаря чему находят применение в оптоэлектронике, газовых датчиках, элементах для солнечных батарей и прочих областях. MOCVD – процесс, способный существенно расширить применение этих плёнок, поскольку позволяет формировать материалы разнообразнейших составов на объектах сложных конфигураций.

Реализация MOCVD обусловлена природой используемых соединений-предшественников и их термическими свойствами – стабильностью, агрегатным состоянием, летучестью и т.д. β -Дикетонатные комплексы металлов $(M(R_1COCHCOR_2)_n)$ (рис. 1) наиболее часто используются в качестве предшественников для MOCVD-процессов, благодаря возможности широко изменять термические свойства за счёт варьирования заместителей R_1 и R_2 .

В данной работе получены и охарактеризованы набором физико-химических методов новые *трис*- β -дикетонатные комплексы индия с различными заместителями R_1 и R_2 (CH_3 , CH_2CH_3 , CHF_2 , CF_3 , CF_2CF_3 и др.). Определены температуры и термодинамические характеристики плавления соединений. Давления их насыщенных паров определены тремя независимыми методами: методом потока, статическим методом и методом Кнудсена. Термодинамические характеристики рассчитаны при средней температуре экспериментального интервала, а также отнесены к 298.15 К по разработанной в ИНХ СО РАН методике [1, 2]. Последнее позволяет проводить корректное сравнение свойств различных комплексов между собой. С целью установления зависимости термических свойств комплексов от строения, для некоторых методом РСА установлены кристаллические структуры и проведён кристаллохимический анализ, включающий исследование укороченных межмолекулярных взаимодействий.

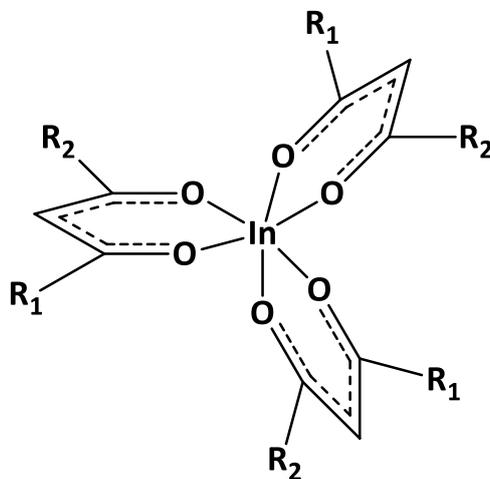


Рисунок 1. Строение *трис*- β -дикетоната индия

Литература

1. Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V. *Coatings*, 2023, 13(3), 535:1-20.
2. Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. *Fluid Phase Equilib*, 2018, 472, 196–203.

Автор благодарит сотрудников ЦКП ИНХ СО РАН, Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы, а также сотрудников ИГХТУ д.х.н. Моталова В.Б. и доцента, к.х.н. Дунаева А.М. за проведение экспериментов по определению давления насыщенных паров методом Кнудсена.

Термические свойства бис-β-дикетонатов меди

Сартакова А.В.¹, Сысоев С.В.¹, Жежера М.^{1,2}, Жеравин А.А.³

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГУ, Новосибирск, Россия

³ ФГБУ «НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина», Новосибирск, Россия

Наночастицы меди зарекомендовали себя как антибактериальные агенты, что обеспечивает перспективность использования покрытых ими имплантатов. Комбинирование медьсодержащих агентов с благородными металлами (Ir, Pt, Au) в составе многокомпонентных покрытий позволяет, во-первых, повысить биосовместимость изделия и, во-вторых, сформировать гальванопары для ускорения процесса окисления. Получение таких гетероструктур на сложных изделиях возможно с помощью метода МОСVD (химического осаждения из газовой фазы). Однако организация совместного осаждения наночастиц данным методом накладывает ограничения на условия работы и свойства используемого соединения-предшественника. Это, в свою очередь, требует развития химии координационных соединений меди и анализа их термических свойств.

В рамках данной работы был выбран ряд β-дикетонатов меди(II) ($\text{Cu}(\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CR}'\text{C}(\text{O})\text{CR}_2)_2$) (рис. 1) с различными терминальными (R_1 и R_2) заместителями и заместителями при углероде металлоцикла (R'). Температура, энтальпия и энтропия плавления комплексов определены с помощью ТГ/ДТА и ДСК. Давления их насыщенных паров определены с помощью метода потока. Эмпирическим способом оценены ΔC_p парообразования соединений, что позволяет относить термодинамические характеристики соответствующих процессов не только к средней температуре экспериментального интервала, но и к стандартной или требуемой при осаждении покрытий в процессе МОСVD. С целью подбора оптимальных условий осаждения медьсодержащих материалов проведено термодинамическое моделирование CVD-диаграмм – зависимость равновесного фазового состава системы от соотношения реакционной смеси при определённых температурах и давлениях.

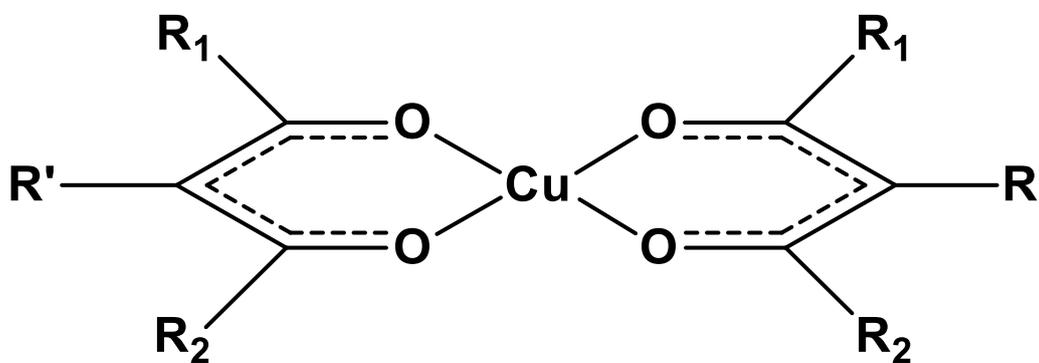


Рисунок 1. Строение бис-β-дикетоната меди

Литература

1. Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V. *Coatings*, 2023, 13(3), 535:1-20.
2. Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. *Fluid Phase Equilib*, 2018, 472, 196–203.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 25-15-00328.

Авторы благодарят ЦКП ИНХ СО РАН за проведение ТГ и ДСК исследований.

Термодинамические свойства высокоэнтропийных оксидов со структурами перовскита и каменной соли

Середа А.В., Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Высокоэнтропийные оксиды – это многокомпонентные системы, которые за счёт равномерного соотношения и случайного распределения катионов в одной или нескольких подрешётках, обладают высокими значениями конфигурационной энтропии. В последние годы они привлекают внимание исследователей благодаря устойчивости при высокой температуре и потенциально уникальному набору электрических, магнитных и каталитических свойств, а также широким возможностям настройки этих свойств за счёт варьирования состава. Однако в литературе крайне мало сведений о термодинамических свойствах высокоэнтропийных оксидов, и большинство утверждений об их «энтропийной стабилизации» ничем не подкреплены.

Данная работа посвящена синтезу и изучению термодинамических свойств высокоэнтропийных перовскитов $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ и оксида со структурой каменной соли $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$.

Кобальтиты были получены глицерин-нитратным методом из оксидов R_2O_3 , где R — La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, оксида празеодима Pr_6O_{11} и металлического Co, взятых в стехиометрических соотношениях. Смеси прекурсоров последовательно отжигались при 900 и 1000 °C по 12 ч с промежуточными перетираниями. Затем были спрессованы таблетки, которые отожгли при 1100 °C в течение 10 ч и закалили. Оксид $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ был синтезирован твердофазным методом из оксидов MO, где M — Cu, Mg, Ni, Zn, и оксида кобальта Co_3O_4 , взятых в стехиометрических отношениях. Смесь прекурсоров отжигалась сначала при 1000 °C в течение 12 ч, затем трижды при 1100 °C по 12 ч с промежуточными перетираниями. После этого были спрессованы таблетки, которые отожгли при 1100 °C в течение 66 ч и закалили.

Фазовый состав всех исследуемых образцов был подтверждён методом РФА (Shimadzu XRD-7000). Были получены карты распределения элементов в образцах методом СЭМ-ЭДС (TESCAN MIRA 3). Методом растворения в молибдатном расплаве $3\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$ при 800 °C (Setaram Alexsys) были получены энтальпии растворения для всех образцов, кроме $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Зависимость теплоёмкости от температуры была определена методом ДСК (Setaram Sensys Evo TG-DSC) при температурах от комнатной до 500 °C.

Термическую устойчивость высокоэнтропийных кобальтитов исследовали методом ДТА (Derivatograph Q-1500 D). Содержание кислорода и зависимость кислородной нестехиометрии от температуры для кобальтитов $(5\text{R}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$ определяли методом ТГ (Setaram Sensys Evo TG-DSC). Также для кобальтитов были определены энтальпия восстановления методом восстановления в токе водорода при 660.33 °C (Setaram Sensys Evo TG-DSC) и энтальпийные инкременты при 660.33 °C методом дроп-калориметрии (Setaram МНТС 96EVO). Значения стандартной энтальпии образования, рассчитанные по энтальпиям растворения и восстановления, не противоречат друг другу. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными о свойствах простых перовскитоподобных кобальтитов редкоземельных элементов.

Для $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ методом адиабатной калориметрии (калориметр БКТ-20) была получена зависимость теплоёмкости в диапазоне температур 80–350 К, а с помощью метода дроп-калориметрии (Setaram МНТС 96EVO) измерены инкременты энтальпии при 850–1200 °C. С использованием оригинальных и литературных данных для $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ впервые (для какого-либо высокоэнтропийного оксида) определена температурная зависимость энергии Гиббса в широком диапазоне температур.

Литература

1. Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Sereda A.V. et. al. *J. Alloys Compd.*, 2024, 1003, 175645.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 24-23-00478.

Термохимия гетеродопированных атомами N, P и Si малослойных графитовых фрагментов

Суслова Е.В.¹, Сивенкова Е.В.¹, Дмитриченко С.Н.¹, Яковлев С.В.², Савилов С.В.^{1,2}

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

² ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Внутренняя энергия углеродных наноматериалов (УНМ) зависит от строения и состава углеродных наночастиц. Например, углеродные нанотрубки и волокна являются термодинамически метастабильными: стандартная энтальпия образования положительная величина [1]. При модификации их поверхности карбоксильными и гидроксильными группами энтальпия становится величиной отрицательной, а структура стабилизируется [2]. Гетероатомы азота в составе УНМ так же стабилизируют структуры УНМ [3]. В представленной работе впервые определены теплоты горения и стандартные значения энтальпии горения и образования N-, P-, Si-допированных малослойных графитовых фрагментов (МГФ).

N-, P-, Si-допированные МГФ получали пиролизическим разложением ацетонитрила, растворов PPh_3 в толуоле или $SiMe_4$ в гексане соответственно при 900 °С в течение 30 мин в присутствии темплата MgO. По данным просвечивающей электронной микроскопии, морфология N-, P-, Si-МГФ схожа: частицы представляли собой 7–10 углеродных слоев площадью ~ 15·15 нм², сложенные в стопки. Содержание гетероатомов подтверждали методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Содержание адсорбированной воды и несгораемый остаток определяли методом термогравиметрии. Теплоту горения определяли методом изотермической бомбовой калориметрии. В качестве внутреннего стандарта использовали бензойную кислоту, сжигание осуществляли с добавлением в калориметрический сосуд воды, согласно рекомендациям [4]. Показано, что гетероатомы в составе МГФ существенно меняют их термохимические характеристики и стабилизируют структуру. Отдельно рассмотрен способ стабилизации структур N-, P-, Si-допированных МГФ поверхностной модификацией карбоксильными и гидроксильными группами. Для этого получены окисленные образцы N-, P-, Si- МГФ обработкой раствором азотной кислоты.

Литература

1. Suslova E.V., Maslakov K.I., Savilov S.V. et al. *Carbon*, 2016, 102, 506-512.
2. Suslova E.V., Chernyak S.A., Savilov S.V. et al. *J Therm Anal. Calor.*, 2018, 133(1), 313-319.
3. Suslova E.V., Savilov S.V., Ni J. et al. *PCCP*, 2017, 19, 2269-2275.
4. Cox J.D., Challoner A.R., Meetham A.R. *J. Chem. Soc.* 1954. P. 265-271.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 25-23-00117.

Авторы использовали оборудование, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Межмолекулярные взаимодействия и термодинамические свойства глубоких эвтектических растворителей

Тойка А.М., Петров А.В., Мисиков Г.Х.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Работы, посвященные глубоким эвтектическим растворителям (deep eutectic solvents, DES), занимают весомое место в мировой научной литературе. К сожалению, анализ публикаций показывает, что содержание термина DES становится все более размытым и неопределенным: принадлежность смесей к DES, чаще всего, не определяется этим термином, в соответствии с известными положениями физико-химического анализа, а связывается с характеристиками межмолекулярных взаимодействий (доноры и акцепторы водородных связей). Хотя свойства (диаграммы состояния) эвтектических систем, безусловно, определяются взаимодействием компонентов, образование водородных связей не может считаться уникальным признаком DES. Одним из очевидных пробелов большинства работ является отсутствие данных о твердых фазах, необходимых для представления диаграмм эвтектических систем. В докладе представлены и другие результаты критического анализа литературы о DES.

В то же время, если рассматривать именно эвтектические системы, ряд вопросов представляет фундаментальный интерес. Например: а) какие факторы определяют «глубину», то есть относительно низкую температуру плавления ($T_{пл}$) эвтектики, б) какие взаимодействия в твердых фазах приводят к плавлению гетерогенной смеси эвтектического состава, в том числе, образованной кристаллами чистых компонентов, при указанных температурах, существенно отличающихся от $T_{пл}$ чистых веществ, в) как атомно-молекулярная структура DES определяет их макроскопические термодинамические свойства. В данном сообщении также приводятся некоторые результаты наших исследований возможных подходов к оценке термодинамических параметров (точнее, вида диаграмм состояния DES) на основе данных молекулярной динамики и квантовой химии. Эти вопросы рассматриваются на конкретном примере DES «пятого типа», то есть неионных смесей, а именно, системы 1-ментол – тимол.

Расчеты структурных свойств DES (расположения молекул ментола и тимола) проводились в несколько этапов. Предварительно методом DFT в подходе COSMO была рассчитана электронная структура молекул, оптимизирована их геометрия, оценены зарядовые состояния на атомах по схеме Малликена. Далее методом молекулярной динамики при 343 К были рассчитаны и проанализированы радиальные функции распределения для ряда составов данной системы. В расчетах применялся программный пакет Materials Studio с использованием модулей DMol³, Amorphous Cell, Forcite. Корреляции с термодинамическими характеристиками обсуждались с привлечением значений избыточной энергии Гиббса, рассчитанных по экспериментальным данным о равновесии с паром (полученных динамическим методом).

Результаты молекулярно-динамического и термодинамического анализа сопоставлены с данными авторов [1, 2], опубликовавших наиболее надежные, хотя и противоречивые экспериментальные и расчетные данные об этом DES. В докладе представлен сравнительный анализ комплекса наших и указанных данных. Показано, в частности, что анализ свойств DES, диаграмм состояния и межмолекулярных взаимодействий должен обязательно включать сведения о твердых фазах: составе эвтектики и растворимости в твердом состоянии.

Литература

1. Alhadid A., Jandl Ch., Mokrushina L., Minceva M. *Cryst. Growth Des.*, 2021, 21(11), 6083–6091.
2. Schaeffer N., Abranches D.O., Silva L.P., et al. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(5), 2203-2211.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 25-23-00021.

СЕКЦИЯ 2.
Фазовые равновесия.
Диаграммы состояния

Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств в системах Fe-Co-RE (RE=Sm,Tb,Ho)

Баженова И.А.^{1,2}, Хван А.В.¹, Чеверикин В.В.¹

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

² Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системах переходных (ПМ, Me) и редкоземельных (РЗМ, RE) металлов представляет интерес с точки зрения развития фундаментальной науки, а также для практиков, работающих с магнитными материалами.

Однако фазовые равновесия в двух- и трехкомпонентных системах, образованных Fe, Co, Sm, Tb и Ho, обычно плохо изучены и часто бывают ограничены по концентрациям РЗМ.

Целью работы было изучение фазовых равновесий и построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем Tb-Fe-Co, Sm-Fe-Co, Fe-Ho, а также определение энтальпий образования интерметаллических фаз.

При выполнении работы использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), калориметрии сброса и растворения, рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового анализа (РФА), металлографии с использованием оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

В результате проведенных исследований впервые была построена экспериментальная диаграмма состояния системы Co-Tb. Для систем Co-Fe-Tb и Sm-Fe-Co были предложены экспериментальная диаграмма плавкости, изотермические сечения, вертикальные сечения и схемы реакций. Также выполнены измерения по определению энтальпии образования ранее неисследованных интерметаллидов и проанализирован характер изменений тепловых эффектов в ряду РЗМ.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект "Экспериментальное исследование фазовых превращений и свойств сплавов систем Fe-РЗМ-ПМ с целью поиска перспективных составов для создания постоянных магнитов" №18-7310219Р)

Авторы выражают благодарность Ю.В. Фартушной, Ю.Д. Шакировой, Е.В. Гвоздевой за помощь в подготовке данного исследования.

Твердые растворы в системе As–P

Баранова Т.В., Семенова Г.В., Сушкова Т.П.

ВГУ, Воронеж, Россия

Получение фосфора и мышьяка в виде 2D-структур (фосфорен, арсенен) обусловило активизацию исследований как аллотропных модификаций пниктогенов, так и многокомпонентных двумерных материалов с их участием [1]. В [2] из серого мышьяка и красного фосфора синтезировали As_xP_{1-x} ($x = 0-0,83$) – полупроводник со структурой черного фосфора, легко расслаивающийся на двумерные чешуйки, с возможностью настройки электронных и оптических свойств путем изменения состава. В то же время вопрос о пределах взаимной растворимости в системе As–P до сих пор остается открытым. Известны две версии фазовой диаграммы системы As–P: согласно той, что приводится в современных справочниках, в системе существует промежуточная бертоллидная γ -фаза, плавящаяся по перитектической схеме, и ограниченные твердые растворы на основе красного фосфора и мышьяка [3]. Согласно [4], промежуточной фазы нет, а имеются твердые растворы на основе ромбоэдрического мышьяка и орторомбического фосфора. Качественных рентгенографических исследований в [3, 4] не проводилось, природа γ -фазы, ее кристаллическая структура не исследовалась. В настоящей работе методом рентгенофазового анализа были исследованы сплавы системы As–P с содержанием фосфора менее 0,4 мол. д.

Образцы синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из красного фосфора ОСЧ-9-5 и серого мышьяка, очищенного от оксидов вакуумной сублимацией. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре *EMPYREAN* в геометрии θ – θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Сначала были исследованы образцы чистого красного фосфора, выдержанные в вакуумированных ампулах под давлением собственного пара при разной температуре. После выдержки при 480°C сохранялась картина, характерная для рентгенаморфного красного фосфора; в случае образцов, выдержанных при 550°C и 605°C (выше точки плавления), в спектрах наблюдались рефлексы черного фосфора и несколько линий фиолетового фосфора Гитторфа моноклинной структуры. Для образца состава $As_{0,67}P_{0,33}$ (отвечает области гомогенности промежуточной γ -фазы согласно [3]), полученного из расплава, на дифрактограммах присутствовали рефлексы орторомбической и моноклинной фаз фосфора, однако смещенные в сторону меньших углов, что свидетельствует о формировании твердого раствора на основе фосфора. Отжиг этого образца в течение 100 ч приводил к перераспределению интенсивности рефлексов в пользу орторомбической фазы, то есть по мере приближения к равновесию моноклинная модификация постепенно переходит в термодинамически стабильную орторомбическую. Твердофазный отжиг в течение 100 ч смеси α -мышьяка и красного фосфора в молярном соотношении 2:1 при температурах 500 и 550°C также приводил к формированию твердых растворов. Таким образом, появление черного фосфора в образцах системы P–As – следствие поведения самого фосфора при достаточно высокой температуре.

На дифрактограммах сплавов с содержанием фосфора менее 70 мол. % помимо рефлексов черного фосфора фиксируются линии ромбоэдрического (серого) мышьяка, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний, что говорит о формировании твердого раствора на основе α -As. Расчет параметров кристаллической решетки ромбоэдрической структуры позволил оценить максимальную растворимость фосфора в мышьяке, которая составляет не более 4 мол. %.

Литература

1. Osters O. [et al.]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51, 2994.
2. Liu B. [et al.]. *Adv Mater.*, 2015, 27(30), 4423-4429.
3. Угай Я.А., Семенова Г.В., Гончаров Е.Г. *Журнал неорганической химии*, 1981, 26, 2218.
4. Krebs H., Weitz H., Worms K.H. *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1955, 280, 119.

Молекулярное и термомеханическое моделирование натяжений на границе раздела рассол-нефть и рассол-газ в пластовых условиях

Вишняков А.^{1,2}, Будков Ю.А.^{3,4}, Аль-Шаммари С.⁵

¹ Aramco Innovations LLC, Москва, Россия

² МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт Химии Растворов РАН, Иваново, Россия

³ Высшая Школа Экономики, Москва, Россия

³ Saudi Aramco EXPEC ARC, Дахран, Саудовская Аравия

Прогнозирование межфазных натяжений (МФН) и контактных углов в условиях пласта очень важно для планирования многочисленных процессов на начальном этапе, включая многофазную фильтрацию и секвестрацию CO_2 в глубоких соленых водоносных горизонтах. Высокие температуры и давления, присутствие нескольких газов (CO_2 , CH_4 , H_2S) и сложный состав рассола представляют собой серьезные проблемы, которые решаются с помощью молекулярного моделирования. Во-первых, разрабатывается молекулярная модель сырой нефти и подгоняется под экспериментальные данные для конкретного месторождения. Модель представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов и может быть легко параметризована под экспериментальные данные: плотность, хроматографический анализ и кривая дистилляции (рис. 1). Асфальтены и метан также включены. Присутствие асфальтенов значительно усиливает адсорбцию ароматических соединений на границе раздела нефть-вода, усиливая влияние ароматичности на ИФТ. Содержание метана увеличивает ИФТ, причем более выраженный эффект наблюдается в присутствии асфальтенов. Увеличение давления приводит к увеличению ИФТ для нефтей с высоким содержанием метана и асфальтенов, тогда как влияние давления незначительно для деасфальтированной нефти с низким содержанием метана. Результаты моделирования используются для разработки линейной модели, описывающей зависимость ИФТ от температуры, давления, содержания газа и солености рассола [1].

Прогнозирование ИФТ вода—метан в пластовых условиях является давней проблемой, осложненной концентрированными рассолами, часто присутствующими в пластовых условиях. Увеличение ИФТ, вызванное составом рассола, моделируется с использованием термомеханического подхода [2] на основе тензора напряжений, полученного из моделирования адсорбции ионов на границе раздела. Метод дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

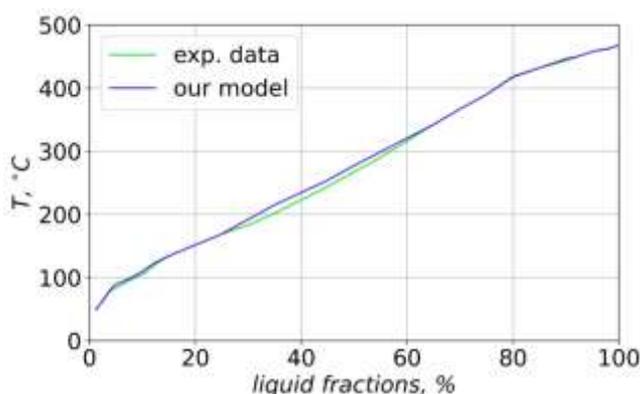


Рисунок 1. Дистилляционная кривая нефти Ямбургского месторождения: эксперимент и молекулярная модель

Литература

1. Khovental P., Kopanichuk I., Kevorkyants R., Maerle, K., Yurchenko A., Vishnyakov A.J. *Mol. Liq.*, 2025, 424, 127019
2. Budkov Y.A., Kalikin N.N., Brandyshev P.E. *J. Chem. Phys.*, 2024, 160, 164701

Свободные энергии ПАВ в узком зазоре и влияние адсорбционного равновесия на расклинивающее давление

Вишняков А.^{1,2}, Цыганков Д.², Трусов Е.²

¹ Aramco Innovations LLC, Москва, Россия

² МГУ им. Ломоносова, Физический ф-т, Москва, Россия

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются для стабилизации коллоидных растворов, в том числе, в процессах добычи и первичной переработки нефти. В презентации рассматривается особый случай ПАВ вещества, образованных небольшим адсорбирующим сегментом и длинным линейным растворимым сегментом. Примерами являются ПАВ типа $C_{14}EO_{50+}$, производимые компанией Sasol.

Поверхностные силы, модифицируемые такими ПАВ, предсказываются с помощью термодинамических моделей, функционалов плотности и молекулярного моделирования. Однако почти все они предполагают, что адсорбция не зависит от расстояния h между поверхностями. В действительности сближение коллоидных частиц вызывает увеличение химического потенциала ПАВ, десорбцию и понижение расклинивающего давления $\Pi(h)$.

Для установления сорбционно-десорбционного равновесия с окружающей средой химические потенциалы полимерного сегмента в зазоре между твердыми поверхностями рассчитываются методом калибровочной ячейки [1–2] и расширенных ансамблей [3]. Зависимость химического потенциала и Π от h позволяет решить обратную задачу, то есть перейти к концентрации в равновесном растворе как независимой переменной. Результаты моделирования сравниваются с теорией функционала плотности и показывают, радикальное снижение $\Pi(h)$ из-за десорбции. Кроме того, в работе исследуется структура перекрывающихся слоев ПАВ в зазоре между поверхностями коллоидных частиц и связывается с изменением химического потенциала.

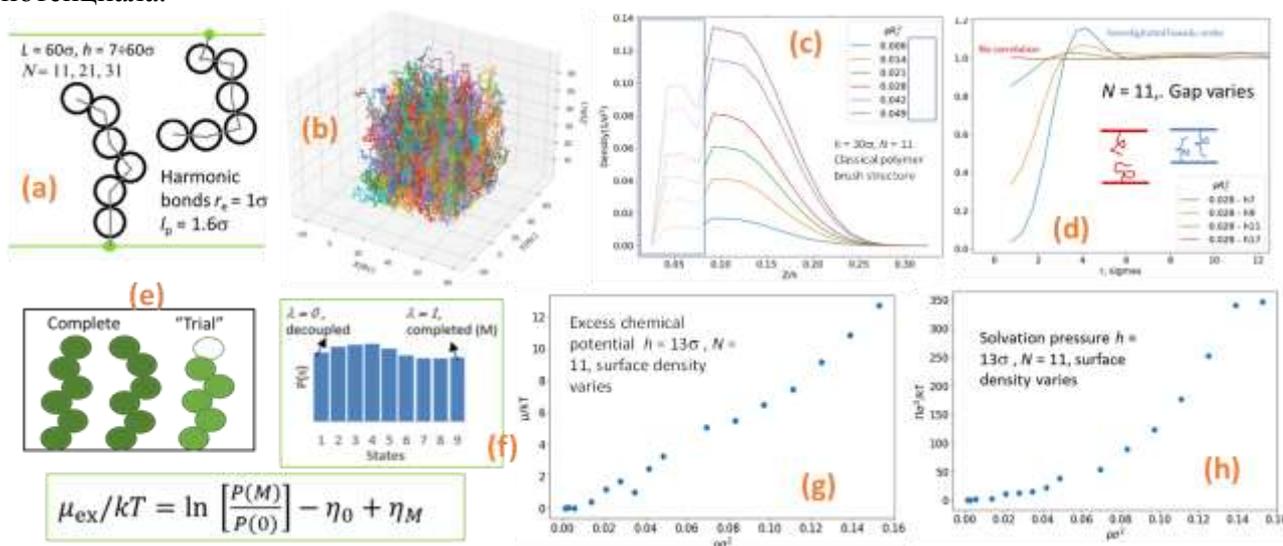


Рисунок 1. (a) схема моделирования, (b) пример конфигурации слоя ПАВ (c) профили концентрации мономеров для различных условий, (d) $g(r)$ в плоскости между слоями, (e-f) расчет химического потенциала с использованием метода расширенного ансамбля, (g) зависимости химпотенциала цепи от концентрации, (f) пример $\Pi(h)$

Литература

1. Vishnyakov A., Neimark A.V. *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 224103
2. Rasmussen C.J., Vishnyakov A., Neimark A.V. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 144903
3. Faria B.F., Palyulin V.V., Vishnyakov A. *Coll. Surf. A.* 2022. 649. 129443

Исследование фазовых равновесий и экстракционных возможностей глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина в системах спирт – простой эфир

Володина Н.Ю., Приходько И.В., Самаров А.А.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время одним из наиболее распространённых методов разделения смесей является ректификация. Однако при получении простых эфиров в промышленности возникают сложности при разделении эфиров и спиртов, так как они могут образовывать азеотропные смеси. Это вызывает необходимость поиска альтернативных методов разделения, таких как экстракция.

Современные экстракционные технологии не всегда соответствуют принципам «зеленой химии», особенно в плане использования органических растворителей и образования отходов в процессе химического анализа. Поэтому существует потребность в разработке новых, экологически безопасных и эффективных растворителей. Одним из таких перспективных решений являются глубокие эвтектические растворители (ГЭР), которые синтезируются из природных компонентов, таких как хлорид холина, карбоновые кислоты, спирты, мочевины и сахара. ГЭР представляют собой смеси веществ, образующие гомогенные жидкости с температурой плавления, ниже, чем у отдельных компонентов. Это явление связано с образованием водородных связей между донором и акцептором водорода.

Способность ГЭР к образованию водородных связей значительно повышает их растворяющую способность, что делает их эффективными экстрагентами. Для практического применения ГЭР в экстракции необходимы экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах, содержащих ГЭР. Это позволяет изучить их свойства и оптимизировать экстракционные процессы.

Были исследованы фазовые равновесия в системах, содержащих трет-бутилметилэфир, трет-бутанол и ГЭР на основе хлорида холина и таких акцепторов, как малоновая кислота, глутаровая кислота, глицерин, этиленгликоль и мочевины. По значениям коэффициентов распределения и селективности была оценена эффективность исследованных ГЭР, используемых в качестве экстрагента. На основании полученных данных был сделан вывод о наиболее подходящем ГЭР для системы трет-бутилметилэфир – трет-бутанол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-23-00054.

Авторы благодарят центр Ресурсный центр «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы.

Синтез и термодинамический расчет границ устойчивости соединений с алуниноподобной структурой в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$

Еловигов Д.П.^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

В гидротермальных условиях в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ получены соединения переменного состава $\text{Vi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ с алуниноподобной структурой [1, 2]. На основе экспериментальных данных о пределах смесимости компонентов в системе $(1-x)\text{ViAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{--}x\text{ViFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ определены параметры субрегулярной модели твёрдых растворов ($Q_1 = 6,395$ и $Q_2 = 8,987$ кДж/моль). С использованием этих параметров рассчитаны кривые спиnodального и бинодального распада твёрдых растворов с алуниноподобной структурой (рис. 1). Термодинамические расчеты фазовых равновесий в этой системе показали, что индивидуальные соединения $\text{ViAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{ViFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ могут формироваться при температурах выше 122 и 170 °С, соответственно. Это согласуется с полученными экспериментальными данными, указывающими на отсутствие фаз с алуниноподобной структурой при 160 °С в интервале состава $0,8 < x \leq 1$.

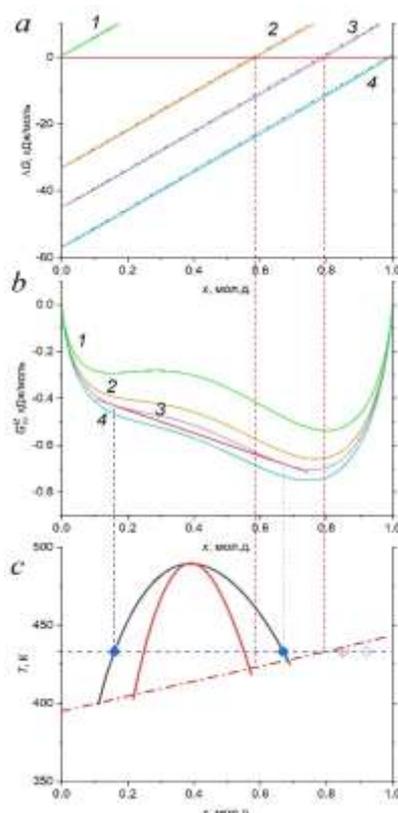


Рисунок 1. Зависимости энергии Гиббса образования соединений с алуниноподобной структурой в системе $(1-x)\text{ViAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\text{--}x\text{ViFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ (a, сплошная линия) и энергии Гиббса смешения (b) от температуры и содержания железа в системе; кривые спиnodального и бинодального распада фазы с алуниноподобной структурой (c) в этой системе. Обозначения на рисунках a и b: 1 – 122, 2 – 150, 3 – 160, 4 – 170 °С.

Литература

1. Bayliss P., Kolitsch U, Nickel E.H. et al. *J. Mineral. Mag.*, 2010, 74(5), 919-927.
2. Cruells M., Roca A. *Metals*, 2022, 12(5), 802.

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

Фазовые равновесия в низкотемпературной области диаграммы состояния квазитройной системы $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-YPO}_4$

Жидоморова К.А.^{1,2}

¹СПБГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) REPO_4 привлекательны для получения функциональных материалов на их основе, вследствие ряда практически значимых физико-химических свойств: химическая, механическая и коррозионная стойкость, устойчивость к радиационным повреждениям, высокая температура плавления ($T_{\text{пл}}=1900\text{-}2300^\circ\text{C}$) [1], высокая изоморфная емкость по отношению как к другим катионам (РЗЭ, актиноиды и др.), так и анионам (ванадаты, хроматы и арсенаты). Многокомпонентные материалы на основе ортофосфатов РЗЭ перспективны в качестве высокотемпературных теплоизоляционных покрытий [2], иммобилизационных керамических материалов, люминофоров, а также в гео- и термобарометрии [3].

В качестве объекта исследования выбрана квазитройная система $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-YPO}_4$, индивидуальные соединения которой могут формировать соединения со структурой рабдофана ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), черчита ($\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), монацита (LaPO_4 , GdPO_4), ксенотима (GdPO_4 , YPO_4). Стоит отметить, что ортофосфат гадолиния может формировать все четыре типа кристаллических структур, что представляет большой интерес для современной геохронологии [4]. С другой стороны, систематических исследований фазообразования в многокомпонентных системах, формирующих различные структурные типы немного. В связи с этим, целью исследования является получение наночастиц в квазитройной системе $\frac{1}{2}(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}\frac{1}{2}(1-x)\text{GdPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$ номинального состава $0.00 \leq x \leq 1.00$ с использованием метода осаждения и гидротермальной обработки (ГТО) при $T=230^\circ\text{C}$, $P \approx 9$ МПа при $\text{pH} \approx 1$ и определение границ устойчивости фаз со структурами рабдофана, монацита и ксенотима.

Установлено, что с использованием метода осаждения в системе $\frac{1}{2}(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}\frac{1}{2}(1-x)\text{GdPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$ формируется фаза переменного состава со структурой рабдофана ($x < 0.59$) и наночастицы со структурой ксенотима в рентгеноаморфной массе в образцах валового состава $\text{La}_{0.17}\text{Gd}_{0.22}\text{Y}_{0.61}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.18}\text{Gd}_{0.22}\text{Y}_{0.60}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.01}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.75}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0.05}\text{Gd}_{0.07}\text{Y}_{0.89}\text{PO}_4$, YPO_4 . Гидротермальная обработка осадков в маточном растворе при $\text{pH} \approx 1$ приводит к исчезновению фазы со структурой рабдофана и формированию фаз переменного состава со структурами монацита и со структурой ксенотима через 13 суток изотермической выдержки.

Литература

1. Du A., [et. al.]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93, 2822–2827.
2. Meng S., [et. al.]. *J. Adv. Ceram.*, 2024, 13, 1254–1267.
3. Williams M. L., [et. al.]. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2007, 35(1). 137–175.
4. Clavier N., [et. al.]. *Spectrochim. Acta A*, 2018, 205. 85–94.

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

Автор выражает глубокую благодарность Еникеевой М.О. за помощь с трактовкой результатов.

Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе Co-Ti-Ta-Re с участием ГЦК-кобальтового твердого раствора

Квартальнов Д.В., Максимов С.В., Дмитриева Н.Е., Федораев И.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Развитие космической промышленности приводит к необходимости создания новых материалов, которые могли бы прийти на смену традиционным никелевым суперсплавам. Замена никеля на кобальт в качестве основы таких материалов позволила бы существенно повысить температуру их эксплуатации [1]. Разработка системы легирования кобальтовых сплавов основывается на строении фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем [2–4]. От того, как меняется растворимость легирующих компонентов в ГЦК-кобальтовом твердом растворе при изменении температуры, а также от того, какие фазы находятся с ним в равновесии, зависит возможность создания материала с заданными свойствами. Ключевой проблемой при разработке суперсплавов на основе кобальта является поиск подходящих интерметаллических фаз, которые могли бы использоваться в качестве упрочняющих. В настоящей работе было предложено одновременное использование для упрочнения дисперсных частиц фаз Co_3Ti (ст. тип Cu_3Au) [5] и Co_3Ta (ст. тип Mg_3Cd) [6]. В работах [5, 6] отмечалось положительное влияние рения на микроструктуры состаренных сплавов.

Целью настоящей работы являлось определение совместной растворимости титана, рения и тантала в ГЦК-кобальте при 1375 К и 1200 К. Образцы готовили в электродуговой печи в атмосфере аргона и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в печах сопротивления. В работе были следующие методы: сканирующая электронная микроскопия (LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss)), локальный рентгеноспектральный анализ (Inca Energy 350 (Oxford Instruments)), рентгенофазовый анализ методом порошка (ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ 1,5418 Å)), просвечивающая электронная микроскопия (JEOL JEM 2100 F-Cs (Япония)).

Было установлено существование четырехфазного равновесия ($\gamma_{\text{Co}} + \varepsilon_{(\text{Co,Re})} + \text{Co}_3\text{Ti} + \lambda'$), описана поверхность ГЦК-кобальтового твердого раствора в системе Co-Ti-Ta-Re при 1375 К и 1200 К и определены диапазоны концентраций легирующих компонентов, пригодные для получения новых дисперсно-упрочненных сплавов.

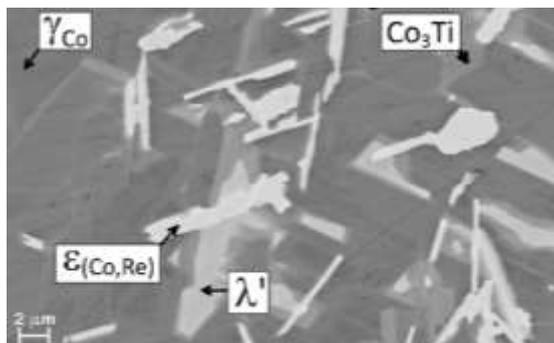


Рисунок 1. Микроструктура четырехфазного сплава состава $\text{Co}_{72,8}\text{Ti}_{11,6}\text{Ta}_{4,1}\text{Re}_{11,5}$ (ат. %).

Литература

1. Keshavarz S. [et al.] *Materials*, 17 (2024) 2458.
2. Fedorayev I. I. [et al.] *J. of Alloys and Compounds*, 814 (2020) 151777.
3. Fedorayev I. I. [et al.] *Calphad*, 65 (2019) 244-259.
4. Li L. [et al.] *Rare Metals*, 42 (2023) 2736-2746.
5. Li L. [et al.] *Intermetallics*, 115 (2019) 106612.
6. Fedorayev I.I. [et al.] *IJRMHM*, 121 (2024) 106630.

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

Расчет диаграмм плавкости квазипростых систем из данных по бинарным подсистемам

Куленова Н.А.¹, Саденова М.А.¹, Кузнецов В.В.⁴, Азаматов Б.Н.²,
Догадкин Д.С.², Чарыков Н.А.^{1,3}

¹ Центр «Veritas», ВКТУ им. Д.Серикбаева, Усть-Каменногорск, Казахстан

² Центр «Smart Engineering» ВКТУ им. Д.Серикбаева, Усть-Каменногорск, Казахстан

³ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

⁴ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Под термином квазипростые многокомпонентные системы будем понимать системы, в которых изотермы-изобары-изопотенциалы хотя бы одного из компонентов системы представляют собой прямые линии (трехкомпонентные системы), плоскости (четверные системы), гиперплоскости (более компонентные системы). Интуитивно понятно, что в этом конкретном случае возможен термодинамический неэмпирический расчет избыточных термодинамических функций компонентов в жидкой фазе (переменного состава) исключительно из данных по её бинарным подсистемам (в силу возможности одновременного описания жидкой фазы уравнениями Гиббса–Дюгема и кросс-дифференцирования). Ранее в работах [1, 2] был предложен универсальный алгоритм немодельного термодинамического расчета диаграмм растворимости квазипростых систем с прямолинейными изоактиватами растворителя (подчиняющихся «правилу Здановского») [1] и диаграмм фазовых равновесий жидкость-пар в системах этого типа [2]. В настоящей работе излагается термодинамический метод и его алгоритм для расчета диаграмм плавкости квазипростых систем в полях кристаллизации фаз постоянного состава («псевдо-идеальных систем» в терминологии А.В. Сторонкина и соавторов [3]). Представлены результаты расчетов диаграмм плавкости трех- и четырехкомпонентных систем, для которых наблюдается убедительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Литература

1. Charykov N.A., Rummyantsev A.V., Keskinov V.A., et.al. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2024. DOI:10.1021/acs.jced.4c00307
2. Charykov N.A., Rummyantsev A.V., Keskinov V.A., et.al. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>.
3. Сторонкин А.В., Василькова И.В. Ленинград: *Вестник ЛГУ*. 1971. Вып. №1. С. 3-51.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта PCF BR24992786 “Development of Technology for Manufacturing Domestic Medical Instruments and Medical Devices”.

Фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-(\text{H}_2\text{O})$

Ломакин М.С.^{1,2}

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

² Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

Многокомпонентные молибдаты являются объектами активных исследований, поскольку представители этого класса сложных оксидов обладают широким кругом интересных для изучения физико-химических свойств. Получение упомянутых соединений с использованием низкотемпературных методов синтеза в водных средах, в том числе, в гидротермальных условиях, может обеспечить их формирование в нанокристаллическом виде, что потенциально может привести к обнаружению новых уникальных свойств.

Актуальность работы связана с изучением фазообразования в неисследованной ранее системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ и накоплением сведений, которые могут обеспечить задел для получения новых многокомпонентных молибдатов, в том числе в виде наночастиц и нанокомпозитов с уникальными свойствами. Целью работы является исследование влияния рН гидротермального флюида на химический и фазовый состав, а также размерные параметры и морфологию кристаллитов и частиц продуктов гидротермального синтеза, формирующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ при $T = 200$ °С и $P \sim 7$ МПа [1].

В результате выполнения работы установлено, что в области кислых рН валовый химический состав продуктов гидротермального синтеза обедняется относительно заложенного по синтезу (номинального) состава по оксиду железа, в то время как в области щелочных рН – по оксиду молибдена и, в меньшей степени, по оксиду висмута, при этом наилучшее соответствие между номинальным и валовым составом наблюдается при рН = 2. Показано, что в диапазоне рН от 2 до 6 формируются новые соединения переменного состава ($\text{Na}_{0.19-0.47}\text{Bi}_{0.42-0.85}\text{Fe}_{0.14-0.31}\text{MoO}_y$) с шеелитоподобной структурой (пр. гр. $I\bar{4}$, № 82), ранее в научной литературе не описанные. Указанные соединения с наименьшими средними размерами кристаллитов (~ 25 нм) были получены при рН = 2, и было показано, что при этих условиях формируются поликристаллические пластинчатые частицы (толщина $\sim 50 - 150$ нм), нередко имеющие изогнутую форму, которые срастаются друг с другом с образованием агломератов с «цветок-подобной» морфологией. Установлено, что в щелочных средах формируются твердые растворы ($\text{Bi}_{3.65-4.30}\text{Fe}_{0.37-0.45}\text{MoO}_z$) со структурой флюорита (изоструктурны оксиду $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, № 225)) [1].

Литература

1. Lomakin M.S. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2025, 16(2), 235-242

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 24-13-00445).

Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. РАН Виктору Владимировичу Гусарову за полезные советы, замечания и интерес к работе.

Исследование индукционной плавки имитатора кориума на основе системы $Zr-Fe-O$ в холодном тигле

Лопух Д.Б., Вавилов А.В., Мартынов А.П., Скриган И.Н., Альяшев В.И.,
Свинолупова А.С., Карпов О.Н., Кириллова С.А.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Одним из необходимых методов анализа сценариев и условий тяжелых аварий ядерных реакторов с расплавлением активной зоны является экспериментальное моделирование физических условий и физико-химических процессов с использованием методов и материалов максимально точно им отвечающих. В связи с особенностями радиоактивных материалов, температурных условий и химической агрессивности формирующегося в условиях тяжелых аварий расплава (так называемого расплава кориума) выбор метода исследования, а также материалов – имитаторов является крайне ограниченным. Одним из немногих способов формирования и удержания представительного объема расплава кориума в течение длительного времени без загрязнения является метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) благодаря бесконтактному методу нагрева и гарнисажным условиям плавки [1]. Базовой для расплава легководных реакторов является система $U-Zr-Fe-O$, однако, проведение экспериментов с радиоактивными веществами требует наличия соответствующих лицензий и условий проведения работ, что существенно ограничивает круг лабораторий, в которых это возможно реализовать. Тем не менее, существуют возможности исследования подсистем и моделирования с использованием ближайших физико-химических аналогов. В качестве материала – имитатора в данной работе выбрана система $Zr-Fe-O$. Работа с системой меньшей компонентности отвечает принципу совместимости физико-химического анализа [2]. Эксперименты на такой трехкомпонентной системе позволяют детально исследовать внутрикорпусные явления и минимизировать количество экспериментов с радиоактивными имитаторами.

В работе исследовались составы, моделирующие три стадии протекания внутрикорпусной тяжелой аварии с расплавлением активной зоны и корпуса реактора. Изучались образцы, полученные при закалке расплавов. Все образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включающим сканирующую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ.

Показано, что оксидная и металлическая составляющие полученных слитков пространственно разделены. При этом металлизированная часть распределена по объему слитка или расположена в его придонной части в зависимости от количества введенного железа. Полученная композиция в жидком состоянии представляет собой две макроскопические отдельные фазы: металлическую на основе железа и оксидную на основе ZrO_2 . В случае присутствия Zr в составе шихты образуются две отдельные макроскопические фазы: металлическая на основе системы $Fe-Zr$ с небольшим количеством растворенного кислорода и оксидная на основе диоксида циркония с небольшим количеством растворенного железа.

В результате проведенных исследований получены новые данные в области жидкофазного расслаивания в системе $Zr-Fe-O$, являющейся одной из подсистем базовой системы кориума легководных реакторов. Полученные данные позволяют уточнить и оптимизировать прогнозные оценки сценариев внутрикорпусной стадии тяжелой аварии, что является критически важным для обоснования возможности внутрикорпусного удержания расплава кориума.

Литература

1. Лопух Д.Б. и др. *Индукционная плавка кориума и варка стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование*. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. 178 с.
2. Курнаков Н.С. *Введение в физико-химический анализ*, М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1940, 562 с.

Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) и его куратора Д.П. Даниловича, и лабораторию электронной микроскопии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и зав. кафедрой ЭПУ Н.Н. Потрахова за помощь в проведении физико-химических исследований.

Особенности фазовых диаграмм бинарных и тройных систем сульфидов и селенидов 3d-(Fe, Mn, Cu), 4f-(La-Lu), 5p-(Sb) элементов

Монина Л.Н.¹, Юрьев И.О.^{1,2}, Ефремова О.И.¹, Штыкова М.А.¹,
Ковенский И.М.³, Андреев О.В.^{1,4}

¹ Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

² Курганский государственный университет, Курган, Россия

³ Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

⁴ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В системах Ln-S соединения Ln_2S_3 для элементов со стабильной степенью окисления +3 плавятся конгруэнтно, изменяя химический состав до $\text{Ln}_{2.00}\text{S}_{2.98}$. Соединения с Sm и Yb с переменной валентностью II и III термически диссоциируют. В системах Ln-S выделено 4 типа диаграмм состояния, Ln-Se – 2 типа. Все системы LnSe – Ln_2Se_3 (Ln = Gd-Lu) эвтектического типа.

В системах 3d-элемент – Ln – S бинарным является разрез через стабильные сульфиды 3d-элементов к фазам Ln_2S_3 . Закономерности изменений типа фазовых диаграмм в системах AS (A_2S) – Ln_2S_3 (A = Mn, Fe, Cu) соотносятся с изменением кислотных и основных свойств компонентов-простых сульфидов.

В ряду систем MnS – Ln_2S_3 выделена следующая закономерность в смене типа фазовых диаграмм: от систем с образованием инконгруэнтно плавящихся фаз (для Ln = La, Ce), через системы эвтектического типа (Pr, Nd, Sm, Gd) к системам с образованием двух химических соединений MnLn_2S_4 и MnLn_4S_7 (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) и завершает ряд система с лютецием, в которой образуется один сложный сульфид MnLu_2S_4 .

В системах FeS – Ln_2S_3 (Ln = La – Lu) выделено 6 типов фазовых диаграмм: начало ряда (La, Ce) характеризуется образованием двух инконгруэнтно плавящихся фаз FeLn_2S_4 и FeLn_4S_7 ; в системе с участие празеодима – только соединение FePr_4S_7 ; системы для элементов середины ряда (Nd, Gd, Tb) являются эвтектическими; FeS – Ln_2S_3 (Ln = Ho, Er) с образованием одного сложного сульфида FeLn_4S_7 ; в системах с тулия и иттербия существуют два сложных сульфида $\text{Fe}_4\text{Ln}_2\text{S}_7$ и FeLn_4S_7 с конгруэнтным характером плавления; система FeS – Lu_2S_3 с образованием конгруэнтно плавящихся соединений $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ и FeLu_2S_4 .

Для ряда Cu_2S – Ln_2S_3 выделяют группы систем: 1) системы для Ln = La – Nd – с образованием соединений CuLnS_2 , плавящихся инконгруэнтно, областей твердых растворов на основе простых сульфидов; 2) в системах с самарием и гадолинием характерно образование соединения CuLnS_2 и фазы бертоллидной природы с областью гомогенности переменного состава C_0 ; 3) образование двух соединений Cu_3LnS_3 и CuLnS_2 происходит в системах с участием редкоземельных элементов 3 и 4 тетрады от тербия до лютеция.

Впервые установлено, что в системе Sb – Sm(Gd) – Se компонент Sb при 450°C и 620 °C находится в равновесии с твердым раствором $\gamma\text{-Sm}_2\text{Se}_{3-x}\text{-Sm}_3\text{Se}_4$, с Gd_2Se_3 .

В рядах систем проявляется тетрадный эффект, усложнение характера химического взаимодействия, увеличение число фаз и протяженности твердых растворов, генеалогическое родство фазовых диаграмм в зависимости от $r\text{Ln}^{3+}$.

Построение фазовых диаграмм проводилось с использованием прогноза искусственного интеллекта.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Фундаментальные проблемы методики разработки и связанного с ней правового и этического регулирования в сфере применения систем и моделей искусственного интеллекта» (FEWZ-2024-0052).

Фазовый состав поверхности β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и механизм сорбции ионов $\text{Sr}(\text{II})$ из фосфатных растворов

Поляков Е.В., Иошин А.А., Волков И.В.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

Труднорастворимые фосфаты элементов IIIa группы Периодической Системы Д.И. Менделеева способны долговременно регулировать содержания фосфора в почве, одновременно обеспечивая её дезактивацию от ^{90}Sr и других радионуклидов [1–3]. В докладе приведены данные, характеризующие сорбционные равновесия β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (β -ТСП) с ионами $\text{Sr}(\text{II})$ в виде частиц Sr^{2+} , SrHPO_4^0 , SrPO_4^{1-} , SrOH^+ . Проанализированы различные сорбционные комплексы частиц с гидроксо-фосфатными (-РОН) группами β -ТСП. Для уточнения механизма сорбции $\text{Sr}(\text{II})$ в данной системе проведён термодинамический (программа HSC Chemistry 8) и экспериментальный анализ изотермической растворимости β -ТСП в водных растворах с переменной концентрацией PO_4 -ионов и pH.

Показано, что с ростом концентрации фосфат-ионов в растворе изменяется константа (B_1^s) протонной диссоциации поверхностных групп -РОН фосфата (Рисунок). Это коррелирует с возрастанием коэффициента распределения K_d ионов $\text{Sr}(\text{II})$ до уровня ($1\text{E}+04 - 1\text{E}+05$) мл/г.

Для установления причин изменения константы (B_1^s) выполнено дополнительное исследование стехиометрии растворения и изменения величины произведения растворимости (SP) β -ТСП с pH и концентрацией $[\text{PO}_4]$. Показано, что в области $\text{pH} > 7$ и $\log[\text{PO}_4] < -4$ поверхностный слой частиц β -ТСП проявляет растворимость, стехиометрию и сорбционные свойства фазы гидроксипатита кальция (ОНАр) [3]. Согласно установленной сорбционной модели, в поверхностном комплексообразовании с гидроксо-фосфатными (-РОН) группами фосфата в диапазоне $\text{pH} 5-12$ участвуют частицы SrHPO_4^0 и SrPO_4^{1-} . Влияние концентрации K_2HPO_4 и pH на B_1^s определяется растворимостью SP которая с ростом концентрации фосфат-ионов в растворе монотонно уменьшается до уровня α -ТСП и далее β -ТСП (рисунок). Результаты моделирования объясняют изменение формы изотерм сорбции $\log(K_d)$ -pH. Изменение фазового состава поверхности частиц β -ТСП с ростом концентрации фосфат-ионов в растворе приводит к изменению кислотно-основных свойств сорбента, и, как следствие, к изменению формы изотерм $\log(K_d)$ -pH, росту эффективности извлечения микроколичеств $\text{Sr}(\text{II})$ в щелочных растворах.

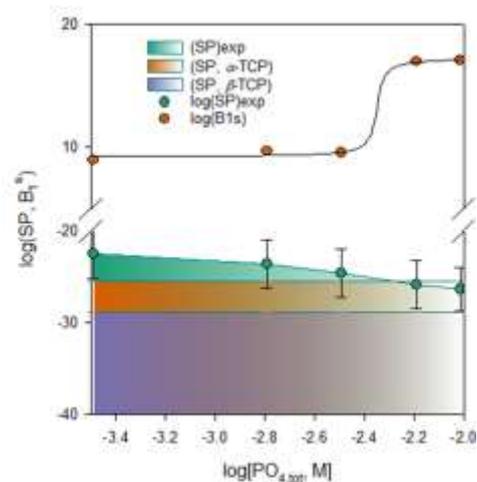


Рисунок. Экспериментальная растворимость (SP) фосфата кальция в растворах K_2HPO_4 , $\text{pH}=6-11$, 23°C

Литература

1. Dorozhkin S.V. *J. Compos. Sci.* 2024, 8, 218.
2. Natalja V. Kitikova et al. *J Radioanal Nucl Chem* (2017) 314:2437–2447
3. Ioshin A.A. et al. *Radiochemistry* 65, 661–671 (2023).

Работа выполнена по госбюджетной теме № 124020600007-8. Шифра FUWF-2024-0012.

Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления жаростойких высокоэнтропийных сплавов, легированных Pt или Y

Самойлова О.В.¹, Працкова С.Е.^{1,2}, Плотникова П.Е.^{1,2}

¹ ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

² ЧелГУ, Челябинск, Россия

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это сплавы, состоящие из не менее, чем пяти компонентов в эквимолярном (или близком к нему) соотношении для достижения максимального показателя конфигурационной энтропии смешения [1, 2]. Благодаря такой концепции данные сплавы обладают рядом уникальных механических характеристик и улучшенными трибологическими свойствами. На настоящий момент большой интерес представляет изучение стойкости ВЭС к высокотемпературной газовой коррозии и перспективы использования данных сплавов в качестве жаростойких и жаропрочных материалов.

Учитывая многокомпонентность и мультивариативность составов ВЭС, термодинамическое моделирование может быть необычайно полезным инструментом для предсказания поведения данных сплавов при высоких температурах. В частности, моделирование процесса высокотемпературного окисления может позволить установить зависимость химического и фазового состава продуктов окисления от условий этого процесса и состава исходного металла.

Такое моделирование выполняется по методике Calphad, для чего мы использовали программный пакет FactSage (версия 7,3) [3]. Примеры результатов выполненного моделирования приведены на рис. 1 в координатах «логарифм парциального давления кислорода (давление в Барах) – масса образующихся веществ (в граммах)».

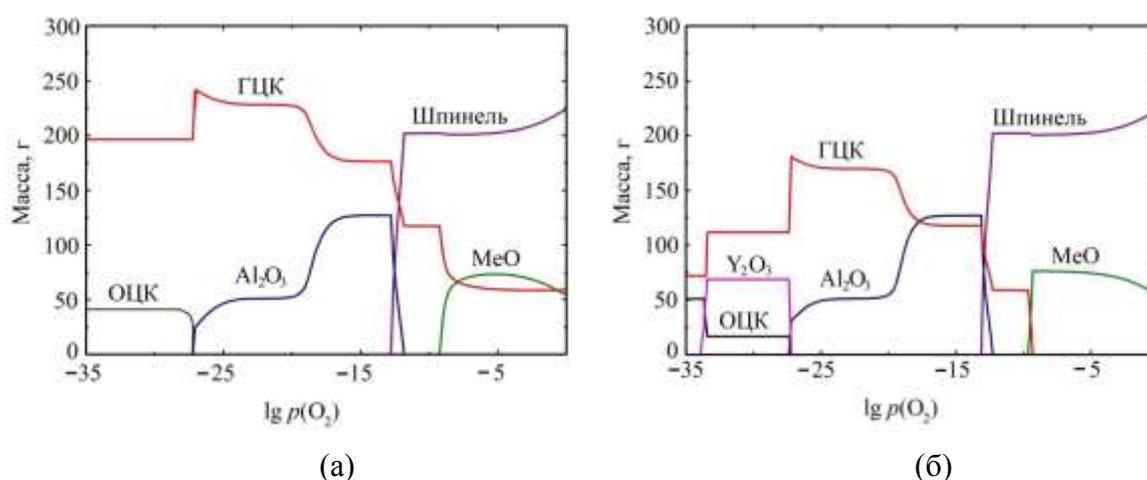


Рисунок 1. Результаты моделирования окисления при температуре 1100 °С для ВЭС: (а) AlCoCrNiPt_{0.3}; (б) AlCoCrNiY_{0.3}

Литература

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. *Mater. Sci. Eng. A. Struct.*, 2004, 375-377, 213-218.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. *Adv. Eng. Mater.*, 2004, 6(5), 299-303.
3. Самойлова О.В., Сулейманова И.И., Працкова С.Е., Шабурова Н.А., Трофимов Е.А. *Металлы*, 2024, 1, 24-35.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Челябинской области № 25-23-20049, <https://rscf.ru/project/25-23-20049/>.

Фазовые равновесия в многокомпонентных металлургических системах: экспериментальные особенности, термодинамическая оптимизация и промышленные приложения

Синёва С.И., Старых Р.В., Шишин Д.И., Жак Е.М.

Университет Квинсленда, Брисбен, Австралия

Возможность прогнозирования и управления фазовыми равновесиями при протекании пирометаллургических процессов является ценным и необходимым инструментом в металлургии меди, никеля и других цветных металлов, так как позволяет снизить потери ценных компонентов, оптимизировать технологические параметры процессов, уменьшать капитальные затраты и, в конечном счете, повысить экономическую эффективность производства. Прогнозирование фазовых равновесий возможно благодаря использованию баз термодинамических данных, интегрированных в современное программное обеспечение, такое как FactSage, ThermoCalc, Pandat. Для создания корректных термодинамических моделей многокомпонентных металлургических систем требуется достаточно обширный объем экспериментальных данных, с помощью которых термодинамические модели корректируются и оптимизируются с целью наиболее полного и точного описания фазовых равновесий в многокомпонентных металлургических системах.

В исследовательской лаборатории Pyrosearch Университета Квинсленда (Австралия) разработан и успешно применяется комплексный подход к изучению фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных и сульфидно-металлических системах. Этот подход включает синтез экспериментальных исследований, термодинамического моделирования и прикладных разработок. Лаборатория создает и постоянно улучшает собственную базу термодинамических данных, включающую более 20 элементов, а также растворов и стехиометрических соединений на их основе. Специализация лаборатории – исследования высокотемпературных фазовых равновесий в условиях, отвечающих технологическим процессам в металлургии меди и никеля. Часть полученных результатов и общий научный подход лаборатории сформулированы в ряде научных статей [1–3].

В рамках презентации будут представлены основные фундаментальные результаты, охватывающие ряд трехкомпонентных систем, таких как NiO-Cu₂O-SiO₂, NiO-CaO-Fe₂O₃, NiO-SiO₂-Al₂O₃ и других. Прикладная значимость проведенных исследований будет продемонстрирована на примере оценки распределения микропримесей, таких как Ni, Co, Pb и Zn, между продуктами медной плавки. Передовые аналитические технологии будут показаны на примере прямого определения кислорода в сложных оксидных системах методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Литература

1. Shevchenko M., Shishin D., Jak E., *12th International Conference of Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN 2024)*, <https://doi.org/10.62053/fujo2256>
2. Sineva, S., Shishin, D., Prostakova, V. et al. *JOM* 75, 4254–4268 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11837-023-06059-z>
3. Shishin, D., T. Hidayat, and E. Jak, *CALPHAD*, 2019. 68: p. 101715. DOI:10.1016/j.calphad.2019.101715

Работа выполнена при финансовой поддержке Australian Research Council Linkage program, проект LP190101020, а также консорциума металлургических компаний.

Авторы благодарят центр микроскопии и микроанализа Университета Квинсленда за предоставленную возможность использования приборной базы.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе UN-PuN-Fe

Тимчук А.В.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,2}

¹ ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Россия

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Развитие атомной энергетики невозможно без развития технологий ядерного топливного цикла и повышения безопасности новых ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Одним из передовых в атомной энергетике является направление реакторов на быстрых нейтронах. Быстрые реакторы позволяют вовлекать в топливный цикл больше изотопов, включая изотопы плутония и минорных актинидов. Ядерное топливо на основе смешанного нитрида урана-плутония (СНУП) выбрано основным в проектах быстрых реакторов с жидкометаллическим теплоносителем БРЕСТ-ОД-300 и БН-1200М [1]. Преимуществами нитридного топлива являются повышенная, в сравнении с оксидным топливом, теплопроводность и плотность по делящемуся материалу. Это положительно сказывается на безопасности реакторов и их экономической эффективности. Наряду с отличными теплофизическими свойствами, нитридное топливо обладает высокой температурой плавления, сопоставимой с температурой плавления оксидного топлива. Материалом оболочки твэла с нитридным топливом являются жаропрочные радиационно стойкие стали.

Проектирование реакторов нового поколения сопряжено с повышенными требованиями к безопасности. Помимо обоснования безопасности реакторов в условиях нормальной эксплуатации и проектных аварий, проводятся исследования запроектных, тяжелых аварий. Для моделирования гипотетических тяжелых аварий с плавлением активной зоны разрабатываются расчетные коды и проводятся экспериментальные исследования с прототипными материалами ЯЭУ.

Сценарий тяжелой аварии с плавлением активной зоны ядерного реактора зависит от высокотемпературных свойств материалов и характера их взаимодействия. Основными компонентами активной зоны быстрого реактора являются твэлы, состоящие из топливного материала и стальной оболочки, жидкометаллический теплоноситель (свинец для проекта БРЕСТ, свинцово-висмутовая эвтектика, натрий для проекта БН), сталь корпуса, плакировки и внутрикорпусных устройств реактора. Анализ фазовых равновесий в системе компонентов активной зоны реактора со свинцово-висмутовым теплоносителем и нитридным топливом приведен в работе [2]. В настоящей работе рассмотрен феномен высокотемпературного взаимодействия нитридного топлива и стали оболочки твэла.

Основой системы «нитридное топливо – стальная оболочка» является система UN-PuN-Fe. В работе представлен обзор термодинамических свойств мононитридов урана и плутония и экспериментальных данных о плавлении композиций в системе $U_{1-x}Pu_xN-Fe$. Мононитриды урана и плутония образуют систему с неограниченной смесимостью в твердом и жидком состоянии. Система UN-Fe представляет собой систему с неограниченной смесимостью в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом. Проведено термодинамическое моделирование системы UN-PuN на основе моделей идеального и субрегулярного растворов. Построены фазовые диаграммы квазибинарной системы UN-PuN и UN-Fe. Так как экспериментальные данные по плавлению композиций в системе PuN-Fe отсутствуют, расчет системы PuN-Fe проведен экстраполированием параметров моделей для систем UN-PuN и UN-Fe.

Литература

1. Адамов Е.О., Забудько Л.М., Матвеев В.И. [и др.] *Известия Российской академии наук. Энергетика*. 2015. № 2. С. 3-15. EDN TRUTWH
2. Тимчук А.В., Кургузкина М.Е., Андропова А.А. [и др.] *Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок*. 2023. № 3(33). С. 66-95. DOI 10.52069/2414-5726_2023_3_33_66. EDN YSXLVX

Фазовые соотношения и термическое поведение перовскитоподобных фаз в системе $GdAlO_3 - SrO$

Тугова Е.А.^{1,2,3}, Попова В.Ф.², Гостева С.А.^{3,1}, Томкович М.В.¹

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

²Филиал НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ - ИХС, Санкт-Петербург, Россия

³СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

Приводятся результаты исследования разреза $GdAlO_3 - SrO$, которая является одним из внутренних сечений системы $Gd_2O_3 - SrO - Al_2O_3$. В разрезе $GdAlO_3 - SrO$ синтезировано три тройных соединения $Gd_2SrAl_2O_7$, $GdSrAlO_4$, $GdSr_2AlO_5$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии. Изучен механизм твердофазного образования этих соединений. Представлены результаты исследования термической устойчивости ряда перовскитоподобных оксидов системы $GdAlO_3 - SrO$ от $GdAlO_3$ к $GdSr_2AlO_5$. Установлен конгруэнтный характер плавления сложных оксидов $Gd_2SrAl_2O_7$, $GdSrAlO_4$, $GdSr_2AlO_5$, и определены их температуры плавления, составившие $1780^\circ C$, $1640^\circ C$ и $1670^\circ C$, соответственно.

По приближению Эпштейна-Хоуланда [1] оценены теплоты плавления сложных алюминатов $GdAlO_3$, $GdSrAlO_4$, $GdSr_2AlO_5$, $Gd_2SrAl_2O_7$. С применением уравнения Шредера–Ле Шателье и данных по теплотам плавления перовскитоподобных оксидов определены составы и температуры эвтектик, предложена линия ликвидуса разреза $GdAlO_3 - SrO$, приведенные на рис. 1.

Работоспособность данного подхода подтверждена успешным синтезом и последующей термической обработкой при $1540^\circ C$ эвтектического состава $0.46 GdAlO_3 - 0.54 SrO$. Данные сканирующей электронной спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют о формировании эвтектического состава, задаваемого по стехиометрии.

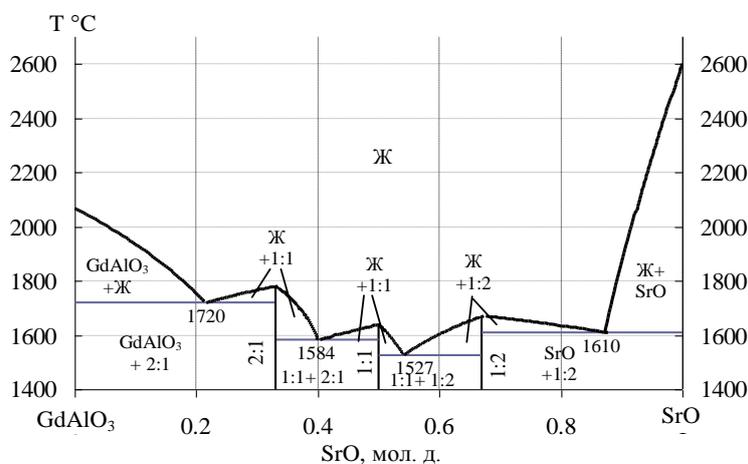


Рисунок 1. Схема фазовых соотношений в системе $GdAlO_3 - SrO$

Исследования настоящей работы показывают необходимость комплексного подхода, сочетающего теоретический прогноз и экспериментальные результаты при изучении фазовых диаграмм состояния.

Литература

1. Epstein L.F., Howland W.H. *Journal of the American Ceramic Society*, 1953, 36 (10), 334-335.

Авторы выражают благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем чл.-корр. РАН В.В. Гусарову.

СЕКЦИЯ 3.

**Синтез, строение, свойства
неорганических и
композиционных материалов**

Влияние параметров растворного горения на фазообразование в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MnO}$

Аверкиев Д.Д.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Существующие методы получения энергии заметно сказываются на качестве окружающей среды и становятся с каждым годом все дороже, поэтому проводятся исследования по поиску более дешевых и экологичных способов получения энергии. Большой исследовательский интерес проявляется к области получения энергии из солнечного света. Огромная часть исследований посвящена получению энергии из солнечного света с использованием кремниевых солнечных элементов. Однако и они имеют свой недостаток. В частности, солнечные элементы на основе кремния сложны в утилизации и довольно дороги. В последнее время пристальное внимание исследователей было обращено на возможность использования в солнечных элементах материалов на основе соединений со структурой двойного перовскита, имеющую общую формулу $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, причем неорганических, например, соединения с ионами d-элементов в октаэдрических позициях (B, B') типа $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Интерес к данным соединениям также обусловлен тем, что, варьируя элементы на B или B' позиции возможно варьировать и их функциональные характеристики. Неоднократно было показано, что метод синтеза в большой степени может влиять на кристаллическую структуру, размер и морфологию частиц и как следствие, на свойства синтезируемых соединений.

В рамках данной работы для получения соединения со структурой двойного перовскита в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MnO}$ был использован метод растворного горения. Проведен анализ влияния параметров синтеза на процессы фазообразования в системе. В частности, варьировался состав топлива, и соотношение топлива к окислителю.

В качестве топлива использовался глицин и лимонная кислота. Соотношение «топливо»/(NO_3^-) варьировали в диапазоне 0.2–1.2 от стехиометрического. Полученные материалы характеризовали комплексом методов физико-химического анализа, включающим метод порошковой рентгеновской дифракции, рентгено-флуоресцентный анализ, электронную микроскопию.

Показано, что получить однофазный продукт $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ удалось лишь в случае соотношения «топливо»/(NO_3^-) близкого к стехиометрическому. Уменьшение «топлива» приводит к формированию рентгеноаморфного продукта. В то время, как даже незначительное увеличение количества топлива, например глицина, сверх стехиометрии приводит к формированию многокомпонентной системы. При этом заметно меняется и морфология полученного материала (рис. 1).

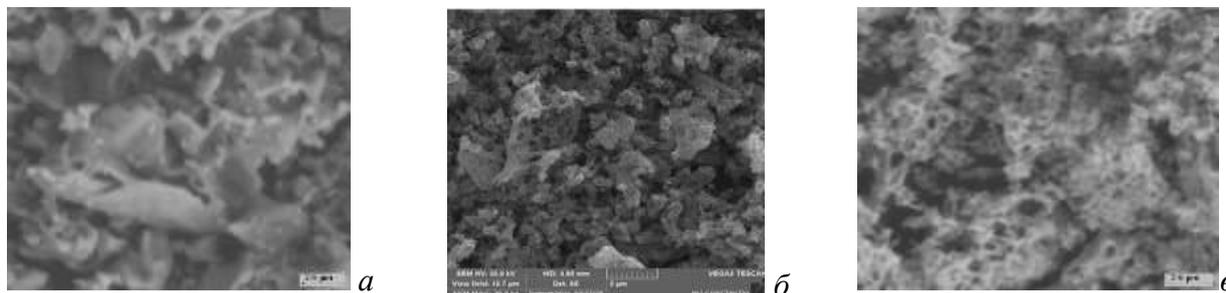


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MnO}$, полученных при различном соотношении «топливо»/(NO_3^-) (а – 0.2, б – 0.55 (стех), в – 1.2). В представленном случае качестве топлива использован глицин

Автор выражает признательность Альмяшевой О.В. за помощь в анализе полученных данных, сотрудникам лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за помощь в исследованиях методом рентгеновской дифракции, а также В.И. Альмяшеву за помощь в определении элементного состава.

Влияние природы допанта и условий синтеза на структурные параметры наночастиц Ni-SnO₂ и Co-SnO₂ и их фотокаталитические свойства

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

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

С развитием промышленности растёт не только объём производства, но и риск загрязнения окружающей среды органическими соединениями. Попадание токсичных веществ в водные экосистемы представляет серьёзную угрозу для природы и человека, поэтому разработка эффективных технологий очистки сточных вод становится важной задачей современной экологии. Для решения данной проблемы необходимо создание новых энергоэффективных методов очистки. Одним из наиболее многообещающих направлений является фотокаталитическое разложение загрязнителей с использованием полупроводниковых наноматериалов. В настоящее время в литературе изучаются свойства наночастиц диоксида олова, который является широкозонным полупроводником и под действием ультрафиолетового излучения способствует деградации циклических органических соединений (ЦОС). Чтобы уменьшить затраты энергии, в качестве фотокатализаторов перспективно применять допированные 3d элементами наночастицы SnO₂, позволяющие перейти на использование источников видимого излучения. В нашей работе в качестве допантов были использованы ионы Co²⁺ и Ni²⁺. Ранее было показано, что допирование диоксида олова ионами кобальта приводит к формированию наночастиц, эффективно катализирующих деградацию антибиотиков, тогда как допированные ионами никеля образцы демонстрируют выраженную антибактериальную активность. На основании этих результатов целью данной работы являлась разработка multifunctional фотокаталитического материала.

Для получения материала с контролируемыми свойствами и исследования влияния процедуры синтеза на структурные и морфологические параметры наночастиц, образцы были получены методом соосаждения в кислой и нейтральной среде при концентрации допанта 11 мол.%. Согласно данным рентгенофазового анализа, все образцы представляют собой диоксид олова со структурой типа рутила без примесей. Методами ПЭМ, SAED и EDX было установлено, что полученные наночастицы представляют собой поликристаллические сферы диаметром около 3 нм с равномерным распределением допанта. Согласно методу РФЭС, степени окисления не менялись в ходе синтеза. Был использован оригинальный расчетный подход для определения оптимального положения допанта в кристаллической решетке, а также для расчета зонной структуры и плотности состояний полученных наночастиц.

Были проведены фотокаталитические исследования на модельном загрязнителе (метилевый синий) при видимом свете. Для оптимального образца наблюдается 76 % деградации красителя за 60 минут. Таким образом, была продемонстрирована перспективность разработанных наноматериалов для создания эффективных систем очистки сточных вод от органических соединений.

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

Применение численного моделирования для анализа параметров перовскитных солнечных ячеек: влияние интерфейса ETL/перовскит

Ал Вало Вало

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Энергия является краеугольным камнем современной цивилизации, обеспечивая возможности для технологических инноваций, национального развития и расширения городской инфраструктуры. Ускоряющаяся индустриализация и повышение уровня жизни способствуют значительному росту мирового спроса на энергию, этот спрос становится ещё более актуальным в эпоху искусственного интеллекта (ИИ).

В последние годы перовскитные солнечные элементы зарекомендовали себя как многообещающее направление развития ФЭ-технологий следующего поколения. Они получили своё название благодаря характерной кристаллической структуре активного слоя. За последние десять лет коэффициент преобразования энергии перовскитных элементов вырос с 3,8 % до 26,9 % [1]. По сравнению с традиционными кремниевыми солнечными элементами, перовскитные солнечные элементы обладают рядом преимуществ: низким расходом материалов, упрощёнными технологиями производства и потенциалом для недорогого, растворориентированного изготовления.

Типичная планарная структура перовскитовых солнечных элементов включает три функциональных слоя: центральный перовскитный поглощающий слой, заключённый между n-типом слоя транспорта электронов (ETL) и p-типом слоя транспорта дырок (HTL). Для повышения эффективности устройства необходимо детально проанализировать функции и влияние каждого слоя.

В данной работе основное внимание уделяется роли ETL в формировании фотоэлектрических характеристик перовскитовых солнечных элементов. Для численного моделирования использован одномерный симулятор SCAPS-1D. В качестве поглощающего слоя выбрана структура Cs_2SnI_6 , в качестве дырочного транспортного материала использован CuSCN , а в качестве ETL исследуются два материала: оксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2). Рассмотрены ключевые параметры ETL — толщина слоя, концентрация легирования, плотность дефектов и плотность ловушек на границе раздела ETL/перовскит — и их влияние на основные фотоэлектрические характеристики: напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения и коэффициент преобразования энергии.

Результаты моделирования показали, что при фиксированной толщине ETL в 20 нм элементы на основе TiO_2 демонстрируют более высокую начальную эффективность преобразования энергии (19,35 %) по сравнению с элементами на основе ZnO (18,9 %). Однако увеличение толщины ETL, плотности дефектов и интерфейсных ловушек приводит к снижению квантовой эффективности и ухудшению выходных параметров. Напротив, оптимизация концентрации легирующих примесей в ETL способствует повышению эффективности солнечного элемента.

Полученные результаты подчёркивают важность выбора материала ETL и его параметров при проектировании высокоэффективных перовскитных солнечных элементов, а также предоставляют ценные сведения для дальнейшей оптимизации фотоэлектрических устройств.

Литература

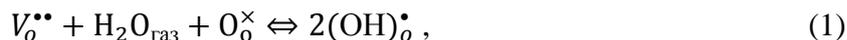
1. Green M.A. et al. *Prog. Photovoltaics Res*, 2025
2. Sahoo S. K., Manoharan B., Sivakumar N. *Academic Press*, 2018. С. 1–24.

Термодинамика процессов гидратации протонных проводников со структурами когерентного срастания

Анимица И.Е., Бушуева А.В., Корона Д.В., Кочетова Н.А., Матвеев Е.С.

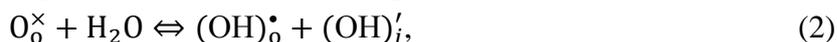
УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Возникновение протонных дефектов и, соответственно, формирование протонной проводимости в перовскитах обусловлено наличием примесных вакансий кислорода, которые появляются, как результат акцепторного допирования. Поэтому существует корреляция между концентрацией вакансий кислорода и концентрацией протонных дефектов. В квазихимическом формализме процесс взаимодействия оксида с парами воды описывается следующим образом:



где V_o^{**} – вакансия кислорода, $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксо-группа в позиции кислорода, O_o^{\times} – атом кислорода в позиции кислорода. Для структуры перовскита ABO_3 на основе многочисленного экспериментального материала установлена корреляция энтальпии гидратации от разницы электроотрицательностей В- и А-элементов $\chi_{В-А}$: гидратация становится более благоприятной при уменьшении разницы между электроотрицательностью элементов А- и В-подрешеток. Влияние природы допанта тоже описано: более ионный характер связи «кислород-допант» приводит к появлению более стабильных гидроксильных групп.

Однако существуют структуры, которые способны к инкорпорированию протонов при отсутствии акцепторного допанта. Так, например, представители нового класса протонных проводников – фазы на основе $BaLaInO_4$, $SrLaInO_4$, $BaNdInO_4$, $BaNdScO_4$ и $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера, фазы $Ba_5M^{3+}_2Al_2Zr(Sn)O_{13}$, $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ со структурой гексагонального перовскита, построенные по блочному типу из фрагментов различных структур. Особенностью таких структур является наличие координационно-ненасыщенных полиэдров на основе больших по размеру катионов Ba^{2+} или La^{3+} . Поэтому в процессе инкорпорирования протонов (ОН-групп) происходит достраивание таких полиэдров при участии ОН-групп в координации. Процесс диссоциативного растворения паров воды в таких структурах может быть описан следующей квазихимической реакцией:



где $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксогруппа в позиции кислорода, $(OH)_i'$ – гидроксогруппа на месте структурной вакансии кислорода. Для таких структур еще не установлены зависимости способности к гидратации от природы катиона-хозяина и катиона-допанта и особенностей структуры.

На основе исследования процессов гидратации гексагональных перовскитов нами установлены некоторые закономерности. С кристаллохимической точки зрения для гексагональных перовскитов, построенных по блочному типу и содержащих координационно-ненасыщенные полиэдры из больших по размеру катионов, стратегия увеличения размеров таких блоков является благоприятной для размещения бóльшего количества ОН-групп, координирующих эти катионы. Поэтому с увеличением объема элементарной ячейки растет степень гидратации. Для таких структур могут реализоваться значимые степени гидратации, и, поскольку, кристаллографические положения ОН-групп различны, соответственно, они отличаются по термическому поведению, поэтому зависимость константы гидратации от температуры характеризуется несколькими линейными участками. С увеличением температуры уменьшается энтальпия гидратации. Влияние природы допанта аналогично классическим перовскитам: энтальпия гидратации уменьшается (становится более отрицательной) при увеличении ионности связи «кислород-допант».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда и Правительства Свердловской области, грант № 24-13-20026.

Синтез и исследование физико-химических свойств магнитных наночастиц Fe_3O_4 , гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Ахмадуллина Д.Р., Чиканова Е.С.

НИТУ МИСИС, Москва, Россия

В настоящее время магнитные наночастицы (НЧ) широко исследуются мировым научным сообществом. В частности, количество опубликованных материалов с ключевым словосочетанием « Fe_3O_4 nanoparticles» за 2024–2025 год составляет более 3000 экземпляров (по данным ресурса ScienceDirect). Подобный высокий интерес может быть обусловлен разнообразным применением подобных структур, среди которых, например, биомедицинское направление, сорбция ионов тяжелых металлов и вредных примесей, электрохимия, а также модификация электродов для создания высокочувствительных сенсоров. Основными преимуществами магнетита являются высокая биосовместимость, супермагнитные свойства и способность к модификации поверхности. За счет этого, наночастицы Fe_3O_4 являются основным материалом для дальнейшего получения структур композитов типа ядро-оболочка. Функционализация поверхности диоксидом кремния, в свою очередь, позволяет образовывать различные сшивающие связи и экранирующий слой на поверхности магнетита, что способствует повышению устойчивости наночастиц.

В данной работе выполнен синтез магнитных НЧ Fe_3O_4 методом гидротермального осаждения. FeCl_3 растворяли в смеси $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (в объемном соотношении 1:1) при постоянном перемешивании в течение 1–2 часов, затем в систему добавляли NaOAc и достигали полного растворения солей. Полученный раствор нагревали в автоклаве при температуре 200 °С в течение 1 часа. Частицы осаждали с помощью магнита и промывали несколько раз дистиллированной водой и спиртом, после чего просушивали на воздухе в течение 12 часов. Гибридные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ синтезировали с использованием полученных НЧ магнетита. Fe_3O_4 диспергировали в дистиллированной воде, смешивали с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, прикапывали TEOS. Систему оставляли на 24 часа при постоянном перемешивании, полученный осадок промывали и просушивали аналогично наночастицам Fe_3O_4 .

В результате исследования физико-химических свойств выявлено, что на ИК-спектрах полученных образцов наблюдаются полосы, характерные для колебаний групп Fe-O, Si-O-Si, SiO-H, Si-O. Морфология частиц и элементный состав проанализированы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Определено, что твердая фаза представляет собой агрегаты с неоднородной, шероховатой поверхностью. По элементному анализу выявлено наличие атомов Fe, O, Si. По результатам БЭТ-исследования получено, что синтезированные образцы Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ мезопористые, при этом в гибридных образцах площадь поверхности больше в 3,2 раза.

Таким образом, в ходе работы выполнен синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, исследованы физико-химические свойства материалов, получена сравнительная характеристика показателей удельной поверхности частиц. Полученные образцы могут быть использованы в качестве перспективных материалов, широко используемых в молекулярной и клеточной биологии, инженерии тканей и других областях.

Литература

1. Hu Q., Zhang M., Peng J., Dong Y., Li W.; Meng L. *Magnetochemistry*. 2024, том №10, выпуск №10.
2. Majid S. Jabir, Uday M. Nayef, Waleed K. Abdulkadhim, Zainab J. Taqi, Ghassan M. Sulaiman, Usama I. Sahib, Ahmed M. Al-Shammari, Yu-Jen Wu, Mohamed El-Shazly & Ching-Chyuan Su. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021, том №31, с.1241–1259.

Химическое расширение ферритов лантана-стронция модифицированных галлием и магнием

Беляков С.А.^{1,2}, Гордеев Е.В.^{1,2}, Осинкин Д.А.^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УрФУ, Екатеринбург, Россия

Твердооксидные электрохимические устройства на основе кислород-проводящих электролитов, проводящих по ионам кислорода, позволяют проводить широкий спектр действий как с чистым кислородом, так и с кислородсодержащими газами. Такие электрохимические устройства состоят из плотной мембраны электролита и двух электродов, которые размещены на мембране с противоположных сторон.

Обеспечение взаимной совместимости компонентов твердооксидных электрохимических ячеек является одной из важнейших задач, наравне с улучшением их функциональных свойств. Рекордные характеристики электролита или электродов могут быть нивелированы процессами их деградации в составе ячейки. Взаимная диффузия компонентов электрохимической ячейки неизбежна, как в процессе её изготовления, так и эксплуатации. Электролиты на основе галлата лантана (LSGM) обладают выдающейся кислородной проводимостью, однако, одним из основных недостатков является их высокая реакционная способность. Ферриты лантана-стронция (LSF) зарекомендовали себя как стабильные электроды, но их проблемой является низкая скорость кислородного обмена, которая сильно ограничивает электрохимическую активность электрода. В этой связи, крайне привлекательна концепция идентичного катионного состава электролита и электродных материалов [1]. Для этого было проведено допирование LSGM – Fe, а LSF – Ga и Mg. Такой подход позволяет значительно улучшить химическую и термомеханическую совместимость электролита и электродов, а также существенно упростить технологию производства ячеек.

В фокусе настоящей работы было исследование взаимной термомеханической совместимости материалов электролита и электрода. Помимо разницы в их собственном термическом расширении, которая обычно незначительна, существенную разницу обеспечивает расширение, вызванное обменом кислородом между материалом электрода и газовой фазой (химическое расширение). При повышении температуры происходит частичный выход кислорода из решетки LSF, что сопровождается восстановлением железа от Fe^{4+} до Fe^{3+} . Изменение объема кристаллической решетки определяются, прежде всего, разницей ионных радиусов железа [2]. Таким образом, химическое расширение в подобных плотноупакованных оксидах неразрывно связано со способностью обмена кислородом.

Линейное термическое расширение было исследовано методом дилатометрии в интервале температур 100–900 °С в атмосферах с различным содержанием кислорода. Дилатометрическая зависимость в атмосфере воздуха для LSF демонстрирует явный изгиб выше 700 °С, который связан с химическим расширением. Введение Ga и Mg увеличивает химическое расширение, однако, изгиб наблюдается при более низких температурах. Для Ga и Mg содoppiрованного LSF температура изгиба уменьшилась до 450 °С, что свидетельствует об улучшении кислородного обмена и подтверждено экспериментом по релаксации давления кислорода [1]. Введение Fe в LSGM приводит к небольшому увеличению коэффициента термического расширения, что улучшает его термомеханическую совместимость с материалом электрода.

Литература

1. Gordeev E.V., Khodimchuk A.V., Belyakov S.A., Antonova E.P., Osinkin D.A. *Preprint*
2. Kuhn M., Hashimoto S., Sato K., Yashiro K. Mizusaki J. *Solid State Ionics*, 2011, 195, 7-15.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-19-00040.

Рост, низкотемпературные термодинамические и люминесцентные свойства монокристаллического $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$

Беспятов М.А.¹, Шевелев Д.С.^{1,2}, Трифонов В.А.¹, Рахманова М.И.¹, Рядун А.А.¹, Назарова А.А.¹, Гельфонд Н.В.¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГТУ «НЭТИ», Новосибирск, Россия

Для поиска безнейтринного двойного бета-распада развивается техника криогенных сцинтилляционных болометров. В связи с этим проводится активный поиск новых сцинтилляционных материалов с оптимальными функциональными свойствами. Помимо интенсивности люминесценции и светового выхода важнейшим параметром криогенных сцинтилляционных материалов является энергетическое разрешение, которое ухудшается с повышением теплоемкости кристалла. Именно по этой причине, в основном для болометров используются диэлектрические материалы, для которых можно считать, что теплоемкость определяется лишь фонной подсистемой и находится в области справедливости закона Дебая. Теплоемкость таких материалов очень мала при низких температурах и определяется характеристической температурой Дебая, которая может быть с высокой точностью рассчитана из данных о низкотемпературной теплоемкости. Другим не менее важным фактором выступает необходимость отсутствия в области низких температур фазовых переходов, которые способны привести к образованию дефектов в кристалле при его охлаждении до рабочей температуры. В соответствии со всем вышеперечисленным, актуальной задачей является разработка новых сцинтилляционных кристаллов и изучение их термодинамических и люминесцентных свойств при низких температурах.

В настоящей работе был выращен оптически однородный монокристалл $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ больших размеров с помощью низкоградиентного метода Чохральского и охарактеризован на состав и содержание примесей. Прецизионные данные о теплоемкости для монокристаллического образца $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ были получены в диапазоне температур 6 – 320 К; во всей исследуемой области температур не выявлено фазовых переходов. На основе полученных данных определено значение характеристической температуры Дебая и рассчитаны значения термодинамических функций (теплоёмкость, приращение энтальпии, энтропия, приведенная энергия Гиббса) в интервале 0 – 320 К. Впервые измерены и изучены спектры фотолюминесценции в диапазоне температур 77 – 300 К. Из спектров излучения рассчитаны значения координат цветности CIE1931 и коррелированной цветовой температуры. Получены кривые затухания для триплетных состояний кристаллов $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ – время затухания увеличивается с понижением температуры и достигает 360 мкс при 77 К с максимумом излучения при 690 нм. Результаты проведенных исследований термодинамических и люминесцентных свойств указывают на перспективность использования монокристаллов $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ в качестве сцинтилляционного материала для криогенных болометров.

Литература

1. Bespyatov M.A. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 65, 5218-5225.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>

Формирование и размерные параметры наночастиц на основе системы MgO-NiO-H₂O

Богданова Д.И., Альмяшева О.В.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Оксиды магния и никеля представляют определенный интерес с точки зрения возможности применения в различных областях промышленности, в частности в качестве сорбентов, катализаторов, материалов электрохимических сенсоров, изоляционных материалов в керамике, электронике и электрохимической промышленности и т. п.

Предыстория реагентов и способы получения указанных оксидов могут в значительной степени определять морфологию, размерные и другие характеристики частиц и, как следствие, свойства материалов. Одним и наиболее распространенным экономичным способом получения оксидов металлов является термическое разложение гидроксидов. Но на состав и структуру синтезируемых материалов в значительной степени влияют методы и условия их получения.

Данная работа посвящена исследованию процесса формирования смешанных оксидов магния и никеля путем дегидратации гидроксидов состава Mg_{1-x}Ni_x(OH)₂ (где x=0...1) в условиях гидротермальной обработки.

Гидроксиды получали методом прямого соосаждения из смеси водных растворов нитратов магния и никеля. В качестве осадителя использовали водный раствор гидроксида калия КОН. Осадитель приливали при постоянном перемешивании до значения pH≈8. Затем полученная суспензия перемешивалась в течение одного часа, после чего осадок отделяли декантацией от маточного раствора, содержащего ионы натрия и хлора. Осадки гидроксидов промывали дистиллированной водой от примесных ионов и высушивали при 70 С.

Полученные гидроксиды Mg_{1-x}Ni_x(OH)₂ подвергали гидротермальной обработке в широком диапазоне варьирования параметров: T=250-350°C, P=10-70 Мпа, продолжительность изотермической выдержки составляла от 2 часов до 5 суток. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду и водный раствор гидроксида натрия.

Все полученные образцы характеризовались комплексом методов физико-химического анализа, в том числе элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием приставки EDX к сканирующему электронному микроскопу, фазовый состав – по данным рентгеновской дифракции (рентгеновский дифрактометр ДРОН-8, идентификацию формирующихся фаз проводили с помощью программного пакета PDWin4.0 с базой данных порошковой дифракции на основе файла PDF2. Размер кристаллитов рассчитывали по уширению.

Также был проведен теоретический анализ условий дегидратации смешанных гидроксидов магния-никеля в условиях гидротермальной обработки.

Показано, что при увеличении количества никеля в системе наблюдается заметное изменение фазового состава, размера кристаллитов и морфологии, получаемого в ходе гидротермальной обработки Mg_{1-x}Ni_xO.

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

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

Изучение структуры и свойств сплавов М(Cr30W5C1,5)

Бодров Е.Г.^{1,2}, Михайлов Д.В.¹, Зайцева О.В.¹, Шабалина Д.А.¹,
Ефимова М.Е.¹, Рыбальченко К.Г.¹, Самодурова М.Н.¹, Трофимов Е.А.¹

¹ ЮУрГУ(НИУ), Челябинск, Россия

² АО “Конар”, Челябинск, Россия

Кобальтохромовые сплавы (стеллиты), широко используемые в качестве наплавочного материала, обладают отличной износостойкостью, но отличаются высокой стоимостью и сложностью в обработке. Железосодержащие аналоги дешевле, но менее термостойки.

В настоящее время одним из перспективных направлений в создании новых металлических материалов стали высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), характеризующиеся наличием многокомпонентной матрицы, ни один из компонентов которой не преобладает в её составе. Исследования указывают на возможность замены кобальтовой матрицы в наплавочных материалах смесью Fe, Co, Ni, Al, Mn, что позволит создать более дешёвый материал с характеристиками, аналогичными стеллитам.

В ходе наших работ исследованы сплавы системы М(Cr30W5C1,5), где М представляет собой комбинацию от 1 до 4 металлов из следующего списка: Co, Fe, Ni, Al, Mn. Изучено семь составов: AlCoNiFe(Cr30W5C1,5), Al₂CoNiFe(Cr30W5C1,5), MnCoNiFe(Cr30W5C1,5), CoNiFe(Cr30W5C1,5), Co(Cr30W5C1,5), Ni(Cr30W5C1,5), Fe(Cr30W5C1,5). Числа в скобках в этих формулах соответствуют масс.% компонентов. Количественное отношение элементов, образующих основу матрицы, отражают индексы у этих элементов: для AlCoNiFe(Cr30W5C1,5), MnCoNiFe(Cr30W5C1,5) и CoNiFe(Cr30W5C1,5) это эквимольное отношение, а для Al₂CoNiFe(Cr30W5C1,5) – количество Al в два раза превышает количества других элементов, образующих матрицу.

Исследование выполнялось как теоретическими, так и экспериментальными методами. Выплавка образцов сплавов для экспериментальных исследований осуществлялась из простых веществ в корундовых тиглях в вакуумной лабораторной печи с графитовыми нагревателями.

В процессе исследования использованы методы термодинамики, реализованные в специализированном программном обеспечении (Thermo-Calc 2024a) – как равновесной, на использовании которых основан подход CALPHAD, так и модель неравновесной кристаллизации (различные варианты модели Шейла); методы электронной микроскопии (совмещенной с EDS) и порошковой дифрактографии (для изучения микроструктуры образцов). Изучены стойкость образцов исследуемых материалов к высокотемпературному окислению, а также их твёрдость и прочность.

Полученные результаты указывают на возможность управления эксплуатационными свойствами сплавов за счёт варьирования состава матрицы и режимов термообработки. Получен большой объём данных о корреляции между фазовым составом, структурой карбидов и характеристиками исследуемых сплавов. Сочетание высокой твёрдости, термостойкости и экономичности (снижение доли кобальта) делает исследуемые системы перспективными для применения в условиях экстремальных механических и термических нагрузок. Последующие исследования позволят изучить такие характеристики, как износостойкость и коррозионная устойчивость в растворах электролитов, а также будут направлены на оптимизацию технологических параметров получения исследуемых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер проекта (номер договора) № 075-15-2022-1243.

Синтез плёнок $V_{1-x}M_xO_2$ с пониженной температурой фазового перехода

Бойцова О.В.¹, Татаренко А.Ю.¹, Чендев В.Ю.^{1,2}, Бельтюков А.Н.³, Макаревич О.Н.¹

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

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

³ ФТИ УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, республика Удмуртия, Россия

Ряд революционных научных открытий в самом конце XX века позволил создать мощные компактные источники и чувствительные детекторы ИК и ТГц волн, благодаря чему ИК и ТГц оптоэлектроника начала стремительно внедряться в практическое использование. Несмотря на последние впечатляющие достижения технологии производства ИК и ТГц, оптоэлектроники все еще испытывают острую потребность в разработке новых более совершенных устройств управления волнами [1–2]. В данный момент многие перспективные практические приложения ограничены эффективностью амплитудных и фазовых модуляторов ИК и ТГц излучения.

Многообещающим классом материалов для использования в производственных амплитудных ТГц модуляторах и ИК устройствах являются соединения с фазовым переходом. Диоксид ванадия (VO_2) претерпевает обратимый фазовый переход диэлектрик-металл (Д-М) при температуре 68°C между изолирующей моноклинной фазой $VO_2(M1)$ с высокой прозрачностью в ИК и ТГц диапазоне и металлической рутильной фазой $VO_2(R)$ с сильным отражением и поглощением ИК и ТГц излучения. Поиск оптимального баланса между глубиной модуляции ИК и ТГц и порогом оптического или термического запуска является ключевой задачей при создании эффективного модулятора на основе диоксида ванадия.

Для снижения порога оптического/термического запуска необходимо понизить температуру перехода Д-М. Согласно последним литературным данным самым действенным способом является легирование VO_2 крупными катионами, например, Mo^{6+} , Nb^{5+} или W^{6+} [3]. В настоящее время известно множество газофазных методов синтеза плёнок $VO_2(M1)$, однако большинство из них являются сложно контролируруемыми из-за использования высоковакуумного оборудования, что не подходит для крупномасштабного производства устройств на основе VO_2 .

В данной работе впервые предложен способ получения плёнок $V_{1-x}Mo_xO_2$ (x от 0 до 0.2) и $V_{1-x}W_xO_2$ (x от 0 до 0.025) в гидротермальных условиях. Совокупностью методов РФА, КР спектроскопии, РФЭС, АСМ, РЭМ, 4-х контактного метода измерения электрического сопротивления и ИК-спектроскопии во временной области были исследованы фазовый состав, морфология, микроструктура, электрические и оптические свойства плёнок. Удалось получить фазы твёрдых растворов $V_{1-x}Mo_xO_2$ с содержанием молибдена до 15 % и $V_{1-x}W_xO_2$ с содержанием вольфрама до 2.5 % в виде однородных пленок. Легирование молибденом приводит к снижению температуры перехода Д-М до 45°C при сохранении высокой глубины модуляции ($>80\%$) и узкой петли гистерезиса. При легировании вольфрамом температура перехода понижается до 31°C . Полученные материалы могут быть использованы для изготовления высокоэффективных устройств манипуляции ИК и ТГц излучения.

Литература

1. Makarevich A. et al *CrystEngComm*, 2020, 22, 2612-2620.
2. Jiang, C., He, L., Xuan, Q. et al. *Light Sci Appl*, 2024, 13, 255.
3. Ivanov A.V., et al *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4 (10), 10592–10600.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № 121031300090-2.

Авторы благодарят ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука» и Программы развития Московского университета, за предоставленную возможность использования приборной базы.

Гибридные органо-неорганические материалы на основе карбо и гетероцепных полимеров, модифицированных оксидными наночастицами

Бугров А.Н.^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

Разработка новых гибридных материалов, сочетающих в себе свойства полимеров и оксидных наночастиц, а также проявляющих синергетические эффекты представляет несомненный интерес как с практической, так и научной точки зрения. В рамках данной работы были синтезированы высокотермостойкие гибридные материалы для электроники и аэрокосмической промышленности, магнитоактивные и светочувствительные термоэластопласты с эффектом памяти формы для мягкой робототехники, а также биосовместимые имплантаты для биомедицины.

Было установлено, что проведение процессов поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами (стадия синтеза полиамидокислоты) или радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии поверхностно функционализированных наночастиц оксидов металлов способствует равномерному распределению наполнителя в объеме полимерной матрицы и усилению взаимодействия на границе раздела фаз.

Включение поверхностно функционализированных наночастиц ZrO_2 в полиимиды способствовало увеличению их термостойкости и повышению устойчивости к процессам эрозии в токе кислородной плазмы. Введение методом *in situ* полимеризации в полиметилметакрилат модифицированных наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = Eu, Tb$), содержащих на поверхности винильные группы, позволило получить как растворимые, так и сшитые системы, обладающие настраиваемым спектром фотолюминесценции. Было показано, что высокая плотность сшивки, достигаемая при проведении полимеризации в массе по сравнению с полимернеорганическими композитами, синтезированными в толуоле, способствует более эффективному переносу энергии электронного возбуждения с полимерной матрицы на ионы Ln^{3+} , встроенные в кристаллическую структуру ZrO_2 . Наночастицы кристаллофосфоров, вводимые в полиметилметакрилат, используемый в качестве косного цемента, а также в состав взаимопроницающих сеток на основе полиакриламида и бактериально целлюлозы, применяемых при изготовлении искусственных хрящей, позволили повысить прочность данных материалов и визуализировать изменение их структуры с течением времени.

Путем варьирования длины жестких ароматических и молекулярной массы гибких алифатических блоков были получены мультиблочные сополиуретанмочевины со свойствами термопластов, эластомеров и термоэластопластов. Обнаружено, что высокие характеристики свойств памяти формы как в динамическом, так и в статическом режимах испытания демонстрировали мультиблочные сополиуретанмочевины на основе гибких блоков, образованных простыми полиэфирами, при условии, что их длина существенной выше, чем у жестких ароматических сегментов. Было показано, что для быстрого и эффективного разогрева магнитоактивных полимерных материалов на основе сополиуретанмочевин и наночастиц ферритов необходимо изотропное распределение наполнителя в полимерной матрице и достижение порога перколяции.

Новый протонный проводник $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19-0.5x}$ со структурой гексагонального перовскита

Бушуева А.В.¹, Корона Д.В.¹, Анимича И.Е.¹, Егорова А.В.^{1,2}

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

² Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

Разработки в области создания протон-керамических топливных элементов являются приоритетным направлением в реализации концепции экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики. В связи с этим актуальными задачами являются как модифицирование известных электролитных и электродных материалов, так и поиск новых альтернативных структурных типов с улучшенными свойствами.

В работе методом твердофазного синтеза получен твердый раствор $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.10$), который может быть использован как электролит твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Структуру $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (рис. 1а) можно рассматривать как результат когерентного срастания двух кислород-дефицитных блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и одного катион-, кислород-дефицитного блока $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$, которые, в свою очередь, являются производными от структуры перовскита. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что полученные образцы описываются гексагональной симметрией (пр. гр. $P6_3/mmc$). Введение цинка позволило увеличить параметры элементарной ячейки, снизить температуру синтеза на 100° и заметно улучшить спекаемость образцов ($\rho_{\text{отн}} \sim 95\%$). Также было установлено отсутствие деградации исследуемых фаз в атмосфере оксида углерода (IV) при термообработках на 600°C .

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) определено, что степень гидратации допированных фаз значительно выше (в 3.5 раза), чем у матричного соединения (рис. 1б).

С помощью метода электрохимического импеданса была изучена электропроводность исследуемых фаз в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности. Допирование $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ привело к увеличению кислород-ионной (сухая атмосфера) и протонной (влажная атмосфера) проводимостей за счет увеличения концентрации вакансий кислорода и протонов, соответственно, относительно матричного соединения.

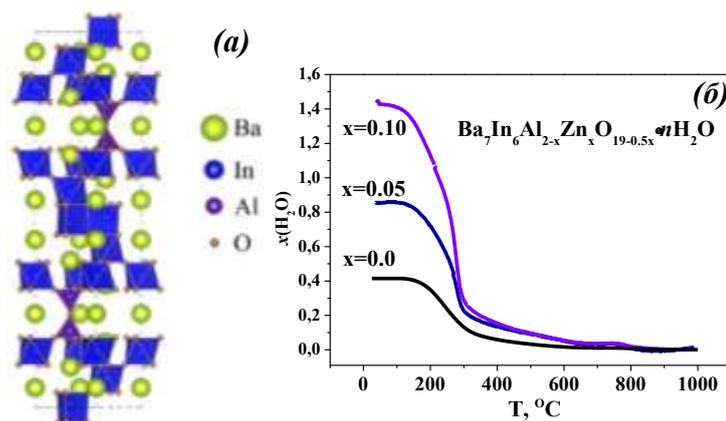


Рисунок 1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (а); Результаты ТГА образцов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) в атмосфере влажного аргона ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда и Правительства Свердловской области, грант № 24-13-20026.

Влияние состава исходной композиции на формирование гидросиликатов $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Быстревский И.Д.¹, Альмяшева О.В.^{1,2}

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

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Допирование нанотубулярных гидросиликатов атомами 3d-элементов может привести к появлению новых или значительному улучшению уже имеющихся функциональных характеристик таких материалов, что открывает более широкие перспективы их прикладного применения [1,2]. С этой точки зрения представляет интерес исследование возможности изоморфного замещения атомов никеля кобальтом в структуре синтетического пекораита $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Так как тубулярная форма гидросиликата никеля требует более жестких условий синтеза и более чувствительна к химическому составу исходной композиции по сравнению с нанотубулярным гидросиликатом магния со структурой хризотила [3], представленная работа посвящена комплексному исследованию влияния химической природы прекурсоров на процесс формирования нанотубулярного гидросиликата никеля, допированного кобальтом $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x = 0,95; 0,75; 0,5$.

Синтез смешанных никель-кобальтовых гидросиликатов проводился в гидротермальной среде на основе подходов, применяемых для получения чистых никелевых [3] и магний-никелевых гидросиликатных нанотрубок [4].

В качестве компонентов исходной смеси были использованы смешанные гидроксиды $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$, где $x = 0,95; 0,75; 0,5$. Источником кремния выступали: а) диоксид кремния SiO_2 , б) метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в) метасиликаты смешанного состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiO}_3$

Смешанные гидроксиды и метасиликаты были получены методом обратного осаждения с использованием смеси хлоридов никеля и кобальта ($\text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2$), а также NaOH и Na_2SiO_3 соответственно.

Характеризацию полученных образцов осуществляли комплексом методов физико-химического анализа. Во всех исследуемых случаях при повышении содержания Co ($x = 0,75; 0,5$) наблюдалось формирование примесной фазы оксида кобальта Co_3O_4 . Образцы, полученные с использованием диоксида кремния, показали малое содержание тубулярной фазы гидросиликата, с преобладанием относительно крупных пластинчатых частиц. При использовании в качестве исходных компонентов метасиликатов натрия и никель-кобальта содержание фазы Co_3O_4 снижается, при этом частицы приобретают преимущественно нанотрубчатую форму. Стоит отметить, что при использовании смешанных метасиликатов $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiO}_3$ формирование трубчатой морфологии частиц происходит более интенсивно, по сравнению со случаем использования метасиликата натрия.

Литература

1. Бельская Н.А., Храпова Е.К., Иванова А.А., Еремина Р.М., Батулин Р.Г., Чикуров Д.С., Дегтяренко П.Н., Цветков А.Ю., Кириленко Д.А., Красилин А.А. *Письма в ЖЭТФ*, 2024, 120(4), 252-259.
2. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. *Журнал неорганической химии*, 2007, 52(3), 388-394.
3. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. *Физика и химия стекла*, 2010, 36(1), 53-60.
4. Кургузкина М.Е., Масленникова Т.П., Гусаров В. В. *Неорганические материалы*, 2023, 59(10), 1111-1120.

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

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

***In situ* исследование фазовых переходов в TiO_y в экстремальных условиях**

Валеева А.А.¹, Власов М.И.², Бирюков Я.П.³, Ремпель А.А.⁴

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Филиал НИЦ «Курчатовский Институт»-ПИЯФ-ИХС, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В работе проведено исследование фазовых переходов в кубическом монооксиде титана TiO_y с разным размером частиц (25 μm и 20-40 нм) при приложении высокого давления и температуры. *In situ* исследования выполнены методом дифракции синхротронного излучения на станции ID06-LVP в Европейском центре синхротронных излучений (ESRF, Гренобль, Франция) в интервале температур от 298 до 2150 К при повышении давления от 0.1 МПа до ≈ 11 ГПа. Для получения рентгеновской дифракции использовано монохроматическое синхротронное излучение с длиной волны 0.0233933 нм. TiO_y , обладающий двойной дефектностью, при воздействии экстремальных условий претерпевает ряд необратимых превращений кристаллической структуры. На рис. 1 представлены 2D-изображения синхротронных дифракционных картин для микрокристаллического TiO_y . Анализ полученных результатов показал, что параметр решетки кубического TiO_y ($Fm\bar{3}m$) увеличивается от 0.4179 нм (при 0.1 МПа, 300 К) до 0.4232 нм (при $P \approx 11$ ГПа, $T \approx 1370$ К) благодаря полному удалению структурных вакансий из узлов кристаллической решетки. Кроме того, наблюдается образование моноклинной ($C2/m$) и гексагональной фаз [1] при $P \approx 11$ ГПа, $T \approx 1370$ К. Показано, что кубическая бездефектная фаза стабильна до 1770 К и $P \approx 11$ ГПа. Результаты для нанокристаллического TiO_y являются сходными.

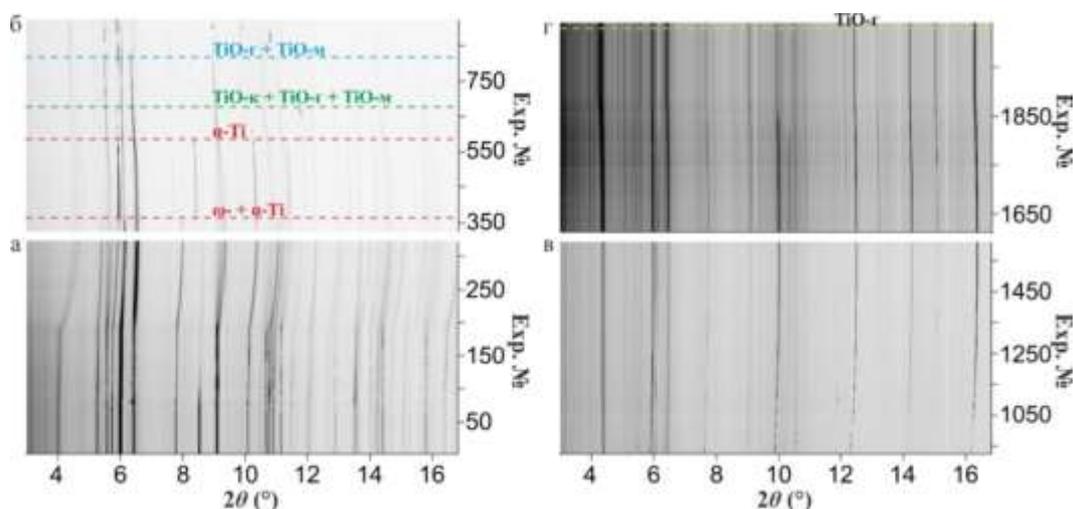


Рисунок 1. 2D-изображения синхротронных дифракционных картин: а) повышение давления от 0.1 МПа до ≈ 11 ГПа при 300 К; б) повышение температуры от 300 до 2150 К при $P \approx 11$ ГПа; в) понижение температуры от 2150 до 300 К при $P \approx 11$ ГПа; г) понижение давления от ≈ 11 ГПа до 0.1 МПа при 300 К

Литература

1. Holmberg V. *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16, 1245-1250.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ ИХТТ УрО РАН (номер гос. регистрации 124020600013-9).

Авторы выражают благодарность Дружбину Д. (ESRF, Гренобль) за помощь в эксперименте.

Выращивание монокристаллов NbO_y и TiO_y методом зонной плавки

Валеева А.А.¹, Наумов С.В.², Ремпель А.А.³

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² ИФМ УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия

³ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В работе предложены условия для получения монокристаллов нестехиометрических моноксидов ниобия NbO_y [1] и титана TiO_y , содержащих большое количество структурных вакансий в двух подрешетках одновременно. Рост монокристаллов выполнен методом зонной плавки в атмосфере аргона на установке УРН-2-3П (МЭИ, Россия). В качестве источника излучения была использована 5 кВт ксеноновая лампа. Процесс выращивания монокристаллов состоял из двух этапов: на первом этапе на основе микрокристаллической заготовки и затравки выращен монокристалл NbO_y или TiO_y , на втором этапе осуществлялся рост монокристалла из затравки монокристалла, и заготовки из микрокристалла. Для роста монокристалла NbO_y подобраны следующие условия: давление в камере – 3–4 бара, скорость вращения верхнего штока (заготовки) – 2–4 об/мин, скорость вращения нижнего штока (затравки) – 1–2 об/мин, в предлагаемых условиях обеспечивается скорость роста монокристалла 9–11 мм/час. Для роста монокристалла TiO_y предложены условия: давление в камере – 7–9 бар, скорость вращения верхнего штока (заготовки) – 5–9 об/мин, скорость вращения нижнего штока (затравки) – 2–4 об/мин, скорость роста монокристалла составила 7–14 мм/час.

Согласно экспериментальным данным (XRD, Laue, SEM, EBSD) и анализу картин распределения линий Кикучи, монокристалл NbO_y (пр.гр. $Pm\bar{3}m$) имеет преимущественный рост в направлении $[111]_{B1}$, а монокристалл TiO_y (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) растет в направлении $[100]_{B1}$. Анализ дифракционных картин Лауэ (Рис. 1) показал, что монокристаллы имеют хорошее качество, являются единичными, наблюдаются четкие пятна. Проведенные магнитные измерения (СКВИД-магнитометр MPMS-5XL) показали, что в интервале температур от 4 до 300 К монокристаллы NbO_y и TiO_y являются слабыми парамагнетиками.

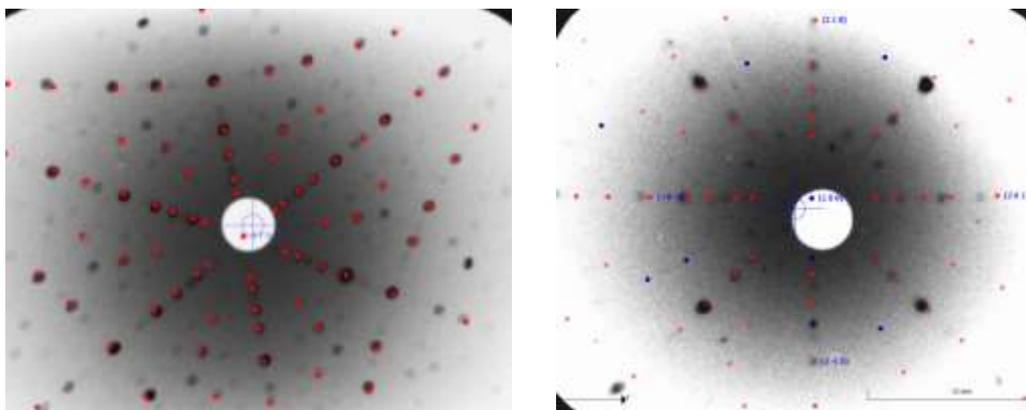


Рисунок 1. Совмещённые экспериментальная и расчетная лауэграммы, снятые в плоскости $[111]_{B1}$ для NbO_y (левый рисунок) и в плоскости $[100]_{B1}$ для TiO_y (правый рисунок)

Литература

1. Valeeva A.A., Rempel A.A., Naumov S.V. et al. *Mater. Charact.*, 2023, 205, 113265.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-20012-П, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/> в ИХТТ УрО РАН с использованием оборудования «Физико-технологического инфраструктурного комплекса ИФМ УрО РАН».

Синтез и исследование механических свойств композиционных материалов на основе полиимидов различного химического строения, модифицированных наночастицами гематита

Виноградова В.О.¹, Николаева А.Л.², Бугров А.Н.^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

В данной работе были синтезированы полиимидные (ПИ) пленки на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и диангидридов разного химического строения (бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (ПМ), 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола (Р), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО)) при этом в качестве растворителей использовались N,N'-диметилформамид, N,N'-диметилацетамид и N-метил-2-пирролидон (N-МП). Сначала получали форполимеры методом поликонденсации при захалаживании и порционном добавлении диангидрида в предварительно приготовленный раствор диамина в амидном растворителе с последующей выдержкой реакционной смеси при непрерывном перемешивании в течение 24 часов. Далее из 12.5% растворов полиаминокислот (ПАК) на стеклянных подложках формировались пленки, которые впоследствии имидизовали при следующем температурном режиме: 80°C (12ч), 130°C (30 мин), 180°C (30 мин), 240°C (30 мин), 300°C (30 мин). Наиболее подходящим с точки зрения получения пленок методом полива среди вышеперечисленных растворителей оказался N-МП, так как при использовании данного растворителя полученные пленки были более однородными, а также обладали большими значениями модуля упругости и деформации при разрыве. В случае получения композитных пленок дисперсия наночастиц гематита в N-МП добавлялись наряду с навеской диангидрида в раствор диамина при непрерывном перемешивании. Сами наночастицы были получены из нитрата железа (III) путем осаждения его оксигидроксида раствором аммиака с последующей гидротермальной обработкой осадка при 120°C в течение 13 часов. Кристаллическая структура полученных наночастиц по данным рентгенофазового анализа соответствовала гематиту, при этом средний размер областей когерентного рассеяния составил 34±6 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы α -Fe₂O₃ имели ромбическую форму и средний размер 40 нм, что говорит о их монокристалличности. ИК-спектроскопия показала наличие на поверхности наночастиц гематита ОН-групп, а также позволила подтвердить химическую структуру ПИ пленок и контролировать степень их термической имидизации.

Введение наночастиц α -Fe₂O₃ в раствор ПАК на основе ПМ и ДАДФЭ путем механического смешения привело к получению ПИ пленок с более высоким модулем упругости на фоне существенного снижения значений пределов пластичности и прочности, а также величины относительного удлинения при разрыве. Следует отметить, что при введении наночастиц гематита на стадии смешения мономеров наблюдалось менее интенсивное увеличение жесткости получаемых ПИ пленок ПМ-ДАДФЭ с ростом содержания в них неорганического наполнителя, но при этом величины σ_n и σ_r практически не изменялись. Относительная деформация композитных пленок, синтезированных методом поликонденсации *in-situ*, снижалась, как и в случае образцов, полученных введением наночастиц α -Fe₂O₃ в готовую ПАК, но в меньшей степени. Аналогичная зависимость механических характеристик композитных пленок на основе полиимида от концентрации армирующего наполнителя прослеживалась и для частично-кристаллического полиимида Р-ДАДФЭ независимо от способа их получения. При этом было выявлено, что как для аморфной, так и мезоморфной ПИ матриц рост модуля упругости в большей степени происходит при включении наночастиц в полимер путем простого механического смешивания, но это негативным образом сказывается на интенсивности падения величины ϵ с увеличением массовой доли наполнителя.

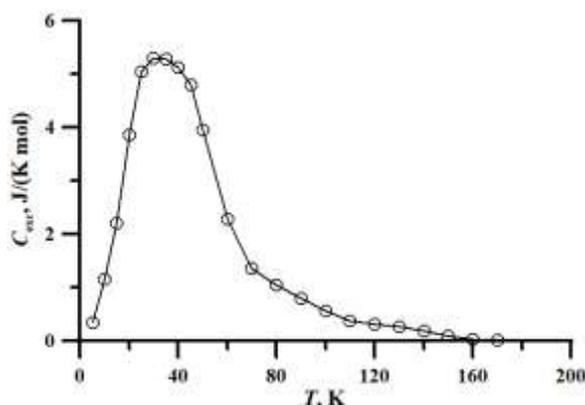
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, соглашение № 24-73-10216.

Теплоемкость и термодинамические свойства титанатов лантаноидов подгруппы иттрия в области 2–1800 К

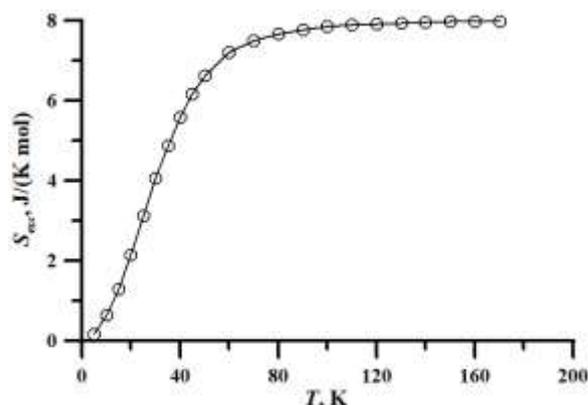
Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Рюмин М.А., Гавричев К.С.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

Синтезированы однофазные образцы титанатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$) со структурой пироклора. Фазовый состав, морфология частиц и химический состав определены методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа. Картирование показало гомогенность распределения элементов на поверхности образцов титанатов. Теплоемкость измерена в области температур 2-1800 К методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны величины термодинамических функций. Сопоставление полученных величин с литературными данными для титанатов эрбия, тулия и лютеция [1–3] показало их удовлетворительное согласие. Выделена аномальная теплоемкость $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур (рисунок) и оценена «регулярная» теплоемкость, необходимая для определения аномальной теплоемкости Шоттки парамагнитных соединений. Для оценки вероятности распада титанатов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Tb-Lu}$) на простые оксиды рассчитаны энергии Гиббса в области высоких температур с использованием данных по энтальпиям образования титанатов РЗЭ [4].



Избыточная теплоемкость $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур



Избыточная энтропия $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур

Литература

1. M.R. Bissengaliyeva, A.V. Knyazev, M.A. Bespyatov M.A., et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2022, 165, 106646 1-12.
2. S. Saha, S. Singh, B. Dkhilet, al. *Phys. Rev. B.* 2008, 78, 214102-1 – 214102-10.
3. M.R. Bissengaliyeva, M.A. Bespyatov, D.B. Gogol, et al. *J. Chem. Eng. Data* 2022, 67, 2059-2066.
4. K.B. Helean, et al. *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 1858-1866.

Исследования выполнены в рамках госзадания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Синтез и свойства хризотилоподобных гидросиликатов смешанного состава $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Гатина Э.Н.

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

Синтез гидросиликатов смешанного состава проводился в гидротермальных условиях по схеме, аналогичной использованной при получении нанотрубок гидросиликата магния со структурой хризотила из гидроксидов магния и оксида кремния и в соответствии с рекомендациями по синтезу магниевых гидросиликатных нанотрубок [1].

В качестве компонентов исходной смеси были использованы смешанные гидроксиды состава $\text{Ni}_{1-0.1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}(\text{OH})_2$, где $x = 0.1; 0.2 \dots 0.8$, полученные методом обратного осаждения с использованием смеси хлоридов магния, никеля, железа и меди с NaOH. Кремний-содержащий компонент – диоксид кремния SiO_2 , добавлялся в систему в десятипроцентном избытке по сравнению со стехиометрией конечного продукта $(\text{Ni}_{1-0.1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Нанотубулярные частицы были получены гидротермальной обработкой при температуре 350 °С и давлении 70 МПа в среде водного NaOH (1.5 масс. %) за 24 ч.

Согласно данным анализа микроснимков, длина частиц гидросиликатов увеличивается с содержанием Mg в гидросиликате (от ~1000 до ~5000 нм). В образцах, полученных из гидроксидов номинального составов $\text{Ni}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}(\text{OH})_2$ фаза гидроксида отсутствует, но возрастает доля фазы на основе NiO со структурой бунзенита, что подтверждается наличием частиц белого цвета. Определены термические и адсорбционные свойства полученных смешанных нанотрубок. Наблюдается тенденция улучшения адсорбционной способности по мере увеличения содержания никеля в гидросиликате.

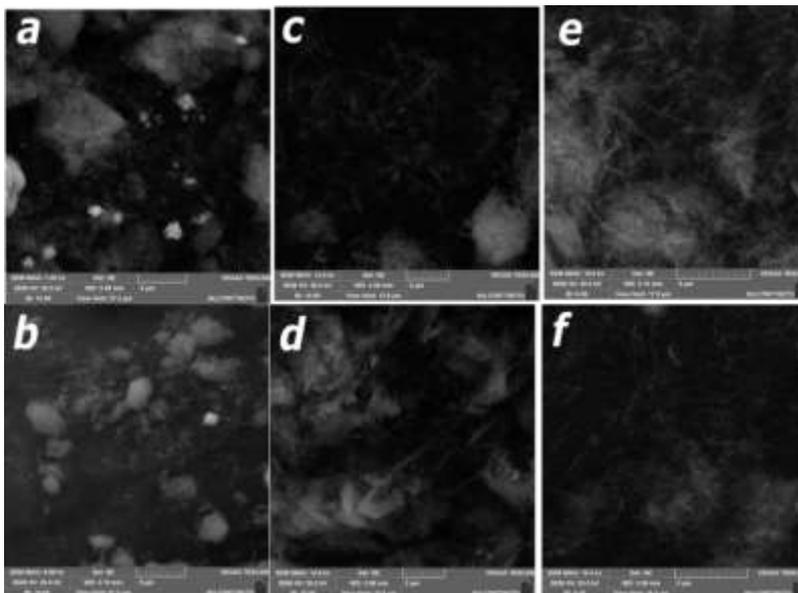


Рисунок 1. СЭМ-изображение *a* - $(\text{Ni}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *b* - $(\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *c* - $(\text{Ni}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *d* - $(\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *e* - $(\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *f* - $(\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Литература

1. Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Котова М.Е., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. *Неорганические материалы*, 2022, 58 (11), 1192-1201.

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

Каталитическая активность и особенности структуры сверхстехиометричных перовскитоподобных оксидов ряда



Герасимов Е.Ю., Жирнова А.С., Смаль Е.А., Федорова В.Е., Просвирин И.П., Симонов М.Н.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Твердые растворы со структурой перовскита (ABO_3) интенсивно исследуются последние десятилетия в связи с огромным количеством проявляемых ими физико-химических свойств. Благодаря высокой устойчивости кристаллической структуры перовскита к допированию различными химическими элементами, синтезировано достаточно большое количество данных соединений, используемых в различных областях науки, в частности как катализаторы в высокотемпературных реакциях окисления углеводородов. Каталитическая активность в данных соединениях определяется их составом и структурой. Как правило, наибольшая эффективность катализаторов по температуре окисления и термической стабильности зачастую нелинейна и локальные максимумы могут достигаться в областях морфотропных фазовых переходов или в крайних членах рядов твердых растворов. Данный эффект может объясняться наиболее оптимальным содержанием катионных вакансий в структуре перовскита, способствующим более быстрому кислородному обмену и как следствие более высокой каталитической активности. Однако увеличение кислородных вакансий в структуре перовскита может приводить и к негативным последствиям, в том числе, и к постепенной деградации материалов под воздействием реакционной среды.

В настоящей работе проведено изучение перовскитоподобных оксидов ряда $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5+x}\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0$) со сверхстехиометричным содержанием катионов переходных металлов в структуре перовскита комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМВР, РФЭС и др.). Исследуемые образцы были получены методом Pechini с прокаливанием при 800°C . Показано, что несмотря на высокое содержание катионов Fe в твердом растворе формируются рентгенографически однофазные твердые растворы со структурой перовскита. Внедрение сверхстехиометричных катионов переходных металлов приводит к увеличению удельной площади поверхности катализаторов, связанной, по данным ПЭМВР, с уменьшением размеров кристаллитов твердого раствора. Исследование катализаторов методом РФЭС показывает непропорциональное допированию увеличение содержания катионов Fe по сравнению с другими элементами. Например, если для состава $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ соотношение Fe/Mn составляло 0.45, то для состава $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ данное соотношение увеличивалось практически в 2 раза.

Исследование каталитической активности в реакции полного окисления метана в температурном диапазоне $400\text{--}600^\circ\text{C}$ показало, что наибольшей активностью обладает состав $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, наименее активным катализатором является твердый раствор с наибольшим содержанием железа – $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$. Все исследуемые образцы являются стабильными, видимой дезактивации катализаторов не происходит. Исследование методом РФА твердых растворов после проведенных реакций не показывает изменение фазового состава, происходит незначительное изменение параметров элементарной ячейки, связанной с перераспределением катионных вакансий в структуре перовскита. По данным ПЭМВР после реакции структура кристаллическая структура твердых растворов сохраняется, однако для состава $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ характерно выделение наночастиц Fe_2O_3 на поверхность частиц перовскитной фазы.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0032)

Контролируемое двухструйное осаждение – новый метод получения электролитных материалов

Гордеев Е.В.^{1,2}, Гордеева М.А.^{1,2}, Осинкин Д.А.^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Разработка новых методов синтеза материалов для твёрдотельных электрохимических устройств является актуальной исследовательской задачей. Снижение стоимости изготовления ведёт к повышению экономической эффективности устройств. Целью настоящей работы является экспериментальный подбор условий контролируемого двухструйного осаждения для синтеза высокопроводящего электролита состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) который имеет высокие перспективы использования в твёрдотельных электрохимических устройствах.

Контролируемое двухструйное осаждение (КДО) – это метод получения прекурсоров для создания оксидных порошков различного состава, основанный на образовании нерастворимых соединений в общем реакционном объёме при одновременном дозировании двух растворов, в одном из которых содержатся катионы осаждаемого металла, а в другом анионы, способные осадить этот металл. Осаждаемый раствор готовили путём растворения в слабокислом водном растворе азотной кислоты следующих прекурсоров: La_2O_3 , SrCO_3 , MgO и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией синтезируемого сложного оксида LSGM 10 г/л. В качестве раствора осадителя использовали смесь 1 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Перед проведением КДО в общий реакционный объём добавляли дистиллированную воду в качестве начальной среды для образования зародышей осадка. Значение pH общего реакционного объёма поддерживали на уровне 7, 7.5, 8 и 8.3 для разных экспериментов. После 100 мин соосаждения полученную суспензию фильтровали, а осадок последовательно подвергали сушке при 80 °С и обжигу при 1000 °С. Обожжённый порошок прессовали и спекали в виде керамической таблетки при температуре 1450 °С.

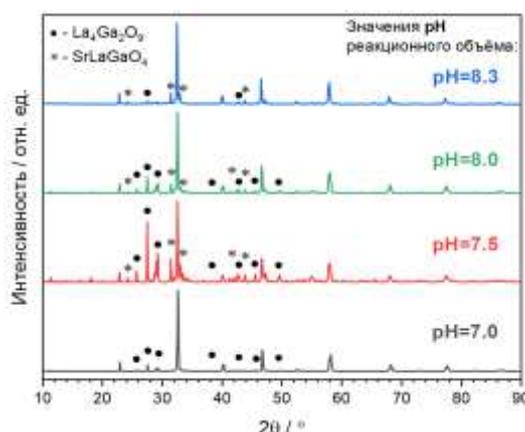


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов, полученных при разных значениях pH.

Результаты показали, что значение pH имеет решающее значение при получении материалов. При значениях pH 7 и 7.5 происходит полное соосаждение катионов La и Ga, но при этом около 50 % катионов Mg находится в маточном растворе, что ведет к образованию примесных фаз в малом количестве. Повышение pH общей реакционной среды ведёт к растворению образующегося $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и образованию $\text{Ga}_2(\text{CO}_3)_3$, что ведёт к неполному соосаждению катионов Mg и Sr.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>.

Стабильность в восстановительной атмосфере оксидов

$\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

Гордеев Е.В.^{1,2}, Цвинкинберг В.А.¹, Осинкин Д.А.^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Симметричная конструкция твёрдотельных электрохимических устройств всё чаще привлекает внимание научного сообщества. Использование в качестве анода и катода электродных материалов идентичного состава позволяет сократить количество высокотемпературных обжигов, что значительно сокращает время изготовления электрохимических ячеек. Электродные слои в симметричных ячейках должны одновременно обладать высокой активностью к реакции окисления водорода и восстановления кислорода, а также фазовой стабильностью в окислительных и восстановительных атмосферах [1]. Целью данной работы является оценка стойкости к восстановлению сложных оксидов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, которые могут быть использованы как симметричные электроды.

Оба электродных материала были синтезированы твердофазным методом. Прекурсоры La_2O_3 , SrCO_3 и Fe_2O_3 перемешивали в шаровой мельнице, обжигали в муфельной печи при 1000 °С, повторно перемешивали и обжигали при 1400 °С. После синтеза порошок каждого электродного материала делили на 3 части. Первую из них не обрабатывали, вторую выдерживали в смеси водорода и аргона (10 об.% H_2 + 90 об.% Ar) при температуре 700 °С в течение 8 ч, а последнюю выдерживали в атмосфере водорода при температуре 700 °С в течение 8 ч. Дифрактограммы полученных порошков представлены на рис. 1.

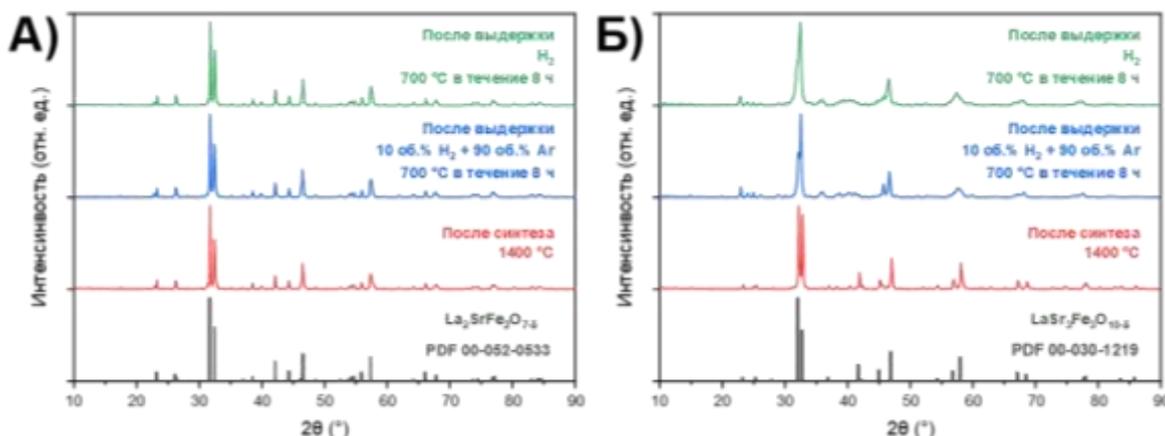


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ (б) после термической обработки в различных условиях.

После синтеза электродные материалы имели малое содержание примесной фазы не более 2 мас.%, что не способно существенно повлиять на устойчивость синтезированных сложных оксидов. В результате выдержки в восстановительных атмосферах было показано, что электродный материал $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ остаётся стабильным даже после высокотемпературной обработки в сильно восстановительной атмосфере водорода. В свою очередь электродный материал $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ начал распадаться уже в газовой смеси водород-аргон.

Литература

1. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. *Успехи химии*, 2021, 90(6), 644-676.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, <https://rscf.ru/project/24-19-00040/>.

Фазообразование $GdFe_3(BO_3)_4$ в раствор-расплавной системе на основе $BaO-B_2O_3$

Гудим И.А.¹, Ситников К.А.^{1,2}

¹ ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского, Красноярск, Россия

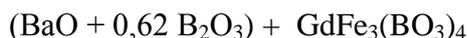
² СФУ, Красноярск, Россия

Новые магнитные материалы, сравнимые и превосходящие по своим свойствам существующие на сегодняшний день аналоги, вызывают большой интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения применения в промышленности. В фундаментальном аспекте особой важностью обладает исследование свойств именно объемных монокристаллических соединений, позволяющих исключить граничные эффекты.

Монокристаллы хантитов, к которым относится $GdFe_3(BO_3)_4$, плавятся в основном инконгруэнтно и основным методом их выращивания является раствор-расплавный. Наиболее широко используемый растворитель на основе $K_2Mo_3O_{12}$ [1], как показали исследования, дает достаточно большое количество примесей в растущий кристалл [2]. Предложенный позднее растворитель на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ уменьшает количество примесей примерно в 5–7 раз. Еще меньше примеси компонентов растворителя остается от растворителя на основе Li_2WO_4 [3].

Нами предлагается новый растворитель для этого семейства, на основе $BaO-B_2O_3$. Этот растворитель широко используется при выращивании различных соединений: гранатов, гексаферритов, ортоферритов и др.

Исследования фазообразования в системе



показали, что в данном растворителе возможно последовательное получение фазы ферробората железа $FeBO_3$, а затем, при введении избытка Gd_2O_3 в растворитель, и искомой фазы гадолиниевого ферробората.

В дальнейшем планируется подробное исследование кристаллообразования кристаллов ортоборатов в данном растворителе.

Литература

1. Nikolay I. Leonyuk, Jiyang Wang, Judith M. Dawes, Nikolay V. Kuleshov, *J Mater Sci: Mater Electron* (2007) 18:S293–S297.
2. Boldyrev K.N., Popova M.N., Bettinelli M., et al. *Optical Materials*, 2012, V. 34, Is. 11, P. 1885–1889.
3. Evgeniy Eremin, Irina Gudim, Vladislav Temerov, et al. *J. Cryst. Growth*. 518 (2019) 1–4.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Российского фонда науки и Красноярского краевого фонда поддержки науки и инвестиций, проект 25-12-20011.

Эффективное фотокаталитическое окисление $C_6H_4(OH)_2$ и $As(III)$ с использованием $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$)

Гырдасова О.И., Упорова А.М., Чупахина Т.И.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Соединения титаната стронция являются альтернативой коммерческим катализаторам окисления на основе модифицированного TiO_2 (например, Degussa P25). Слоистые 2-D перовскиты со структурой Раддлесдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, тип K_2NiF_4) отличаются превосходной фотокаталитической активностью в видимом световом диапазоне, а также уникальным оптическим и электронным характеристикам [1].

По прекурсорной технологии получены твердые растворы $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) со структурой K_2NiF_4 . Исследованы их структурные, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства в двух световых диапазонах. Прекурсорами служили формиатные комплексы соответствующих металлов, синтезированные по оригинальной технологии. Методом ЭПР установлено, что марганец в $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ находится в смешанновалентном состоянии. Катион $Mn^{2+/4+}$ активно участвует в разделении заряда экситонов и образовании основных окислительных радикалов ($\bullet O_2^-/\bullet OH$) на поверхности $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$, что приводит к значительному росту фотоактивности в реакциях окисления гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ (ГХ) и As^{3+} (рис. 1).

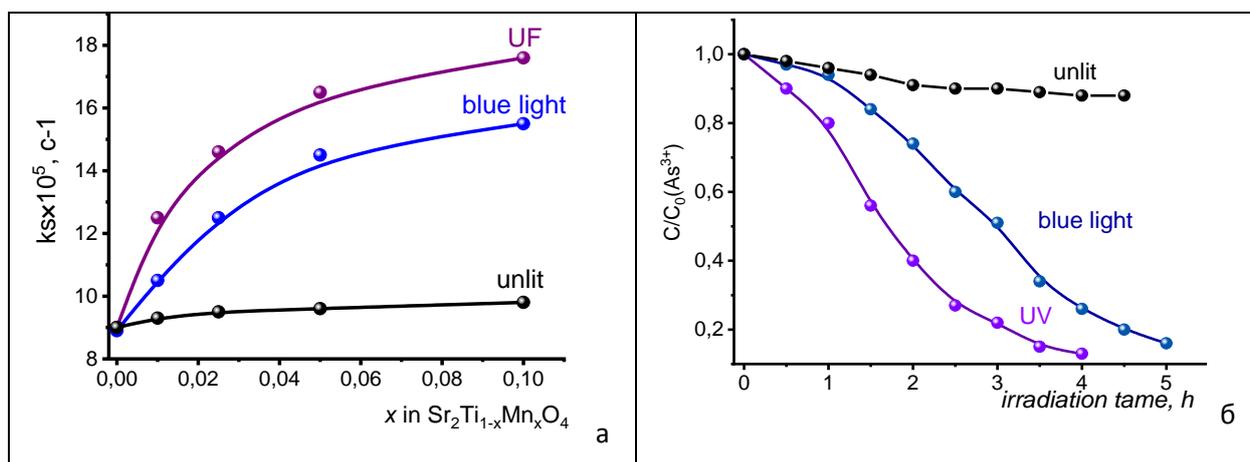


Рисунок 1. Константы скорости реакции окисления ГХ от концентрации Mn и типа облучения в течение 3 ч (а); Фотоокисление As^{3+} на $Sr_2Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_4$ в разных условиях (б)

Твердый раствор $Sr_2Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_4$, выбранный для фотоокисления мышьяка (III), имеет стабильно-невысокие отрицательные значения ζ -потенциала водных дисперсий (~ -16.5 мВ) в широком диапазоне pH. Основные кинетические параметры твердых растворов $Sr_2Ti_{1-x}Mn_xO_4$ в водных растворах $C_6H_4(OH)_2$ и $NaAsO_3$ показали стабильные значения в течение 3-х последовательных циклов фотоокисления.

Литература

1. Xiao H., Liu P., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8), 9208-9221.
2. Чупахина Т.И., Упорова А.М., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Деева Ю.А., Бакланова И.В., Янченко М.Ю. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2024. Вып. 16. С. 1035-1045. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1035.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Правительства Свердловской области, проект № 24-23-20123.

К вопросу о проявлении полищелочного эффекта в щелочных ниобийсодержащих оксидных стеклах

Добош А.Ю.¹, Марков В.А.¹, Соколов И.А.¹, Поволоцкий А.В.²

¹ СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

В рамках модели микронеоднородного строения стекла в случае простых модельных оксидных стекол нелинейное изменение миграционных параметров носителей тока при эквивалентном замещении одного подвижного иона другим – проявление «полищелочного эффекта» (ПЩЭ) – объясняется образованием смешанных полиметаллических группировок в объеме стекла, диссоциация которых с образованием подвижных ионов затруднена по сравнению с группировками, содержащими один потенциально подвижный ион. В результате часть ионов исключается из миграционных процессов и, как следствие, наблюдается нелинейное изменение миграционных параметров, в частности, электропроводности и энергии активации электропроводности [1].

Однако яркое проявление ПЩЭ в случае простых модельных составов нивелируется в случае более сложных систем с тем же стеклообразователем и той же объемной концентрацией подвижных ионов, в результате чего сведения о миграционных параметрах для простых составов практически непригодны для составов многокомпонентных.

Учитывая тот факт, что в щелочных ниобо-фосфатных стеклах ниобийсодержащие фрагменты структуры не содержат щелочные ионы, оказывается, что в системах $(\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ оксид ниобия «выдавливает» щелочные катионы в фосфатную подрешетку структуры и их проводимость определяется проводимостью простых монометаллических фосфатных стекол с равной объемной концентрацией ионов Li^+ и Na^+ (рис. 1) [2].

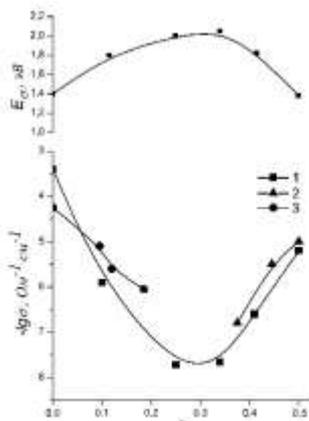


Рисунок 1. Зависимость электропроводности (при 473К) и энергии активации от состава для стекол систем $0,5(\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O})-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1), $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (2) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (3)

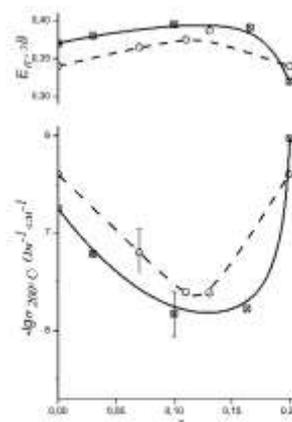


Рисунок 2. Зависимость электропроводности (при 573К) и энергии активации от состава для стекол систем $(0,2-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-0,7\text{SiO}_2-0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1) и $0,2(\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O})-0,8\text{SiO}_2$ (2)

Щелочные ниобо-силикатные стекла экспериментально разделить на силикатную и ниобатную «подрешетки» не представляется возможным, т. к. последняя также включает в себя щелочные катионы и роль в суммарной электрической проводимости двух этих подрешеток будет соизмеримой (рис. 2).

Литература

1. Добош А.Ю., Соколов И.А., Химич Н.Н. *Электрохимия*, 2024, 60(6), 415-429.
2. Petrov A., Markov V., Sokolov I. *Key Eng. Mater.*, 2019, v.822, 864-870.

Термические свойства фторированного комплекса кобальта и его применение для осаждения пленок Co_3O_4

Доровских С.И.¹, Ятыгин В.А.^{1,2}, Сухих А.С.¹, Макаренко А.М.¹,
Пищур Д.П.¹, Жерикова К.В.¹, Викулова Е.С.¹

¹Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева «ИИНХ СО РАН»,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Наноматериалы на основе кубической шпинели Co_3O_4 характеризуются набором физических свойств (малая ширина запрещенной зоны, большой поверхностный обмен и высокая проводимость и т. д.), которые обеспечивают широкий интерес к ним. Газофазные методы (металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (МОСVD) и атомно-слоевое осаждение (ALD) предлагают хороший композиционный контроль и равномерное покрытие, и их можно легко масштабировать для осаждения пленок Co_3O_4 на больших площадях [1]. Также газофазные процессы востребованы для изготовления тонких пленок Co_3O_4 с низкими значениями сопротивления [2]. Применение МОСVD или ALD подразумевает использование летучего прекурсора. Химия летучих прекурсоров кобальта представлена серией соединений, в которых степень окисления кобальта варьируется от 0 до 3+ [3]. Из-за ограниченности данных о термических свойствах летучих соединений кобальта лишь некоторые из них активно используются в качестве прекурсоров для осаждения наноматериалов кобальта: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{CpR})_2$, $\text{Co}(\text{AMDR})_2$, $\text{Co}(\text{DAD})_2$, $\text{Co}(\text{Q})(\text{L})_2$, $[\text{Co}(\text{L})_2]_n$, $\text{Co}(\text{L})_3$ (CpR – циклопентадиенильные производные, AMDR – аминдинатные производные, DADR – 1,3-диазабутадиенильные производные, Q – нейтральные донорные лиганды, L – бета-дикетонатные производные) [3].

Соединения $\text{Co}(\text{Q})(\text{L})_2$ привлекают внимание исследователей возможностью настройки физико-химических свойств путем изменения комбинации лигандов. Комплексы $\text{Co}(\text{Q})(\text{L})_2$, где Q – диаминовая группа, характеризуются изолированным типом упаковки молекул и устойчивостью в твердом состоянии при испарении при нагревании в условиях термogravиметрических экспериментов. Также в работе [3] подчеркиваются преимущества использования фторированных дикетонов в качестве лигандов для улучшения летучести и термической стабильности родственных производных дикетонатов $\text{Co}(\text{II}, \text{III})$.

Комплекс $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$, состоящий из фторированного анионного лиганда (hfac это 1,1,1,5,5,5-гексафторопентан-2,4-дионато(-)) и нейтрального N,N-доногрного лиганда (tmeda это N,N,N',N' – тетраметилаэтиледиамин)) один из востребованных прекурсоров Co [3]. Дальнейшая оптимизация процесса осаждения наноматериалов Co_3O_4 из $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$ связана с более детальным изучением его термических свойств. В данной работе термическое поведение $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$ исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методом потока впервые измерена p-T зависимость $(\ln P(\text{атм.}) = -11604/T + 24,1$ (332–362 K). Разработан МОСVD процесс с контролируемым испарением паров $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$ прекурсора и получена серия пленок Co_3O_4 .

Литература

1. Perdicaro LMS, Toro RG, Fragalà ME, Malandrino G, Lo Nigro R, Bongiorno C, et al. *Nanosci Nanotechnol Lett.* 2009, 1, 87–92.
2. Cheng C-S, Serizawa M, Sakata H, Hirayama T. *Mater Chem Phys.* 1998, 53, 225–230.
3. Kaloyeros AE, Pan Y, Goff J, Arkles B. *ECS J Solid State Sci Technol.* 2019, 8, 119–152.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 24-79-10272).

Особенности кристаллической и электронной структуры $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$

Дьячков Е.Г.¹, Шкварина Е.Г.¹, Титов А.А.¹, Пряничников С.В.², Меренцов А.И.¹,
Королёва А.В.³, Жижин Е.В.³, Чумаков Р.Г.⁴, Титов А.Н.¹, Шкварин А.С.¹

¹ Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Научно-исследовательский парк СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

Композитные материалы на основе слоистых дихалькогенидов титана интересны для внедрения атомов или молекул в межслоевое пространство с целью изменения их свойств [1]. Изучено влияние железа и никеля на кристаллическую структуру и свойства, где при нагреве Fe_xTiSe_2 и Ni_xTiSe_2 ($x = 0-0.5$) происходит выделение железа и никеля. Они реагируют с халькогеном, создавая селениды [2, 3]. Различие температур выделения металлов позволяет контролировать синтез композитов с необходимыми включениями. Изучение электронной структуры позволит понять взаимодействие интеркалированных атомов друг с другом и с матрицей.

Первоначально была синтезирована матрица TiSe_2 из исходных элементов, затем в нее добавлялось необходимое количество железа и никеля, синтез проводился при 950 °С в вакуумированных кварцевых ампулах. Дифрактограммы были получены на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima (излучение $\text{Cu K}\alpha_1$, графитовый монохроматор, $2\theta = 10-90^\circ$) в ЦКП "Урал-М" (Институт металлургии УрО РАН). Экспериментальное исследование электронной структуры системы $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ ($x, y = 0-0.5$) проводилось на монокристаллических образцах, выращенных из поликристаллических фаз методом газотранспортной реакции с использованием I_2 в качестве газа-носителя [4]. Спектры фотоэлектронной спектроскопии XPS были получены в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Санкт-Петербургского университета. Рентгеновские спектры поглощения (XAS) и спектры валентных полос в режиме резонансного возбуждения (ResPES) измерялись на экспериментальной станции NanoPES на Курчатовском источнике синхротронного излучения [5]. Все измерения проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме порядка 1×10^{-9} мбар на сколотых в вакууме образцах.

Наблюдается изменение спектров титана и селена от концентраций интеркалантов. В спектрах валентной полосы в резонансном $\text{Ti } 2p-3d$ режиме возбуждения наблюдается две резонансных полосы вблизи уровня Ферми – резонанс отдельно от подсистем Fe_xTiSe_2 и Ni_xTiSe_2 . Состав основной фазы в образцах отличается от навески благодаря включениям $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$. На концентрационных срезах исследовано влияние увеличения содержания железа и никеля на кристаллическую структуру методом полнопрофильного анализа. Общий анализ экспериментальных данных показывает, что атомы железа и никеля слабо взаимодействуют друг с другом, но сильно с матрицей. Показано, что отношение Fe/Ni в основной фазе и в $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ совпадает, что позволяет контролировать состав включений $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ и влиять на магнитные свойства материала.

Литература

1. Titov A.N. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9, 5183.
2. Shkvarina E.G. et al., *J. Struct. Chem. Pleiades Publishing*, 2016, 57, 710–716.
3. Shkvarina E.G. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 15999–16007.
4. Rimmington H.P.B. et al., *J. Cryst. Growth.*, 1972, 15, 51–56.
5. Lebedev A.M., et al., *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 2021, 15, 1039–1044.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-23-20029 и правительства Свердловской области, соглашение 5-25-МГ.

Регулирование свойств ВКВС композиционного состава и керамобетонов в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$

Дякин П.В.

ООО НВФ “Керамбет-Огнеупор”, Санкт-Петербург, Россия

Экологически безопасная, ресурсосберегающая технология высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) представляет значительный интерес в разработке новых и совершенствовании существующих высокотемпературных материалов. На основе ВКВС производятся муллитокорундовые изделия марки МКТП-85, бойные плиты, горелочные камни для сталеплавильного производства, желобные массы оксидно-карбидноуглеродистого состава для производства чугуна. Целью настоящих исследований является повышение качества бесцементных огнеупоров – керамобетонов в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ [1]. Достижение цели осуществлялось регулированием реотехнологических свойств как на уровне получения ВКВС, так и на стадии приготовления керамобетонных масс. При получении ВКВС, в процессе мокрого измельчения в шаровых мельницах, в условиях повышенной температуры ($70\text{--}90^\circ\text{C}$), высокой концентрации твердой фазы и оптимальном разжижении, “нарабатываются” наночастицы. В работе изучены свойства наночастиц, выделенных из ВКВС композиционного состава, состоящего из 66,5 масс. % спеченного боксита марки Rota HD, 22 % плавленого корунда и 11,5 % высокодисперсного кварцевого стекла – ВДКС. Свойства ВКВС: $\rho=2,76 \text{ г/см}^3$, $W=11,0 \%$, $C_v = 0,70$, $d_m=11 \text{ мкм}$, $K_n=K_{80}/K_{20}=17$. Наночастицы выделяли из исходных ВКВС методом длительного отстаивания (320 суток). Полученный слив (плотность $1,30\text{--}1,40 \text{ г/см}^3$, размер частиц $10\text{--}100 \text{ нм}$) дополнительно концентрировали подсушкой, плотность суспензии: $\rho - 1,75 \text{ г/см}^3$. Методом литья в гипсовые формы получены отливки пористостью $40\text{--}45 \%$. Исследования проводили на образцах как после сушки при 120°C , так и обжига при $1200, 1400^\circ\text{C}$. Определена комплексная положительная роль наночастиц в технологии ВКВС и керамобетонов: на стадии получения ВКВС и формовочных систем они способствуют достижению оптимальных реотехнологических свойств; на стадии разогрева, обжига или службы определяют существенный рост прочности; способствуют формированию нанопористой структуры, непроницаемой для шлаков и расплавов; образованию вторичного муллита, что сопровождается определенным ростом, компенсирующим усадочные эффекты. При этом достигается эффект объемопостоянства. Данные явления позволяют значительно повысить служебные характеристики керамобетонов, увеличив сроки службы тепловых агрегатов. На рис. 1 представлен электронный снимок скола (рис. 1а), спектр (рис. 1б) образца матричной системы керамобетона на основе ВКВС композиционного состава после обжига (1400°C) муллитом игольчатой формы.

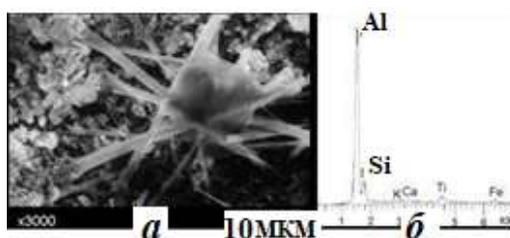


Рисунок 1. Электронный снимок скола (рис. 1а) и спектр элементного состава (рис. 1б) образца матричной системы керамобетона на основе ВКВС композиционного состава

Усовершенствованный по технологии и свойствам состав керамобетонной массы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ для футеровки желобов доменных печей внедрен в производство.

Литература

1. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. *Бесцементные огнеупорные бетоны*: монография. СПб.: Химиздат, 2023. 240 с.

Особенности формирования слоев SiOC:H и SiCN:H из кремнийорганических прекурсоров в процессах плазмохимического синтеза (PECVD)

Ермакова Е.Н., Косинова М.Л.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Разработка технологии формирования многоуровневой разводки на базе медной металлизации и low-k диэлектрика для следующих поколений СБИС требует проведения фундаментальных исследований в области формирования базы собственных материалов электронной техники. Согласно дорожной карте развития устройств и систем «IEEE IRDS. 2023 UPDATE. More Moore» [1], для межуровневой изоляции прогнозируется использование low-k диэлектриков на основе SiOC:H со значением диэлектрической постоянной 3,2 и ниже. Известно, что совмещение подобного межслоевого диэлектрика с медной металлизацией приводит к диффузии Cu в слой, вызывая диэлектрический пробой, и потому требует введение дополнительного диффузионно-барьерного слоя. Материал SiCN:H широко рассматривается для этих целей, поскольку обладает высокой адгезией к меди, а этап его нанесения в ходе процесса PECVD легко интегрируется в линейку изготовления транзистора.

В данной работе методом PECVD были получены и исследованы как индивидуальные пленки SiOC:H, SiCN:H, так и многослойные структуры Si(100)/SiOC:H/SiCNH/Cu, включающие low-k диэлектрик SiCOH и диффузионно-барьерный слой SiCN:H. В качестве прекурсоров апробированы летучие кремнийорганические соединения, среди которых присутствуют как легкодоступные и распространенные (гексаметилдисилазан, гексаметилдисилан, гексаметилдисилоксан), так и нетрадиционные (трис(триметилсилил)амин, триметилсилилморфолин, тетраметилсилан и др.). Слои осаждали в условиях низкой мощности плазмы при варьировании температуры синтеза в широком диапазоне, типа плазмообразующего газа (реактивного или инертного), мощности разряда.

В докладе будут представлены установленные зависимости состава, типов связей, пористости, диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя, твердости, модуля Юнга и адгезии, а также стабильности осаждаемых слоев от параметров синтеза. Проведенное исследование также включало *in situ* анализ состава газовой фазы, генерируемой различными газовыми смесями, методом оптической эмиссионной спектроскопии. Определены области условий процесса роста пленок SiCOH, позволяющих синтезировать тонкие слои с низкими величинами диэлектрической проницаемости (2.7–3.2), хорошей адгезией и механической прочностью. Исследована стабильность структур Si(100)/SiOC:H/SiCN:H/Cu под воздействием термического отжига. Границы раздела структур исследованы с применением просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. IEEE International roadmap for devices and systems. 2023 Update. More Moore. <https://irds.ieee.org/>

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-79-00026, <https://rscf.ru/project/23-79-00026/> с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов», ИК СО РАН, Новосибирск

Влияние топлива на синтез оксидов MO (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в реакциях горения из растворов

Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Патрушева Т.А., Резницких О.Г.,
Тютюнник А.П., Бакланова И.В., Сумская Я.Ю.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Метод синтеза в реакциях горения из растворов или solution combustion synthesis уверенно завоевывает сердца химиков-экспериментаторов, т. к. позволяет существенно сократить время эксперимента, доступен из-за простоты оборудования и целесообразен вследствие возможности менять и изучать характеристики и свойства получаемых оксидных материалов. К сожалению, простота метода и понятное желание экспериментатора поскорее приступить к исследованию свойств полученных соединений часто приводят к методологическим ошибкам и пренебрежению описанием и исследованием самого процесса синтеза, что ведет к публикации противоречивых (недостовверных) результатов или неверной классификации методики синтеза.

Анализ научных публикаций показал, что количество статей по условиям получения индивидуальных оксидов MO, M – Mg, Ca, Sr, Ba, в реакциях горения из раствора существенно меньше, чем количество публикаций по SCS сложных оксидов, содержащих эти двухвалентные катионы. Авторы попытались заполнить данный пробел, проведя сравнительный анализ оксидов щелочно-земельных металлов с различными видами топлива (глицин, лимонная кислота, мочевины) в условиях различного соотношения топливо / окислитель и разной степенью кислотности исходных растворов (pH= 1-2 и pH=6-7). Для аттестации прекурсоров и продуктов синтеза использованы методы РФА, РСтА, ИК- и КР-спектроскопии, химического анализа, синхронного термоанализа и др.

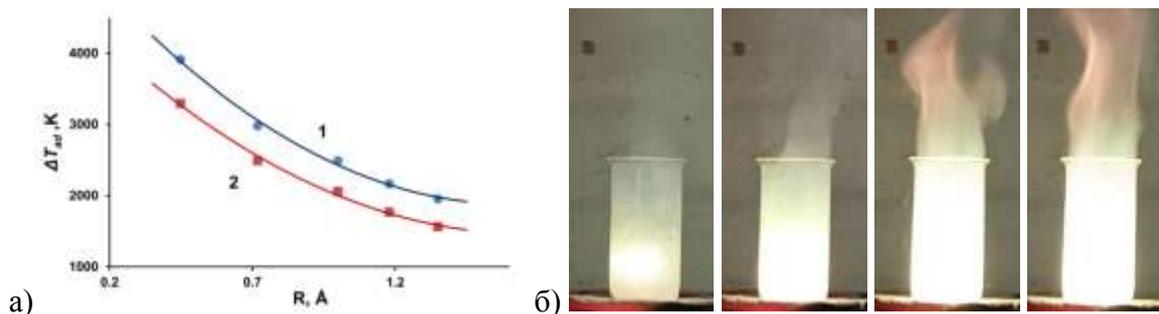


Рисунок 1. а) Зависимости ΔT_{ad} от эффективного ионного радиуса катионов M^{2+} : 1 – глицин, 2 – мочевины; б) фотографии процесса синтеза BaO с глицином при $\phi=0.8$.

Для характеристики процесса горения нитратных растворов использовали температурный адиабатический эффект реакции ΔT_{ad} , определяемый как разность между адиабатической температурой и температурой возгорания ксерогеля [1], т. к. реакции горения с различными типами восстановителей (топливом) начинаются при разных температурах. Зависимости, представленные на рис. 1, свидетельствуют о высокой экзотермичности процессов синтеза оксидов MO. Тепловой эффект возрастает при формировании гидроксидов или карбонатов щелочно-земельных элементов [1]. Однако экспериментально установлено, что нитраты кальция или магния не образуют хелатных соединений, т. е. процессы их термолиты не подпадают под теорию реакций горения. В докладе приведены и другие аномалии при получении оксидов (гидроксидов, карбонатов) щелочноземельных элементов в реакциях SCS.

Литература

1. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. *J. Self-Propag. High-Temp Synth*, 2016, 25(3), 139–148.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИХТТ УрО РАН No. 124020600004-7, 124020600024-5, 124020600007-8. 124020600047-4.

Синтез оксида кальция – адсорбента CO_2 в реакциях горения

Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Резницких О.Г., Бакланова И.В., Патрушева Т.А.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Увеличение концентрация углекислого газа в атмосфере постоянно возрастает и требует разработки эффективных методов смягчения последствий выбросов CO_2 . В этом сценарии наиболее многообещающей является технология эффективного улавливания CO_2 из потока дымовых газов электростанций, нефтеперерабатывающих и других заводов, основанная на адсорбции CO_2 пористыми твердыми адсорбентами. Ее принцип заключается в производстве носителя концентрированного потока CO_2 , который можно транспортировать к месту хранения. Предъявляемые требования к носителю – высокая адсорбционная емкость и селективность по отношению к CO_2 , простота регенерации, циклическая стабильность и низкое энергопотребление [1].

Оксиды металлов привлекают легкой доступностью и высокой теоретической емкостью улавливания. Например, CaO может поглощать CO_2 при высоких температурах, а при нагревании выделяет чистый поток газообразного CO_2 , который можно хранить или использовать. CaO широко признан как универсальный твердый адсорбент, т. к. имеет относительно низкую стоимость и высокую емкость улавливания CO_2 – $0.786 \text{ г } \text{CO}_2 / 1 \text{ г } \text{CaO}$. Синтез в реакциях горения из раствора является методом, широко используемым для получения оксидных порошков с большими площадями поверхности и качественными мезопористыми структурами [1, 2]. В данной работе методами РСТА, СТА, Рамановской и ИК-спектроскопии исследованы процессы горения из раствора нитрата кальция и глицина, прекурсоры и продукты после дополнительной термической обработки.

Образцы были получены нагреванием раствора кальция нитрата ($57 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca}^{2+}$, $\text{pH}=7$) в открытом реакторе с иницированием реакции горения при переменном содержании глицина ($\varphi=0.8\text{--}3.4$). Вследствие высокой интенсивности процессов синтеза при $\varphi=0.8\text{--}2.0$, получение материала в условиях стационарного горения сопровождается высокой потерей материала. Синтез в условиях восстановительного горения при избытке глицина относительно стехиометрии ($\varphi=1.0$) окислительно-восстановительной реакции позволяет сформировать порошки пористого адсорбента (рис. 1), состоящего из субмикронных частиц CaO , которые активно поглощают влагу при хранении на воздухе.

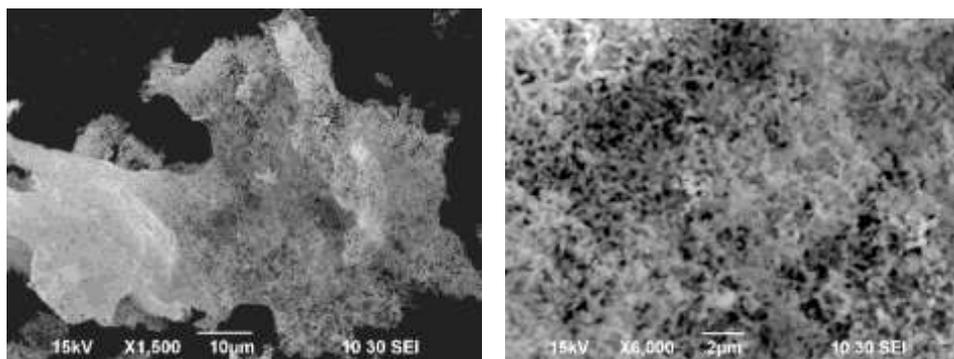


Рисунок 1. СЭМ-изображения порошков CaO после отжига при 1100°C

Литература

1. Granados-Pichardo A. et al. *Arab. J. Chem*, 2020, 13, 171-183.
2. Bera P. J. *Self-Propag. High-Temp Synth*, 2019, 28(2), 77-109.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИХТТ УрО РАН No. 124020600004-7, 124020600024-5, 124020600047-4.

Кристаллохимический аспект формирования люминесцентных свойств виллемита $Zn_2SiO_4:Mn$

Зайцева Н.А.^{1,2}, Иванова И.В.¹, Самигуллина Р.Ф.¹, Красненко Т.И.¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УГГУ, Екатеринбург, Россия

Кристаллофосфор зелёного свечения $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ представляет собой твердый раствор замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0 < x \leq 0,2$) со структурой виллемита. Структура Zn_2SiO_4 построена из соединенных вершинами одинаковых тетраэдров SiO_4 и двух видов тетраэдров ZnO_4 . Зелёное свечение возникает за счет электронного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ иона-активатора Mn^{2+} , занимающего обе цинковые позиции. Поскольку этот переход запрещён по спину и чётности в симметричном тетраэдрическом кристаллическом поле лигандов, интенсивность возникающей люминесценции зависит от искажения полиэдров MnO_4 . С ростом содержания марганца в твердом растворе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ увеличивается и количество ионов-активаторов Mn^{2+} , и асимметрия их ближнего окружения, приводящая к частичному снятию запретов и росту интенсивности люминесценции. Однако с ростом деформационных искажений кристаллической решетки матрицы могут происходить потери энергии за счёт электрон-фононного взаимодействия падающего излучения и возрастания интенсивности люминесценции неосновного перехода синего свечения ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. При достижении $x > 0,13$ в твердом растворе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ происходит концентрационное тушение люминесценции, обусловленное окислением части ионов-активаторов Mn^{2+} до Mn^{3+} [1]. Следовательно, более высокого квантового выхода для зелёной люминесценции $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ можно ожидать для концентрационной области $x < 0,13$, создавая такое локальное окружение для Mn^{2+} , при котором будут сниматься запреты преимущественно с основного электронного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Показано, что энергетические затраты падающего излучения на неосновной электронный переход ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ могут быть уменьшены путем введения в катионную подрешетку оптически неактивных ионов.

В работе было исследовано влияние содопирования магнием на кристаллохимические и люминесцентные свойства $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$. Введение содопанта позволило расширить область существования твердого раствора на основе виллемита с неокисленными ионами Mn^{2+} до концентрации 20 ат%. Так как ионы Mg^{2+} оптически неактивны, их влияние на люминесценцию осуществляется опосредованно через создание или компенсацию деформаций в кристаллической решетке виллемита. Исследование нескольких серий твердых растворов замещения $Zn_{2-2x}(Mn,Mg)_{2x}SiO_4$ показало, что при различных комбинациях магния и марганца доминируют различные факторы, обуславливающие интенсивность люминесценции перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. Оптимальные сочетания допантов, при которых содопирование магнием увеличивает интенсивность зелёного излучения для одинакового содержания иона-активатора Mn^{2+} , лежат в диапазоне малых концентраций: до 4% магния и не более 10% марганца, при этом суммарная доля допантов не должна превышать 12–13%. Оптимальное количество магния обусловлено деформационными искажениями марганец-кислородного полиэдра, которые увеличиваются с уменьшением объема элементарной ячейки виллемита в этой области допирования, что способствует росту интенсивности люминесценции. Уменьшению интенсивности люминесценции с ростом концентрации ионов Mn^{2+} способствует их кластеризация. Увеличение количества содопанта магния выше 5% создает существенное разупорядочение в кристаллической решетке виллемита, что приводит к тушению люминесценции за счет диссипации энергии на структурных искажениях.

Литература

1. Онуфриева Т.А., Красненко Т.И., Зайцева Н.А. и др. *ФТТ*, 2019, 61(5), 908-911.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ ИХТТ УрО РАН, грант 124020600004-7.

Перспективы использования в пьезофотокатализе слоистых перовскитоподобных оксидов

Зверева И.А.¹, Оруджев Ф.Ф.², Магомедова А.Г.², Курносенко С.А.¹, Беклемышев В.И.¹

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

² ДГУ, Махачкала, Россия

Фотокатализ считается одной из наиболее перспективных экологически чистых и эффективных технологий очистки воды от токсичных загрязнителей. Одной из серьезных проблем, которую необходимо решить для повышения эффективности фотокатализаторов является подавление электронно-дырочной рекомбинации. На этом пути существует несколько стратегий, например, создание гетеропереходов, обеспечивающих пространственное разделение носителей заряда [1], но возникают трудности создания идеальной поверхности на границе раздела фаз.

В последние несколько лет введение внешнего поля для уменьшения рекомбинации носителей и ускорения их разделения и миграции признано эффективным подходом к повышению фотокаталитической активности [2]. В этом случае применение фотоактивных сегнетоэлектрических полупроводников открывает путь для синергетического катализа – пьезофотокатализа [3, 4]. Более того, если фотоиндуцированный процесс активируется видимым светом, то фотокатализ обеспечивает устойчивое решение экологических проблем.

В докладе рассматриваются перспективы использования перовскитоподобных слоистых фаз для пьезофотокатализа. На примере фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ представлены результаты исследования фотокаталитических и пьезофотокаталитических свойств образцов с различной морфологией в процессе разложения метиленового синего в качестве целевого органического загрязнителя.

Образцы оксида $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, синтезированные керамическим методом и методом в расплаве солей и охарактеризованные методами РФА, СЭМ, РФЭС, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминисценции, методом БЭТ, имеют разную морфологию, незначительную разницу в энергии запрещенной зоны и времени жизни экситонов. Фотокаталитическую активность исследовали при облучении ксеноновой лампой как имитатора солнечного света, пьезокаталитическую активность – при УЗ-воздействии. Пьезофотокаталитическая активность была протестирована при одновременном воздействии света и ультразвука.

Результаты показывают, что различия в морфологии частиц, значительно отражаются на фотокаталитических свойствах и оказывают меньшее влияние на пьезокаталитическую и пьезофотокаталитическую активность. Однако для обоих образцов отчетливо наблюдается синергизм, усиливаемый воздействием света и ультразвука на каталитическую активность.

Литература

1. Li F., Zhu G., Jiang J. et al. *J. Mater Sci Technol*, 2024, 177, 142-180.
2. Liu J.H., Qi W.L., Xu M.M. et al. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62, e202213927.
3. Yin X., Li Y., Yang D. et al. *Appl Surf Sci*, 2024, 645, 158839.
4. Wang H., Zhang X., Hu C. et al. *Appl Surf Sci*, 2024, 650, 159214.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00145.

Авторы благодарят ресурсные центры Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» за предоставленную возможность использования приборной базы.

Упрочняющая термическая СВЧ модификация при различных частотах воздействия отвержденных углепластиков, сформированных на термопластичном и термореактивном связующем

Злобина И.В.^{1,2}, Бекренев Н.В.¹, Чуриков Д.О.¹

¹ СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

В настоящее время наблюдается расширение применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных непрерывными волокнами в различных наукоемких производствах [1]. Повышенное внимание уделяется как применению в качестве связующих так называемых «суперконструкционных» термопластов, так и аддитивных технологий формирования изделий из них, что отвечает современной концепции «цифрового производства» [2]. Одним из решений снижения объективно присущих изделиям, сформированным аддитивными методами недостатков (невысокие прочностные характеристики) является физическая модификация ПКМ, например воздействием СВЧ электромагнитного поля [3]. Авторами выполнены исследования СВЧ обработки углепластиков, сформированных из композитных филаментов термопласта полиэфирэфиркетон (РЕЕК), армированного волокном, по аддитивной технологии FDM и на эпоксидном связующем ЭД-20, полученных методом вакуумной инфузии, при частотах 2450 и 915 МГц. Установлено, что воздействие СВЧ излучения способствует повышению прочности ПКМ на РЕЕК при трехточечном изгибе на 27,8 и 45,6%, удельной энергии разрушения при ударном воздействии на 27% и 9% соответственно на частоте 915 и 2450 МГц. Для образцов, полученных методом вакуумной инфузии, эффект СВЧ модификации проявляется в меньшей степени и составляет при трехточечном изгибе 19,8% при 2450 МГц и (2–4)% при 915 МГц. При ударном воздействии сохраняется закономерность, характерная для РЕЕК: 12,3% и 8,8% повышения при частотах 915 и 2450 МГц. Впервые показано, что СВЧ обработка углепластика перед термоциклированием обеспечивает повышение эффекта упрочнения до (60,8–84,5)% и способствует сохранению исходных физико-механических свойств при эксплуатации изделий из ПКМ в условиях отрицательных температур и температурных градиентов. Методами РФА и РЭМ показано, что отмеченное повышение физико-механических свойств сопровождается увеличением с 30% до (45–50)% на поверхности волокон остатков матрицы в области повреждения после испытаний, что свидетельствует о большей адгезии в области контакта компонентов, и уменьшением расстояний между крайними звеньями молекул полимера – на 12% и 33% для образцов на связующем ЭД-20 соответственно при частоте 2450 и 915 МГц и на 11,5% и 6,5% на связующем РЕЕК. Показано, что в большей степени влияние СВЧ модификации ПКМ в отвержденном состоянии отмечается для термопластичного полимера при статическом нагружении, и для термореактивного – при динамическом нагружении. При этом более значимое повышение прочности при ударном нагружении отмечается при модификации на частоте 915 МГц.

Литература

1. Каблов Е.Н. *Вестник Российской академии наук*, 2012, Т. 82. №6, 520–530.
2. Polyzos E., Katalagarianakis A., Van Hemelrijck D., et al. *Additive Manufacturing*, 2020, 36, 101394.
3. Jingjing Zhang, Yugang Duan, Ben Wang, et al. *Polymer*, 2020, 192, 122327

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-79-00039.

Содопирование *s*, *p*, *d*, *f* элементами как способ влияния на функциональные свойства Mg-замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора

Королева М.С., Пийр И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В работе проведено содопирование диэлектрической матрицы Mg-замещенного ниобата висмута со структурой типа пирохлора катионами *s*, *p*, *d*, *f* элементов, исследовано их строение, оптические, диэлектрические и транспортные свойства. Методом сжигания растворов получены Mg-замещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1(0.9)-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$, содопированные катионами Li^+ , Na^+ , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а также матрицы $\text{Bi}_{1.5-x}\text{M}_x\text{Mg}_{0.5}(\text{Li}/\text{Na})_{0.4}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$, содопированные Eu^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} . Методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $10\text{--}100^\circ$) и сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3Sbu) установлены их области гомогенности. Путем моделирования рентгенограмм по методу Ритвельда (пакет программ FullProf) установлено распределение катионов заместителей и содопантов по катионным позициям, что соответствует результатам теоретических DFT расчетов (пакет программ VASP) для различных моделей пирохлоров. Установлено распределение крупных катионов *s* и *f* элементов в позициях висмута, в то время как распределение катионов среднего радиуса зависит от природы соседнего катиона. Рассчитана электронная зонная структура модельных пирохлоров (DFT-HSE03): определен тип электронной проводимости и ширина запрещенной зоны. Экспериментально измерены диффузные спектры отражения (спектрофотометр Shimadzu UV-2600i, оснащенный интегрирующей сферой ISR-2600) и рассчитана ширина запрещенной зоны прямого и непрямого разрешенных электронных переходов. Для *s* и *p* содопированных составов характерен прямой разрешенный электронный переход, для содопированных *d* и *f* элементами – прямой и непрямо разрешенные электронные переходы. Установлено небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания элемента содопанта. Методом импеданс-спектроскопии определены диэлектрические характеристики образцов и механизм прыжкового транспорта. Для содопированных *s*, *p*, *f* элементами образцов сохраняются, в отдельных случаях улучшаются диэлектрические свойства исходной матрицы до 200°C , что указывает на возможность использование соединений в качестве высокочастотных керамических конденсаторов. В низкотемпературной области характерен протонный транспорт во влажной атмосфере, в высокотемпературной области – кислородный транспорт (выше 400°C). Для проводящих образцов измерения проводимости проведены на постоянном токе в разных газовых средах (воздух, кислород) и с использованием ионблокирующих электродов (С). В низкотемпературной области для содопированных *d* элементами составов наблюдается дырочная проводимости, в высокотемпературной области характерен кислородный транспорт (выше $250\text{--}300^\circ\text{C}$), доля которого достигает $0.2\text{--}0.4$ при 400°C . Показана химическая совместимость пирохлоров с материалом катода $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ до 800°C и перспектива использования их смеси в качестве катода для среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, проект 125020401305-5.

Авторы благодарят центр коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы и к.х.н. Краснова А.Г. за проведение теоретических расчетов стабильности и электронной зонной структуры для модельных составов пирохлоров.

Исследование фазообразования в системе MgO-SiO₂-GeO₂-H₂O

Курицына Е.А., Храпова Е.К.

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

$Mg_3(Si_{x-1}Ge_x)_2O_5(OH)_4$ является ближайшим аналогом хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с частичным или полным замещением кремния на германий, и представляет особый интерес, так как возможно получение композитного материала путем восстановления германия из магний-силикатной матрицы. Материалы на основе металлического германия являются перспективными материалами для использования в полупроводниковых приборах и устройствах хранения энергии, а также в различных каталитических процессах.

Синтез гидросиликата $Mg_3(Si_{x-1}Ge_x)_2O_5(OH)_4$ производится с помощью гидротермальной обработки исходных композиций при $x = 0, 0.1 \dots 1$. Все образцы получали по общей схеме: аморфный SiO_2 и GeO_2 в необходимых пропорциях растворяли в водном растворе NaOH. Затем добавляли водный раствор соли $MgCl_2 \cdot H_2O$ по каплям при постоянном перемешивании до получения молярного соотношения $\frac{Me}{Si_{x-1}Ge_x} = 1,5$. Затем осадок промывали декантацией до отсутствия реакции на хлорид-ионы с раствором $AgNO_3$. Затем осадок измельчали в агатовой ступке. Все образцы помещали в тефлоновые тигли объемом 25 мл в сосуды высокого давления, и добавляли 20 мл дистиллированной воды или водного раствора 0,1 М NaOH в качестве гидротермальной среды. Температуры гидротермальной обработки для всех образцов составляла 200°C. Время выдержки составило 168 ч, расчетное давление – 2 МПа. Образцы высушивали на воздухе при температуре 80°C после гидротермальной обработки. Далее образцы исследовали методами порошковой рентгеновской дифрактометрии для определения фазового состава и уточнения кристаллической структуры, и сканирующей электронной микроскопии для определения химического состава и морфологии.

В зависимости от содержания германия в системе наблюдался различный фазовый состав. При $x < 0.4$ в системе присутствовали хризотил и гидрогерманат магния $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$. Увеличение содержания германия в системе приводило к формированию смешанного гидросиликата-гидрогерманта магния $Mg_3(Si_{x-1}Ge_x)_2O_5(OH)_4$ пластинчатой морфологии. Гидротермальная среда не оказывала существенного влияния на процесс фазообразования в системе, однако размеры пластинчатых частиц в щелочной среде были меньше, что могло быть связано с более активным растворением GeO_2 и последующим процессом перекристаллизации.

Литература

1. Khrapova E.K., Ivanova A.A., Kirilenko D.A., Krasilin A.A., *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2024, Volume 15, Issue 6, 821–836

Си-содержащие гидросиликаты со структурой хризотила

Лунина С.Е.^{1,2}, Храпова Е.К.³

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

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

³ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Нанотубулярные гидросиликаты могут найти широкое применение в таких отраслях как сорбция [2], энергетика [3], катализ [1]. Изоморфное замещение магния в гидросиликатах возможно на такие элементы как Ni, Co, Fe и др. [1, 3]. В данной работе была предпринята попытка получения Си-содержащих гидросиликатов.

Для синтеза образцов $(\text{Cu}_x\text{Me}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x=0.01, 0.05, 0.10$ и $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$, растворяли 1 грамм аморфного SiO_2 (Аэросил-300) в 0,25М растворе NaOH. Далее при постоянном перемешивании прикапывали в заданных соотношениях раствор сульфата меди (II) и раствор сульфата соответствующего металла. После отмывки и сушки осадка проводили гидротермальную обработку при 200 °С в течение 168 ч. В качестве гидротермальной среды использовали 0,1М водный раствор NaOH, 0,15М водный раствор Na_2SO_3 и H_2O . После проведения гидротермальной обработки образцы отмывались и высушивались при 80°С на воздухе.

Образцы анализировались методами порошково-рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Было установлено, что существенное влияние на формирование структуры и состава Си-содержащих гидросиликатов оказывает pH среды. Однофазные образцы с нанотубулярной структурой наблюдались при низких содержаниях меди в нейтральной среде. В других образцах наблюдались примесные фазы в виде оксида меди.

Были рассчитаны параметры кристаллической решетки полученных образцов. Установлено, что введение меди вызывает незначительное изменение параметров a и b и увеличивает значение параметра c на 1 Å.

Литература

- 1 Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A. *ChemNanoMat*. 2021. №3. т.7. с. 257-269.
- 2 Kun Liu. *Applied Clay Science*. 2013. с. 38-45.
- 3 Yan Yang, Qingqin Liang. *Nano Research*. 2011. №4. с.882-890.

Исследование сложных оксидов $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$

Малышкин Д.А., Мильченко А.Д., Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

УрФУ, Екатеринбург, Россия

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляя собой перспективный и экологически безопасный источник энергии высокой эффективности, достаточно продолжительное время вызывают большой интерес исследователей по всему миру. Повышение экономической привлекательности данных устройств и расширение круга материалов, пригодных для использования, требует снижения рабочей температуры до 600–800 °С и ниже. В этом смысле интересной альтернативой традиционным ТОТЭ с кислородпроводящим электролитом являются топливные элементы на основе протонпроводящих оксидных материалов. Преимуществами таких устройств являются пониженные температуры эксплуатации, отсутствие разбавления топлива (водорода) парами воды и, как следствие, потенциально большая полнота использования топлива, более высокая ЭДС и более простая конструкция анодной секции. Всё отмеченное выше приведёт к существенному удешевлению стоимости топливного элемента. Однако, несмотря на очевидные преимущества таких устройств, огромную проблему для разработки ТОТЭ с протонпроводящим электролитом представляет поиск подходящих электродных материалов, особенно для катода. Для преодоления указанной проблемы необходима разработка принципиально новых оксидных материалов с тройной смешанной проводимостью – протонной, кислородной и электронной.

Целью настоящей работы является синтез сложных оксидов $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и изучение их свойств, таких как: кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и водопоглощение.

Для приготовления образцов $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ были использованы стандартный керамический и глицерин-нитратный методы. Установлено, что наиболее экспрессным и эффективным методом синтеза является глицерин-нитратный, который позволяет получить более мелкодисперсные порошки. Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов определяли методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, соответственно.

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ была определена методом термогравиметрического анализа в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. На основе полученных результатов были построены равновесные $p\text{O}_2$ – T – δ диаграммы.

Температурную зависимость равновесного содержания воды в исследуемых образцах $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCo}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ в сухой и влажной атмосферах измеряли термогравиметрическим методом. Сухую атмосферу задавали пропусканием газа через свежепрокаленные цеолиты, влажную – барботированием газа через дистиллированную воду заданной температуры.

Литература

1. Demin A., Tsiakaras P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, 26, 1103-1108.
2. Matsuzaki Y. et al. *Scientific Reports*, 2015, 5, 12640.
3. Bi L., Boulfrad S., Traversa E. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 8255-8270.
4. Medvedev D.A. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2021, 32, 100549.

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

Построение кристаллографических полей для сложных оксидов с общей формулой $A_2BV'O_5$

Матвеев Е.С.

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

Одной из задач Концепции развития водородной энергетики в РФ до 2035 года является производство и внедрение технологий топливных элементов, в том числе твердооксидных топливных элементов с высокой степенью безопасности и возможностью сборки в стационарном или мобильном виде. Подбор материала электролита происходит при условии реализации высокого ионного (кислородно-ионного или протонного) переноса и сохранении химической и термической стабильности материала при эксплуатации. Прежде всего необходим поиск материалов нового поколения, используемых при изготовлении электролитических мембран. Перспективными материалами являются сложнооксидные соединения с перовскитной или перовскитоподобной структурой, например, соединения со структурой браунмиллерита $A_2BV'O_5$ характеризуются наличием высоких концентраций вакансий кислорода, что обеспечивает доминирующую ионную проводимость. Недавние исследования показали возможность получения изоформульных составов Va_2MAIO_5 ($M = Sc, Lu$) в гексагональной симметрии, что обеспечивает рекордные значения протонной электропроводности [1, 2]. Это дает дополнительный стимул для дальнейших исследований соединений $A_2BV'O_5$. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования, направленные на формирование подхода с возможностью прогноза структуры соединений общего состава $A_2BV'O_5$ и их электрических свойств.

Цель настоящей работы: систематизация структурных и термодинамических данных для сложных оксидов $A_2BV'O_5$ с возможностью прогнозирования свойств, поиск оптимального представления данных в рамках построения кристаллографических карт для прорисовки полей существования изоформульных сложных оксидов в разных сингониях. В рамках сформулированной цели были поставлены следующие задачи: 1) отбор литературных данных для известных соединений с формулой $A_2BV'O_5$ и их классификация по типу сингонии; 2) расчет фактора толерантности и других параметров для построения кристаллографических карт; 3) построение структурных карт, в том числе с использованием энергии образования описанных и неописанных в литературе соединений, отвечающих общей формуле $A_2BV'O_5$.

Отбор литературы для соединений $A_2BV'O_5$ проводили при соблюдении следующих условий: катионом A является Ca, Sr или Ba с $KЧ = 12$. B и B' – трехзарядные катионы, $KЧ$ для B (Al, Ga, In) составляет 4, для B' – 6. В рамках расчета фактора толерантности ($t\sqrt{2}(r(1/2r(B^{VI})+1/2r(B^{IV})) = (r(A)+r(O)))$) использовали систему радиусов по Шеннону, а также значения электроотрицательностей по Полингу и в системе Оллреда-Рохова. Используемые значения энергии образования соединений $A_2BV'O_5$ были взяты из базы данных HT DFT, Open Quantum Materials Database (OQMD) [3].

В результате анализа литературы найдено 18 соединений с моноклинной сингонией, 24 – с ромбической, 13 – с тетрагональной и по 2 соединения, описанных в гексагональной и кубической симметриях. Построены кристаллографические карты в следующих координатах: разность, сумма, отношение радиусов катионов B и B' в зависимости от rB и rB' ; фактор толерантности, в том числе с поправкой на значения электроотрицательностей, в зависимости от rB и rB' ; энергий образования в зависимости от rB и rB' или от фактора толерантности.

Таким образом, установлены условные границы существования соединений $A_2BV'O_5$ в различной сингонии, что дает возможность для прогнозирования их структуры.

Литература

1. Murakami T., Avdeev M., Morikawa R. et al. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(7), 2206777.
2. Morikawa R., Murakami T., Fujii K. et al. *Commun Mater*, 2023, 4(1), 42.
2. Saal J.E., Kirklin S., Aykol M. *JOM*, 2013, 65, 1501.

Особенности формирования нанобъектов на основе ZnO и их влияние на параметры продуктов и фотокаталитическую активность

Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Среди существующего на данный момент разнообразия способов очистки сточных вод от циклических органических соединений, таких как красители или антибиотики, отсутствует безотходная технология, которая бы позволяла быстро полностью избавляться от загрязнителей. Перспективным является применение в системах очистки воды процесса фотодегradации загрязнителей с участием полупроводниковых материалов. При помещении в водную среду последние генерируют под действием света электрон-дырочные пары, мигрирующие к поверхности и инициирующие создание гидроксильных и супероксидных анионных радикалов, реагирующих с молекулой загрязнителя, образовав активированный комплекс с поверхностью полупроводника, и приводящие к её полному разложению до CO_2 и H_2O . Одним из таких широко изучаемых материалов является оксид цинка (ZnO), который в виду своих нетоксичных, биосовместимых и полупроводниковых свойств применяется в медицине и индустрии красоты. Однако ряд вопросов, препятствующих внедрению материалов на основе ZnO в водоочистные сооружения, до сих пор остается неисследованным. Так, авторами не показано, как можно целенаправленно изменять форму, морфологию и параметры наноразмерного ZnO. На основании работ нашей научной группы мы полагаем, что это возможно при варьировании таких условий синтеза, как способ внесения реагентов в реакционную среду, температура синтеза, наличие гидротермальной обработки или добавки противоионов, концентрация или природа катиона цинка, концентрация щелочи, время выдерживания суспензии. Что касается исследования фотокаталитической активности, то в рамках одной работы отсутствует обсуждение протекания фотодегradации с участием ZnO и под УФ-излучением, и под светом видимого диапазона, как и не приводится исследование эффективности процесса для разных типов красителей. Также в литературе не приводится полное обсуждение того, как происходит взаимодействие компонентов реакционной среды друг с другом и разных типов красителей с поверхностью ZnO, тем более с привлечением компьютерного моделирования. Все указанные гипотезы требуют комплексного исследования.

В рамках данного исследования было получено 17 образцов ZnO при варьировании условий синтеза, описанных выше. Проведена характеристика комплексом физико-химических методов, включая РФА, определение формы и размеров кристаллитов, ИК-спектроскопию, СЭМ, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, получение спектров поглощения и отражения и КР-спектроскопию. Был использован специально разработанный и апробированный расчетный подход методом DFT, включавший в себя учет кислородных вакансий, определяющих протекание фотокатализа под действием света из видимой области, и реальных параметров образцов, полученных методом РФА. Проведен анализ процесса формирования наночастиц и его влияния на форму конечных продуктов. Кроме этого, квантово-химические расчеты были использованы для оценки взаимодействия красителей – метиленового голубого, эозина К, Конго красного и бриллиантового зеленого – с поверхностью нанобъектов ZnO. Обширное исследование фотокаталитической активности образцов различной формы, включавшее расчетный эксперимент, продемонстрировало, что эффективность разложения органических красителей в значительной степени определяется особенностями их взаимодействия с поверхностью фотокатализатора, а также что улучшенное избавление от конкретного типа загрязнителя зависит от варьирования соотношения граней получаемых наночастиц.

Авторы благодарят Научный парк СПбГУ, в частности ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ДФМ», «ФМИП», «ВЦ», «Нанопотоника», «Нанотехнологии», «МРМИ», «ИТКН» за предоставленную возможность использования приборной базы.

LaCo_{1-x}Ni_xO₃, как материалы для толсто пленочных резисторов: электрические свойства и взаимодействие со стеклом

Минеев А.М.¹, Смаль Е.А.^{1,2}, Шешковас А.Ж.^{1,2}, Туманов И.А.^{1,2},
Марчук А.С.^{1,2}, Рекова Ю.С.^{1,3}, Лебедева М.В.^{1,2}

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

³НЗР «Оксид», Новосибирск, Россия

Толсто пленочные резисторы – незаменимый компонент современной микроэлектроники. В таких резисторах резистивный слой состоит из диэлектрика (стекла или полимера) и проводящей фазы, в качестве которой обычно используют RuO₂ или Ru-содержащие сложные оксиды. В последние годы в качестве альтернативы дорогостоящим соединениям рутения были предложены сложные оксиды на основе La, Co и Ni[1]. Однако на данный момент нет детального исследования электрических характеристик (включая температурный коэффициент сопротивления) и потенциального взаимодействия системы LaCo_{1-x}Ni_xO₃ со стеклянной матрицей при нагревании.

В данной работе методом Пекини была синтезирована серия сложных оксидов состава LaCo_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0...1), проведены измерения проводимости в диапазоне температур от -25 до 125 °С и рассчитан температурный коэффициент сопротивления. Наиболее близким к нулю температурным коэффициентом сопротивления обладал состав LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O₃ (+184 ppm/K).

Формирование резистивного слоя происходит при температуре выше температуры размягчения стекла, которая варьируется в зависимости от его состава и обычно превышает 500–600 °С. Высокие температуры вжигания резистивного слоя могут приводить к частичному взаимодействию проводящей фазы со стеклянной матрицей, что ведет к ухудшению параметров резистора. Для изучения взаимодействия LaCo_{1-x}Ni_xO₃ со стеклянной матрицей (свинцовосиликатным стеклом С-71К) и выбора оптимальной температуры вжигания для получения резистивного слоя были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа при нагревании (*in situ*). Результаты показали, что при температуре выше 690 °С наблюдается химическая реакция между компонентами стекла и оксидом, что приводит к разрушению покрытия, расстекловыванию, нарушению проводимости. При этом температура стеклования, определенная методом ДСК, составила 632 °С. Таким образом, допустимый температурный диапазон вжигания такого резистивного слоя составляет 632–690 °С.

С учетом полученных данных на заводе «Оксид» методом трафаретной печати были изготовлены толсто пленочные резисторы, содержащие от 20 до 50 об.% LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O₃ в качестве проводящей фазы. Полученные резисторы имеют сопротивление от 5 до 60 кОм и после оптимизации технологии могут рассматриваться как замена рутений-содержащим резистивным пастам.

Литература

1. LuY., et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8), 3049-3056.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014

Влияние компонентов растворителя на валентное состояние катионов марганца в системах на основе V_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - V_2O_3 - Mn_2O_3 - Gd_2O_3 при работе раствор-расплавным методом

Мошкина Е.М.¹, Молокеев М.С.^{1,2}, Кох Д.³, Еремин Е.В.^{1,2}

¹ ИФ СО РАН, Красноярск, Россия

² СФУ, Красноярск, Россия

³ ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Работа направлена на изучение кристаллизационного процесса Mn-содержащих соединений в раствор-расплавных системах на основе комплексного растворителя $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Изучается влияние компонентов растворителя MoO_3 и Na_2O на валентные состояния катионов марганца 2+ и 3+, соответственно. На первоначальном этапе исследуются последовательности высокотемпературных кристаллизующихся фаз в раствор-расплавных системах с растворимым $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ для определения критериев кристаллизации фаз соединений, включающих только 2-х валентные катионы марганца, только 3-х валентные и фаз, содержащих марганец в гетеровалентном (2+, 3+) состоянии. Подробно изучаются и прорабатываются механизмы по управлению кристаллизацией, а именно смене кристаллизующихся фаз и переходу от одной фазы к другой, посредством изменения состава растворителя. При добавлении оксидов Gd_2O_3 и Fe_2O_3 и определенного состава растворителя, соответствующего присутствию в системе только трехвалентных катионов марганца, исследуется последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз при разной концентрации кристаллообразующего для изучения возможности получения фазы редкоземельного ферробората $\text{GdFe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{BO}_3)_4$ с примесью марганца. Структура и химический состав полученных высокотемпературных кристаллизующихся фаз контролируются с помощью методов порошкового рентгеноструктурного анализа и энергодисперсионной спектроскопии. Приводятся данные магнитной характеристики полученных образцов.

Литература

1. Leonyuk N.I., *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1995, 31, 279-312.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-12-20011 (<https://rscf.ru/project/25-12-20011/>), Красноярского краевого фонда науки.

Фазообразование в системе TiO_2 - Fe_2O_3 - H_2O в условиях термообработки на воздухе

Мурашкина Н.И.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Материалы на основе диоксида титана представляю значительный интерес, обусловленный возможностью их использования в различных областях промышленности, например, в медицине, электронике, электрохимии, а также в качестве материалов для катализа.

Для расширения спектра функциональных свойств материалов на основе TiO_2 используют приёмы, связанные с введением различных функциональных добавок, например, атомов РЗЭ и/или получением композиционных материалов. В этом плане представляет интерес анализ процессов фазообразования в системе TiO_2 - Fe_2O_3 - H_2O и исследование свойств полученных материалов.

В рамках представленной работы образцы в системе TiO_2 - Fe_2O_3 - H_2O получали методом прямого осаждения. К смеси водных растворов TiOSO_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, взятых в заданном соотношении, при постоянном перемешивании приливали водный раствор аммиака. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 50°C . Соотношение компонентов рассчитывали, исходя из соотношения $(1-x)\text{TiO}_2-x\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$.

Согласно данным анализа методом рентгеновской дифракции полученные образцы во всём диапазоне соотношений компонентов представляли собой рентгеноаморфный материал. Соотношение компонентов, по данным рентгено-флуоресцентного анализа и энергодисперсионного микроанализа, в пересчете на оксиды соответствовало заданному при синтезе.

Полученные образцы подвергались термической обработке на воздухе в широком диапазоне температур $T=500$ – 1100°C . Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 час.

Показано заметное взаимное влияние компонентов системы на процессы фазообразования в ходе термообработки. Так, например, в случае состава 0.7TiO_2 – $0.3\text{Fe}_2\text{O}_3$, на дифрактограммах образцов, обработанных при температуре 500°C наблюдаются рефлексы, отвечающие анатазной модификации диоксида титана, а также рефлексы отвечающие следовому количеству псевдобрукита. Следует отметить, что в случае нагревания индивидуальных оксидов их активная кристаллизация наблюдается уже при температуре 300°C .

Повышение температуры до 600°C приводит к появлению на рентгеновских дифрактограммах рефлексов TiO_2 в форме рутила, и заметному увеличению интенсивности пиков соответствующих псевдобрукиту. Дальнейшее повышение температуры не приводит к заметному изменению фазового состава, однако соотношение фаз меняется и уже при температуре обработки 800°C анатазная модификация диоксида титана полностью переходит в TiO_2 со структурой рутила. При термообработке рассматриваемого состава при температурах 900 – 1100°C каких-либо изменений ни фазового состава не наблюдается.

Анализ зависимости среднего размера кристаллитов и распределения среднего размера кристаллитов от температуры обработки свидетельствует, что при повышении температуры наблюдается закономерное увеличение среднего размера кристаллитов всех сосуществующих фаз. При этом активный рост кристаллитов псевдобрукита наблюдается в диапазоне 700 – 900°C с 25 нм до 65 нм. Далее, при более высокой температуре обработки размер кристаллитов остаётся неизменным и составляет ~ 65 нм. При этом распределение кристаллитов псевдобрукита по размерам заметно уширяется.

Автор выражает благодарность Альмяшевой О.В. за помощь в анализе полученных данных, сотрудникам лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за помощь в исследованиях методом рентгеновской дифракции, а также В.И. Альмяшеву за помощь в определении элементного состава методом энергодисперсионного микроанализа.

Синтез наночастиц цинк-магниевого феррита методом растворного горения и их структурные, магнитные и электрохимические особенности поведения

Мурашкин А.А.¹, Мартинсон К.Д.²

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

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

Ферриты-шпинели представляют собой важнейшую категорию промышленных материалов, известных своими разнообразными функциональными свойствами, что делает их применимыми в широком спектре областей применения [1]. Среди ферритов-шпинелей особое значение приобретают многокомпонентные цинковые ферриты. В промышленности многокомпонентные ферриты магния и цинка находят широкое применение в СВЧ-электронике, а также при изготовлении различных датчиков и передатчиков.

В настоящее время существует множество методов синтеза нанопорошков многокомпонентных цинк-магневых ферритов. Примечательно, что метод растворного горения привлек к себе большее внимание благодаря своей простоте, экономичности и потенциалу промышленного масштабирования, предлагая путь к получению объемных результатов, сходных с классическими твердофазными методами.

В ходе работы были получены образцы наночастиц цинк-магниевого феррита, обозначаемые как $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, где x находится в диапазоне от 0 до 1, были синтезированы путем сжигания в растворе с использованием глицина в качестве органического топлива при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении. Полученные композиции были всесторонне охарактеризованы. Магнитные и электрохимические свойства были тщательно исследованы с помощью вибрационного магнитометра и циклического вольтметра, соответственно. Анализ показал, что средний размер частиц во всех синтезированных образцах варьировался от 24,9 до 30,8 нм, а степень кристалличности достигала 93–96 %. Примечательно, что в зависимости от содержания магния в образцах наблюдались различия в магнитных свойствах. Самые высокие магнитные параметры были зафиксированы для $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ ($M_s = 27,78$ эме/г, $M_r = 3,77$ эме/г и $H_c = 21,4$ Эме). Эти результаты подчеркивают важность содержания магния в модуляции магнитных и электрохимических свойств наночастиц $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, синтезированных путем сжигания в растворе.

Литература

1. Varshney D., Verma K., Kumar A. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131, P. 413–419.

Газочувствительные слои на основе многокомпонентных оксидов металлов и металлических наночастиц

Налимова С.С.¹, Никонова В.А.¹, Максимов А.И.¹, Шомахов З.В.²,
Бузовкин С.С.¹, Рыбина А.А.¹, Баймухаметова Р.М.¹, Мошников В.А.¹

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Газочувствительные устройства на основе оксидов металлов имеют широкий спектр областей практического применения, включая мониторинг окружающей среды, биомедицинское оборудование и фармацевтическую промышленность [1]. Механизм их работы основан на изменении электрического сопротивления оксидных материалов при адсорбции молекул газа на поверхности оксида металла [2]. Однако невысокая чувствительность и низкое быстродействие ограничивают широкое применение полупроводниковых газовых сенсоров. Смешанные полупроводниковые оксиды, полученные при оптимизации технологических режимов, часто обладают улучшенными сенсорными свойствами по сравнению с бинарными оксидами, входящими в их состав [3]. Существует много примеров многокомпонентных оксидных систем с улучшенными сенсорными свойствами, например, ZnO-CdO, MoO₃-WO₃, SnO₂/ZnSnO₃, ZnO/ZnFe₂O₄ и др. Для дальнейшего улучшения характеристик, а также уменьшения рабочей температуры, используется модифицирование оксидов металлов наночастицами благородных металлов [4].

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза газочувствительных слоев на основе тройных оксидных соединений на примере станната цинка, а также методов получения наночастиц серебра.

Порошки станната цинка были получены методом соосаждения из водных растворов. Отжиг проводили при вариации температур от 300°C до 700°C. Характеризация полученных порошков методом рентгеновской дифракции показала, что соединение ZnSnO₃ формируется при 300°C и 500°C. Установлено, что частицы имеют кубическую форму и их размер слабо зависит от температуры отжига. Показана корреляция газочувствительных свойств и температуры отжига.

Наночастицы серебра были получены низкотемпературным методом (не выше 150°C). Технологией синтеза являлось восстановление из нитрата серебра. При синтезе использовалась аскорбиновая кислота в качестве восстановителя, цитрат натрия в качестве стабилизатора и хлорид натрия для придания наночастицам квазисферической формы. В работе удалось выявить технологические режимы получения коллоидных растворов стабильных во времени наночастиц серебра. Основными факторами, определяющими концентрацию частиц и дисперсию по размерам, явились температура синтеза и концентрация восстановителя. Синтезированные наночастицы были использованы для создания газочувствительных слоев ZnSnO₃/Ag. Образец, модифицированный наночастицами серебра, показал 20-кратное улучшение чувствительности к изопропиловому спирту. Также удалось снизить рабочие температуры до 150 °C. Улучшение газочувствительных свойств связано с двумя основными механизмами - химической и электронной сенсibilизацией.

Литература

1. Chen X., Leishman M., Bagnall D., Nasiri N. *Nanomaterials*, 2021, 11, 1927.
2. Uma S., Shobana M.K. *Inorg. Chem. Comm.*, 2024, 160, 111941.
3. Nalimova S., Shomakhov Z., Moshnikov V. *Eng. Proc.*, 2023, 48, 47.
4. Zhu L.-Y., Ou L.-X., Mao L.-W., Wu X.-Y., Liu Y.-P., Lu H.-L. *Nano-Micro Lett.*, 2023, 15, 89.

Гидротермальный синтез наностержней оксида цинка для сенсорики и энергетики

Налимова С.С.¹, Никонова В.А.¹, Максимов А.И.¹, Шомахов З.В.²,
Юферицын М.Д.¹, Мошников В.А.¹

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

В последние годы оксид цинка (ZnO) является одним из наиболее популярных наноматериалов для применения в оптоэлектронике, пьезоэлектричестве, спинтронике, газовых сенсорах, медицине [1] и др. В зависимости от области применения ZnO может быть синтезирован в виде нанокристаллов, наностержней, квантовых точек, а также иерархических структур. Для синтеза наностержней ZnO интерес представляет гидротермальный метод, который является недорогим, простым, воспроизводимым и надежным, а также проводится при низких температурах [2].

Цель данной работы состояла в разработке технологических режимов получения наностержней оксида цинка гидротермальным методом и исследование их пьезоэлектрических и газочувствительных свойств.

Наностержни оксида цинка были синтезированы с использованием в качестве прекурсоров нитрата цинка и гексаметилентетрамина [3]. Для контроля состава поверхностных функциональных групп в растворе были добавлены NaI и NaBr [4].

Была разработана конструкция пьезоэлектрического элемента, состоящая из металлических электродов и пьезоактивного слоя из наностержней ZnO, встроенных в полимерную матрицу. Для улучшения пьезоэлектрических свойств наностержни оксида цинка ориентировались в полимерной матрице с использованием генератора высокого напряжения. Это позволило улучшить чувствительность и стабильность работы устройства.

Проведено исследование газочувствительных свойств покрытий из синтезированных наностержней оксида цинка на зародышевом слое наночастиц оксида цинка. Установлено, что отклик образцов к парам изопропилового спирта значительно превышает отклик к парам воды. Для объяснения наблюдаемого эффекта разработана модель, согласно которой ток протекает через зародышевый слой. При этом адсорбция водяных паров происходит на поверхности наностержней оксида цинка с участием кислородных вакансий. Адсорбция молекул изопропилового спирта происходит на активных центрах наночастиц зародышевого слоя, и их взаимодействие с отрицательно заряженными ионами кислорода приводит к существенному изменению сопротивления. Такая возможность обусловлена технологическими приемами увеличения содержания кислородных вакансий на поверхности наностержней оксида цинка, а также невысокой плотностью покрытия зародышевого слоя наностержнями.

Таким образом, в работе продемонстрированы возможности создания на основе наностержней оксида цинка, синтезированных гидротермальным методом, пьезоэлектрического элемента и чувствительного слоя газового сенсора, характеристики которого стабильны при влиянии относительной влажности воздуха.

Литература

1. Hossain M.Z., Nayem S.M.A., Alam M.S., Islam M.I., Seong G., Chowdhury A.-N. *Nanomaterials*, 2025, 15, 609.
2. Sharma D.K., Shukla S., Sharma K.K., Kumar V. *Mater. Today: Proc.*, 2022, 49, 3028-3035.
3. Aris S.N.M., Azmi Z.H., Sagadevan S., Abubakar S., Siburian R., Paiman S. *Cryst. Res. Technol.*, 2023, 58, 2300075.
4. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. *Semiconductors*, 2022, 56, 450-454.

Топография поверхности одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена в композитах с полистиролом и их электрическое сопротивление

Николаева М.Н.¹, Дунаевский М.С.², Бугров А.Н.^{1,3}

¹ Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИВС, С.-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия

³ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург, Россия

Синтезированы два вида композитов с поверхностно модифицированными углеродными наполнителями: 1) с одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ) и 2) с восстановленным оксидом графена (ВОГ). Углеродные наполнители вводились в полистирольную матрицу в ходе радикальной полимеризации стирола *in-situ* в количестве 1 масс.%. Полистирол, будучи диэлектриком, использовался в композитах для фиксации очень легких соединений ВОГ и ОСУНТ, на которых были получены вольтамперные характеристики. Композиты были нанесены из смеси растворителей в виде пленок толщиной 2 мкм на полированные кремниевые подложки, покрытые тонким диэлектрическим оксидным слоем. Шероховатость подложек по данным атомно-силового микроскопа (АСМ) не превышала нескольких нанометров. Углеродные включения на поверхности полистирола образовывали кластеры различного размера, до нескольких миллиметров в диаметре. Для получения топографии поверхности и токового распределения в кластерах ВОГ использовали метод АСМ. Так, при измерении токового распределения на отдельных участках поверхности кластеров ВОГ были обнаружены точки с более низким сопротивлением. Такие высокопроводящие точки на поверхности кластеров ВОГ были обнаружены на более возвышенных участках, высотой до нескольких микрометров [1]. Таким образом, имеется корреляция между топографией поверхности и распределением тока в кластерах ВОГ: ток, превышающий шумовой ток, наблюдался только в тех точках поверхности, которые доминировали над окружающей поверхностью. Аналогичный эффект был обнаружен также в кластерах ОСУНТ: на возвышающихся участках поверхности (до сотен микрометров) четырехзондовым методом были получены более низкие значения сопротивления, чем на более ровной поверхности кластеров.

Разница значений сопротивления для различных по высоте участков поверхности как для ВОГ, так и для ОСУНТ, достигала нескольких порядков величины. Такой эффект, возможно, может быть связан с особенностями агрегации и распределения различных по строению и проводимости углеродных частиц в кластерах. Известно [2], что ВОГ, введенный в полистирол аналогичным способом, неоднороден по форме и размерам частиц. При этом проводящие свойства частиц ВОГ зависели от их размеров и формы. Так, в круглых и крупных частицах ВОГ (до сотен микрон в диаметре) были обнаружены сверхпроводящие свойства, а иглообразные более короткие частицы (до 100 нм в длину) проявляли ферромагнитные свойства. Следовательно, наличие двух видов графеноподобных частиц, входящих в состав исследуемых углеродных композитов и отличающихся по строению и проводящим свойствам, может приводить к обнаружению различных по величинам сопротивления участков поверхности кластеров.

Литература

1. Nikolaeva M.N., Bugrov A.N. et al. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2017, 8 (5), 665–669
2. Ionov A.N., Volkov M.P. *Tech. Phys. Lett.*, 2022, 48 (8) P. 44–46

Работа выполнена по теме «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий», регистрационный номер проекта 124013000726-6.

Применение наноструктурированного анодированного оксида алюминия в качестве темплата для синтеза волокон оксида цинка

Панфилова К.А., Чумак Е.А., Васильева А.А.

СПбГУ Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

В последние годы наноструктурированный анодированный оксид алюминия (nanoporous anodic alumina, NAA) стал широко использоваться в качестве темплата для синтеза различных наноструктур. С целью его успешного применения в качестве темплата было разработано несколько стратегий анодирования [doi:10.5772/61263]. Двухэтапный процесс анодирования в мягких условиях, который был использован в данной работе, позволяет успешно получать высокоупорядоченные NAA с фиксированным расстоянием между порами и избежать разрушения мембран из-за электрического пробоя при высоком напряжении за счёт проведения синтеза при низких температурах (2–4С °).

NAA, полученные данным методом (рис. 1 а, б), использовались в качестве темплатов для синтеза волокон оксида цинка. Оксид цинка является широкозонным полупроводником с интересными фотофизическими свойствами. Спектр люминесценции оксида цинка зависит от морфологии его волокон, которая в свою очередь может быть предопределена применением темплатов. В связи с этим, ширина запрещённой зоны волокон оксида цинка зависит от параметров ячейки темплата, в которой был выращен кристалл.

В данной работе были выращены кристаллы оксида цинка на темплатах NAA. На спектрах люминесценции полученных образцов наблюдается сдвиг полосы эмиссии в видимой области при сравнении со спектрами образцов, полученных в аналогичных условиях, но в отсутствии темплата.

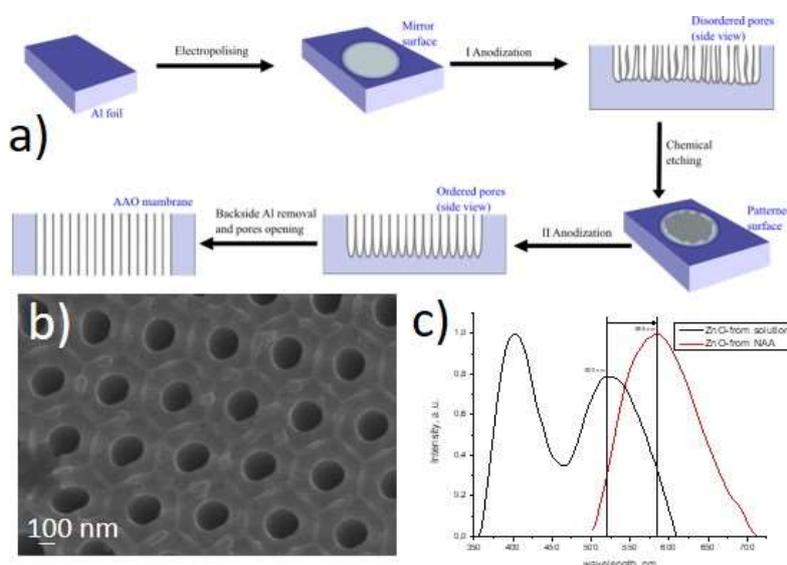


Рисунок 1: а) схема синтеза мембран NAA; б) микрофотография NAA; в) спектры люминесценции волокон ZnO

Авторы благодарят “ОЛМИВ”, МРЦ “Нанотехнологии” Научного Парка СПбГУ

Влияние метода синтеза на морфологию, структуру и фотоактивность $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$

Пасечник Л.А., Гырдасова О.И., Владимирова Е.В.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аналогия с TiO_2 предполагает использование керамических материалов на основе стабилизированного ZrO_2 скандием для окислительной фотодеструкции органических, нефтехимических, фармацевтических веществ, а также патогенных микроорганизмов [1]. Полые сферические материалы на основе ZrO_2 интенсивно применяются в областях оптики, катализа и энергосбережения. Известно, что практически значимые свойства оксидных материалов задаются способом их синтеза. Наноматериалы ZrO_2 в различных морфологических формах (1D, 2D, 3D) получают главным образом посредством химических методов синтеза, таких как соосаждение, золь-гель, СВС-синтез, обработка эмульсий, а также гидротермальный и микроволновый. В данной работе образцы $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$ получены при $700\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием в качестве прекурсора $Zr_{0.95}Sc_{0.05}(HCOO)_{3.95}\cdot nH_2O$ [2] тремя различными методами: ультразвуковым аэрозольным спрей-пиролизом гомогенного водного раствора (образец 1 – USP), прямым термолизом (2 – Т) на воздухе в статических условиях (образец 2) и термогидролизом (3 – TG) в парах воды смешанного формиата (образец 3). Структурные исследования продуктов выполнены методами РФА, СЭМ, ИК и КР спектроскопии (рис. 1а).

Исследование фотокаталитических свойств $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$ проводили в сравнении с ZrO_2 , полученным термолизом недопированного формиата циркония (ZrO_2 -Т), в реакции окисления бензол-1,4-диола (гидрохинона, ГХ) в водных растворах при стимулировании светом с длиной волны $\lambda=253\text{ нм}$ (УФ диапазон) (рис. 1б). Концентрацию ГХ контролировали методом вольтамперометрии. Установлено, что все твердые растворы $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$ имеют положительную фотоактивность, зависящую от метода синтеза, который определяет не только морфологию, но фазовый состав продуктов разложения прекурсора.

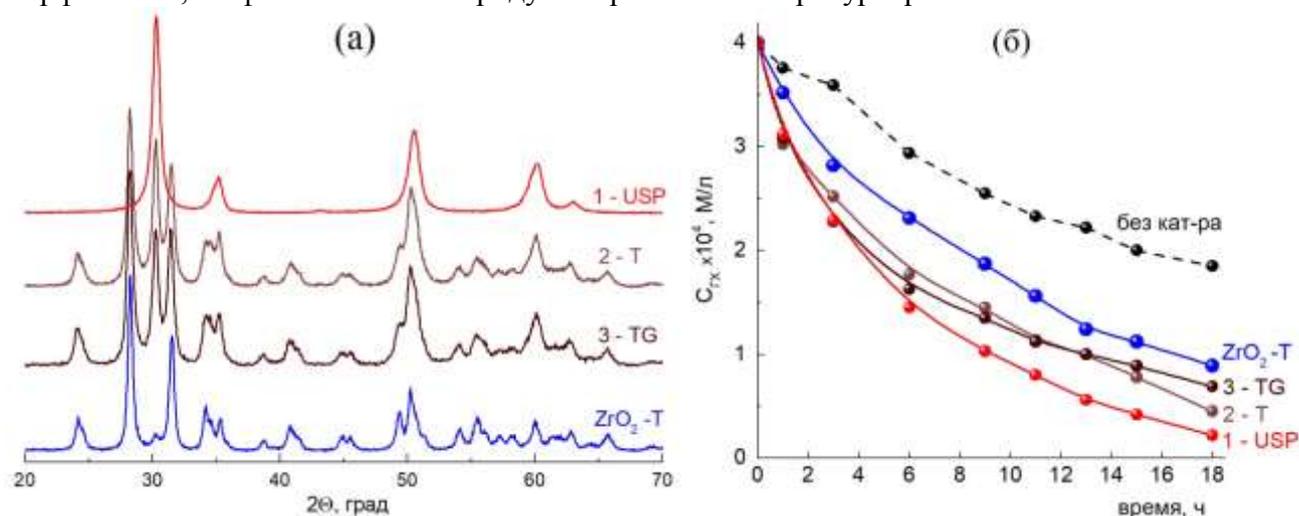


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$, полученных разными методами (а) и кинетические кривые окисления ГХ в УФ свете без и в присутствии катализаторов (б)

Литература

1. Thakur S., Mutreja V., Kaur R. *Environ Sci Pollut Res.*, 2024, 31, 31562–31576.
2. Gyrdasova O.I., Samigullina R.F., Vladimirova E.V., Medyankina I.S., Buldakova L.Yu., Yanchenko M.Yu., Pasechnik L.A. *Mendeleev Commun.*, 2024, 34, 640–642.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Правительства Свердловской области, проект № 24-29-20278, <https://rscf.ru/project/24-29-20278/>.

Нанокатализаторы на основе модифицированных цеолитов типа ZSM-5 для процесса получения олефинов из метанола: синтез и кинетика реакции

Писаренко Е.В., Брейкин М.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В последние десятилетия растущий спрос на сокращающиеся запасы нефтяных ресурсов усилил настоятельную потребность в альтернативных путях производства продуктов с высокой добавленной стоимостью, в частности пропилена, тем самым снижая зависимость от нефти. Метанол, как осуществимая и экономичная замена с обильным сырьем, таким как CO₂, биомасса, природный газ и уголь, может быть преобразован в олефины C₂₋₃ и жидкие углеводороды в реакции МТН (метанол в углеводороды) [1]. Тем не менее, общим ограничением является плохая стабильность катализаторов, а каталитические характеристики сильно зависят от пористости, распределения кислоты и кислотных свойств катализатора. Цеолиты ZSM-5 с превосходной гидротермальной стабильностью, регулируемой кислотностью и селективностью определенной формы стали предпочтительными катализаторами для реакции получения метанола из олефинов (МТО). Для улучшения каталитических свойств катализаторов применяют различные методы, например, синтез иерархических цеолитов с обильными мезопористыми частицами из-за их значительно улучшенных диффузионных свойств [2], включение металлов, синтез композитных катализаторов [3].

Реакция проводилась на алюмосиликатном катализаторе на основе цеолита ZSM-5, модифицированном цинком и медью (1%Zn-1%Cu-ZSM-5). Был взят цеолит ZSM-5 с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃=80, в который методом влажной пропитки вводили Zn и Cu, нагревая до 60°C, затем поддерживали температуру 120°C в течение 1 ч и прокаливали при 500°C в течение 2 ч. В целях подавления кислотности активных центров цеолита в процессе получения цеолита вводится избыток щелочного металла в виде карбоната натрия. При этом отношение количества атомов натрия к алюминию в цеолите должно соответствовать 2. Меньшего количества натрия недостаточно, чтобы нейтрализовать кислотность активных центров цеолита, это ведет к снижению селективности по олефинам. Для придания формы гранул катализатору методами экструзии, прессования и жидкостной формовки его соединяли со связующим – оксидом алюминия. Перед проведением реакции каталитической конверсии метанола в легкие олефины катализатор прокаливали при 500°C в течение 2 часов.

Кинетические опыты проводились в проточно-циркуляционном реакторе типа Карберри в диапазоне температур 400–500 °С, при давлении в реакторе 0.1–3.0 МПа и варьировании объемных скоростей потока от 300 до 1000 ч⁻¹. Метанол в газовой фазе поступает в проточно-циркуляционный реактор. Благодаря многократному прохождению газа через зону катализатора, в реакторе создается режим идеального смешения. Всего поставлено 30 опытов, в ходе которых было установлено, что катализатор почти не дезактивируется на протяжении 140 часов работы. С помощью газовой хроматографии анализировали состав катализата на хроматографах “Кристалл-3000” и “3700”. Оба хроматографа были оснащены двумя капиллярными колонками и двумя насадочными колонками, длиной 100 м первая и 50 м вторая соответственно. Для капиллярных колонок использовались носители типа OV-101 и силиконовые носители. В качестве носителя в насадочных колонках использовался полисорб-1. На нем осуществлялся анализ исходного сырья – смесей метанол – вода – ДМЭ. На выходе содержание продуктов составило 30–40 об. % пропилен и 10–15 % об. этилена.

Литература

1. Lingzhen B., Yaquan W., Wenrong L., et al. *Fuel*, 2025, 397, 135367.
2. Feng Y., Shuanshi F., Yanhong W., et al. *Materials Letters*, 2025, 392, 138557.
3. Jie F., Aditya R., Tianliang L., et al. *Molecular Catalysis*, 2024, 553, 113789.

Коллоидно-химический рост плёнок $Zn(OH)_2$ -CuO на поверхности стекла в аммиачных растворах

Поляков Е.В., Максимова М.А., Булдакова Л.Ю.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

Методы химического осаждения твёрдофазных соединений из раствора находят применение в создании композитов для фото-преобразования солнечного света, фотовольтаики, фотокаталитического получения водорода и разложения вредных соединений в растворах. Инженерные решения в этой сфере значительно опережают исследования фундаментальных процессов, регулирующих формирование свойств твёрдой фазы в объёме раствора и на поверхностях раздела при реализации химического осаждения. Исследование процессов формирования и роста плёнок при химическом осаждении гидроксидов из аммиачных растворов объективно направлены на разработку методов получения плёночных композитов, более детальное изучение коллоидно-химических превращений, сопровождающих рост твёрдой фазы на поверхностях раздела. Ранее установлено, что низкотемпературный рост плёнок оксидов из аммиачных растворов солей Cu(II), Zn(II) протекает по диффузионному механизму переноса зародышевых кристаллов критического размера из объёма к поверхности растущей плёнки [1, 2]. Исследование механизмов совместного роста оксидов Cu(II) и Zn(II) облегчает поиск условий их совместного химического осаждения на поверхность стекла из аммиачного раствора солей и создание фотокатализаторов с повышенной активностью в УФ-видимой области спектра. Выполненный анализ скорости протекания (I) – реакций одновременного распада аммиаков Cu(II) и Zn(II) в растворе, (II) – совместного образования плёнки оксидов на поверхности стекла и (III) – изменение концентрации аммиаков в растворе показал, что в системе (I-III) протекает цепочка последовательных процессов: быстрая начальная стадия, которая определяется образованием крупных коллоидных частиц в объёме; далее протекает их распад, приводящий к формированию двухфазной плёнки $CuO-Zn(OH)_2$ в объёме раствора и на поверхности субстрата (рисунок). В докладе обсуждаются вероятные механизмы роста коллоидных кристаллов, причины высокой энергией активации процессов роста плёнки, роль конкурентного связывания молекул аммиака ионами при росте плёнки, а также обнаруженный экстремальный характер зависимости скорости фотоокисления молекул гидрохинона в растворе от массы и соотношения фаз $CuO-Zn(OH)_2$ в плёнке.

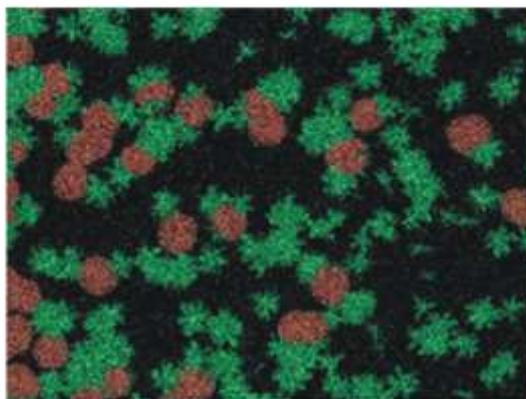


Рисунок. Электронное изображение поверхности стекла с двухфазным покрытием из частиц CuO (красные)-Zn(OH)₂ (зелёные). Аммиачный раствор. Масштаб линии 10 мкм, 85°C.

Литература

1. Сидоров П.П. *ЖНХ*, 2020, 5(3), 307-311.
2. Maksimova M.A., et al. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2024, 15 (4), 498–509. DOI 10.17586/2220-8054-2024-15-4-498-509
3. Polyakov E.V. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 67, 912–920 (2022).

Работа выполнена по госбюджетной теме № 124020600007-8.

Формирование нанокристаллического ортоферрита висмута в условиях «мягкой химии»

Проскурина О.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

Ортоферрит висмута BiFeO_3 является известным мультиферроиком и продолжает привлекать внимание ученых благодаря перспективным функциональным свойствам получаемых из него материалов. Активно исследуются магнитные, электрофизические, оптические, фотокаталитические, фотовольтаические свойства, применение ортоферрита висмута в качестве сенсорного материала. Морфология, размеры и структура наночастиц ортоферрита висмута, наличие и количество примесных фаз могут существенно влиять на функциональные свойства получаемых из них материалов.

Методы синтеза нанопорошков ортоферрита висмута постоянно развиваются с целью обеспечения характеристик, требующихся для получения материалов с определенными функциональными свойствами. Для получения нанокристаллических порошков ортоферрита висмута используются методы «мягкой химии», в том числе, осаждение гидроксидов из водных растворов с последующей их термообработкой.

В работах [1, 2] для осаждения гидроксидов висмута и железа были использованы различные типы микрореакторов. В работе [3] были исследованы функциональные характеристики: были определены фотокаталитическая активность и магнитные свойства материала.

Показано, что при термообработке осадков гидроксидов в течение 1 минуты при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ формируются нанокристаллы BiFeO_3 со средним размером кристаллитов около 12 нм и с минимальным размером кристаллов около 3–4 нм. Установлено, что полученный нанопорошок BiFeO_3 представлен агломератами отдельных наночастиц.

Предложен следующий механизм роста частиц ортоферрита висмута: после дегидратации смеси аморфных гидроксидов висмута и железа и образования кристаллических зародышей BiFeO_3 происходит их рост за счет когерентного присоединения кластеров, из которых состоит аморфная фаза, к кристаллическим частицам феррита висмута. Рост кристаллов останавливается, если растущие кристаллы BiFeO_3 сталкиваются друг с другом без ориентированного срастания по граням или из-за исчерпания аморфного вещества, внутри которого растут кристаллы BiFeO_3 .

Значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности полученных наночастиц ортоферрита висмута равны 2.31 и 0.48 emu/g, соответственно.

Ширина запрещенной зоны полученных образцов составила 1,8–1,9 эВ, что обеспечивает сильное поглощение видимого света образцами. Более высокую фотокаталитическую активность проявил образец в рентгеноаморфном состоянии по сравнению с нанокристаллическим BiFeO_3 в процессе фентоноподобного обесцвечивания метилового фиолетового под действием видимого света с константами скорости реакции псевдопервого порядка 0.0256 мин^{-1} и 0.0072 мин^{-1} , соответственно.

Литература

1. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. *СЕР:PI*, 2019, 143, 107598.
2. Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Nevedomskiy V.N. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2023, 14(1), 120-126.
3. Proskurina O.V., Babich K.I., Tikhanova S.M., Martinson K.D., Nevedomskiy V.N., Semenov V.G., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.*, 2024, 15(3), 369-379.

Автор выражает глубокую благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе и Р.Ш. Абиеву за возможность использования микрореакторной техники.

Влияние замещения Pr/(Gd + Sr) на эволюцию кристаллической структуры PrMnO₃

Пряничников С.В., Ведмидь Л. Б., Федорова О. М.

ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Перовскитоподобные манганиты R_{1-x}A_xMnO₃ (R – редкоземельный элемент, A – щелочно-земельный металл) считаются потенциальными кандидатами для технологического применения в различных областях – от спинтроники до магнитного охлаждения, благодаря простоте регулирования температуры перехода путем замещения в R- подрешетке; высокой химической стабильности; высокому удельному сопротивлению; сравнительно низкой стоимости; простоте изготовления. В последнее время наблюдается повышенный интерес к перовскитам с внедрением дополнительной фазы в основную матрицу. Это может не только улучшить уже существующие характеристики материалов, но и значительно расширить спектр их функциональных свойств. Формирование нерегулярного кластерного магнитного порядка в перовскитоподобных оксидах (по типу фаз Гриффитса) обеспечивает прогнозируемый характер магнитных свойств, что принципиально важно для практических приложений. Стабилизация ближнего магнитного порядка в парамагнитной фазе перовскитоподобных соединений достижима вблизи комнатной температуры для ряда простых манганитов редкоземельных элементов с замещением. Например, частичная замена лантана в La_{1-x}Sr_xMnO₃ празеодимом приводит к существенному повышению относительной мощности охлаждения [1], за счет усиления структурных и магнитных нарушений в кристаллической решетке, обусловленных разницей в ионном радиусе между La³⁺ и Pr³⁺. В исследуемом нами манганите (Pr_{1-x}Gd_x)_{1-y}Sr_yMnO₃ (x=0, 0.1; y=0, 0.15) размер замещающего иона Gd³⁺ (r_{эфф.}=1.107 Å) меньше, чем размер замещаемого иона Pr³⁺ (r_{эфф.}=1.179 Å). Кроме того, Gd³⁺ имеет значительно большее значение магнитного момента, равное μ_{эфф.}=7,94 μ_B по сравнению с Pr³⁺, у которого магнитный момент равен μ_{эфф.}=3,58 μ_B. Эти параметры оказывают влияние на структуру и магнитные свойства перовскита. При комнатной температуре все образцы (Pr_{1-x}Gd_x)_{1-y}Sr_yMnO₃ (x=0, 0.1; y=0, 0.15) имеют соотношение параметров элементарной ячейки, типичное для искаженной O'-фазы с орбитальным упорядочением из-за эффекта Яна-Теллера (ЯТ): c/√2 < a < b. Гетеровалентное замещение части ионов Pr³⁺ ионами Sr²⁺ (r_{эфф.}=1.31 Å) в манганитах приводит к увеличению среднего радиуса иона ⟨R_A⟩ в R-подрешетке и к повышению степени окисления части ионов Mn³⁺ до Mn⁴⁺ в B-подрешетке. Изовалентное замещение Pr³⁺/Gd³⁺ не изменяет соотношения разновалентных ионов Mn, но понижает средний ионный радиус в подрешетке празеодима. Замещение празеодима стронцием в PrMnO₃ приводит к снижению температуры ЯТ перехода, за счет снижения числа активных ЯТ ионов Mn³⁺ и, соответственно, степени искажения структуры. Соотношение параметров элементарной ячейки после ЯТ перехода соответствует a < c/√2 < b, что свидетельствует о снятии ЯТ-искажения. Одновременное замещение Pr³⁺ на Gd³⁺ и Sr²⁺ также понижает температуру ЯТ перехода в исходном манганите. Но по сравнению с манганитом, замещенным только стронцием Pr_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃, температура этого перехода несколько выше.

Литература

1. Al-Shahumi T.M., Al-Omari I. A., Al-Harathi S.H. et al. *SN Appl Sci*, 2023, 5, 121-150.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Авторы благодарят ЦКП Урал-М за предоставленную возможность использования приборной базы.

Структура и свойства сложных РЗМ-купратов с общей формулой 8-8-20

Пряничников С.В.¹, Титова С.Г.¹, Чупахина Т.И.²

¹ ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург Россия

Ранее для ВТСП купратов установлено, что в интервале температур $\sim 150.. \sim 250$ К коэффициенты теплового расширения (КТР) имеют минимум, вплоть до того, что величины КТР становятся отрицательными [1]. Эта особенность связана с уменьшением высоты медь-кислородной пирамиды CuO_5 (апикальной связи). Такое поведение характерно и для других купратных структур, в которых есть подобные CuO_5 -фрагменты [1]. Для ВТСП составов уменьшение высоты CuO_5 -пирамиды связано с локализацией дырочных носителей заряда, при этом в электронной структуре фиксируется пик плотности состояний вблизи уровня Ферми [2].

Нами исследованы купратные составы $\text{RE}_{4.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Cu}_{6.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{20}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$) и $\text{La}_{5.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cu}_{7.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{20}$. Для них выполнены дифракционные исследования в интервале температур 100–300 К и магнитные исследования.

Фрагмент структуры данных соединений представлен на рис. 1. В структуре присутствуют два типа CuO_5 -пирамид с длинной и короткой апикальной связью (обозначены *apical1* и *apical2*, соответственно). По результатам рентгенографии рассчитаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки, величины КТР, координаты атомов. В интервале 150–250 К наблюдается минимум длины связи *apical1*, особенно хорошо заметный для $\text{La}_{5.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cu}_{7.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{20}$ (рис. 2) с наименьшей степенью замещения меди марганцем. Образцы парамагнитны во всем исследованном температурном диапазоне 4–300 К.

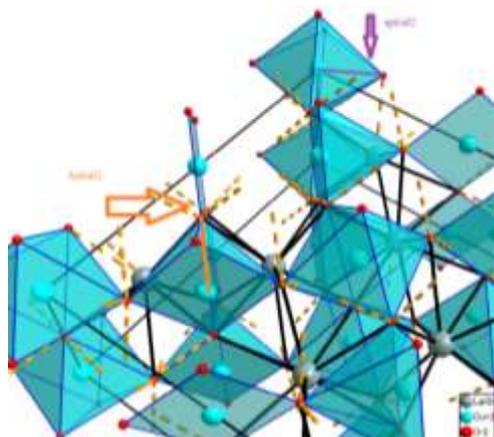


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{RE}_{4.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Cu}_{6.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{20}$

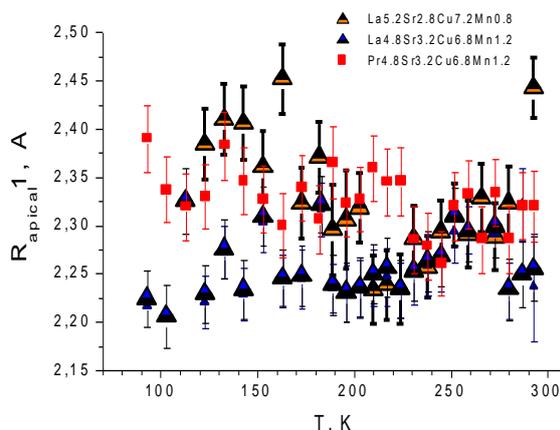


Рисунок 2. Температурные зависимости длин апикальной связи *apical1* для изученных составов

Уменьшение высоты CuO_5 -пирамид наблюдается во всех исследованных несверхпроводящих купратах. Более заметен эффект для состава с меньшей степенью замещения меди на марганец.

Литература

1. Titova S.G., Titov A.N. et al. *Crystallography Reports*, Vol. 47, No. 6, 2002, pp. 934–938.
2. Titova S.G., Lukoyanov A.V. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, №7, (2018) 1999–2002.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Урал-М.

Оптимизация синтетических условий для получения слоистых двойных гидроксидов Mg-Al, допированных ионами хрома, и создание полимерно-неорганических композитов для фотоиндуцированного удаления свинца на их основе

Рашитова К.И.¹, Горенинский С.И.^{2,3}, Кукарцева О.В.², Большасов Е.Н.², Осмоловская О.М.¹

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

² Научно-технологический университет "Сириус", Сочи, Россия

³ Томский политехнический университет, Томск, Россия

Загрязнение водных ресурсов ионами тяжелых металлов остается серьезной экологической проблемой. Для решения этой проблемы применяют такие методы, как химическое осаждение, ионный обмен и электрохимическое удаление. Однако они обладают рядом недостатков, например, образованием токсичных отходов, высокими эксплуатационными расходами и энергопотреблением.

Перспективной в экономическом и экологическом аспекте альтернативой традиционным методам является применение сорбентов, но в большинстве случаев применяемые материалы ограничены низкой сорбционной ёмкостью и селективностью. Одним из подходов для преодоления данных проблем становится фотоиндуцирование сорбционных процессов, когда в ходе облучения полупроводникового материала генерируются электроны и дырки, вступающие в окислительно-восстановительные реакции с сорбатом, что увеличивает эффективность его удаления.

Предлагаемым нами оптимальным классом неорганических материалов, которые сочетают высокие сорбционные и фотокаталитические свойства, являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) магния и алюминия, допированные ионами Cr^{3+} . На предыдущих этапах работы нами было показано, что они позволяют практически полностью удалять ионы Pb^{2+} из водных сред и при этом демонстрируют фотокаталитическую активность в видимом диапазоне. Но применение порошковых наноструктурированных материалов в реальных промышленных объёмах затруднено их энергозатратным выделением из водных сред, что решается с помощью создания органо-неорганических композитов с сорбентом, введённым в матрицу полимера.

Первый этап работы был посвящён оптимизации синтетических условий для получения СДГ, допированных ионами Cr^{3+} . Целью оптимизации являлось получение кристаллического продукта с максимальным значением удельной поверхности, так как данные параметры напрямую влияют на удаление загрязнителей из водных сред. Методом соосаждения было получено 4 образца в ходе синтеза которых варьировалась процедура прикапывания реагентов (последовательное и одновременное) и добавка NaCl (без добавки/с добавкой). Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ с ЭДС-картированием элементов, а также методом БЭТ. Показано, что оптимальным по морфологии образцов является СДГ без добавки NaCl , полученный при одновременном добавлении реагентов.

На основе оптимального образца методом электроспиннинга было получено три полимерно-неорганических композита (0.1, 0.5 и 1 масс.% модификатора). В качестве полимерной матрицы использовали сополимер винилиден-фторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ). Композиты были изучены методом СЭМ, ЭДС, ТГА-ДСК, а также спектроскопией поглощения/отражения. Изучена темновая и УФ-фотоиндуцированная сорбция Pb^{2+} на полимере и композите; показано, что введение допированных частиц СДГ приводит к выраженному увеличению эффективности фотоиндуцированного удаления ионов свинца.

Авторы благодарят ресурсные центры СПбГУ «РДМИ», «Нанотехнологии», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП» и «ИТКН» за предоставленную возможность использования приборной базы.

Самоорганизация квантовых точек как перспективная стратегия дизайна новых наноматериалов на примере сульфида серебра

Ремпель С.В.^{1,2}, Кузнецова Ю.В.¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УРФУ, Екатеринбург, Россия

В последнее десятилетие большое внимание исследователей уделяется наноразмерной самоорганизации. Глубокое понимание физико-химических процессов формирования самоорганизованных структур позволяет развивать методы биопечати, получения тонких пленок и нанoarхитектур для оптики, электроники, а также методы определения состояния пептидов, белков и др. [1]. Среди множества исследуемых и используемых наночастиц (НЧ) выделяются сульфиды переходных металлов. Люминесцентные полупроводниковые НЧ, называемые квантовыми точками (КТ), применяются в микроэлектронике, фотокатализе, производстве биосенсоров для чувствительного и селективного обнаружения компонентов, а также в медицине [2]. КТ сульфида серебра (Ag_2S) имеют потенциальное применение в методах фототермической терапии, химиотерапии опухолей и раковых клеток, для визуализации и диагностики, для целевой доставки лекарств. КТ по своей природе нестабильны, для предотвращения агломерации и успешного использования их необходимо формировать в матрице, либо дополнительно покрывать органическими/неорганическими оболочками, создавая композитные материалы.

В настоящей работе изучалась самоорганизация КТ Ag_2S , полученных методами коллоидного синтеза с учетом тенденций зеленой химии, без использования токсичной органики и температурного воздействия. Известно значительное число факторов и действующих сил, оказывающих влияние на процесс самоорганизации, приводящих к формированию тех или иных архитектур из НЧ. Физические аспекты возникающих явлений подробно рассмотрены в [3]. В данной работе внимание было уделено влиянию органических оболочек, стабилизирующих КТ Ag_2S (MPS, BSA, GSH, EDTA, TG) на типы получаемых структур [4]. Условия получения НЧ были оптимизированы, чтобы свести к минимуму или пренебречь вкладом шероховатости поверхности, теплопроводности подложки, формы и размера НЧ, а также типа растворителя. Свойства стабилизатора, такие как молекулярная длина, реактивность, склонность к поликонденсации и др., влияют на процесс взаимодействия наночастица-наночастица, что приводит к формированию различных паттернов. Обсуждаются физические силы, доминирующие на разных этапах изменения состояния системы КТ.

Литература

1. Amadi E.V., Venkataraman A., Papadopoulos C. *Nanotechnology*, 2022, 33, 132001.
2. Rempel A.A., Ovchinnikov O.V. et al., *Russ. Chem. Rev.*, 2024, 93 (4), RCR5114,
3. Zang D., Tarafdar S., et al. *Phys. Rep.*, 2019, 804, 1–56.
4. Rempel S.V., Vorontsova E.S., et al. *J. Mol. Liq.*, 2024, 400, 124556.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20012-П, <https://rscf.ru/project/19-73-20012/> в Институте химии твердого тела УрО РАН с использованием объекта инфраструктуры «Физико-технологический инфраструктурный комплекс» (Институт физики металлов им. М. Н. Михеева, УрО РАН).

Электропроводящие материалы на основе сегментных сополиуретанмочевин и восстановленного оксида графена

Руденок К.С.¹, Бугров А.Н.²

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

При разработке новых дисперсно-упрочненных композиционных материалов особый интерес представляют композиты на основе сегментных сополиуретанмочевин (СПУМ) и многослойного восстановленного оксида графена (ВОГ). Перспективность их применения в различных отраслях промышленности объясняется, прежде всего, их эластичными свойствами, а также способностью проводить тепло и электрический ток за счет внедрения в матрицу СПУМ в качестве функционального наполнителя частиц ВОГ.

В представленной работе для получения полимерной матрицы композита использовались различные комбинации из поликапролактон диола с молекулярной массой 2000 Да (ПКЛ-2000), диизоцианата (4,4'-метиленидифенилдиизоцианат (МДИ) и 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ)) и диамина (4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенил (ОДФО) и 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)дифенилсульфона (СОД)). Проводящий наполнитель был получен из графита путем его окисления модифицированным методом Хаммерса и Тура с последующим термовосстановлением. Для улучшения функциональных свойств полученных СПУМ в полимерную матрицу в процессе поликонденсации *in situ* вводили частицы ВОГ. Далее на стеклянной подложке были сформированы полимерные пленки из полученной суспензии методом полива, после чего из них удалялся амидный растворитель в течение суток при 80°C. Были исследованы структура, электрические и механические свойства полученных полимерных композитных пленок с помощью комплекса методов физико-химического анализа.

Было показано, что внедрение многослойного ВОГ в матрицу сополиуретанмочевин приводит к увеличению сегментальной подвижности гибких алифатических блоков, что положительно отражается на возможности их многократной рекристаллизации. При введении 1.5 масс.% многослойного ВОГ в матрицу сегментированных СПУМ достигался порог перколяции и формировалась сеть электропроводящих каналов. Таким образом, на основе полученных термопластичных СПУМ и ВОГ был получен композитный материал с удельной электропроводностью 0.3 См/м.

Получение $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ различными методами синтеза

Самигуллина Р.Ф.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Никелаты лантана с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$ и ∞) рассматриваются как потенциальные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для них характерны умеренные коэффициенты термического расширения, достаточно высокая общая электропроводность и относительно небольшие значения поляризационного сопротивления. Кристаллическое и электронное структурное сходство с купратами, демонстрирующими высокотемпературную сверхпроводимость, обуславливает интерес к слоистым никелатам смешанной валентности. Особенно интересны фазы $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$, имеющие ту же электронную конфигурацию ($3d^9/3d^8$), что и сложные ВТСП купраты. Фазы серии Раддлсдена-Поппера, $\text{A}_{(n+1)}\text{B}_n\text{O}_{3n+1\delta}$, содержащие катионы $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$, были исследованы несколькими группами [1–3]. Практическое применение этих материалов зависит не только от уровня понимания их свойств, но и от условий синтеза с учетом термодинамической стабильности промежуточных и конечных фаз.

Главными недостатками традиционного твердофазного синтеза являются большая продолжительность и высокая температура заключительной стадии отжига керамики (до 1300°C). Широко используемый для получения никелатов золь-гель метод основан на термоллизе смесей нитратов металлов с органическими добавками (чаще всего лимонной кислотой), что позволяет существенно снизить температуру и время синтеза. Однако в литературе отсутствует анализ влияния органической добавки (винная кислота, глицин, мочевины и т. д.) на морфологию получаемых порошков. Также встречаются разночтения по количеству добавляемого органического компонента и его влияния на последовательность фазообразования.

В связи с этим, в настоящей работе проведено систематическое исследование особенностей образования никелатов лантана при термоллизе солевых композитов с различными карбоновыми кислотами. В качестве исходных реагентов использовались оксид лантана и карбонат никеля. Органическими добавками были выбраны лимонная, муравьиная, щавелевая, винная, аминокислоты и мочевины. Основные переменные синтеза включали соотношение органической добавки к сумме катионов металлов и режимы пост-синтеза. Данные рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показывают, что синтез через цитратные и формиатные прекурсоры позволяет получить материалы с минимальной концентрацией структурных дефектов.

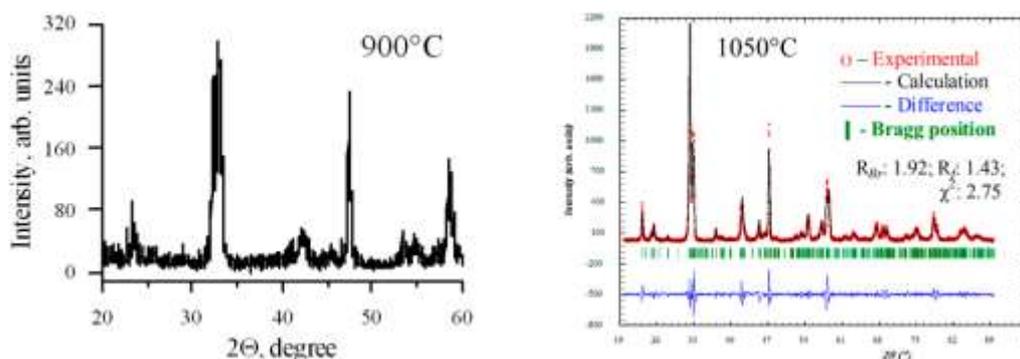


Рисунок 1. Дифрактограммы $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, полученного через формиатный прекурсор

Литература

1. M. Crespin, C. Landron, P. Odier, J.M. Bassat, P. Mouron, J. Choisnet *J. Solid State Chem.*, 2020, 100, 281.
2. Z. Zhang, M. Greenblatt, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 1994, 108, 402.
3. Ph. Lacorre, *J. Solid State Chem.*, 1992. 97 (1992) 495.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 25-12-00416.

О термостабильности высокоэнтروпийных слоистых двойных гидроксидов

Селиверстов Е.С., Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е.

НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

Гидротермальным методом с предварительной мягкой механохимической активацией был получен ряд слоистых двойных гидроксидов (СДГ) от двух- до семикатионных. Катионный состав образцов приведен на рис. 1. Рассчитанная конфигурационная энтропия для пяти-, шести- и семикатионных образцов позволила отнести их к высокоэнтропийным материалам [1]. В рамках проверки гипотезы о повышенной термостабильности материалов с высокой энтропией (по аналогии с высокоэнтропийными сплавами и некоторыми другими соединениями) был проведён термогравиметрический анализ полученных образцов [2]. Сопоставление полученных ТГА-кривых показало ярко выраженную тенденцию к сдвигу второго эндоэффекта (дегидроксилирование октаэдрических слоёв бруситоподобной структуры и потеря межслоевых анионов) влево, в область меньших температур, при увеличении числа катионов у образцов. Таким образом, для СДГ изученного состава не проявляется эффект повышенной термостабильности при достижении значений конфигурационной энтропии свыше $1,5R$. Следует отметить, что при неэквимолярном, в отличие от предыдущих, введении седьмого катиона тулия наблюдается некоторый разворот тренда, но слабо выраженный характер эндоэффектов образца не позволяет сделать однозначный вывод.

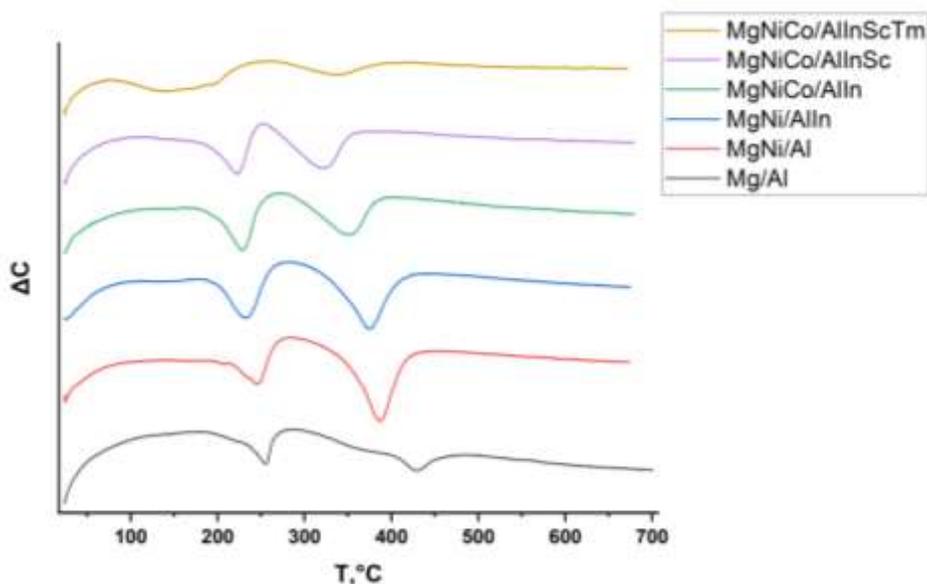


Рисунок 1. ТГА-кривые СДГ с возрастающим числом катионов

Литература

1. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P., 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>
2. Miracle D.B., Senkov O.N. *Acta Mater*, 2017, 122, 448-511.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-23-00182.

Авторы благодарят центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» за предоставленную возможность использования приборной базы.

Исследование механизмов фазообразования на границе соединения 08X18H10T-АМг6 после сварки взрывом и термической обработки

Серолян С.А., Малахов А.Ю., Ковалев Д.Ю., Денисов И.В., Ниезбеков Н.Н.

ИСМАН, Черноголовка, Россия

Во многих отраслях промышленности требуются материалы, сочетающие малый удельный вес, коррозионную стойкость, высокую прочность и жёсткость. Такие материалы могут быть получены за счёт соединения алюминиево-магниевых сплавов с коррозионностойкими сталями. Одним из таких материалов является биметалл 08X18H10T–АМг6, который применяется в качестве переходников в судостроении и других отраслях промышленности [1]. Перспективным методом получения биметалла является сварка взрывом [2]. Основной проблемой получения прочного соединения является образование хрупких интерметаллических фаз как в процессе сварки, так и после термической обработки. Цель работы исследование фазовых превращений на границе соединения биметалла 08X18H10T–АМг6 после сварки взрывом и термической обработки.

Экспериментальная часть работы включала термическую обработку биметалла при температурах 500 и 550 °С с выдержкой 60, 90 и 120 минут, разделение на составляющие компоненты (АМг6 и 08X18H10T) и снятие двух слоев толщиной по 15±2 мкм каждый. Установлено, что после снятия первого слоя с поверхности 08X18H10T появляются рефлексы α -фазы (ГЦК твердого раствора на основе Al), хотя непосредственно на свариваемой поверхности эта фаза не обнаружена. Кроме того, на дифрактограмме после снятия первого слоя появляется слабый рефлекс квазикристаллической фазы $Al_{86}Fe_{14}$, которая присутствует на поверхности АМг6. Рефлексы фазы $Al_{86}Fe_{14}$ существенно уширены, что указывает на малый размер кристаллитов этой фазы на поверхности 08X18H10T. Таким образом, изменение фазового состава происходит из-за взаимного переноса элементов пластин в результате ударного воздействия.

Интенсивность рефлексов интерметаллидных фаз возрастает с увеличением продолжительности и температуры термической обработки, так при 550 °С в течение 120 минут алюминиды железа обнаружены на глубине до 15 мкм в 08X18H10T (рис. 1а). Ввиду химического сродства хрома с алюминием и магнием он диффундирует в АМг6 на глубину более 30 мкм взаимодействуя с β -фазой Al_3Mg_2 и образует $Cr_2Mg_3Al_{18}$ (рис. 1б). Установлено, что глубина модифицированной зоны в сплаве АМг6 существенно превышает аналогичный параметр для стали 08X18H10T. Таким образом необходимо использовать материалы, предотвращающие диффузию легирующих элементов из стали 08X18H10T в АМг6.

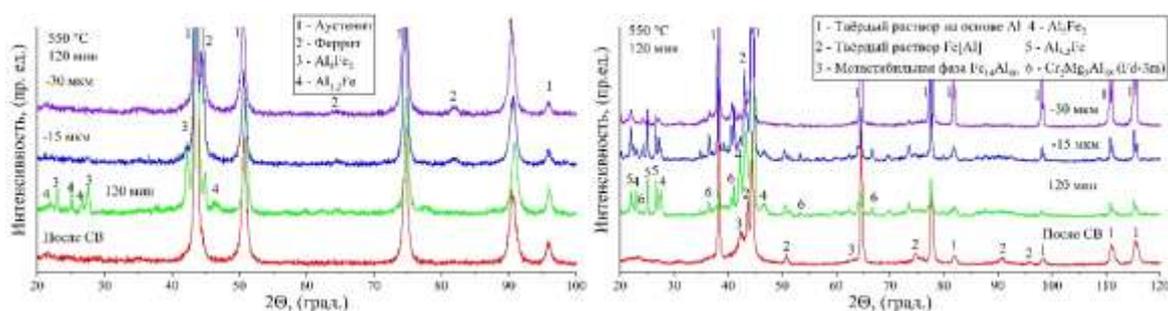


Рисунок 1. Дифрактограммы поверхности пластин после сварки взрывом и термическая обработка при 550°С в течение 120 минут: а) 08X18H10T, б) АМг6

Литература

1. Kakimoto E. *Weld. Int*, 2000, 14, 614-619.
2. Malakhov A.Y., Saikov I.V., Denisov I.V., Niyezbekov N.N. *Metals*, 2020, 10, 1500.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00446.

Установление сорбционных и структурных характеристик композитного материала на основе аэрогеля кремнезема, импрегнированного фенаматами, при помощи методов спектроскопии ЯМР

Соборнова В.В., Белов К.В., Киселев М.Г., Ходов И.А.

ИХР РАН, Иваново, Россия

Современная фармацевтическая индустрия активно ищет пути решения одной из ключевых проблем – низкой биодоступности плохо растворимых лекарственных соединений. Данная проблема существенно ограничивает терапевтический потенциал многих перспективных препаратов, вынуждая увеличивать дозировки и, как следствие, повышая риск побочных эффектов. В этом контексте особый интерес представляют аэрогели кремнезема, способные выступать в качестве эффективных матриц-носителей для лекарственных веществ, демонстрируя значительное улучшение растворимости, стабильности и контролируемого высвобождения активных фармацевтических ингредиентов. Одним из перспективных направлений в этой области представляется комбинация технологий получения аэрогелей с применением сверхкритических флюидных технологий, в частности с использованием сверхкритического диоксида углерода (scCO_2). Предложенный подход обладает рядом неоспоримых преимуществ: экологичностью (отсутствие необходимости в органических растворителях) и возможностью точного контроля морфологии получаемых материалов. В настоящем исследовании необходимым этапом выступала модификация аэрогелей фенаматами, соединениями с выраженной противовоспалительной активностью, но ограниченным применением из-за серьезных побочных эффектов. Использованный в работе комплексный подход, включающий высокочувствительную ЯМР-спектроскопию (^1H , ^{13}C и ^{29}Si), кинетические исследования сорбции CO_2 и NOESY анализ, позволил получить принципиально новые и важные результаты.

Так, данные ^{29}Si ЯМР-спектроскопии продемонстрировали влияние фенаматов на структурную организацию матрицы аэрогеля, в то время как исследования методом NOESY выявили существенные изменения в конформационном равновесии молекул лекарственных соединений в отсутствие и присутствии композитного материала. Полученные результаты имеют фундаментальное значение для понимания механизмов взаимодействий «аэрогель-лекарство», определяющих эффективность импрегнации лекарственного соединения в матрицу-носитель. Особенно важно, что разработанная методика позволяет не только изучать, но и целенаправленно модифицировать процессы сорбции и десорбции, что открывает новые перспективы для создания «умных» систем доставки лекарств с заданными свойствами.

Кроме того, полученные результаты имеют значительный практический потенциал. Во-первых, они демонстрируют возможность существенного улучшения фармакокинетических свойств плохо растворимых лекарственных соединений. Во-вторых, предлагаемый подход позволяет минимизировать побочные эффекты за счет направленной доставки и контролируемого высвобождения. В-третьих, методология может быть адаптирована для широкого круга лекарственных веществ, включая не только НПВП, но и противоопухолевые, антимикробные и другие препараты. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию параметров пористой структуры носителей, детальном изучении *in vivo* поведения полученных композитов и разработке масштабируемых технологий их производства. Таким образом, сочетание аэрогелей в качестве носителей с подходами на основе сверхкритических флюидных технологий представляет собой мощный инструмент для создания нового поколения эффективных и безопасных лекарственных форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00257-П.

Рост и исследование структуры и свойств функциональных кристаллов системы Li-Na-Mo-O

Сычкова Д.С.^{1,2}, Серебренникова П.С.^{1,2}, Григорьева В.Д.^{1,2}

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Соединения системы Li-Na-Mo-O привлекают внимание благодаря своим люминесцентным свойствам, которые делают их перспективными для использования в качестве сцинтилляционного материала для регистрации безнейтринного двойного бета-распада [1]. Наряду с этим они обладают и другими физическими свойствами, такими как ионная проводимость, возможность ионного обмена, магнитные и каталитические свойства, а также могут быть использованы для решения задач нелинейного оптического преобразования частоты в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн лазерного излучения по аналогии с [2]. Такие соединения являются малоизученными, в частности, из литературы известны только фазы составов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ и $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ [2, 3]. Целью работы является получение монокристаллов этой системы, исследование их структуры и свойств.

Монокристаллы составов $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{5.9}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ и $\text{Li}_{2.6}\text{Na}_{3.4}\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ получены низкоградиентным методом Чохральского. Для каждого продукта проведен полный рентгеноструктурный анализ. Показано, что в результате синтезов образуются монокристаллы $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{5.88}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ ($C2/c$, $a = 7.2282(4)\text{\AA}$, $b = 17.8734(10)\text{\AA}$, $c = 22.3402(16)\text{\AA}$, $\beta = 90.159(2)^\circ$) и $\text{Li}_{2.36}\text{Na}_{3.64}\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ ($Fdd2$, $a = 37.1159(6)\text{\AA}$, $b = 7.01020(10)\text{\AA}$, $c = 17.8410(3)\text{\AA}$). По данным рентгеноструктурного анализа обе фазы являются твердыми растворами, в первой фазе Li замещает Na в одной позиции, во второй – во всех позициях. Это отличается от ранее опубликованных результатов [3, 4], таким образом, полученные фазы исследуются впервые. Элементное соотношение Li/Na подтверждено количественным химическим анализом методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Однофазность полученных продуктов подтверждена методом дифрактометрии поликристаллов с использованием схемы Брэгга–Брентано. По дифрактограмме бокового среза монокристалла $\text{Li}_{2.36}\text{Na}_{3.64}\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ была определена ориентация наиболее развитой грани – [100], моделирование огранки монокристалла позволило сделать предположение о том, что наиболее успешным направлением роста может быть [10 1 3]. Показано, что увеличение доли Li в синтезированном твердом растворе $\text{Li}_{2.6}\text{Na}_{3.4}\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ повышает симметрию с моноклинной до ромбической. Это позволяет наблюдать люминесцентные свойства уже при комнатной температуре, что выгодно отличает $\text{Li}_{2.6}\text{Na}_{3.4}\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ от ранее изученных Li_2MoO_4 [4] и $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ [5] и косвенно подтверждает перспективность его использования в качестве базового элемента сцинтилляционного болометра.

Литература

1. Bandac I. C., Barabash A. S., Borovlev Y. A. et al. *Sensors*, 2023. V.23. P.5465.
2. Hamza H. et al. *Structure Reports*, 2012. V.68. №.11. P.i80-i81.
3. Liu L., Yang Y., Yang Z. et al. *J.Alloy.Comp*, 2017. V.717. P. 317-325.
4. Bekker T.B. et al. *Astroparticle Physics*, 2016. V.72. P. 38-45.
5. Pandey I. R. et al. *Journal of Crystal Growth*, 2019.V.512. P.1-5.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области (проект № 24-22-20017, <https://rscf.ru/project/24-22-20017/>).

Авторы выражают благодарность ЦКП ИНХ СО РАН.

Наночастицы гидроксиапатита как стабилизатор для косметических формул

Сюккалова Е.А., Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Ткаченко Д.С., Осмоловский М.Г.,
Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Косметическая промышленность стала одним из самых быстрорастущих секторов экономики на Земле: мировой рынок косметики ещё в 2019 году был оценён в 500 миллиардов долларов США. Этот факт указывает на значительные объёмы производства косметической продукции, что имеет существенные экологические последствия. В то же время одной из целей концепции устойчивого развития, принятой Генеральной Ассамблеей ООН в 2015 году, является переход к устойчивым моделям потребления и производства. Следовательно, косметической промышленности и исследователям необходимо разрабатывать и внедрять практики устойчивого развития для решения текущих социальных, экономических и экологических проблем.

Традиционно в качестве стабилизаторов эмульсий используются поверхностно-активные вещества, синтетические и полусинтетические полимеры, которые могут вызывать раздражение и сухость кожи. Альтернативный подход заключается в использовании эмульсий без поверхностно-активных веществ, таких как эмульсии Пикеринга, которые стабилизируются коллоидными твёрдыми частицами на границе раздела несмешивающихся жидкостей.

В качестве стабилизатора для эмульсий Пикеринга в данной работе предлагается использовать нетоксичный, биосовместимый гидроксиапатит — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Это неорганический материал, содержащийся в зубной и костной ткани человека, который способен стимулировать выработку коллагена в коже, выполнять функции УФ-фильтра а также являться матрицей для создания пигментов на его основе. Однако до сих пор в литературе мало исследований по стабилизации эмульсий Пикеринга с использованием только гидроксиапатита без дополнительных стабилизирующих компонентов. В этой связи целью данной работы является получение наночастиц гидроксиапатита с варьируемыми параметрами, которые могут выступать в качестве многофункциональной основы для создания косметических продуктов.

Для выполнения поставленной задачи была применена оригинальная методика на основе легко масштабируемого метода соосаждения. Варьирование состава поверхности наночастиц гидроксиапатита проводилось при помощи двух видов кэппирующих агентов: комплексообразователей и карбоновых кислот. Для получения пигментов зелёной гаммы на основе гидроксиапатита наночастицы были допированы ионами Cr^{3+} . При помощи комплексной характеристики образцов физико-химическими методами был подтверждён фазовый и поверхностный состав. Было показано, что наночастицы имеют стержнеобразную форму, которая меняется в зависимости от используемого модификатора.

Полученные образцы впоследствии были использованы для создания эмульсий Пикеринга на основе воды и оливкового масла. Путём проведения серии экспериментов были найдены оптимальные условия для получения стабильных в течение месяца эмульсий. Это открывает широкие возможности для создания многофункциональных косметических продуктов на основе биосовместимых наночастиц гидроксиапатита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №24-23-00225.

Авторы благодарят ресурсные центры «Рентгендифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанопотоника», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению "Нанотехнологии"», «Вычислительный центр», «Криогенный отдел» Научного парка СПбГУ.

Синтез ферробората из раствора-расплава

Титова В.Р., Гудим И.А.

ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Материалы класса ферроборатов, среди которых выделяется соединение $GdFe_3(BO_3)_4$, характеризуются необычными магнитными и магнитоэлектрическими характеристиками, благодаря чему привлекают внимание исследователей и разработчиков в связи с возможностью их использования в различных направлениях, таких как спинтроника (разработка элементов памяти нового поколения, квантовые компьютеры), информационные технологии и сенсоры [1].

Исследование было направлено на разработку эффективных методов получения высококачественных монокристаллов соединения $GdFe_3(BO_3)_4$ путем выращивания из раствора-расплава, полученного на основе литиевого вольфрамата (Li_2WO_4). Основной целью являлось процесс спонтанной кристаллизации и контролируемого роста монокристаллов на специально подобранных затравочных материалах, что позволило создать оптимальные условия для формирования структур с заданными физико-химическими параметрами.

Для выращивания монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, было получено следующее стехиометрическое соотношение компонентов: 78,74% вес. $\{Li_2WO_4 + 3B_2O_3 + 0,3Gd_2O_3\} + 21,23\%$ вес. $GdFe_3(BO_3)_4$. Эксперименты проводились при варьировании концентрации указанных элементов, позволяя определить наилучшие условия для качественного роста монокристаллов.

При выращивании качественных и крупных монокристаллов используется метод группового выращивания на затравках, который описан подробно в работе [2].

Полученные монокристаллы выращивались в температурном интервале $0,1^\circ C/сут$, $T_{нас}=925,4^\circ C$.

Продолжением ростовых исследований является изучение устойчивости фазы хантита $CaMg_3(CO_3)_4$, полученной путем введения в раствор-расплав четырехвалентной примеси в виде GeO_2 .

Литература

1. Vasiliev A.N., Popova E.A. *Low Temperature Physics*. 2006. Т. 32. №. 8. С. 735-747.
2. Гудим И.А., Еремин Е.В., Михашенок Н.В., Титова В.Р. *ФТТ*. 65, 2, 243 (2023)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-12-20011 (<https://rscf.ru/project/25-12-20011/>), Красноярского краевого научного фонда по договору № 50.

Модификация поверхности магнетита как путь к расширению возможностей его применения для решения задач экологии и медицины

Ткаченко Д.С., Желтова В.В., Мешина К.И., Бобрышева Н.П.,
Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

До сих пор нерешёнными проблемами в современном обществе является ранняя диагностика раковых опухолей, анализ сложных биологических систем, создание систем для компактного и долговечного хранения информации, а также очистка сточных вод от циклических органических загрязнителей (лекарственных препаратов и пигментов). Во всех упомянутых областях необходима или разработка материалов для каждой отдельной задачи, или создание многофункционального материала. Таким многофункциональным материалом являются наночастицы магнетита (Fe_3O_4).

Тем не менее Fe_3O_4 подвержен окислению по поверхности, что ухудшает его функциональные характеристики. В литературе предлагается решить эту проблему созданием защитной оболочки на основе ПЭГ, SiO_2 , Au, Ag и т. д., однако зачастую в работах используется сложный, неэкологичный синтез, а процесс формирования оболочки практически не рассматривается.

В связи с этим в данной работе предлагается создать на наночастицах Fe_3O_4 тонкую неорганическую оболочку из ZnO, которая позволит защитить Fe_3O_4 от окисления, что важно для создания многофункционального материала. Путём допирования оболочки ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} предлагается улучшить фотокаталитическую активность материала и его контрастирующую способность в методе МРТ соответственно.

С этой целью была разработана оригинальная методика на основе легко масштабируемого метода соосаждения, которая путём варьирования температуры синтеза и порядка введения реагентов позволяет получить наночастицы типа «ядро-оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, допированные ионами Cu^{2+} или Fe^{2+} , с варьируемыми параметрами материала. Фазовый и поверхностный состав был подтверждён методами порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Успешность введения допанта в оболочку была подтверждена методом АЭС-ИСП. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что образцы являются сферическими наночастицами со средним диаметром, варьирующимся от 15 до 20 нм с толщиной оболочки от 1,5 до 3,7 нм.

Исследование фотокаталитической активности оптимального образца с оболочкой, допированной ионами меди, показало, что допирование сокращает время, необходимое для разложения устойчивого к УФ красителя нафтолового зелёного на 90 % под УФ-излучением, с 60 мин до 45 минут. В то же время в эксперименте МРТ *in vitro* на модельной системе из агарозы удалось уменьшить время релаксации T2 образца с оболочкой, допированной ионами железа, по сравнению со средой из агарозы. Всё это открывают возможность использования полученного материала для решения проблем экологии и медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-23-00220.

Авторы благодарят ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного парка СПбГУ.

Лабиринтоподобные массивы из ориентированных наностержней никеля, получаемые на поверхности никеля в результате реакции гальванического замещения в водных растворах CuCl_2

Толстой В.П., Никитин К.Д., Батищева Е.В.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Как известно, с использованием реакций гальванического замещения может быть получено множество наноразмерных материалов с уникальной морфологией и свойствами [1–3]. Целью настоящей работы было изучение реакций гальванического замещения на поверхности металлического Ni в водных растворах смесей солей металлов, содержащих CuCl_2 . Первые эксперименты показали, что в подобных растворах наблюдается локальное травление образцов и образуются упорядоченные структуры, состоящие из массивов наностержней Ni ориентированных преимущественно ортогонально по направлению к поверхности. При оптимизации условий обработки Ni был получен большой массив данных с учетом результатов многих экспериментов, при которых варьировали температуру и концентрации солей в растворах, время и последовательность обработки ими, а также состав растворов. Так, были выполнены серии экспериментов с использованием растворов CuCl_2 в смеси с одной из солей из ряда LiCl, NaCl, KCl, CaCl_2 , SrCl_2 и др. и найдены условия, при которых площадь данных лабиринтоподобных массивов наностержней составляет до 70–80 процентов от общей площади поверхности образцов (рис. 1).

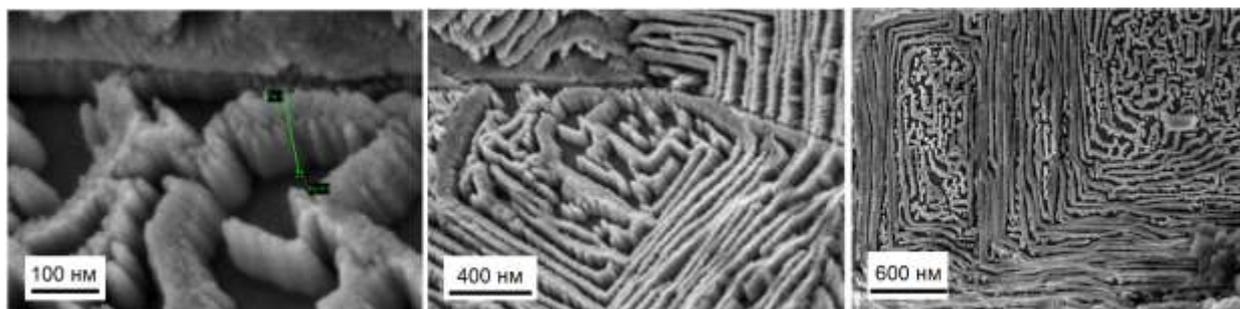


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии поверхности Ni, обработанной в водном растворе смеси солей CuCl_2 и NaCl

При объяснении полученных результатов была построена гипотетическая модель наблюдаемых процессов и отмечено, что образование упорядоченных массивов происходит в результате последовательно протекающих реакций гальванического замещения атомов Ni(0) на Cu(0), окислительно-восстановительной реакции с участием Cu(0) и Cu(II), а также образования нанокристаллов CuCl и их последующего растворения. При этом отмечена роль диффузионных процессов в растворе и возможность интерпретации полученных результатов с точки зрения модели А.Тьюринга. Показано также, что формирование на поверхности Ni данных массивов существенно изменяет ее гидрофильные свойства и способствует снижению углов смачивания водой.

Литература

1. Tolstoy V., Nikitin K., Zhu F., at al., Chem. Commun., 2024, 60, 3182-318.
2. Kaneva M.V., Tolstoy V.P., *Nanosystems: Phys., Chem., Math.*, 2021, 12 (5) 630-633.
3. Batishcheva E.V., Tolstoy V.P., *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2022, 67 (6) 898-903.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, включая выполнение проекта № 23-19-00566.

Синтез и исследование свойств новых высокоэнтропийных оксидов типа $A_2B_2O_7$

Трофимов Е.А., Литвинюк К.С., Ефимова М.Е., Анандкумар Мариappaн, Михайлов Д.В.,
Самойлова О.В., Працкова С.Е., Рыбальченко К.Г., Мясникова А.А., Зайцева О.В.

ЮУрГУ(НИУ), Челябинск, Россия

В рамках работ, направленных на изучение физико-химических характеристик процессов формирования высокоэнтропийных керамических фаз и их стабилизации, в ходе представленного исследования осуществляется синтез и изучение структуры и свойств новых высокоэнтропийных оксидов (ВЭО), химический состав которых соответствует формуле $A_2B_2O_7$. Качественный и количественный состав исследуемых систем подобраны так, чтобы по итогам исследований помимо прочего можно было сделать выводы о возможном разбросе химических характеристик (валентность, электроотрицательность) элементов, формирующих высокоэнтропийные подрешётки. Результаты, полученные в процессе исследования химически разнообразных систем, позволяют делать выводы о вкладе гетеровалентного изоморфизма в кристаллической структуре пироклора в стабилизацию высокоэнтропийных фаз с исследуемой структурой.

Синтез образцов проводится методами твердофазного спекания при температурах до 1700°C , соосаждения, гидротермальными методом и методом Печини. Далее выполняется детальный анализ состава и структуры полученных образцов ВЭО (методами SEM, EDS и XRD), а также изучение их свойств, в первую очередь тех, которые имеют значение для применения ВЭО в термобарьерных покрытиях: фазовая стабильность в широком температурном диапазоне, теплопроводность и коэффициент температурного расширения.

Параллельно с экспериментальными исследованиями проводится термодинамическое описание новых ВЭО, основанное как на надёжных литературных данных о термодинамических характеристиках компонентов исследуемых систем, так и на литературных и собственных данных об условиях стабильности твердых растворов в изучаемых системах.

Используя эти данные, разрабатываются математические выражения, связывающие энергию Гиббса исследуемых ВЭО с их составом и температурой. Для моделирования используются алгоритмы CALPHAD, реализованные в специализированном программном обеспечении – программном комплексе FactSage 8.0, в рамках которого была создана специализированная под задачи проводимой работы пользовательская база данных.

Анализ полученных в ходе выполняемых работ теоретических и экспериментальных данных, помимо прочего, направлен на изучение общих закономерностей формирования высокоэнтропийных фаз и уточнение критериев их стабильности.

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

Глицин-нитратное горение как метод получения предкерамических порошков гексаферритов для постоянных магнитов

Хвощевская Я.А.¹, Попков В.И.²

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Современная потребность в редкоземельных металлах (РЗМ) для высокоэффективных постоянных магнитов, применяемых, в частности, в электроприводах транспортных средств, приводит к росту их стоимости и зависимости от нестабильных поставок. Одним из путей решения этой проблемы является разработка новых композиций ферритов без РЗМ, среди которых гексаферриты типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ представляют собой перспективную альтернативу благодаря высокой химической стабильности, значительной коэрцитивной силе и низким потерям на вихревые токи. Повышение магнитных характеристик таких материалов требует эффективных и воспроизводимых методов синтеза нанопорошков с контролируемой морфологией и фазовым составом. В этой связи актуальной задачей является исследование глицин-нитратного горения как метода получения предкерамических порошков гексаферритов с заданными характеристиками.

Ранее было показано, что метод глицин-нитратного синтеза позволяет получать гексаферриты стронция с регулируемым уровнем замещения и улучшенными магнитными свойствами. В частности, в работах [1, 2] продемонстрировано, что Со- и La-, а также Со- и Zn-замещённые гексаферриты, синтезированные методом растворного горения, обладают высокой остаточной намагниченностью, регулируемой коэрцитивной силой и стабильной наноморфологией, что делает их перспективными для магнитных применений.

В рамках настоящей работы для синтеза гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ использован метод глицин-нитратного горения. В качестве исходных реагентов применялись нитраты стронция и железа(III), а глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) выполнял роль комплексообразователя и восстановителя (топлива). Изучено влияние окислительно-восстановительного соотношения ($\varphi = 1-5$) на свойства образующихся нанопорошков. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементного анализа (РСМА) и вибрационной магнитометрии. Проведён также подбор условий стабилизирующего отжига для формирования целевой фазовой композиции.

В результате получены серии порошков с различными значениями φ , исследовано их влияние на химический состав, фазовую чистоту и морфологию. Установлены оптимальные условия синтеза однофазного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, выявлена связь между условиями получения, структурными характеристиками и магнитными параметрами, включая остаточную намагниченность и коэрцитивную силу. В дальнейшем планируется формование и спекание порошков в плотную ферритовую керамику, а также получение магнитов повышенной мощности за счёт направленного поливалентного замещения в кристаллической структуре.

Литература

1. Thakur M., Singh C., Martinson K.D., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Mishra S.R., Azim M.F., Srivastava A.K., Popkov V.I. *Appl. Nanosci.* 2024. Vol. 14. P. 251–267. DOI: 10.1007/s13204-023-02975-3.
2. Thakur M., Singh C., Martinson K.D., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Mishra S.R., Azim M.F., Srivastava A.K., Popkov V.I. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023. Vol. 34. P. 2002–2020. DOI: 10.1007/s10854-023-11328-3.

Структурно-динамические характеристики пористых материалов в $scCO_2$ по данным ЯМР

Ходов И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

В работе обобщены результаты серии исследований, посвященных применению методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для анализа пористых аэрогелей и полимерных матриц в среде сверхкритического диоксида углерода ($scCO_2$). Спектроскопия MAS-ЯМР (^{29}Si , 1H , ^{13}C) показала, что при введении флуфенаминовой кислоты структура SiO_2 -каркаса уплотняется: отношение сигналов Q_4/Q_3 увеличивается, что указывает на сокращение числа поверхностных Si-OH-групп и частичную «запайку» пор.

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР при сверхкритических параметрах флюида в режиме реального времени позволила количественно отслеживать кинетику сорбции $scCO_2$ внутри пор. Для чистого аэрогеля характерное время насыщения составило ~ 0.7 ч, тогда как для композита «аэрогель + FFA» – 1.2 ч; увеличение времени связано с уменьшением доступного порового объёма. Двумерные методы RRCOSY (T_1-T_2) выявили две популяции молекул CO_2 , соответствующие свободному и поверхностно связанному состояниям, что отражает гетерогенность поровой системы.

Кроме того, 2D-NOESY при сверхкритических параметрах флюида показал изменение конформационного равновесия флуфенаминовой и мефенаминовой кислот в ограниченных объёмах: доля конформеров, связанных с поворотом ароматического кольца, увеличивается, что косвенно свидетельствует об усилении взаимодействий между молекулами лекарственного вещества и стенками пор. Полученные данные демонстрируют, что сочетание MAS-, кинетической ^{13}C - и NOESY-ЯМР даёт полный «отпечаток» (fingerprint) пористой структуры, позволяя одновременно оценивать топологию матрицы, скорость массо-переноса и особенности молекулярных взаимодействий при сверхкритических условиях. Такой подход применим к проектированию лекарственных аэрогелей, катализаторов и адсорбентов, где контроль порового пространства критически важен для функциональных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

Твердые электролиты на основе Li_3InCl_6 : механохимический синтез и физико-химические свойства

Цзи Ц., Мельникова Н.А., Глумов О.В., Мурин И.В.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

В последнее десятилетие литий-ионные аккумуляторы стали одним из ключевых элементов альтернативной энергетики. Однако их развитие ограничено использованием органических жидких электролитов. Применение твердых электролитов (ТЭЛ) для замены в них традиционных органических жидких электролитов, имеет ряд преимуществ, таких как высокая плотность энергии, низкая воспламеняемость, высокая термическая стабильность, превосходная механическая прочность, отсутствие утечек и низкий риск взрыва [1]. В качестве ТЭЛ достаточно хорошо исследован ряд неорганических материалов, таких как оксиды и сульфиды лития. Оксидные электролиты демонстрируют высокую ионную проводимость и широкие электрохимические окна, но в тоже время имеют проблемы с точки зрения их механической обработки и плохого контакта с электродными материалами из-за высокой жесткости. Сульфидные электролиты обладают высокой ионной проводимостью и необходимыми механическими свойствами, но плохой стабильностью на воздухе и склонны при воздействии влажного воздуха к выделению токсичного сероводорода. По сравнению с оксидами и сульфидами твердые электролиты на основе соответствующих галогенидов обладают более сбалансированными свойствами, включая, прежде всего, высокую ионную проводимость, окно электрохимической стабильности и влагостойкость [2]. Механохимический синтез многокомпонентных галогенидов выполняется в шаровых мельницах с соответствующей скоростью вращения и временем реакции, в которых образцы подвергаются интенсивным нагрузкам: сдвигу, трению и столкновению между шарами и стенкой стакана, что способствует достижению эффективного взаимодействия на атомном уровне. Высокая электропроводность твердых электролитов на основе галогенидов обусловлена частично неупорядоченным расположением катионов и различными дефектами в структуре, возникающими в результате механохимической обработки. Целью данной работы является получение наноструктурированных твердых электролитов на основе Li_3InCl_6 , допированных анионами фтора (F^-) и катионами олова (Sn^{2+}) с использованием метода механохимического синтеза, а также характеристика фазового состава полученных материалов и изучение их транспортных свойств.

Механохимический синтез твердых электролитов Li_3InCl_6 , $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$ и $\text{Li}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Cl}_{5.4}\text{F}_{0.4}$ был выполнен в планетарной шаровой мельнице PM100 Retsch. Характеризация фазового состава, структуры и морфологии полученных твердых электролитов проведена с использованием методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. На рентгенограммах образцов Li_3InCl_6 , $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$ и $\text{Li}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Cl}_{5.4}\text{F}_{0.4}$ после 9 часов механохимической обработки наблюдалась только фаза Li_3InCl_6 с моноклинной структурой. Температурные зависимости электропроводности синтезированных твердых электролитов исследованы методом импедансной спектроскопии и рассчитаны энергии активации. Ионная проводимость полученных твердых электролитов при комнатной температуре достигает $\sim 10^{-4}$ См/см. Кроме того, добавление фтора в Li_3InCl_6 улучшает его влагостойкость.

Литература

1. Hei Chan C., Ho Wong H., Liang S. et al. *Batter. Supercaps.*, 2024, 7(12), e202400432.
2. Wu J., Li J., Yao X. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(10), 2416671.

Авторы благодарят ресурсные центры СПбГУ «Инновационные технологии композиционных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии» и «Криогенный отдел» за предоставленную возможность использования приборной базы.

Влияния параметров синтеза на формирование BiFeO_3 в условиях растворного горения

Цян Ч.^{1,2}, Альмяшева О.В.¹

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Сюйчжоуский инженерный институт, Сюй Чжоу, Китай

В представленной работе анализируется влияние материала реактора, температуры и концентрации азотной кислоты на образование феррита висмута (BiFeO_3) в процессе синтеза путем сжигания раствора.

Раствор-предшественник, состоящий из глицинового топлива и стехиометрического соотношения нитратов металлов и азотной кислоты (0.6, 1 и 2 М), был помещен в реакторы из различных материалов (стеклянная кристаллизационная чашка, реактор из нержавеющей стали, фарфоровая чаша и тигель из Al_2O_3), после чего нагревался на плитке ($T = 192$ и 407°C) и в муфельной печи ($T = 200\text{--}650^\circ\text{C}$) для получения продуктов сгорания путем испарения раствора и самовозгорания. Полученные продукты прокаливали при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ для дальнейшей кристаллизации. Для определения фазового состава использовали рентгеновскую дифракцию (Rigaku SmartLab 3) и метод Ритвельда (GSAS-II).

Нанопорошок, полученный в стеклянной посуде в результате сжигания раствора прекурсора, продемонстрировал наилучшую кристалличность. Однако при самовозгорании в тигле из Al_2O_3 кристаллическая структура не сформировалась до тех пор, пока температура в муфельной печи не достигла 550°C . Дальнейшее прокаливание продуктов горения, полученных в тигле Al_2O_3 , показало отсутствие двойных пиков (104) и (110), характерных для структуры $R3c \text{ BiFeO}_3$.

В реакторе из нержавеющей стали изучали взаимосвязь между вторичными фазами продукта и температурой нагревательной плиты. Было установлено, что температуры нагревательной плиты 192 и 407°C соответствуют двум различным фазам примесей в прокаленных продуктах: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ соответственно. Эти изменения, по-видимому, связаны с колебаниями содержания воды (кристаллической или свободной) в исходных реагентах, что приводит изменению пути реакции.

Сравнивая продукты сгорания растворов-прекурсоров, содержащих различные концентрации HNO_3 в керамических и нержавеющей стальных емкостях, было обнаружено, что азотная кислота не оказывает значительного влияния на образование BiFeO_3 , независимо от того, действует ли она в качестве топливной добавки или ингибитора образования металлокомплексов, препятствуя связыванию анионов глицина с ионами металлов посредством отдачи протонов.

Работа была поддержана Китайским советом по стипендиям.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе за помощь в проведении исследований методом рентгеновской дифракции.

Синтез высокоэффективных катализаторов на основе модифицированных цеолитов типа ZSM-5

Шевченко А.А.¹, Писаренко Е.В.¹, Пономарев А.Б.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Пропилен нужен в производстве многих промышленных продуктов. Для получения пропилена широко применяется технология дегидрирования пропана. Катализаторы на основе Pt, используемые в промышленности, работают при температуре выше 500°C. Такие условия способствуют отложению кокса и сильному спеканию частиц, вследствие чего катализатор дезактивируется и снижается селективность по пропилену. Добавление второго металла-промотора (например, Sn, Cu, Mn, Fe и Zn) повышает каталитические характеристики катализаторов за счет существенного изменения электронных и геометрических свойств частиц Pt [1]. В качестве носителей используют цеолиты (ZSM-5, силикалит-1, SSZ-13 и т.д.), которые обладают большой удельной поверхностью, регулируемой кислотностью, уникальной структурой пор, превосходной стабильностью [2].

В работе исследовали показатели работы катализаторов на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных платиной, марганцем, оловом и медью (0,5%Pt-0,43%Mn-3%Na/ZSM-5 – образец 1; 0,5%Pt-0,5%Cu-3%Na/ZSM-5 – образец 2; 0,25%Pt-0,25%Sn-0,25%Cu-2%Na/ZSM-5 – образец 3). Для повышения стабильности цеолита ZSM-5 (мольное отношение SiO₂/Al₂O₃=80) его предварительно прокачивали при 600°C. Для понижения кислотности цеолита добавляли водный раствор NaNO₃. Методом влажной пропитки вводили Pt, Sn, Cu и Mn, затем сушили образцы при 150°C и прокачили в муфельной печи при 500°C. Путем рентгенофлуоресцентного анализа установили, что все запланированное количество металлов было введено в цеолит.

Исследования образцов проводили в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. В реактор подавали 100%-й газовый поток пропана при температуре 540–570°C, атмосферном давлении со скоростью подачи сырья 28 ч⁻¹. После 8 ч реакции с помощью метода газовой хроматографии проводили анализ продуктов реакции. Результаты испытания всех образцов катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты работы катализаторов через 8 часов реакции

Образец	Конверсия пропана, %	Селективность по пропилену, %	Константа дезактивации, ч ⁻¹	Содержание кокса, %
1	37,0	77,0	0,024	2,30
2	19,9	91,7	0,040	2,60
3	28,7	94,0	0,030	1,25

Термогравиметрический анализ показал, что в течение реакции происходит дезактивация катализаторов из-за незначительного образования кокса. Расчет количества кокса в образцах проводили по разнице масс в диапазоне температур от 300°C до 700°C. Пик в районе 500°C соответствовал горению кокса на катализаторе.

Методом импульсной хемосорбции углекислого газа определили дисперсность платины для катализаторов, которая составила 35,8–47,8 %. Эти цифры говорят о том, что у катализаторов достаточно много свободных платиновых центров.

Кроме того, представленные катализаторы имеют достаточно высокую удельную активность (1,6-2 с⁻¹) и, следовательно, обладают отличной производительностью, что подтверждается расчётами, и их дальнейшее изучение и применение в промышленных масштабах целесообразно.

Литература

- Xu Z., Gao M., Wu X., Zhu H. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 511, 162066.
- Fan X., Yang Y., Song J., et al. *Applied Catalysis A, General*, 2024, 670, 119559.

Структура и люминесцентные характеристики редкоземельных форм $Y_3Al_5O_{12}$, синтезированного на катионообменной матрице

Шергин А.В., Шидловская П.К., Белая Е.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

В последние годы большее внимание уделяется получению керамических или стекловидных оптических материалов на основе порошков редкоземельных форм алюмоиттриевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG/ИАГ), однако для наиболее распространенных на сегодня методов получения этих порошков, таких как твердофазный синтез [1] и со-осаждение [2], основными недостатками являются высокая температура термообработки, приводящая к высокой агломерации частиц, и низкая степень гомогенизации компонентов.

Таким образом, целью данной работы является синтез порошков редкоземельных форм YAG с использованием катионообменного материала на основе сульфированного полистирола и исследование их свойств. В качестве легирующей добавки выбрали ион Eu^{3+} .

Катионообменный материал получали методом прямого сульфирования полистирола 96%-м раствором H_2SO_4 в гетерогенной среде на песчаной бане при 120–130°C.

Образцы YAG состава $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ ($x = 0.05 - 0.5$) синтезировали методом катионного обмена. Для этого готовили водный раствор катионов Y^{3+} , Al^{3+} и Eu^{3+} растворением соответствующих нитратов металлов, добавляли необходимое количество катионообменного материала и перемешивали в течение 30 минут. Далее катионообменный материал отделяли от остатков раствора и сушили в сушильном шкафу при 120°C. После сушки полученный материал прокаливали в муфельной печи при 1000°C в течение 3 часов.

По данным РФА (рис. 1а) все образцы содержат фазу YAG, однако при концентрации Eu^{3+} выше 0.35 а.е. наблюдается появление фазы оксида европия (III). Для образцов с меньшим содержанием европия методом Ритвельда (PowderCell ver. 2.6) определены структурные параметры при замещении позиций Y^{3+} , факторы сходимости R_p и R_{wp} составили менее 15 %. Таким образом можно сделать вывод об образовании твердых растворов замещения.

Спектры фотолюминесценции содержат полосы, характерные для Eu^{3+} , эмиссия происходит в красной области видимого спектра. Максимальное значение квантового выхода достигается при концентрации Eu^{3+} 0.3 а.е. На рис. 1b представлен спектр эмиссии для этого образца.

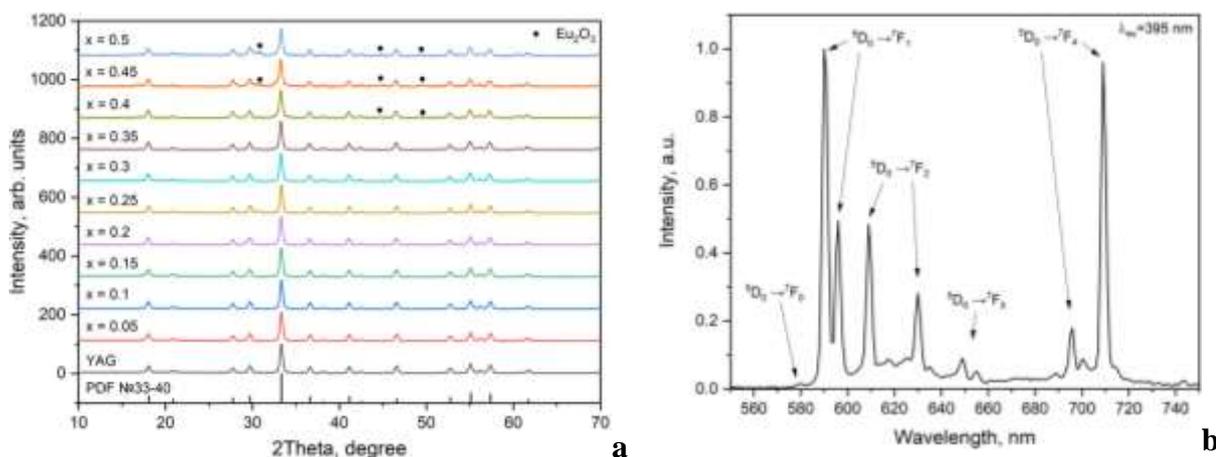


Рисунок 1. Дифрактограммы YAG: x Eu (а) и спектр эмиссии образца YAG:0.3Eu (б)

Литература

1. Borlaf, M., et al. *Materials Research Bulletin*, 2018, 100, 413–419.
2. Maćzka, M., et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143(3), 1039–1047.

Синтез высокоэнтропийных фторидов со структурой флюорита и исследование их свойств

Ярушина Д.В., Литвинюк К.С., Анандкумар Мариappaн,
Рыбальченко К.Г., Зайцева О.В., Трофимов Е.А.

ЮУрГУ(НИУ), Челябинск, Россия

Известно, что высокоэнтропийные фториды со структурой флюорита обладают специфическими оптическими свойствами и способностью к люминесценции, благодаря чему могут найти применение в качестве прозрачных оптических материалов в лазерах, сцинтилляторах и ультрафиолетовых линзах [1, 2]. Однако, исследования в этом направлении до сих пор не получили должного развития.

Целью настоящей работы стало получение ряда новых высокоэнтропийных фторидов, имеющих структуру флюорита, и исследование свойств этих соединений. Химический состав систем, к которым принадлежали исследуемые образцы, соответствует следующим формулам: $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-PbF}_2\text{-CeF}_3$; $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-PbF}_2\text{-LaF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-CeF}_3\text{-LaF}_3$.

Синтез экспериментальных образцов проводился методом обратного совместного осаждения – путём постепенного добавления раствора эквимольной смеси нитратов металлов в раствор фторида натрия (осадителя). Получившийся осадок отделялся от маточного раствора с помощью центрифугирования и высушивался. Термообработка порошков при 450°C проходила в присутствии двукратного избытка фтористого аммония, термическое разложение которого создавало локальную фторирующую атмосферу.

Исследование с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD) показало, что полученные образцы были однофазными и имели ожидаемую структуру флюорита, соответствующую кристаллической решётке SrF_2 . По данным исследования на сканирующем электронном микроскопе (SEM) образцы представляют собой рыхлые порошки, состоящие из крупных частиц неправильной формы с развитой химически однородной (по данным EDS-картирования) поверхностью. Количественно, химический состав был изучен при помощи EDS анализа.

Также в рамках данной работы проводилось определение величины оптической ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных фторидов методом УФ-спектроскопии. На первом этапе снимали спектры отражения исследуемых материалов, после чего полученные данные обрабатывали по уравнению Кубелки–Мунка, с помощью программного обеспечения MS Excel строили диаграммы Тауца и определяли величину ширины запрещенной зоны. Полученные значения E_g позволили сделать вывод, что высокоэнтропийные фториды изученных составов обладают полупроводниковыми свойствами и в перспективе смогут использоваться в качестве катализаторов фотохимических процессов.

Литература

1. Chen X., Wu Y. *J Am Ceram Soc*, 2019, 103(2), 1-7.
2. Chen J., Mei B., Li W. Zhang Y. *Ceram Int*, 2024, 50(4), 6128-6134.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 24-73-10181, <https://rscf.ru/project/24-73-10181/>.

Влияние температуры прокаливания на размер кристаллитов и морфологию новых высокоэнтропийных оксидов $\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{X}_{0,2}\text{O}_2$ (X= Zr или Hf) со структурой флюорита

Ярушина Д.В., Литвинюк К.С., Сударсан Шанмугавел, Анандкумар Мариappaн, Рыбальченко К.Г., Зайцева О.В., Трофимов Е.А.

ЮУрГУ(НИУ), Челябинск, Россия

Высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) представляют собой новый перспективный класс керамических материалов, привлекающих значительное внимание научного сообщества. В настоящем исследовании с использованием модифицированного метода Печини успешно синтезированы однофазные наночастицы ВЭО со структурой флюорита состава $\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{O}_2$.

С помощью рентгеновской дифракции (XRD) и полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDS) изучены фазовая структура, размер кристаллитов, микронапряжения, микроструктура и элементный состав синтезированных наночастиц в зависимости от температуры термообработки (интервал от 600°C до 1300°C с шагом 100°C).

Для синтеза использованы эквимольные количества солей металлов: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для системы с Hf), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве полимерообразующих компонентов, обеспечивающих комплексобразование с ионами металлов, применялись этиленгликоль и лимонная кислота.

Наши исследования показали, что температура термической обработки существенно влияет на чистоту и степень кристалличности синтезированных ВЭО. При низких температурах (600-1000°C) на дифрактограммах фиксируются широкие пики, указывающие на формирование кристаллитов малого размера (от 2–10 нм, оценка по уравнению Шеррера) с повышенным уровнем микродеформаций (до 0,15 %). При повышении температуры отжига до 1100°C, 1200°C и 1300°C наблюдались узкие пики высокой интенсивности, что связано с увеличением размера кристаллитов (до 50 нм для системы с Zr и 45 нм для системы с Hf) и снижением уровня деформаций, что объясняется процессами рекристаллизации и снятия напряжений в кристаллической решетке.

Дифракционные картины для образцов, обработанных при высоких температурах, соответствовали эталонной структуре PrO_2 – кубической структуре типа флюорита. Наблюдаемые пики при значениях 2θ 28,6°, 33,2°, 47,6°, 56,5°, 59,3°, 69,6°, 76,9° и 79,3° соответствуют плоскостям (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) структуры типа флюорита (пространственная группа Fm-3m).

Анализ морфологии методом SEM выявил агломерацию сферических частиц, размер которых увеличивался с ростом температуры прокаливания: от 50–100 нм при 600°C до 200–500 нм при 1300°C. Элементное картирование методом EDS продемонстрировало равномерное распределение всех металлов (Pr, Nd, Tb, Ce, Zr/Hf) без признаков сегрегации, что соответствует критериям, предъявляемым к высокоэнтропийным материалам. Анализ показал близкие к эквимольным содержания металлов в структуре исследованных образцов. Наблюдаемая пористая структура, характерная для продуктов синтеза методом Печини, указывает на потенциальную применимость полученных материалов в фотокатализе. Также, благодаря сочетанию низкой теплопроводности и высокой термической стабильности, синтезированные ВЭО представляют интерес для применения в термозащитных покрытиях.

Полученные результаты демонстрируют важность контроля температуры обжига для управления размером кристаллитов и дефектностью структуры синтезированных ВЭО.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 24-73-10181, <https://rscf.ru/project/24-73-10181/>

Светочувствительные мультиблочные антрацен и кумаринсодержащие полиуретаны с эффектом памяти формы

Ященко Д.В.¹, Бугров А.Н.^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

В работе синтезированы светочувствительные мультиблочные полиуретаны с фотодимеризуемыми производными антрацена или кумарина в качестве удлинителя цепи. Изначально подбирались условия синтеза низкомолекулярных светочувствительных диолов, обеспечивающие максимальную степень конверсии. Для этого проводили реакцию ацилирования между 9-гидроксиметилантраценом (ГМА), либо 7-гидроксикумарином (ГК) и акрилоилхлоридом при 0°C. При оптимизированных условиях выход для 9-антраценметол-акрилата (АМА) составил 99%, а в случае 7-кумаринакрилата – 96 %. На втором этапе проводили реакцию по Михаэлю между АМА и диэтаноламином на протяжении суток при комнатной температуре [1]. Полученные светочувствительные диолы отмывали деионизированной водой и сушили под вакуумом до постоянного веса. Химическую структуру промежуточных соединений и выделенных светочувствительных удлинителей цепи подтверждали с помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии. Далее полученные низкомолекулярные диолы были включены в структуру макромолекул мультиблочного полиуретана на основе 4,4'-метилendifенилдиизоцианата (МДИ) и поликапролактон диола с молекулярной массой (M_n) 2000 г/моль (2000ПКЛ).

Синтез светочувствительного сегментного полиуретана проводился в две стадии. Сначала в расплаве терминировали 2000ПКЛ с помощью МДИ, после чего к полученному макродиизоцианату добавляли антрацен или кумаринсодержащий диол, который предварительно растворялся в диметилформамиде. Из полученных растворов полимеров методом полива на стеклянной подложке формировались покрытия, которые выдерживались в изотермическом режиме при 80°C на протяжении 24 часов, после чего получившиеся пленки отделялись от субстрата и подвергались воздействию УФ излучения. При облучении синтезированных пленок светом с длиной волны более 260 нм у них наблюдалось повышение модуля упругости и предела прочности на фоне снижения величины относительного удлинения при разрыве. Это было обусловлено образованием поперечных сшивок между макромолекулами сегментированных полиуретанов под действием света заданной длины волны в результате реакции циклоприсоединения 4+4. Данный эффект был обратим с течением времени и моментально нивелировался при нагреве пленки до 100°C. Кроме того, для пленок антрацен и кумаринсодержащих сегментированных полиуретанов исследовалось изменение угла смачиваемости поверхности в результате их УФ облучения. Показано, что воздействие на пленку среднего волнового УФ излучения приводит к повышению ее гидрофобности за счет изменения микрорельефа поверхности. Также была проведена серия экспериментов по фиксации как s-образной формы, так и деформированного в результате растяжения состояния светочувствительной пленки после ее УФ облучения. Полное восстановление исходных геометрических размеров пленки сегментированного полиуретана с фотодимеризованными группами в боковых цепях достигалось лишь под действием температуры.

Литература

1. Yuanlai Fang, Xiaosheng Du, Zongliang Du, Haibo Wang, Xu Cheng. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/C7TA00871F>

СЕКЦИЯ 4.

**Экспериментальные методы и
приборы для синтеза,
идентификации,
изучения структуры и
физико-химических свойств
материалов**

Исследование микроструктуры титановых сплавов после воздействия потока низкоэнергетических ионов

Абдуллин И.Ш.^{1,2}, Мастюков К.Ш.³, Миронов С.В.²

¹ ООО «Плазма-ВСТ», Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия

Исследование микроструктуры титановых сплавов после воздействия потока низкоэнергетических ионов представляет собой актуальную и перспективную область материаловедения, направленную на улучшение эксплуатационных характеристик важных конструкционных материалов. Титановые сплавы, широко применяемые в авиационной, машиностроительной и других отраслях промышленности, требуют повышения прочности, износостойкости и коррозионной стойкости поверхностных слоев для обеспечения долговечности и надежности изделий при высоких нагрузках и температурах.

Исследования [1–2] показали, что обработка поверхностей металлов, полупроводников, диэлектриков при помощи ПНЭИ снижает шероховатость поверхности, позволяет в широких пределах менять ее микротвердость, лучевую прочность, коэффициент рассеяния. Поэтому представляет интерес исследование взаимодействия ВЧ-плазмы пониженного давления с материалами из титановых сплавов. Использование новых материалов и технологических процессов требует всесторонних испытаний, установление закономерностей изменения свойств поверхностного слоя от режимов обработки. Разработка процессов модификации поверхностных слоев, позволяющих одновременно снижать шероховатость поверхности и повышать предел длительной прочности, является важной народнохозяйственной проблемой. Следовательно, изучение влияния ПНЭИ на эксплуатационные свойства титановых сплавов является актуальной задачей.

Литература

1. Абдуллин И.Ш., Вдовин Д.А., Шарифуллин С.Н., Щербаков В.Д. *Физ. и хим. обраб. матер.* 1979 №4 с. 74–77.
2. Гайнутдинов И.С. *Физ. и хим. обраб. матер.* 1977 №6 с. 150–152.
3. *Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки.* Под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 304 с.
4. *Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов.* Под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 312 с.
5. *Структура и свойства твердых тел, подвергнутых высокоинтенсивному воздействию.* Под общ. ред. Н.Н. Коваля и В.Е. Громова. Новокузнецк: «Полиграфист», 2020. 337 с.
6. Солонина О.П., Глазунов С.Г. *Жаропрочные титановые сплавы.* М.: Металлургия, 1976, 448 с.

Исследование электрических характеристик пластиков для 3D-печати

Азаров А.В.¹, Политико А.А.², Рожков С.С.³, Дьяконов В.А.⁴

^{1,3} АО «Научно-исследовательский институт «Вектор», г. Санкт-Петербург, Россия

^{2,4} АО «Композит», г. Королёв, Московская область, Россия

По мере развития аддитивных технологий растёт спрос на их использование во многих наукоёмких отраслях промышленности. Это обусловлено тем, что аддитивные технологии позволяют создавать геометрию, которую невозможно реализовать с помощью субтрактивных технологий. Одной из отраслей применения 3D-печати в рамках быстрого прототипирования лабораторных образцов, а также разработки серийных изделий является радиотехническая отрасль. Однако радиотехника тесно связана с физическими процессами распространения радиоволн, что выдвигает жёсткие требования к допустимым к применению материалам в части их электродинамических свойств и параметров. Обращаясь к линейкам материалов производителей пластиков для 3D-печати, практически невозможно найти информацию об электродинамических параметрах материалов, в частности о значениях диэлектрической проницаемости в широкой полосе частот СВЧ диапазона.

В этой работе представлены результаты экспериментальных исследований электродинамических параметров пластиков, используемых в 3D-печати. В том числе, получены результаты исследований комплексной диэлектрической проницаемости группы пластиков типа полиэтилентерефталат-гликоль (PET-G) и акрилонитрилбутадиенстирол (ABS) с различными красящими пигментами в составе от двух разных производителей.

Для проведения исследований электродинамических параметров образцов пластиков выбран бесконтактный метод измерений в свободном пространстве (квазиоптический). Идея квазиоптического метода состоит в наблюдении проходящих и отраженных от среды ЭМВ, собранных в узкие пучки с помощью подходящих направляющих устройств (источников и приемников излучения). В качестве таких фокусирующих устройств, как правило, используются направленные антенны.

Проведены экспериментальные исследования комплексной диэлектрической проницаемости в широкой полосе СВЧ диапазона от 3 до 23 ГГц различных образцов пластиков типов PET-G и ABS, часто применяемых в технологии 3D-печати. Измерения диэлектрической проницаемости образцов проведены методом свободного пространства с использованием специализированной установки, реализованной на базе векторного анализатора цепей и широкополосных рупорных антенн с установленными фазокорректирующими линзами. С целью снижения погрешностей измерений радиофизических характеристик применялась временная селекция мешающих переотражений в СВЧ тракте и цифровая компенсация фоновых помех.

Результаты проведенных измерений свидетельствуют о том, что пластики типа ABS обладают меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с пластиками типа PET-G. Наполнители и пигменты, применяемые в пластиках для придания им цветовой окраски, оказывают влияние, главным образом, на значения действительной части диэлектрической проницаемости. Это наблюдается для обоих исследованных типов пластиков. При этом мнимая часть диэлектрической проницаемости и, соответственно, тангенс угла диэлектрических потерь от цветовой окраски пластика практически не зависят. Числовые значения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $\text{tg}(\delta)$ на разных частотах в зависимости от типа пластика и его окраски представлены в Приложении №1.

Дальнейшие исследования авторов работы в этой области касаются изучения влияния параметров 3D-печати на электродинамические свойства материалов, выявление различий в электродинамических характеристиках и составление базы данных с электродинамическими параметрами материалов для аддитивной технологии 3D-печати от разных производителей.

Таблица 1 – Значения электродинамических параметров материалов для 3D-печати

№	Наименование образца материала	Значение действительной части диэлектрической проницаемости ε' от частоты f			Значение тангенса угла потерь $\text{tg}(\delta)$ от частоты f			Среднее значение в диапазоне частот 3—20 ГГц	
		3 ГГц	10 ГГц	18 ГГц	3 ГГц	10 ГГц	18 ГГц	ε'	$\text{tg}(\delta)$
1.	Пластик PET-G (серый) образец № 1 (483) FDr	2,72	2,71	2,72	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,72	$3 \cdot 10^{-3}$
2.	Пластик PET-G (зелёный) образец № 2 (485) FDr	2,68	2,67	2,68	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,68	$3 \cdot 10^{-3}$
3.	Пластик PET-G (оранжевый) образец № 3 (484) FDr	2,75	2,74	2,75	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	2,75	$2 \cdot 10^{-3}$
4.	Пластик ABS (синий) образец № 5 (481) SubFib	2,50	2,50	2,51	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,51	$2 \cdot 10^{-3}$
5.	Пластик ABS (чёрный) образец № 6 (482) SubFib	2,62	2,61	2,61	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,62	$2 \cdot 10^{-3}$

Особенности структурных превращений флуфенамовой кислоты в результате реакции с диоксидом углерода: исследование методом ЯМР

Белов К.В., Опарин Р.Д., Мололина А.А., Дышин А.А.,
Крестьянинов М.А., Киселев М.Г., Ходов И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

В рамках доклада будут освещены аспекты структурных превращений происходящих в результате химической реакции взаимодействия флуфенамовой кислоты с CO_2 при высоких значениях давления и температуры (выше критической точки растворителя). В результате относительно длительного воздействия CO_2 на флуфенамовую кислоту происходит образование аморфной формы нового соединения, о чем свидетельствует изменение цвета образца. Что бы подтвердить и установить структуру получившегося соединения был проведен отбор нескольких фаз с различных мест реактора, после чего была подготовлена серия растворов в дейтерированном диметилсульфоксиде и хлороформе. Во избежание эффектов деструкции получившегося соединения было сокращено время проведения экспериментов ЯМР за счет применения метода NOAH-4(BSCN) [1], который представляет собой суперпоследовательность, позволяющую проводить одновременную регистрацию серии ЯМР экспериментов (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBSC, ^1H - ^1H NOESY).

Результаты показали, что в результате взаимодействия флуфенамовой кислоты и диоксида углерода на антраниловом фрагменте флуфенамовой кислоты образуется сложный эфирный фрагмент С–О–С, что отображается на спектрах ^1H , ^{13}C и NOAH. Таким образом, в ходе исследования была проведена характеристика химической структуры нового соединения, полученные результаты нашли свое подтверждение в методах ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетах.

Литература

1. Курџе Ё., Claridge T.D.W. *Angew. Chemie*, 2017, 129, 11941–11945.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

Инструментальный метод определения нестехиометрии материалов

Бочарников Д.А., Кучма Е.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

На сегодняшний день разработано большое количество разнообразных методик исследования явления нестехиометрии [1]. Метод «извлечения» избыточного компонента, принцип которого заключается в извлечении сверхстехиометрического компонента в процессе отжига из препарата в паровую фазу и отгонка данного компонента в более холодную часть системы, где происходит его конденсация, нашел наибольшее применение. Процесс извлечения проводят в запаянной ампуле в условиях двухтемпературного отжига (рис. 1а).

Достоинствами данного метода являются независимость результата определения от типов собственных точечных дефектов кристалла и низкий предел обнаружения метода – 10^{-5} – 10^{-7} моль изб. А/моль АВ. К недостаткам данного метода относится необходимость осуществления различных манипуляций над ампулами, что является не только трудоёмким процессом, но и требует наличие специфической квалификации персонала. Таким образом, существует необходимость в усовершенствовании данного метода путём его конструкционного улучшения, которое позволит снизить трудоёмкость проведения процесса исследования для получения необходимых и интересующих данных об отклонении от стехиометрического состава изучаемых соединений.

После изучения методики «извлечения», нами было разработано конструкционное его улучшение (рис. 1б). На дно ампулы загружается кварцево-ампульная конструкция, состоящая из 3 кварцевых элементов: небольшой «напёрсток» с исследуемым препаратом; ампула, в которую погружается «напёрсток», с сухим шлифом на конце; ампула в виде «колпачка», также с сухим шлифом, закрывающая конструкцию сверху.

Данное конструкционное улучшение позволит снизить трудоёмкость процесса, поскольку минимизирует количество операций, для выполнения которых будут необходимы специализированные знания и навыки, а также будет способствовать дальнейшему улучшению и распространению метода.

Эффективное и качественное определение нестехиометрии материалов является важным аспектом для области материалов электроники и фотоники, а также сферы приборостроения. Разработка предложенного конструкционного улучшения позволит оптимизировать изучение применяемых на данный момент материалов и их свойств, что приведёт к расширению рынка высокочистых полупроводниковых материалов современной промышленности.

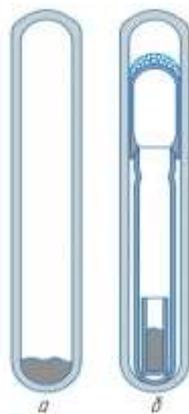


Рис. 1. Ампула для метода извлечения (а) и с предлагаемым конструкционным улучшением (б)

Литература

1. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. *Crystal Research and Technology*, 2015. Т. 50. № 1. С. 115-123.

Способы получения метастабильных полиморфов компонентов лекарственных препаратов

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

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Казань, Россия

Изучение полиморфов является неотъемлемой частью фармацевтики. Это связано с тем, что различные полиморфные модификации различаются кинетикой растворения, следовательно, биодоступностью, а в ряде случаев и биологической активностью. При этом, обнаружение всех возможных полиморфов представляет интерес не только для фармацевтически активных компонентов, но также других компонентов – циклодекстринов, которые используются для инкапсуляции, стабилизации, пролонгирования первых.

В настоящей работе проводится скрининг фармацевтически активных компонентов, таких как фенилбутазон, оланзапин, капецитабин, иматиниб мезилат, валерат бетаметазона, с целью разработки способа воспроизводимого приготовления их метастабильных форм. Также была изучена возможность приготовления метастабильных форм и определения термодинамических свойств нативных циклодекстринов с применением прямых методов анализа. Выбранные лекарственные вещества являются актуальными, охватывают широкий спектр заболеваний и применяются в форме таблеток или мазей. При этом существуют проблемы с воспроизводимым приготовлением в чистом виде метастабильных форм фенилбутазаона, оланзапина, капецитабина, которые используются в качестве активных фармацевтических ингредиентов в коммерческих препаратах. Для циклодекстринов существует проблема определения термодинамических параметров, в частности, температуры и энтальпии плавления прямыми методами из-за склонности их к термодеструкции ниже температуры плавления, что затрудняет в описании полиморфных форм и термодинамического взаимоотношения между ними.

С применением равновесных условий приготовления, разработаны способы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов [1, 2]. В частности, путем обработки твердых фармацевтически активных компонентов насыщенными парами различных растворителей приготовлены метастабильные формы фенилбутазаона, оланзапина, капецитабина, валерата бетаметазона и иматиниба мезилата. С применением высокоскоростной сканирующей калориметрии были определены термодинамические параметры плавления лекарственных веществ и нативных циклодекстринов, а также комплексов циклодекстринов с лекарственными веществами. Кристаллические формы фармацевтически активных и вспомогательных компонентов также были охарактеризованы совмещенным методом термогравиметрии и дифференциально сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим анализом отходящих газов, термомикроскопии с поляризованным светом, порошковой рентгеновской дифрактометрии, а в ряде случаев, методом рентгеноструктурного анализа. Аморфные формы были дополнительно охарактеризованы методом атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты работы вносят вклад в фундаментальные исследования в области химии твердых тел и имеют практическое значение для фармацевтики.

Литература

1. Gabdul Khaev M.N. et al. *CrystEngComm*, 2025, 27 (16), 2490-2501.
2. Gabdul Khaev M.N. et al. *CrystEngComm*, 2020, 22 (42), 7002-7015.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан, проект № 24-23-20024.

Фазообразование в Ni-Al в процессе газовой экструзии внутри стальной оболочки методом закалки продуктов реакции

Галиев Ф.Ф., Малахов А.Ю., Шibaкова Н.С.

ИСМАН, Черноголовка, Россия

В докладе будут представлены результаты исследования стадийности фазообразования в порошковой смеси Ni-Al в процессе горячей газовой экструзии (ГГЭ) внутри стальной оболочки. Из предыдущих исследований известно, что в процессе горячей газовой экструзии (ГГЭ) смеси Ni-Al достигается содержание целевой фазы NiAl до 78 мас.%. Исследование фазообразования проведено для определения перспективных способов повышения полноты синтеза и увеличения содержания целевой фазы. Стадийность фазообразования определялась методом закалки продуктов реакции. Метод подразумевает «остановку» процесса синтеза за счет больших теплопотерь и анализ микроструктуры области закалки.

Вначале, из порошков никеля и алюминия в соотношении 1:1, была изготовлена порошковая смесь. Из полученной порошковой смеси были спрессованы компакты с плотностью 75 % от теоретической, которые помещались в ампулу сохранения из стали 20. Далее ампула герметизировалась заглушкой. Газовая экструзия проводилась в газоэкструзионной установке (ГЭУ-3) под давлением аргона 200–230 МПа и температурой нагрева ~585 °С. Закалка продуктов реакции осуществлялась остановкой процесса газовой экструзии после получения стержней длиной 6, 14 и 60 мм. Пример шлифа полученного образца с длиной экструзии 60 мм приведен на рис. 1.



Рисунок 1. Шлиф образца с экструзией на 60 мм

Были проведены рентгенофазовый анализ (РФА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). В неэкструдированной области обнаружены непрореагировавшие компакты, что подтверждается РФА. Анализ микроструктуры области закалки продуктов реакции показал, что реакция происходит по механизму реакционной диффузии: после плавления алюминия образуется фаза NiAl₃ на границе частиц никеля, далее происходит увеличение содержания NiAl₃ вплоть до полного замещения алюминия и образование фазы Ni₂Al₃ на границе частиц никеля и NiAl₃ [1]. РФА показал в этой области наличие таких фаз, как Ni, Ni₂Al₃ и NiAl₃. В экструдированной части образцов обнаружены фазы Ni, NiAl, Ni₂Al₃ и Ni₃Al. Основной фазой является Ni₂Al₃ (67,4 мас.%). Форма зерен интерметаллидов Ni-Al после экструзии – вытянутая.

Таким образом, при ГГЭ порошковой смеси Ni-Al внутри стальной оболочки основное фазообразование происходит до начала деформации. Для повышения полноты синтеза видится перспективным ускорение реакции механической активацией исходной порошковой смеси или использование в качестве исходного сырья нанопорошков никеля.

Литература

1. Рогачев А.С., Мукасян А.С. М: ФИЗМАТЛИТ, 2013, 400 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00735, <https://rscf.ru/project/25-29-00735/>

Повышение точности рентгенографического исследования поликристаллических материалов в схеме Дебая–Шеррера

Иванова Ю.А.^{1,2}, Кудрявцев А.Л.^{1,2}, Серебренникова П.С.^{1,2}, Громилов С.А.^{1,2}

¹ НГУ, Новосибирск, Россия

² ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

В настоящее время большинство рентгенографических исследований поликристаллических фаз на лабораторных дифрактометрах проводится в геометрии Брэгга–Брентано. Однако наблюдается тенденция увеличения числа экспериментов в геометрии Дебая–Шеррера на монокристалльных дифрактометрах, а также станциях СИ, оснащенных 2D-детекторами. К достоинствам схемы Дебая–Шеррера можно отнести малое количество образца и одновременную регистрацию всей дифракционной картины. Основной недостаток связан с необходимостью проведения калибровки прибора при изменении геометрии съемки и длины волны СИ. Как показывает практика, точность калибровок, проводимых по поликристаллическим эталонам, невысокая, в настоящей работе рассмотрены основные аспекты применения монокристаллических эталонов.

Основная цель работы – повышение точности измерений поликристаллических образцов. Для ее достижения предложено повысить точность калибровки за счет учета эксцентриситета (смещение центра образца при поворотах вокруг осей гониометра) эталонного монокристалла. Эксперименты проведены на дифрактометре Bruker D8 Venture (микрофокусная трубка, CuK α -излучение, трехкружний гониометр, $D = 109$ мм). В качестве внешнего эталона предложено использовать монокристалл $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) [1], значение $a = 10.5188(2)$ Å, пр. гр. $I-43d$. Определены оптимальные условия съемки и необходимое число рефлексов для проведения корректной калибровки по программе SearchXY-2 θ [2]. Эксцентриситет монокристалла BGO с линейными размерами <40 мкм учтен путем съемки при двух положениях по ω , отличающихся на 180° , и близких значениях φ . Показано, что отклонения рефлексов от дифракционных дуг не превышают $0.006^\circ 2\theta$. В идентичных геометрических условиях получены две дебаеграммы тестового образца – поликристалла CeO_2 – SRM674b ($a = 5.41153(30)$ Å, пр. гр. $Fm-3m$) [3]. Для каждой дебаеграммы проведено интегрирование по результатам соответствующей калибровки. Определение параметра элементарной ячейки проведено по 5 независимым рефлексам (440, 531, 600, 620, 533), среднее значение $a = 5.4117(2)$ Å, относительная погрешность измерения $\Delta a/a \approx 5 \times 10^{-5}$.

Приведены результаты исследования поликристаллического образца Y_2O_3 .

Литература

1. Borovlev Y.A., et al. *J. Cryst. Growth*. 2001. V. 229, P. 305–311.
2. Panchenko A.V., et al. *J. Struct. Chem.* 2023. V. 64, N 8, P. 1399-1411.
3. Small J.A., Choquette S.J. Certificate of Analysis. SRM 674b. 2017, 7 p.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области (проект № 24-22-20017, <https://rscf.ru/project/24-22-20017/>).

Оценка эффективности наножидкостей, модифицированных малослойным графеном, в реальных охлаждающих системах

Калашникова Е.И.¹, Яковлева А.Д.², Возняковский А.А.¹

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

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

Развитие промышленности требует улучшения все более современных теплоносителей для систем жидкостного охлаждения с целью повышения энергоэффективности и надежности систем в таких отраслях, как электроника, автомобилестроение и энергетика. Наножидкости (НЖ), представляющие собой коллоидные суспензии наночастиц в базовых теплоносителях (вода, масла, этиленгликоль и др.), обладают уникальными физико-химическими свойствами, способными существенно повысить эффективность процессов теплообмена и охлаждения. Развитие нанотехнологий открыло доступ к новым типам углеродных наноматериалов, в частности к графеновым наноструктурам (ГНС), состоящим из более чем 10 слоёв графена. Благодаря исключительно высоким теплофизическим характеристикам, включая теплопроводность до 5000 Вт/(м·К), ГНС вызывают значительный научный интерес как перспективные добавки для создания высокоэффективных НЖ. Однако практическое применение ГНС, в том числе в составе наножидкостей, на данный момент остаётся ограниченным из-за ряда нерешённых технологических и фундаментальных задач.

В данной работе представлены результаты оценки эффективности НЖ на основе воды модифицированных малослойным графеном (МГ), синтезированным в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1], для охлаждающих систем. Данная методика позволяет синтезировать большие объёмы материала (кг и более) без использования сложного оборудования. Для получения устойчивой суспензии в воде МГ подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут при 50 °С. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,5 %, 1 % и 2 %.

Было установлено, что охлаждение с помощью НЖ на основе МГ (1 масс. %) происходит на 25 % эффективнее по сравнению с исходной водой.

Литература

1. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. *Nanomaterials* (2022), 12(4), 657.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-29-00252.

Механические свойства пластиков для 3Д-печати

Комаров К.С., Николаева Е.А.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Быстрорастущая сфера аддитивных технологий находит свое применение во все больших областях, и в частности, в медицинском приборостроении и протезировании. Различные технологии 3Д-печати позволяют получать образцы с различными характеристиками в зависимости от пространственной ориентации при печати, температуре и типа материала. Так, наиболее доступная технология FDM, использующая подачу расплавленной полимерной нити послойно для «наращивания» детали, отличается высокой вариативностью исполнения одних и тех же 3Д-моделей: расположение на печатном столе, степень заполнения, количество внешних стенок, скорость и температура печати [1]. При изменении этих параметров изменяются механические характеристики изделий. Для испытания на разрыв (разрывная машина Instron 5543) и на сжатие (гидравлический пресс ИП-М50) образцы первого типа из ГОСТ 11262-2017 [2] были изменены в размерах под печать на 3Д-принтере BambuLab X1C.

Серия образцов на разрыв подобрана из трех наиболее распространенных филаментов различных производителей в трех направлениях печати (вертикальное положение, горизонтальное и 45°): полимолочная кислота PLA (PrintProduct, BambuLab, eSun, Eryone), полиэтилентерефталат-гликоль PETG (PrintProduct, BambuLab, Eryone) и акрилонитрилбутадиенстирол ABS (PrintProduct). По результатам обработки данных, наиболее эффективным является горизонтальное расположение образца относительно печатного стола, так как нагрузка при разрыве направлена вдоль волокон пластика, а в других случаях – поперек и под 45°, при которых недостаточная адгезия между слоями приводит к разрыву образца без текучести. Тогда деталь обладает пластичностью только при горизонтальном расположении образца. По численным значениям наиболее высоким напряжением при нагрузке отличается PLA PrintProduct и eSun с пиковой нагрузкой в 70 МПа. PETG Print Product имеет максимум в 65 МПа при большем удлинении, а ABS показал максимум в 51 МПа в связи с высокой хрупкостью из-за низкой межслойной адгезии. Испытание на гидравлическом прессе кубов из PLA PrintProduct с разным шаблоном и степенью заполнения показало, что сетчатый 50 % шаблон при продольном воздействии позволяет выдержать нагрузку до 20 кН, однако при поперечном сопротивлении нагрузке минимально, так как сетка печатается вертикально. Объемные же шаблоны (объемные соты, гироид и динамический куб) выдерживают приблизительно в два раза меньшие нагрузки, но позволяют прикладывать нагрузку в различных направлениях.

Тесты 3Д-печатных образцов с различными параметрами печати помогают подобрать оптимальное расположение детали и рассчитать прикладываемые нагрузки при эксплуатации изделия, однако, в связи с различиями в величинах в зависимости от производителя или в условиях печати, данный эксперимент требует большего числа данных по испытаниям для определения корреляции между различными типами образцов.

Литература

1. Pernica J. et al. *Manufacturing Technology*. 2021. Т. 21. №. 3. С. 398-404.
2. ГОСТ 11262-2017 Пластмассы. Метод испытания на растяжение: дата введения Москва: Стандартинформ, 2018 г. 24 с.

Исследование металлоподобных твердых тугоплавких карбидов методами колебательной спектроскопии

Саунина С.И.¹, Лупицкая Ю.А.¹, Викулова М.А.²,
Бурмистров Л.О.¹, Бутаков А.В.¹, Васильева А.А.¹

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

² Саратовский технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

Образование структуры с хорошо диспергированной и разделенной карбидной фазой с мелкими зернами одинакового размера является существенным фактором получения сплавов с высокими прочностными свойствами. Объектами исследований выступили карбиды TiC, ZrC, WC, полученные в соответствии с техническими условиями. Образцы подвергали механическому размолу в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице в течение длительного времени. Сравнительные исследования изменения фазового состава и структуры образцов до и после размола проводили методами комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) на пропускание.

Расчеты колебательных спектров на основе типов симметрии показали отсутствие спектров КРС первого порядка для кубической сингонии TiC, ZrC, WC. Регистрация таких спектров указывает на наличие спектров высокого порядка, дефектности структуры и высокой степени нестехиометричности. Так, в спектре КРС исходного образца TiC присутствуют полосы (~ 262 – 289 , 441 , 644 см^{-1}), относящиеся к карбидам титана; спектр КРС образца ZrC содержит широкую и интенсивную полосу (~ 494 см^{-1}), принадлежащую карбиду циркония. Предположительно в образце содержится и диоксид циркония. В спектре КРС исходного состава WC можно выделить интенсивные полосы в области характеристических частот (~ 269 , 712 , 803 см^{-1}) и (~ 703 – 705 , 803 , 808 см^{-1}), относящиеся к оксиду и карбиду вольфрама [1] соответственно (рис. 1а). При этом на всех спектрах КРС исходных образцов наблюдается область (~ 950 – 1200 см^{-1}), которая, по-видимому, относится к различным карбонатным группам, что подтверждается данными ИКС для состава WC (рис. 1б). Наряду с формированием поверхностных карбонатных групп в подобных карбидных системах можно ожидать образование карбонатов титана, циркония и $\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$ [2]. Следует отметить, что для всех исследуемых образцов, подверженных восьмичасовому размолу, интенсивность полос колебательных спектров КРС уменьшается, а полос спектров ИКС, напротив, возрастает.

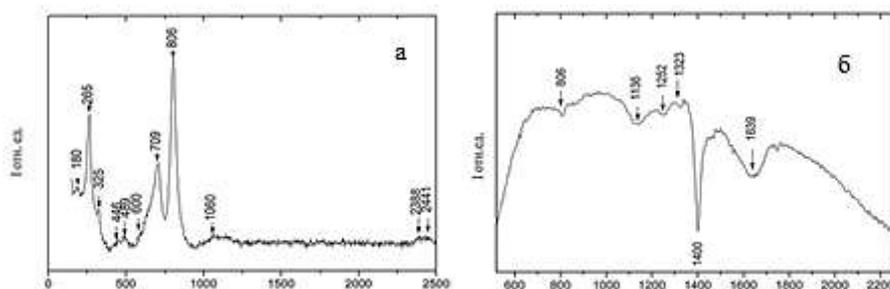


Рисунок 1. а – спектр КРС, б – спектр ИКС образца WC после размола в течение 8 часов

Литература

1. Marek Barlak, Jacek Wilkowski et al. *Ann. WULS-SGGW, Forestry and Wood Technology*, 2021, 114, 33-42.
2. Joseph R. Nelson, Richard J. Needs et al. *Phys. Rev. Materials*, 2021, 5, 123801.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда перспективных научных исследований Челябинского государственного университета, 2025.

Электронная структура композитов Ln_2O_3 -малослойные графитовые фрагменты

Сулова Е.В.¹, Ульянов А.Н.¹, Савилов С.В.¹, Шашурин Д.А.², Шелков Г.А.³

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

² Факультет фундаментальной медицины МНОИ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ ОИЯИ, Дубна, Россия

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) идеально подходит для исследования материалов, в состав которых входят ион-радикалы, свободные радикалы, частицы в триплетном состоянии, а также парамагнитные ионы переходных и редкоземельных металлов. Углеродные наноматериалы (УНМ) также характеризуются ЭПР-спектрами [1]. В представленной работе оксиднанесенные Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) на малослойные графитовые фрагменты (МГФ) композиты изучены методами ЭПР и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Эти композиты давно находятся в фокусе нашего внимания, так как являются контрастными агентами для энергочувствительной компьютерной и магнито-резонансной томографии [2].

Методом пропитки частиц МГФ растворимыми солями Ln^{3+} получены $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{МГФ}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) с различным содержанием Ln_2O_3 . С увеличением содержания Ln_2O_3 в составе $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{МГФ}$ от 10 до 50 масс. % увеличивался размер оксидных частиц от 1–2 до 10–15 нм, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии. Углеродная матрица стабилизирует наночастицы оксидов. Согласно $\text{C}1s$ РФЭ-спектрам высокого разрешения, атомы углерода присутствовали в sp^2 -, sp^3 -гибридизированных состояниях и образовывали С-О связи. Количество sp^2 , sp^3 атомов С зависело от содержания Ln_2O_3 : с увеличением доли оксидов количество sp^3 атомов С уменьшалось. В ЭПР-спектрах исходных МГФ и всех полученных комплексов присутствовало два пика (узкий и широкий), которые могут быть приписаны объемным и поверхностным свободным электронам в структуре графита. Корреляции между соотношением количества связей С-О, sp^2 - и sp^3 -гибридизированными атомами С, природой и количеством Ln_2O_3 в составе композитов и полуширинами узкой и широкой ЭПР-линий свидетельствует об образовании хелатных связей между углеродным носителем и Ln^{3+} .

Литература

1. Ульянов А.Н., Кузнецова Н.Н., Савилов С.В. *Журн. Физ. Хим.*, 2025, 99(3), 385.
2. Suslova E.V., Kozlov A.P., Shashurin D.A. et al. *Nanomaterials*, 2022, 12, 4110.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-15-00072-П.

Авторы использовали оборудование, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Расчёт термодинамических свойств соединений в ангармоническом приближении с учётом конформационного пространства

Туровцев В.В.

ТвГМУ, Тверь, Россия

Современные квантово-химические методы представляют собой мощный инструмент для моделирования свойств веществ, прогнозирования реакционной способности и анализа химических превращений. К настоящему времени существуют хорошо разработанные методики определения энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta_f H_T^0$), однако надёжного алгоритма расчёта энтропии ($S_{p,T}^0$) и свободной энергии Гиббса ($\Delta_f G_T^0$) на сегодняшний день нет. Большинство квантовохимических компьютерных программ содержат модули по определению энтропии, теплоёмкости, полной энтальпии и полной свободной энергии в гармоническом приближении («жёсткий ротатор – гармонический осциллятор», ЖРГО). Для умеренно сложных молекул приближение ЖРГО даёт неприемлемую погрешность, особенно для $S_{p,T}^0$ и $\Delta_f G_T^0$. Поэтому при определении $S_{p,T}^0$ и $\Delta_f G_T^0$ необходимо использовать модель «жёсткий ротатор – ангармонический осциллятор» (ЖРАО), особенно в широком температурном интервале. В работе изложено применение модели ЖРАО к определению термодинамических свойств веществ на примере n-алканов, макроциклических эфиров и аминокислот.

Используемая в работе модель ЖРАО [1] предполагает, что колебательный вклад свойства при 298–1500 К находится прямым суммированием энергий конечного числа колебательных уровней каждой колебательной моды. Модель основана на представлении энергии уровня рядом Данхема. Это требует использования гармонических и ангармонических частот.

Нежёсткие многоатомные вещества состоят из смеси нескольких близлежащих по энергии структур (пространственных форм молекулы). Термодинамические функции таких веществ есть среднее по ансамблю с учётом содержания конформеров в равновесной смеси – их мольных долей. Поэтому расчёт свойств вещества проводится в несколько шагов [1]:

- анализа конформационного пространства (создание множества из гипотетических структур, оптимизированных методами молекулярной механики, включающее основную и все низлежащие по энергии конформеры);
- выбор по экспериментальным свойствам реперных молекул наиболее подходящей квантовохимической модели – сочетания «метод/базис»;
- предварительный квантово-химический расчёт равновесного строения и полной электронной энергии в грубом приближении, выстраивание конформеров по возрастанию полной электронной энергии и отбор значимых конформеров, вносящих вклад в свойства;
- вычисление потенциальных и структурных функций и решения торсионного уравнения Шредингера для всех внутренних вращений в каждом отобранном конформере [2];
- расчёт свойств индивидуальных конформеров (геометрическое строение, полная электронная энергия, гармонические и ангармонические колебательные частоты, вклад внутреннего вращения) в выбранном сочетании «метод/базис»;
- определение мольных долей (статистических весов) и их температурных зависимостей;
- усреднение свойств вещества по всем значимым конформерам с учётом симметрии, зеркальной изомерии, статистических весов, вкладов смешения и температурного ряда.

Литература

1. Туровцев В.В. Дисс ... докт. физ.-мат. наук. Тверь: ТвГУ. 2014. 373 с.
2. Туровцев В.В., Белоцерковский А.В. и др. *Опт. и спектр*, 2014, 117(5), 731–733.

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН

Высокотемпературные реперные точки на основе фазовых переходов плавления систем металл-углерод

Хлевной Б.Б., Гаврилов В.Р., Григорьева И.А., Отряскин Д.А.

ФГБУ «ВНИИОФИ», Москва, Россия

ФГБУ «ВНИИОФИ», национальный метрологический институт РФ, отвечающий за фотометрию и оптическую радиометрию, традиционно использует в качестве эталонных источников оптического излучения высокотемпературные модели черного тела с характерными рабочими температурами (2500–3000) °С. Характеристики излучения черного тела вычисляются по формуле Планка, при этом точность вычислений напрямую зависит от точности измерения температуры черного тела. Температурная шкала в области высоких значений до некоторого времени базировалась на реперных точках плавления/затвердевания чистых металлов, самая высокотемпературная из которых, точка затвердевания меди, равна 1084,6 °С, что слишком далеко от требуемого рабочего диапазона. В 2000 году японский термометрист Йоширо Ямада предложил использовать в качестве высокотемпературных реперных точек (ВТРТ) фазовые переходы плавления не чистых металлов, а сплавов металл-углерод [1, 2], что расширило диапазон до 3185 °С (HfC-C).

ВНИИОФИ с 2000 года занимается разработкой и исследованием ВТРТ как самостоятельно, так и в рамках международных проектов. Так в результате проекта «Implementing the new kelvin» (InK) с участием ВНИИОФИ и метрологических институтов еще 9 стран были изготовлены три реперные точки, Co-C, Pt-C и Re-C, и измерены их температуры плавления: (1324,24±0,13) °С, (1738,28±0,18) °С, (2474,69±0,35) °С [3, 4]. В рамках другого международного проекта «Realising the redefined kelvin» (RealK) [5] определены температуры точек Fe-C (1151,85±0,16) °С, Pd-C (1492,03±0,18) °С, Ru-C (1953,93±0,24) °С, и WC-C (2747,77±0,40) °С. Также ВНИИОФИ разработал и исследовал реперные точки δMoC-C (2583,90±0,44) °С, TiC-C (2760,5±1,6) °С ZrC-C (2881,9±1,8) °С и HfC-C (3185,4±2,5) °С [6].

Ампула ВТРТ представляет собой графитовый тигель диаметром 24 мм и длиной 45 мм, содержащий излучающую «чернотельную» цилиндрическую полость глубиной 35 мм и выходным отверстием 3 мм. Внутренний объем тигля заполнен сплавом металл-углерод, полностью окружающим излучающую полость.

Ампулы ВТРТ нагреваются в высокотемпературной печи, разработанной во ВНИИОФИ, с нагревателем из пиролитического графита, позволяющего достигать температур 3230 °С [7].

Излучение, испущенное полостью ВТРТ, регистрируется фильтровым радиометром с ограниченным спектральным интервалом чувствительности, составляющим (для разных моделей) 10–200 нм. Излучательная способность полости ВТРТ составляет 0,9997, что делает ее почти идеальным «чернотельным» источником света, и позволяет определять температуру фазового перехода, опираясь на формулу Планка для излучения черного тела, измеряя отклик фильтрового радиометра с использованием предварительного исследования его спектральной чувствительности.

Литература

1. Yamada Y., Sakate H., Sakuma F. and Ono A. *Metrologia*, 2001, 38, 213
2. Yamada Y., Wang Y. and Sasajima N. *Metrologia*, 2006, 43 L23
3. Woolliams E.R. et al. *Phil. Trans. R. Soc.*, 2016, A 374, 20150044
4. Lowe D.H. et al. *Metrologia*, 2017, 54, 390–8
5. Sadli M. et al. *AIP Conf. Proc.*, 2024, 3230, 020004
6. Khlevnoy V.B. et al. *ТЕМРЕКО 2004, Covtat-Dubrovnik, Croatia, Editor Davor Zvizdic*, 2004, Volume 1, p.203-208
7. Khlevnoy V.B., Grigoryeva I.A. *Metrologia*, 2023, 60, 065006

Учебный дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока «Колибри – 1.1»

Цветков Д.С., Малышкин Д.А., Середа В.В.

УрФУ, Екатеринбург, Россия

Хорошо известно, что одной из целей процесса обучения является овладение студентом практическими навыками в избранной области. В этом смысле трудно переоценить важность разного рода практикумов, демонстрационных и лабораторных работ, научно-исследовательской деятельности, учебно-исследовательских проектов и пр. Уровень и возможность проведения всех этих мероприятий в значительной степени определяются состоянием материальной базы конкретной образовательной организации, т. е. наличием и состоянием имеющихся приборов и оборудования.

Если рассматривать такую область компетенций современного специалиста-химика (в широком смысле) как термический анализ, то можно с сожалением констатировать, что в большинстве случаев знакомство с ним ограничивается построением кривых охлаждения сплавов, что, как правило, входит в программы лабораторных практикумов общих курсов по физической химии. Знакомству с современным калориметрическим и термоаналитическим оборудованием отводится некоторое время в различных специальных курсах, однако и в этом случае такое знакомство остаётся по большей части теоретическим. Практическая и (главное) самостоятельная работа на современных приборах обычно ограничена и не носит массового характера. В значительной степени это связано с их высокой стоимостью и ограниченностью ресурсов на закупку запасных частей и ремонт, а в последнее время, в ряде случаев, и с невозможностью такого ремонта по причинам геополитического характера. Таким образом, актуальной задачей является разработка и создание учебных приборов, по своим возможностям, характеристикам, программному обеспечению и специфике работы максимально приближенных к не учебным полнофункциональным профессиональным приборам и при существенно меньшей стоимости.

В докладе будут представлены результаты разработки такого учебного прибора – дифференциального сканирующего калориметра теплового потока «Колибри-1.1». Устройство предназначено для проведения термического анализа и измерений термодинамических характеристик (температура и энтальпия фазовых переходов, теплоемкость) твёрдых, порошкообразных и жидких материалов, построения диаграмм состояния. Калориметр представляет собой настольный лабораторный прибор, состоящий из нагревательной печи, калориметрической 3-х-позиционной ячейки, системы охлаждения, аналого-цифрового преобразователя, совмещенного с усилителем и системой сбора данных, и работает под управлением внешнего компьютера. Благодаря конструктивным особенностям 3-х-позиционной калориметрической ячейки возможно одновременное измерение 2-х образцов относительно одного образца сравнения.

Управление процессом измерения в калориметре и обработка выводимой информации осуществляется с помощью специального программного комплекса. Программным образом осуществляется настройка калориметра, выбор режимов и установка параметров эксперимента, градуировка калориметра на основе измерения свойств стандартных образцов, оптимизация параметров, управление работой, обработка выходной информации, печать и запоминание результатов анализа.

Рабочий температурный диапазон 25–200 °С, диапазон скоростей нагрева 0.5–10 °С/мин, чувствительность датчика ДСК 110 мкВ/мВт, разрешение 0.01 мВт, уровень шума (RMS за 1 час при 100 °С) 0.045 мВт, наличие аварийной системы защиты при перегреве измерительного блока.

На базе изготовленных опытных образцов калориметра реализован практикум по термическому анализу; модернизирована лабораторная работа по диаграммам плавкости в рамках общего курса по физической химии; в рамках образовательной программы по термодинамике выполнены лабораторные работы по термоанализу в образовательном центре «Сириус».

Анализ роли многократных мартенситных превращений в микроструктуре, механических и коррозионных свойствах сплава TiNi

Чуракова А.А.^{1,2}

¹ ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, Россия

² УУНиТ, Уфа, Россия

Материалы с памятью формы, включая никелид титана, находят своё применение в разнообразных отраслях промышленности [1, 2]. Одним из способов повышения устойчивости и эффективности сплавов TiNi является их термоциклирование или многократные мартенситные превращения в диапазоне температур этих превращений. Применение методов интенсивной пластической деформации позволяет уменьшить размеры зерен, что, в свою очередь, способствует созданию ультрамелкозернистой (УМЗ) или нанокристаллической (НК) структуры в этих сплавах. В тоже время создание УМЗ или НК структуры оказывает влияние и на механическое поведение, и на коррозионную стойкость данных сплавов. Однако несмотря на большое число исследований сплавов TiNi, достаточно ограниченное количество данных по роли многократных мартенситных превращений на механические и коррозионные свойства данных сплавов в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом состояниях. Исследования проводились в сплаве TiNi в КЗ и УМЗ состояниях, подвергнутых многократным мартенситным превращениям с различным количеством циклов. В результате термоциклирования происходит увеличение плотности дислокаций, повышаются внутренние напряжения в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях, незначительно уменьшается размер структурных составляющих, что связано с формированием дислокационных стенок и субграниц. Наблюдается повышение значений предела прочности и текучести при увеличении количества термоциклов и крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях. При этом в случае крупнозернистого состояния прирост наблюдается до $n=300$ циклов, в последующем наблюдается небольшое снижение значений и их стабилизация. В случае ультрамелкозернистого состояния до 250 циклов, дальнейшее увеличение количества циклов демонстрирует схожее поведение с крупнозернистым состоянием. Также в данном сплаве при термоциклировании наблюдается сложное поведение температурных точек. При этом амплитуда изменения температурных точек при термоциклировании в крупнозернистом состоянии немного больше, чем в ультрамелкозернистом, что означает более высокую стабильность температуры в последнем случае. Формирование ультрамелкозернистой структуры не оказывает влияния на коррозионную стойкость сплава TiNi, как при термоциклировании, так и без него.

Литература

1. Otsuka K., Ren X. *Prog. Mater. Sci.* 2005, 50, 511-678.
2. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. *Ecole de Technologie Superieure, Quebec*, 2003.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект 22-73-00289.

Авторы благодарят ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО УУНиТ» за предоставленную возможность использования оборудования для проведения механических испытаний и просвечивающей электронной микроскопии. Деформационная и термоциклическая обработка были проведены в молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов».

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады

<u>Цветков Д.С.</u> , Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Заславский А.А., Серeda В.В., Иванов И.Л. Термодинамика твёрдых растворов $CsPb(X_{1-z}X'_z)_3$ и $MAPb(X_{1-z}X'_z)_3$ (где $MA-CH_3NH_3^+$, X и $X'-Cl, Br, I$)	6
Абиев Р.Ш. Микрореакторные технологии и оборудование для непрерывного контролируемого синтеза наноразмерных частиц функциональных материалов	7
Хван А.В. Программное обеспечение для термодинамического моделирования и термодинамические базы данных	8
<u>Колкер А.М.</u> , Макаров Д.М., Крестьянинов М.А. Абсорбция диоксида углерода глубокими эвтектическими растворителями	9
Гавричев К.С. Термодинамическая стабильность сложных оксидов РЗЭ – компонентов термобарьерных покрытий	10
Шуваева Е.Б., Тимчук А.В., <u>Альмяшев В.И.</u> Фазовые равновесия в системе U-Zr-Fe-O	11
Поляков Е.В. Из истории коллоидной химии. Ламинарные системы С. Г. Мокрушина, 1896–1986 гг.	12
Васильев Р.Б. Атомарно-тонкие 2D полупроводники АПВVI с заданными функциональными свойствами	13
<u>Родин И.А.</u> , Дедов А.Г. Возможности масс-спектрометрических методов для создания новых высокоэффективных каталитических материалов процессов нефтегазопереработки	14
<u>Князев А.В.</u> , Шипилова А.С. Исследование полиморфизма в сложных оксидных соединениях	15
Немудрый А.П. Метод квазиравновесного выделения кислорода для изучения материалов со смешанной кислород электронной проводимостью	16

1. Химическая термодинамика

<u>Аникина Е.Ю.</u> , Лушников С.А., Вербецкий В.Н. Термодинамика взаимодействия водорода с мультикомпонентными сплавами со структурой фазы Лавеса $C14$	18
<u>Асадов М.М.</u> , Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. Структурные и термодинамические расчеты характеристик системы $TlGaS_2:Cr$	19
<u>Асадов М.М.</u> , Алиев Э.Н. Термодинамика, кинетика и моделирование механизма образования парафина в сырой нефти (Апшерон, Азербайджан)	20
Беспятов М.А. Термодинамические свойства дезоксирибонуклеозидов	21
Беспятов М.А., Шевелев Д.С., Трифонов В.А., Назарова А.А., <u>Гельфонд Н.В.</u> Низкотемпературные термодинамические свойства $NaCsMo_3O_{10}$	22

Беспятов М.А., Шевелев Д.С., Трифонов В.А., <u>Назарова А.А.</u> , Кузин Т.М., Гельфонд Н.В. Исследование теплоёмкости $RbCsMo_3O_{10}$ в интервале 6–330 К	23
Беспятов М.А., Шевелев Д.С., Хохлов Н.А., <u>Кузин Т.М.</u> , Мусихин А.Е., Назарова А.А., Гельфонд Н.В. Монокристаллический $LiNa_5Mo_9O_{30}$: рост, термодинамические свойства, параметры фононного спектра	24
<u>Бойцов Д.Е.</u> , Дрозд К.В., Манин А.Н., Перлович Г.Л. Гидраты сокристаллов карбамазепина: структурные аспекты и термодинамические характеристики	25
<u>Будков Ю.А.</u> , Каликин Н.Н., Брандышев П.Е. Термомеханический подход к вычислению тензоров напряжений неоднородных флюидов	26
<u>Веревкин С.П.</u> , Востриков С.В., Самаров А.А. Действительно ли функциональность кислорода улучшает термодинамику обратимого хранения водорода с использованием жидких органических носителей водорода	27
<u>Власов С.А.</u> , Гонгола М.И., Попов М.П., Немудрый А.П. Исследование процессов кислородного обмена в оксидах $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Nb_xO_{3-\delta}$ со смешанной ион-электронной проводимостью методами квазиравновесного выделения кислорода и релаксации парциального давления кислорода	28
<u>Ворожцов В.А.</u> , Шилов А.Л., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Федорова А.В., Альмяшев В.И. Испарение и термодинамические свойства системы $La_2O_3-Fe_2O_3$	29
Восков А.Л. Программа для расчёта фазовых равновесий с участием водных растворов электролитов	30
<u>Гатиатулин А.К.</u> , Зиганшин М.А., Горбачук В.В. Энтропийный подход к анализу структуры циклодекстринов в твёрдых и жидких фазах	31
<u>Жерикова К.В.</u> , Викулова Е.С. Термодинамика парообразования разнолигандных комплексов металлов(II) для получения высокоэмиссионных пленок	32
<u>Зайнуллина В.М.</u> , Коротин М.А., Владимирова Е.В., Тютюнник А.П., Коряков А.Д., Переверзев Д.И. Конструирование электронных свойств сложного феррита для электродного материала псевдоконденсатора	33
<u>Зеленина Л.Н.</u> , Чусова Т.П., Родионова Т.В., Манаков А.Ю., Крутских С.С. Различные состояния воды в гидратах α - и β -циклодекстринов	34
<u>Ивлев Д.В.</u> , Киселев М.Г. Компьютерное моделирование мейфенамовой кислоты в сверхкритическом CO_2 в условиях ограниченной геометрии	35
<u>Казаков И.В.</u> , Цветков Д.С., Мазурин М.О. Термодинамика растворения $CsBr$ в воде	36
<u>Каликин Н.Н.</u> , Будков Ю.А., Брандышев П.Е. Теория коацервации раствора дипольных полимеров в условиях пространственного ограничения	37
<u>Кузнецов В.В.</u> , Рубцов Э.Р. Системное моделирование функциональных материалов микро- и наноэлектроники	38

<u>Кузовчиков С.В.</u> , Бикетов А.Р., Хван А.В., Нежурина М. И. Стандартизированная база данных и формат хранения экспериментальных термохимических данных для CALPHAD-моделирования	39
<u>Лавентоса Ю.Д.</u> , Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Родионова Т.В., Манаков А.Ю. Термодинамическое исследование гидратов γ -циклодекстринов	41
Лопух Д.Б., Вавилов А.В., Мартынов А.П., Альмяшев В.И., <u>Свинолупова А.С.</u> Особенности закалочной кристаллизации высокотемпературных оксидно- металлических расплавов при индукционной плавке в холодном тигле	42
<u>Макаренко А.М.</u> , Жерикова К.В. Методика проверки термодинамических данных предшественников МОСVD на достоверность на примере трис- β -дикетонатов металлов	43
<u>Мисиков Г.Х.</u> , Тойка М.А., Петров А.В., Тойка А.М. Термодинамический подход к моделированию свойств глубоких эвтектических растворителей	44
<u>Мололина А.А.</u> , Соборнова В.В., Белов К.В., Крестьянинов М.А., Ходов И.А. Особенности сольватации бикалутамида в растворителях различной полярности: структурные и энергетические характеристики на основе данных ЯМР и QТАИМ анализа	45
<u>Рахманов А.А.</u> , Бугров А.Н. Влияние графенового наполнителя на физико механические свойства полимерных систем	46
<u>Рахманов А.А.</u> , Камалов А.М., Бугров А.Н. Электроактивные материалы на основе мультиблочных сополиуретанмочевин и восстановленного оксида графена	47
Самаров А.А. Комбинированный подход, включающий квантово-химические расчеты и метод групповых вкладов для прогнозирования энтальпии образования органических соединений	48
Сартакова А.В. Термические свойства летучих трис- β -дикетонатов индия	49
<u>Сартакова А.В.</u> , Сысоев С.В., Жежера М., Жеравин А.А. Термические свойства бис- β -дикетонатов меди	50
<u>Середа А.В.</u> , Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Термодинамические свойства высокоэнтропийных оксидов со структурами перовскита и каменной соли	51
<u>Суслова Е.В.</u> , Сивенкова Е.В., Дмитриченко С.Н., Яковлев С.В., Савилов С.В. Термохимия гетеродопированных атомами N, P и Si малослойных графитовых фрагментов	52
<u>Тойка А.М.</u> , Петров А.В., Мисиков Г.Х. Межмолекулярные взаимодействия и термодинамические свойства глубоких эвтектических растворителей	53

2. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния

<u>Баженова И.А.</u> , Хван А.В., Чеверикин В.В. Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств в системах Fe-Co-RE (RE=Sm,Tb,Ho)	55
<u>Баранова Т.В.</u> , Семенова Г.В., Сушкова Т.П. Твердые растворы в системе As-P	56

<u>Вишняков А.</u> , Будков Ю.А., Аль-Шаммари С. Молекулярное и термомеханическое моделирование натяжений на границе раздела рассол-нефть и рассол-газ в пластовых условиях	57
<u>Вишняков А.</u> , Цыганков Д., Трусев Е. Свободные энергии ПАВ в узком зазоре и влияние адсорбционного равновесия на расклинивающее давление	58
<u>Володина Н.Ю.</u> , Приходько И.В., Самаров А.А. Исследование фазовых равновесий и экстракционных возможностей глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина в системах спирт – простой эфир	59
Еловигов Д.П. Синтез и термодинамический расчет границ устойчивости соединений с алуниноподобной структурой в системе $Bi_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$	60
Жидоморова К.А. Фазовые равновесия в низкотемпературной области диаграммы состояния квазитройной системы $LaPO_4-GdPO_4-YPO_4$	61
<u>Квартальнов Д.В.</u> , Максимов С.В., Дмитриева Н.Е., Федораев И.И. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе Co-Ti-Ta-Re с участием ГЦК- кобальтового твердого раствора	62
Куленова Н.А., Саденова М.А., Кузнецов В.В., Азаматов Б.Н., Догадкин Д.С., <u>Чарыков Н.А.</u> Расчет диаграмм плавкости квазипростых систем из данных по бинарным подсистемам	63
Ломакин М.С. Фазообразование в системе $Na_2O-Bi_2O_3-Fe_2O_3-MoO_3-(H_2O)$	64
Лопух Д.Б., Вавилов А.В., Мартынов А.П., Скриган И.Н., Альмяшев В.И., Свинолупова А.С., Карпов О.Н., <u>Кириллова С.А.</u> Исследование индукционной плавки имитатора кориума на основе системы Zr-Fe-O в холодном тигле	65
<u>Монина Л.Н.</u> , Юрьев И.О., Ефремова О.И., Штыкова М.А., Ковенский И.М., Андреев О.В. Особенности фазовых диаграмм бинарных и тройных систем сульфидов и селенидов 3d-(Fe, Mn, Cu), 4f-(La-Lu), 5p-(Sb) элементов	66
<u>Поляков Е.В.</u> , Иошин А.А., Волков И.В. Фазовый состав поверхности $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ и механизм сорбции ионов Sr(II) из фосфатных растворов	67
<u>Самойлова О.В.</u> , Працкова С.Е., Плотникова П.Е. Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления жаростойких высокоэнтропийных сплавов, легированных Pt или Y	68
<u>Синёва С.И.</u> , Старых Р.В., Шишин Д.И., Жак Е.М. Фазовые равновесия в многокомпонентных металлургических системах: экспериментальные особенности, термодинамическая оптимизация и индустриальные приложения	69
<u>Тимчук А.В.</u> , Альмяшев В.И. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе UN-PuN-Fe	70
<u>Тугова Е.А.</u> , Попова В.Ф., Гостева С.А., Томкович М.В. Фазовые соотношения и термическое поведение перовскитоподобных фаз в системе $GdAlO_3 - SrO$	71

3. Синтез, строение, свойства неорганических и композиционных материалов

Аверкиев Д.Д. Влияние параметров растворного горения на фазообразование в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MnO}$	73
<u>Агапов И.В.</u> , Соколов А.Д., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Подурец А.А. Влияние природы допанта и условий синтеза на структурные параметры наночастиц Ni-SnO_2 и Co-SnO_2 и их фотокаталитические свойства	74
Ал Вало Вало Применение численного моделирования для анализа параметров перовскитных солнечных ячеек: влияние интерфейса ETL/перовскит	75
Анимица И.Е., Бушуева А.В., Корона Д.В., Кочетова Н.А., <u>Матвеев Е.С.</u> Термодинамика процессов гидратации протонных проводников со структурами когерентного срастания	76
<u>Ахмадуллина Д.Р.</u> , Чиканова Е.С. Синтез и исследование физико-химических свойств магнитных наночастиц Fe_3O_4 , гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	77
<u>Беляков С.А.</u> , Гордеев Е.В., Осинкин Д.А. Химическое расширение ферритов лантана-стронция модифицированных галлием и магнием	78
<u>Беспятов М.А.</u> , Шевелев Д.С., Трифионов В.А., Рахманова М.И., Рядун А.А., Назарова А.А., Гельфонд Н.В. Рост, низкотемпературные термодинамические и люминесцентные свойства монокристаллического $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$	79
<u>Богданова Д.И.</u> , Альмяшева О.В. Формирование и размерные параметры наночастиц на основе системы $\text{MgO-NiO-H}_2\text{O}$	80
Бодров Е.Г., Михайлов Д.В., Зайцева О.В., Шабалина Д.А., Ефимова М.Е., Рыбальченко К.Г., Самодурова М.Н., <u>Трофимов Е.А.</u> Изучение структуры и свойств сплавов $\text{M}(\text{Cr}_{30}\text{W}_{5}\text{C}_{1,5})$	81
<u>Бойцова О.В.</u> , Татаренко А.Ю., Чендев В.Ю., Бельтюков А.Н., Макаревич О.Н. Синтез плёнок $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ с пониженной температурой фазового перехода	82
Бугров А.Н. Гибридные органо-неорганические материалы на основе карбо и гетероцепных полимеров, модифицированных оксидными наночастицами	83
Бушуева А.В., Корона Д.В., Анимица И.Е., <u>Егорова А.В.</u> Новый протонный проводник $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19-0.5x}$ со структурой гексагонального перовскита	84
<u>Быстревский И.Д.</u> , Альмяшева О.В. Влияние состава исходной композиции на формирование $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	85
<u>Валеева А.А.</u> , Власов М.И., Бирюков Я.П., Ремпель А.А. In situ исследование фазовых переходов в TiO_y в экстремальных условиях	86
<u>Валеева А.А.</u> , Наумов С.В., Ремпель А.А. Выращивание монокристаллов NbO_y и TiO_y методом зонной плавки	87
<u>Виноградова В.О.</u> , Николаева А.Л., Бугров А.Н. Синтез и исследование механических свойств композиционных материалов на основе полиимидов различного химического строения, модифицированных наночастицами гематита	88

<u>Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Рюмин М.А., Гавричев К.С.</u> Теплоемкость и термодинамические свойства титанатов лантаноидов подгруппы иттрия в области 2–1800 К	89
<u>Гатина Э.Н.</u> Синтез и свойства хризотилоподобных гидросиликатов смешанного состава $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.05})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	90
<u>Герасимов Е.Ю., Жирнова А.С., Смаль Е.А., Федорова В.Е., Просвирин И.П., Симонов М.Н.</u> Каталитическая активность и особенности структуры сверхстехиометричных перовскитоподобных оксидов ряда $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5+x}\text{O}_3$	91
<u>Гордеев Е.В., Гордеева М.А., Осинкин Д.А.</u> Контролируемое двухструйное осаждение – новый метод получения электролитных материалов	92
<u>Гордеев Е.В., Цвинкинберг В.А., Осинкин Д.А.</u> Стабильность в восстановительной атмосфере оксидов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	93
<u>Гудим И.А., Ситников К.А.</u> Фазообразование $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в раствор-расплавной системе на основе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	94
<u>Гырдасова О.И., Упорова А.М., Чупахина Т.И.</u> Эффективное фотокаталитическое окисление $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и $\text{As}(\text{III})$ с использованием $\text{Sr}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,1$)	95
<u>Добош А.Ю., Марков В.А., Соколов И.А., Поволоцкий А.В.</u> К вопросу о проявлении полищелочного эффекта в щелочных ниобийсодержащих оксидных стеклах	96
<u>Доровских С.И., Ятыгин В.А., Сухих А.С., Макаренко А.М., Пищур Д.П., Жерикова К.В., Викулова Е.С.</u> Термические свойства фторированного комплекса кобальта и его применение для осаждения пленок Co_3O_4	97
<u>Дьячков Е.Г., Шкварина Е.Г., Титов А.А., Пряничников С.В., Меренцов А.И., Королёва А.В., Жижин Е.В., Чумаков Р.Г., Титов А.Н., Шкварин А.С.</u> Особенности кристаллической и электронной структуры $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$	98
<u>Дякин П.В.</u> Регулирование свойств ВКВС композиционного состава и керамобетонов в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SiC}-\text{C}$	99
<u>Ермакова Е.Н., Косинова М.Л.</u> Особенности формирования слоев $\text{SiOC}:\text{H}$ и $\text{SiCN}:\text{H}$ из кремнийорганических прекурсоров в процессах плазмохимического синтеза (PECVD)	100
<u>Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Патрушева Т.А., Резницких О.Г., Тютюнник А.П., Бакланова И.В., Сумская Я.Ю.</u> Влияние топлива на синтез оксидов MO ($\text{M} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в реакциях горения из растворов	101
<u>Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Резницких О.Г., Бакланова И.В., Патрушева Т.А.</u> Синтез оксида кальция – адсорбента CO_2 в реакциях горения	102
<u>Зайцева Н.А., Иванова И.В., Самигуллина Р.Ф., Красненко Т.И.</u> Кристаллохимический аспект формирования люминесцентных свойств виллемита Zn_2SiO_4 : Mn	103
<u>Зверева И.А., Оруджев Ф.Ф., Магомедова А.Г., Курносенко С.А., Беклемышев В.И.</u> Перспективы использования в пьезофотокатализе слоистых перовскитоподобных оксидов	104

<u>Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О.</u> Упрочняющая термическая СВЧ модификация при различных частотах воздействия отвержденных углепластиков, сформированных на термопластичном и терморезистивном связующем	105
<u>Королева М.С., Пийр И.В.</u> Содопирование s, p, d, f элементами как способ влияния на функциональные свойства Mg-замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора	106
<u>Курицына Е.А., Храпова Е.К.</u> Исследование фазообразования в системе MgO-SiO ₂ -GeO ₂ -H ₂ O	107
<u>Лунина С.Е., Храпова Е.К.</u> Си-содержащие гидросиликаты со структурой хризотила	108
<u>Малышкин Д.А., Мильченко А.Д., Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.</u> Исследование сложных оксидов BaFe _{1-x} In _x O _{3-δ} и BaCo _{1-x} In _x O _{3-δ}	109
<u>Матвеев Е.С.</u> Построение кристаллографических полей для сложных оксидов с общей формулой A ₂ BB'O ₅	110
<u>Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> Особенности формирования нанобъектов на основе ZnO и их влияние на параметры продуктов и фотокаталитическую активность	111
<u>Минеев А.М., Смаль Е.А., Шешковас А.Ж., Туманов И.А., Марчук А.С., Рекова Ю.С., Лебедева М.В.</u> LaCo _{1-x} Ni _x O ₃ , как материалы для толстопленочных резисторов: электрические свойства и взаимодействие со стеклом	112
<u>Мошкина Е.М., Молокеев М.С., Кох Д., Еремин Е.В.</u> Влияние компонентов растворителя на валентное состояние катионов марганца в системах на основе Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ -Na ₂ O-B ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -Gd ₂ O ₃ при работе раствор-расплавным методом	113
<u>Мурашкина Н.И.</u> Фазообразование в системе TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (H ₂ O) в условиях термообработки на воздухе	114
<u>Мурашкин А.А., Мартинсон К.Д.</u> Синтез наночастиц цинк-магниевого феррита методом растворного горения и их структурные, магнитные и электрохимические особенности поведения	115
<u>Налимова С.С., Никонова В.А., Максимов А.И., Шомахов З.В., Бузовкин С.С., Рыбина А.А., Баймухаметова Р.М., Мошников В.А.</u> Газочувствительные слои на основе многокомпонентных оксидов металлов и металлических наночастиц	116
<u>Налимова С.С., Никонова В.А., Максимов А.И., Шомахов З.В., Юферицын М.Д., Мошников В.А.</u> Гидротермальный синтез наностержней оксида цинка для сенсорики и энергетики	117
<u>Николаева М.Н., Дунаевский М.С., Бугров А.Н.</u> Топография поверхности одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена в композитах с полистиролом и их электрическое сопротивление	118
<u>Панфилова К.А., Чумак Е.А., Васильева А.А.</u> Применение наноструктурированного анодированного оксида алюминия в качестве темплата для синтеза волокон оксида цинка	119

<u>Пасечник Л.А.</u> , Гырдасова О.И., Владимирова Е.В. Влияние метода синтеза на морфологию, структуру и фотоактивность $Zr_{0.95}Sc_{0.05}O_{2-\delta}$	120
<u>Писаренко Е.В.</u> , <u>Брейкин М.А.</u> Нанокатализаторы на основе модифицированных цеолитов типа ZSM-5 для процесса получения олефинов из метанола: синтез и кинетика реакции	121
<u>Поляков Е.В.</u> , Максимова М.А., Булдакова Л.Ю. Коллоидно-химический рост плёнок $Zn(OH)_2-CuO$ на поверхности стекла в аммиачных растворах	123
<u>Проскурина О.В.</u> Формирование нанокристаллического ортоферрита висмута в условиях «мягкой химии»	124
<u>Пряничников С.В.</u> , Ведмидь Л. Б., Федорова О. М. Влияние замещения $Pr/(Gd + Sr)$ на эволюцию кристаллической структуры $PrMnO_3$	125
<u>Пряничников С.В.</u> , Титова С.Г., Чупахина Т.И. Структура и свойства сложных РЗМ-купратов с общей формулой 8-8-20	126
<u>Рашитова К.И.</u> , Горенинский С.И., Кукарцева О.В., Большасов Е.Н., Осмоловская О.М. Оптимизация синтетических условий для получения слоистых двойных гидроксидов $Mg-Al$, допированных ионами хрома, и создание полимерно-неорганических композитов для фотоиндуированного удаления свинца на их основе	127
<u>Ремпель С.В.</u> , Кузнецова Ю.В. Самоорганизация квантовых точек как перспективная стратегия дизайна новых наноматериалов на примере сульфида серебра	128
<u>Руденок К.С.</u> , Бугров А.Н. Электропроводящие материалы на основе сегментных сополиуретанмочевин и восстановленного оксида графена	129
<u>Самигуллина Р.Ф.</u> Получение $La_4Ni_3O_{10}$ различными методами синтеза	130
<u>Селиверстов Е.С.</u> , Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е. О термостабильности высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов	131
<u>Серопян С.А.</u> , Малахов А.Ю., Ковалев Д.Ю., Денисов И.В., Ниезбеков Н.Н. Исследование механизмов фазообразования на границе соединения $08X18N10T-AMg6$ после сварки взрывом и термической обработки	132
<u>Соборнова В.В.</u> , Белов К.В., Киселев М.Г., Ходов И.А. Установление сорбционных и структурных характеристик композитного материала на основе аэрогеля кремнезема, импрегнированного фенаматами, при помощи методов спектроскопии ЯМР	133
<u>Сычкова Д.С.</u> , Серебренникова П.С., Григорьева В.Д. Рост и исследование структуры и свойств функциональных кристаллов системы $Li-Na-Mo-O$	134
<u>Сюккалова Е.А.</u> , Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Ткаченко Д.С., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М. Наночастицы гидроксипатита как стабилизатор для косметических формул	135
<u>Титова В.Р.</u> , Гудим И.А. Синтез ферробората из раствора-расплава	136

<u>Ткаченко Д.С.</u> , Желтова В.В., Мешина К.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. Модификация поверхности магнетита как путь к расширению возможностей его применения для решения задач экологии и медицины	137
<u>Толстой В.П.</u> , Никитин К.Д., Батищева Е.В. Лабиринтоподобные массивы из ориентированных наностержней никеля, получаемые на поверхности никеля в результате реакции гальванического замещения в водных растворах CuCl_2	138
<u>Трофимов Е.А.</u> , Литвинюк К.С., Ефимова М.Е., Анандкумар Мариappaн, Михайлов Д.В., Самойлова О.В., Працкова С.Е., Рыбальченко К.Г., Мясникова А.А., Зайцева О.В. Синтез и исследование свойств новых высокоэнтропийных оксидов типа $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$	139
<u>Хвощевская Я.А.</u> , Попков В.И. Глицин-нитратное горение как метод получения предкерамических порошков гексаферритов для постоянных магнитов	140
Ходов И.А. Структурно-динамические характеристики пористых материалов в scCO_2 по данным ЯМР	141
<u>Цзи Ц.</u> , Мельникова Н.А., Глумов О.В., Мурин И.В. Твердые электролиты на основе Li_3InCl_6 : механохимический синтез и физико-химические свойства	142
<u>Цян Ч.</u> , Альмяшева О.В. Влияния параметров синтеза на формирование BiFeO_3 в условиях растворного горения	143
<u>Шевченко А.А.</u> , Писаренко Е.В., Пономарев А.Б. Синтез высокоэффективных катализаторов на основе модифицированных цеолитов типа ZSM-5	144
<u>Шергин А.В.</u> , Шидловская П.К., Белая Е.А. Структура и люминесцентные характеристики редкоземельных форм $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, синтезированного на катионообменной матрице	145
<u>Ярушина Д.В.</u> , Литвинюк К.С., Анандкумар Мариappaн, Рыбальченко К.Г., Зайцева О.В., Трофимов Е.А. Синтез высокоэнтропийных фторидов со структурой флюорита и исследование их свойств	146
Ярушина Д.В., Литвинюк К.С., Сударсан Шанмуговел, Анандкумар Мариappaн, Рыбальченко К.Г., Зайцева О.В., Трофимов Е.А. Влияние температуры прокаливания на размер кристаллитов и морфологию новых высокоэнтропийных оксидов $\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{X}_{0,2}\text{O}_2$ ($\text{X} = \text{Zr}$ или Hf) со структурой флюорита	147
<u>Яценко Д.В.</u> , Бугров А.Н. Светочувствительные мультислоенные антрацен и кумаринсодержащие полиуретаны с эффектом памяти формы	148
4. Экспериментальные методы и приборы для синтеза, идентификации, изучения структуры и физико-химических свойств материалов	
Абдуллин И.Ш., <u>Мастюков К.Ш.</u> , Миронов С.В. Исследование микроструктуры титановых сплавов после воздействия потока низкоэнергетических ионов	150
Азаров А.В., Политико А.А., <u>Рожков С.С.</u> , Дьяконов В.А. Исследование электрических характеристик пластиков для 3D-печати	151

<u>Белов К.В.</u> , Опарин Р.Д., Мололина А.А., Дышин А.А., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г., Ходов И.А. Особенности структурных превращений флуфенамовой кислоты в результате реакции с диоксидом углерода: исследование методом ЯМР	153
<u>Бочарников Д.А.</u> , Кучма Е.В. Инструментальный метод определения нестехиометрии материалов	154
<u>Габдулхаев М.Н.</u> , Гатиатулин А.К., Горбачук В.В., Зиганшин М.А. Способы получения метастабильных полиморфов компонентов лекарственных препаратов	155
<u>Галиев Ф.Ф.</u> , Малахов А.Ю., Шибаква Н.С. Фазообразование в Ni-Al в процессе газовой экструзии внутри стальной оболочки методом закалки продуктов реакции	156
<u>Иванова Ю.А.</u> , Кудрявцев А.Л., Серебренникова П.С., Громилов С.А. Повышение точности рентгенографического исследования поликристаллических материалов в схеме Дебая–Шеррера	157
<u>Калашникова Е.И.</u> , Яковлева А.Д., Возняковский А.А. Оценка эффективности наножидкостей, модифицированных малослойным графеном, в реальных охлаждающих системах	158
<u>Комаров К.С.</u> , Николаева Е.А. Механические свойства пластиков для 3Д-печати	159
<u>Саунина С.И.</u> , Лупицкая Ю.А., Викулова М.А., Бурмистров Л.О., Бутаков А.В., Васильева А.А. Исследование металлоподобных твердых тугоплавких карбидов методами колебательной спектроскопии	160
<u>Суслова Е.В.</u> , Ульянов А.Н., Савилов С.В., Шашурин Д.А., Шелков Г.А. Электронная структура композитов Ln_2O_3 -малослойные графитовые фрагменты	161
Туровцев В.В. Расчёт термодинамических свойств соединений в ангармоническом приближении с учётом конформационного пространства	162
Хлевой Б.Б., <u>Гаврилов В.Р.</u> , Григорьева И.А., Отряскин Д.А. Высокотемпературные реперные точки на основе фазовых переходов плавления систем металл-углерод	163
<u>Цветков Д.С.</u> , Малышкин Д.А., Серeda В.В. Учебный дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока «Колибри – 1.1»	164
Чуракова А.А. Анализ роли многократных мартенситных превращений в микроструктуре, механических и коррозионных свойствах сплава TiNi	165