

Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении

2–3 ноября 2022 г., Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Новосибирский государственный университет

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова»

Центр коллективного пользования
«Сибирский кольцевой источник фотонов»

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера

**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

2–3 ноября 2022 г.

Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

Новосибирск
2022

УДК 620.22+52.624

ББК 30.3+24.44

Ш67

Ответственные редакторы

д-р физ.-мат. наук, проф. С. В. Цыбуля, канд. хим. наук К. И. Шефер

Ш67

Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении (2–3 ноября 2022 г., Новосибирск, Россия) : Сб. тез. / под ред. С. В. Цыбули, К. И. Шефера ; Новосиб. гос. ун-т ; ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» ; Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» ; Ин-т ядерной физики СО РАН. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2022. – 128 с.

ISBN 978-5-4437-1384-7

Сборник включает тезисы пленарных, устных и стеновых докладов по следующим направлениям: методики диагностики состава и структуры функциональных материалов с использованием рентгеновского, в том числе синхротронного, излучения; аппаратно-техническое и программное обеспечение синхротронных и нейтронных исследований; комплексные исследования структуры и свойств материалов с использованием дифракционных и спектральных методов.

УДК 620.22+52.624

ББК 30.3+24.44

ISBN 978-5-4437-1384-7

© Новосибирский государственный
университет, 2022

© ФИЦ «Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН», 2022

© Центр коллективного пользования
«Сибирский кольцевой
источник фотонов», 2022

© Институт ядерной физики СО РАН, 2022

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Источники синхротронного излучения: принципы, параметры и поколения

С. В. Ращенко

Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева, Новосибирск, Россия

✉ rashchenko@igm.nsc.ru

Несмотря на то, что в 2022 году исполнилось 75 лет со дня первого наблюдения рукотворного синхротронного излучения (СИ), а эксперименты по исследованию вещества с его помощью проводятся уже более 50 лет, учёным XXI века посчастливилось стать свидетелями создания источников СИ нового поколения и использовать их уникальные характеристики. В этой лекции будут представлены основы физики генерации СИ, важные для пользователей параметры источников излучения, а также возможности, открываемые источниками нового поколения.

Спектроскопия рентгеновского поглощения в гетерогенном и гомогенном катализе*

А.Л. Бугаев

Международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов Южного федерального университета

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) давно зарекомендовала себя как мощный инструмент исследования активных центров катализаторов. В последнее десятилетие активно развивается *operando*-методология, заключающаяся в измерении материалов при реалистичных технологических условиях, в частности, в ходе протекания каталитических реакций, в том числе при повышенных температурах и давлениях.

В данном докладе приводится обзор ряда успешных примеров исследования эволюции активных центров палладия и рутения в гомогенных и гетерогенных катализаторах. Объясняются теоретические и экспериментальные основы метода XAS, а также особенности анализа протяженной (EXAFS) и оклопороговой (XANES) областей спектра. Описываются установки для проведения экспериментов в режиме *operando* в газовой и жидкой фазе при повышенных температурах и давлениях. Приводятся примеры, как результаты XAS спектроскопии соотносятся с квантово-химическими расчетами и каталитическими испытаниями.

Литература

- [1] K. Janssens, A. Bugaev, et al. Evolution of the active species of homogeneous Ru hydrodeoxygenation catalysts in ionic liquids. *Chem. Sci.* **2022**
- [2] I. Beckers; A. Bugaev; D. De Vos. C-H Coupling of N-Heteroaromatic Pharmaceuticals: Increasing Activity and Functional Group Tolerance via Rational Catalyst Design. *in press*.
- [3] J. Dallenes, A. Bugaev, et al. Zeolite-enhanced transfer hydrocyanation between nitriles and olefins: Expanding the conceptual utility of shape-selectivity in microporous catalysts. *in press*.
- [4] Kozyr, E. G.; Bugaev, A. L.; Guda, S. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Janssens, K.; Smolders, S.; De Vos, D.; Soldatov, A. V., Speciation of Ru Molecular Complexes in a Homogeneous Catalytic System: Fingerprint XANES Analysis Guided by Machine Learning. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (50), 27844–27852.
- [5] Bugaev, A. L.; Usoltsev, O. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Brunelli, M.; Groppo, E.; Pellegrini, R.; Soldatov, A. V.; van Bokhoven, J., Hydrogenation of ethylene over palladium: Evolution of the catalyst structure by operando synchrotron-based techniques. *Faraday Discuss.* **2021**, 229, 197–207.
- [6] Usoltsev, O. A.; Pnevskaya, A. Y.; Kamyshova, E. G.; Tereshchenko, A. A.; Skoryni-na, A. A.; Zhang, W.; Yao, T.; Bugaev, A. L.; Soldatov, A. V., Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides. *Nanomaterials* **2020**, 10 (9), 1643.

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-5853.2021.1.2.

Комбинированные рентгенодифракционные и квантовохимические исследования для создания новых лекарственных форм*

А.А. Корлюков, А.В. Вологжанина

ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Основным компонентом любой лекарственной формы является активная фармацевтическая субстанция (АФС), которая может представлять собой как индивидуальное нейтральное вещество, так и соль, сокристалл, гидрат или сольват. Создание новых лекарственных форм само по себе является сложным и дорогостоящим процессом, однако оно почти всегда начинается с изучения строения АФС, ее активных метаболитов, соответствующих комплексов с различными биомакромолекулами, а также поиска твердых форм, которые могут образоваться в ходе производственного процесса, включая образование нежелательных полиморфов. Для решения этой задачи широко применяются рентгенодифракционные методы и различные приближения для атомистического моделирования (квантовохимические расчеты и пр.).

Для получения точных данных о пространственном строении особо важным является использование синхротронного излучения, поскольку оно позволяет изучить образцы, характеризующиеся низкоинтенсивной дифракционной картиной, что недоступно для лабораторных дифрактометров. С другой стороны, существует и ряд ограничений, мешающих получить точные рентгенодифракционные данные, необходимые для получения информации о распределении валентной электронной плотности. Определенные трудности существуют и при уточнении порошковых структур. В докладе данные ограничения предполагается рассмотреть на ряде примеров и рассмотреть пути их преодоления.

В данном докладе будет рассмотрена методология совместных рентгенодифракционных и квантовохимических исследований для установления пространственного строения различных АФС и установления природы и энергии межмолекулярных взаимодействий в их кристаллах, а также в комплексах типа «лиганд-рецептор» на примерах иматиниба, абиратерона (применяются в терапии онкологических заболеваний), нуклеозидных и ненуклеозидных агентов для терапии ВИЧ (прежде всего ламивудина), перспективных АФС для терапии COVID-19 (на основе фавипиравира и нирматрелвира), потенциальных противотуберкулезных препаратов. В ходе доклада будут обсуждены особенности получения чистых порошковых образцов, выращивания монокристаллов новых потенциальных АФС, получения экспериментальных и расчетных данных об их пространственном строении и распределении электронной плотно-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-03-00241. Авторы также благодарны н.с. П.В. Дороватовскому и м.н.с., к.ф-м.н. Р. Светогорову за измерение монокристальных и порошковых рентгенодифракционных данных на станции «Белок» НИЦ «Курчатовский институт».

сти как в соответствующих кристаллах, так и в комплексах типа «лиганд-рецептор». Для решения последней задачи в качестве начальной точки использованы структурные данные из белковой базы структурных данных PDB с последующим квантовохимическим расчетом (QM/MM, GFN2-xTB и т. д.). Особое внимание в докладе будет уделено сравнению информации о природе и энергии межмолекулярных взаимодействий, получаемой из расчетной и экспериментальной функций распределения электронной плотности.

Особенности использования метода МУРР для анализа твердофазных наноматериалов*

Ю. В. Ларичев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет

✉ ylarichev@gmail.com

Разработка новых наноматериалов различного назначения непрерывно связана с развитием физических методов исследования для их анализа и идентификации. Такие методы, как ПЭМ и РФА широко используются для характеризации наноматериалов, но в силу своей специфики, имеют ряд определенных ограничений. Для расширения возможностей более полной характеризации наноматериалов необходимо использовать данные других методов исследования. Один из наиболее универсальных, метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), широко используется для исследования различных нанообъектов в диапазоне от 1 до 150 нм. Основные успехи данного метода в первую очередь связаны с развитием программного обеспечения, позволяющего относительно быстро и просто решать “обратные задачи” связанные с преобразованием сигналов от рассеянного нанообъектами излучения в структурную информацию о них. Это получило бурное развитие для анализа структуры белков в растворах и для других жидких систем, содержащих наночастицы (soft matter). В тоже время, исследований с помощью МУРР именно твердофазных наносистем, относительно немного и они не систематичны. В первую очередь это обусловлено дополнительной сложностью интерпретации полученных результатов, поскольку малоугловое рассеяние может наблюдаться как от пор, так и от частиц разных фаз, а также быть результатом их интерференции друг с другом. Известны разные способы и подходы для учета и коррекции этих особенностей метода МУРР применительно к твердофазным системам. В лекции представлен комплексный подход, рассматривающий эти способы получения селективной структурно-дисперской информации от частиц искомой фазы в полифазных объектах различной природы (нанесенные катализаторы, природные материалы, биокомпозиты и др.) с помощью МУРР. Продемонстрированы новые возможности метода МУРР для анализа твердофазных наносистем и обсуждены особенности сравнения данных для разных методов исследования.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № ААА-А-А21-121011390053-4). Также автор выражает благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за представление измерительного оборудования.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Моделирование теплонапряжённого состояния кремниевого зеркала источника синхротронного излучения

М. В. Горбачев¹, В. С. Наумкин^{1,2}, Д. П. Каравесов¹

¹Новосибирский государственный
технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт теплофизики
им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ vsnaumkin@itp.nsc.ru

Тепловой поток, падающий от источника синхротронного излучения на элементы конструкции синхротронных станций (керамические зеркала, бериллиевые окна и т. п.), может привести к локальному перегреву, и как следствие к деформации или разрушению элементов оборудования. Вследствие этого возникает необходимость в эффективном отводе теплового потока от перегреваемых поверхностей устройств.

В данной работе рассматривается задача сопряженного тепло-прочностного анализа на примере зеркала с боковыми вырезами («smart-cut») и охлаждением (рис. 1). Очевидно, что наибольшие деформации будут возникать на узкой полоске зеркала, а остальная поверхность будет оставаться практически не подверженной деформациям.

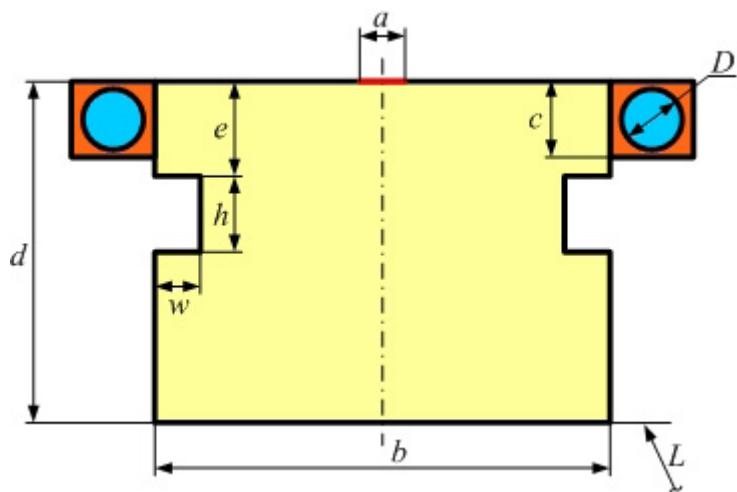


Рис. 1. Схема исследуемого керамического зеркала

Тепловой поток подавался сверху зеркала, ширина облучаемой зоны была равна размеру « a », длина — варьировалась. Плотность теплового потока задавалась в двух вариациях: переменной (в зависимости от координат) и постоянной, равной интегрально-

му из первого случая ($10^6 \text{ Вт}/\text{м}^2$). Материал зеркала — кремний. Моделирование проводилось как без учёта медного радиатора, так и при его наличии. Ширина охлаждаемой области (радиатора) равнялась «с». При охлаждении «без радиатора» на поверхности «с» задавалась температура охладителя (вода) и значение коэффициента теплоотдачи. На остальных границах задавались условия лучистого теплообмена с окружающей средой (вакуум, температура 25°C , степень черноты зеркала задавалась равной единице). Ввиду того, что охлаждение подавалось по двум независимым трубкам, то рассматривалась плоскосимметричная задача.

Режим теплообмена считался стационарным. Коэффициент теплопроводности кремния задавался как функция от температуры, полученной после аппроксимации данных [1]. Температура охлаждающей воды принималась равной 22°C .

На рис. 2 представлены характерные поля температур и перемещений. Максимум температуры приходится по середине, падающего теплового потока. Так же в этой области наблюдаются максимальные деформации (перемещения) зеркала.

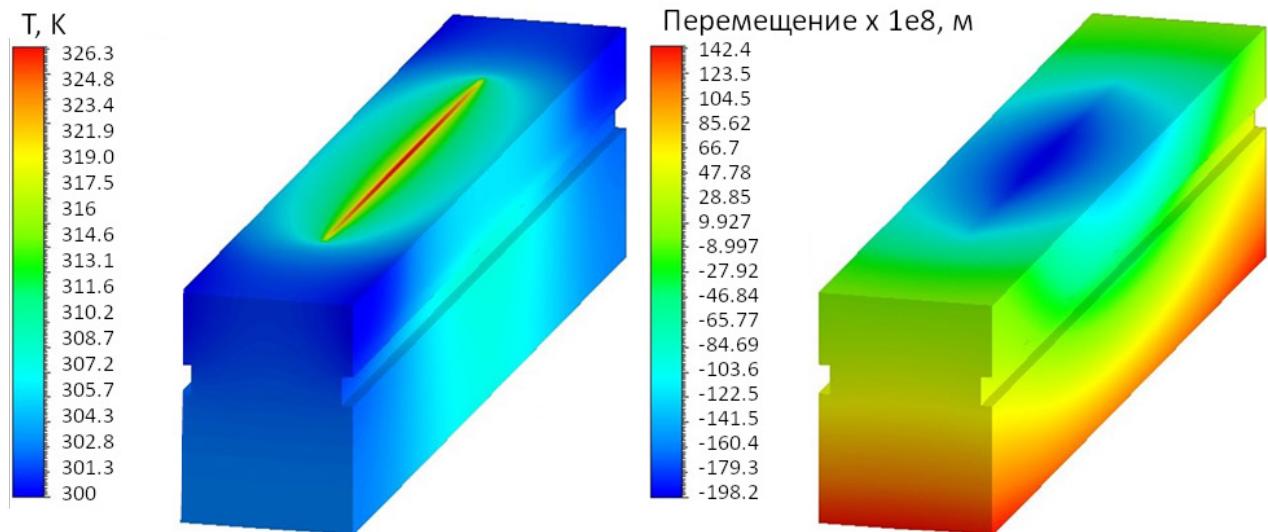


Рис. 2. Характерное распределение температуры и перемещений по поверхности зеркала

На рис. 3 представлены профили температуры поперёк зеркала от оси симметрии к радиатору на длине $b/2$ при варьировании коэффициента теплоотдачи с боковой поверхности. На данное сечение приходится максимум теплового потока. В рассматриваемом случае моделировалась задача без радиатора. Максимум температуры находится для рассмотренных режимов на оси зеркала. При увеличении коэффициента теплоотдачи наблюдается общее снижение температуры поверхности зеркала. При увеличении значения $\alpha > 6000 \text{ Вт}/\text{м}^2\text{К}$ (что эквивалентно увеличению расхода теплоносителя) температура поверхности зеркала практически не изменяется. При этом в работе [2] и других отмечается целесообразность задания значения коэффициента теплоотдачи

на охлаждаемой поверхности зеркала на уровне $\alpha=3000 \text{ Вт}/\text{м}^2\text{K}$, но обоснование такого выбора не аргументируется.

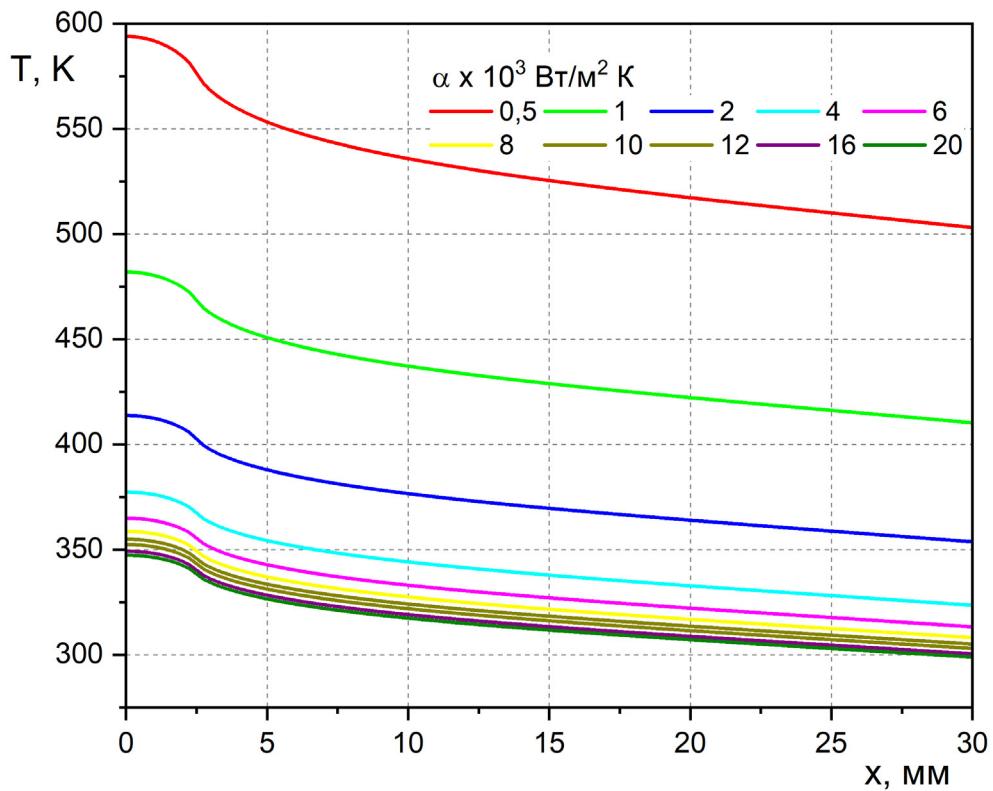


Рис. 3. Распределение температуры верхней поверхности от плоскости симметрии к периферии поперек зеркала

Литература

- [1] Touloukian YS, Powell RW, Ho CY, Klemens PG. // Thermal Conductivity.-1970.- Boston, MA: Springer US
- [2] Philipp Brumund et al. Thermal optimization of a high-heat-load double-multilayer monochromator // J. Synchrotron Rad.-2021.- V. 28.- pp. 1423-1436

Влияние условий синтеза на формирование кобальтсодержащих гидросиликатов и гидрогермантов*

Е. К. Храпова, А. А. Красилин

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

✉ e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

Слоистые гидросиликаты $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила представляют собой наносвитки, образованные двумя подслоями — бруситоподобным, состоящим из октаэдров MgO_6 , и кремнийкислородным, состоящим из тетраэдров SiO_4 . Размерное несоответствие двух подслоев приводит к их изгибу [1]. Изоморфное замещение в катионной подрешетке потенциально позволит расширить области применения материалов на основе хризотила.

В данной работе в октаэдрической подрешетке полностью или частично заменили Mg^{2+} на Co^{2+} для получения наносвитков состава $(Co_xMg_{1-x})_3Si_2O_5(OH)_4$, где $x = 0.2, 0.4\dots 1$. В тетраэдрической позиции замещали Si^{4+} на Ge^{4+} для исследования возможности формирования однофазных продуктов реакции, их состава и структуры ввиду отсутствия в литературе данных о таком соединении.

Получение кобальтсодержащих слоистых гидросиликатов и гидрогермантов вызывает сложности из-за возможности окисления Co^{2+} до Co^{3+} . Для предотвращения окисления синтез осуществлялся путем обратного соосаждения в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. Далее образцы подвергались гидротермальной обработке при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 30 бар, в течение 168 ч в 0.1 М растворе $NaOH$. В случае гидрогермантов были получены плохо окристаллизованные нанопластины уже на этапе синтеза, после гидротермальной обработки наблюдались хорошо окристаллизованные нанопластины, а в случае гидросиликатов — наносвитки и оксид кобальта Co_3O_4 , который присутствует во всех образцах, что связано с частичным окислением кобальта в системе.

Для предотвращения окисления кобальта на этапе гидротермальной обработки в качестве ингибитора окисления использовали Na_2SO_3 , что привело к формированию однофазных образцов с хризотилоподобной структурой во всем диапазоне значений x . Полученные образцы представляли собой наносвитки различной морфологии, увеличение содержания кобальта в системе приводило к уменьшению размеров частиц.

Литература

- [1] Krasilin A. A., Nevedomsky V. N., Gusarov V. V. // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. T.121(22). С. 12495–12502.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00151.

**Гидротермальный синтез и исследование
кристаллической структуры фазы пирохлора,
формирующейся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-(H}_2\text{O)}$ ***

М. С. Ломакин^{1,2}, О. В. Проскурина^{1,3}

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

²Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

✉ lomakinmakariy@gmail.com

Широкий спектр функциональных свойств фаз со структурой пирохлора, содержащих Bi и d-элементы, определяет перспективы использования материалов на их основе во многих областях техники и технологии [1–3]. Фазы со структурой пирохлора характеризуются возможностью широкого варьирования химического состава катионных подрешеток, что стимулирует поиск новых областей их применения. Метод синтеза будет влиять на специфические особенности структуры пирохлора, состав подрешеток, размер и морфологию кристаллитов, что в конечном итоге определит функциональные свойства материалов.

В работе [4] исследовано влияние условий гидротермального синтеза (рН гидротермального флюида) на состав и структурные параметры нанокристаллических частиц на основе фазы переменного состава, формирующемся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-(H}_2\text{O)}$, со структурой кубического пирохлора $A_2B_2\text{O}_6\text{O}^{\circ} = (\text{Bi}, \text{Fe}, V_A)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\circ}$, где V_A — катионные вакансии на позиции A (далее BFWO). Установлено, что рН гидротермального флюида влияет на химический состав фазы BFWO, который, в свою очередь, определяет распределение железа по подрешеткам $A_2\text{O}^{\circ}$ и $B_2\text{O}_6$ и степень неоднородности непосредственного окружения атомов железа в пределах первой координационной сферы.

Структурные параметры фазы BFWO были уточнены методом Ритвельда, и было установлено распределение Fe по структурно неэквивалентным позициям. Показано, что доля Fe в позиции A от общего количества Fe зависит от химического состава фазы BFWO и может варьироваться от 0 до ~15 %. Результаты мессбауэровской спектроскопии показали, что атомы Fe характеризуются двумя состояниями, которые существенно различаются с точки зрения ближайшего окружения, однако не представляется возможным объяснить различия в состоянии атомов железа их одновременным присутствием в позициях A и B. Было обнаружено, что при любом составе фазы BFWO железо

* Авторы выражают глубокую признательность чл.-корр. РАН В. В. Гусарову за ценные советы и внимание к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-63-47016.

преимущественно находится в подрешетке B_2O_6 , однако, при увеличении относительного количества висмута в структуре, наблюдается переход атомов железа из позиции A в позицию B , что приводит к повышению степени деформации кислородных октаэдров, образующих подрешетку B_2O_6 .

Литература:

- [1] Jitta R. R., Gundebolina R., Veldurthi N. K., Guje R., Muga V. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications — a review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2015. V.90(11). P.1937–1948. DOI: 10.1002/jctb.4745
- [2] Greedan J. E. Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V.408–412. P.444–455. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.084
- [3] Gardner J. S., Gingras M. J.P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides // Reviews of Modern Physics. 2010. V.82(1). P.53–107. DOI: 10.1103/revmodphys.82.53
- [4] Lomakin M. S., Proskurina O. V., Sergeev A. A., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Voznesenskiy S. S., Gusarov V. V. Crystal structure and optical properties of the Bi-Fe-W-O pyrochlore phase synthesized via a hydrothermal method // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V.889(11). Art. 161598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161598

Применение компьютерных технологий для предварительного анализа EXELFS спектров*

Э.Ф. Хаметова^{1,2}, О.Р. Бакиева²

¹ Удмуртский Государственный Университет, Ижевск, Россия

² Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН, Ижевск, Россия

✉ elinaphanilevna851@gmail.com

В настоящее время актуальным является все большая минимизация электроники, а вместе с этим создание и исследование поведения в различных условиях наноразмерных материалов. Это обуславливает необходимость получения информации о локальном атомном строении веществ, поскольку часто высокие функциональные свойства достигаются за счет строго определенной локализации атомов в пространстве.

Среди современных методов исследования локальной атомной структуры существует метод, основанный на электронном возбуждении — EXELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure), где происходит процесс регистрации энергетических потерь электронов. Данные спектры формируются в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном окружении возбужденного атома. EXELFS являются EXAFS-подобными и несут в себе информацию о параметрах локальной атомной структуры — парциальных координационных числах, длинах химических связей, параметрах термического рассеяния атомов.

Однако при работе с экспериментальными данными возникает ряд проблем, связанных с корректной обработкой спектров и их последующим анализом. Данная работа является одним из этапов разработки решения проблемы получения из экспериментальных данных EXELFS информации о параметрах локального атомного строения материала. Существует необходимость создания программного комплекса обработки EXELFS спектров с целью получения параметров локальной атомной структуры — парциальных координационных чисел, длин химической связи и параметров их тепловой дисперсии. Результат, достигнутый к настоящему моменту — создан модуль для предварительного анализа спектров, в котором закладывается необходимая информация: сведения об энергии связи и структурные данные. Модуль принимает экспериментальный спектр и определяет энергию связи, а через нее химический элемент и край возбуждения, после чего определяется структура.

* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ №121030100002-0. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности,nanoструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Теоретическое моделирование спектроскопии резонансного неупругого рентгеновского рассеяния воды, метанола и уксусной кислоты в газовой и жидкой фазах*

Н. Ю. Игнатова¹, С. П. Полютов¹, В. В. Кимберг^{1,2}, М. Оделиус³,
П. О. Краснов¹, В. Ваз Да Круз⁴, А. Фелиш^{4,5}, Ф. Х. Гельмуханов^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Королевский технологический институт, Стокгольм, Швеция

³Стокгольмский университет, Стокгольм, Швеция

⁴Научный центр Гельмгольца, Берлин, Германия

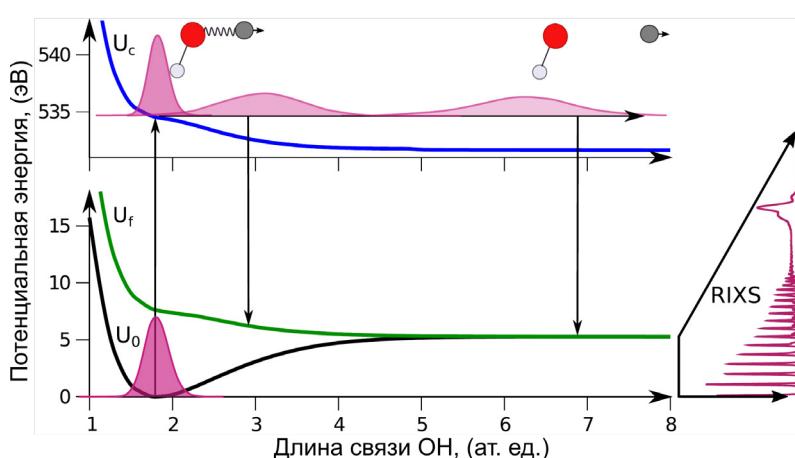
⁵Университет Потсдама, Потсдам, Германия

✉ nyignatova@sfu-kras.ru

В настоящем тезисе представлено теоретическое моделирование рентгеновских спектров поглощения (X-ray absorption (XAS)) и спектров резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS) таких жидкостей с водородной связью, как вода, метанол и уксусная кислота.

Метод RIXS [1], являясь методом спектроскопии свободным от неоднородного уширения, имеет сверхвысокое спектральное разрешение, что позволяет получить колебательное разрешение даже в жидкой фазе [2–4] при рассеянии в основное электронное состояние. Стоит также отметить, что для многих систем одно из первых оставно-возбужденных состояний является диссоциативным или слабосвязанным [5], что приводит к быстрому удлинению и разрыву молекулярной связи. В случае RIXS для этого оставно-возбужденного состояния открывается уникальная возможность исследовать внутри- и межмолекулярные взаимодействия для больших отклонений от равновесной геометрии, а также извлекать из экспериментальных данных поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вплоть до предела диссоциации (см. рисунок). В свою очередь, отстройка энергии возбуждения от резонанса с оставно-возбужденным состоянием позволяет локализовать колебательное возбуждение на конкретной связи, получая, таким образом, информацию о ППЭ вдоль данной связи [2–5]. Данные преимущества метода спектроскопии RIXS, наряду с увеличением спектрального разрешения современных рентгеновских спектрометров, делают RIXS и XAS важными инструментами изучения сети водородных связей (ВС) в жидкостях. Наша задача состоит в надлежащем теоретическом описании квантовой электрон-ядерной динамики в спектрах XAS и RIXS и объяснении их особенностей в их связи со строением и свойствами исследуемых систем.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-12-00193), Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSRZ-2020-0008), НИ благодарит Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (№ 19-1-4-66-1, конкурс «Молодой кандидат наук»).



Распространение ядерного волнового пакета в случае сверхбыстрой диссоциации в первом оставно-возбужденном состоянии молекулы воды. Соответствующий спектр квазиупругого канала рассеяния с колебательным разрешением приведен на правой панели

Методология расчета спектров RIXS обычно основана на формализме Крамерса-Гейзенберга в стационарной, зависящей от времени и гибридной формах [1,3]. Учет электрон-колебательной динамики требует решения уравнения движения, включающего электронные и ядерные степени свободы, которые во многих случаях можно разделить, применяя приближение Борна-Оппенгеймера, тем самым упростив вычислительную задачу. Для расчета сечения рассеяния RIXS нами предложен метод смешанной динамики [1,3,4], где диссоциативные и квазидиссоциативные степени свободы описываются путем численного решения нестационарного многомерного уравнения Шредингера для ядерного волнового пакета, тогда как моды со связанным потенциалом учтены через амплитуды Франка-Кондона. Такой гибридный подход имеет преимущества перед другими методами, поскольку позволяет описывать ядерную динамику в процессе диссоциации с наименьшими временными затратами. В докладе будут представлены результаты исследования электронно-колебательной динамики в основном, валентно- и оставно-возбужденных состояниях воды [3,5], метанола[4] и уксусной кислоты [6] в теоретических и экспериментальных спектрах XAS и RIXS с применением предложенного подхода.

В заключение стоит сказать, что при моделировании спектроскопии резонансного неупругого рентгеновского рассеяния RIXS в газовой и жидкой фазе важно одновременно учитывать квантовые эффекты ядерной динамики и межмолекулярное взаимодействие, а именно водородную связь.

Литература

- [1] Gel'mukhanov, et al. // Rev. Mod. Phys. 2021. V.93. P. 035001.
- [2] Pietzsch A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 088302.
- [3] Couto R. C. et al. // Nat. Comm. 2017. V. 8. P.14165.
- [4] Vaz da Cruz V., et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150 (23). P. 234301.
- [5] Ertan E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 14384.
- [6] V. Savchenko et. Al. // Sci. Rep. 2021, V. 11, P. 4098.

**Структура ионов серебра в силикатных стёклах
и формирование биметаллических наночастиц Au-
Ag под воздействием лазерного излучения по данным
спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS)***

В. В. Срабионян, Д. С. Рубаник, А. В. Скунова, И. А. Викленко,
Г. Б. Сухарина, В. А. Дурыманов, Л. А. Авакян, Л. А. Бугаев

Физический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

✉ rubanik@sfedu.ru

Формирование серебряных наночастиц в диэлектрических матрицах широко изучается из-за проявляющихся уникальных линейных и нелинейных оптических свойств, которые определяются поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [1]. Из-за уникальных свойств такие матрицы перспективны для применения в разных областях: оптоэлектронике и наноплазмонике [2].

Для получения стабильных наночастиц с определенными характеристиками ППР необходимо знать локальную атомную структуру ионов серебра и золота в стеклянной матрице. Наиболее подходящим для этих целей является метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAES).

В данной работе плазмонные наночастицы серебра были сформированы с помощью ионно-зарядового обмена при использовании УФ лазерного излучения (ArF лазер, 193 нм) [3]. К-край Ag был измерен на источнике синхротронного излучения ESFR на станции BM26A в флуоресцентном режиме.

С помощью рентгеновской околоспороговой спектроскопии поглощения (XAES) определены наиболее вероятные модели локальной атомной структуры в окрестности ионов серебра в силикатных стеклах (рис. 1). Установлено, что ионы серебра в стекле взаимодействуют с немостиковыми атомами кислорода, и лишь небольшая часть ионов серебра при дальнейшем воздействии лазерного излучения восстанавливается и образует наночастицы, что отражается

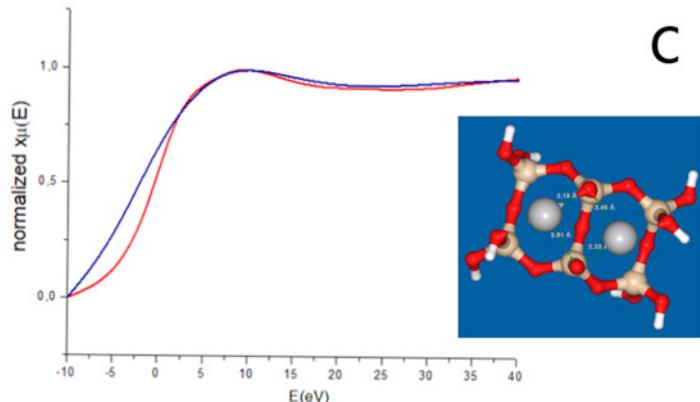


Рис. 1. Сконструированная трехмерная модель структуры и сравнение теоретического (синяя линия) и экспериментального (красная линия) спектров

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-12-00106.

в незначительных изменениях на модулях Фурье-образах экспериментальных спектров (рис. 2).

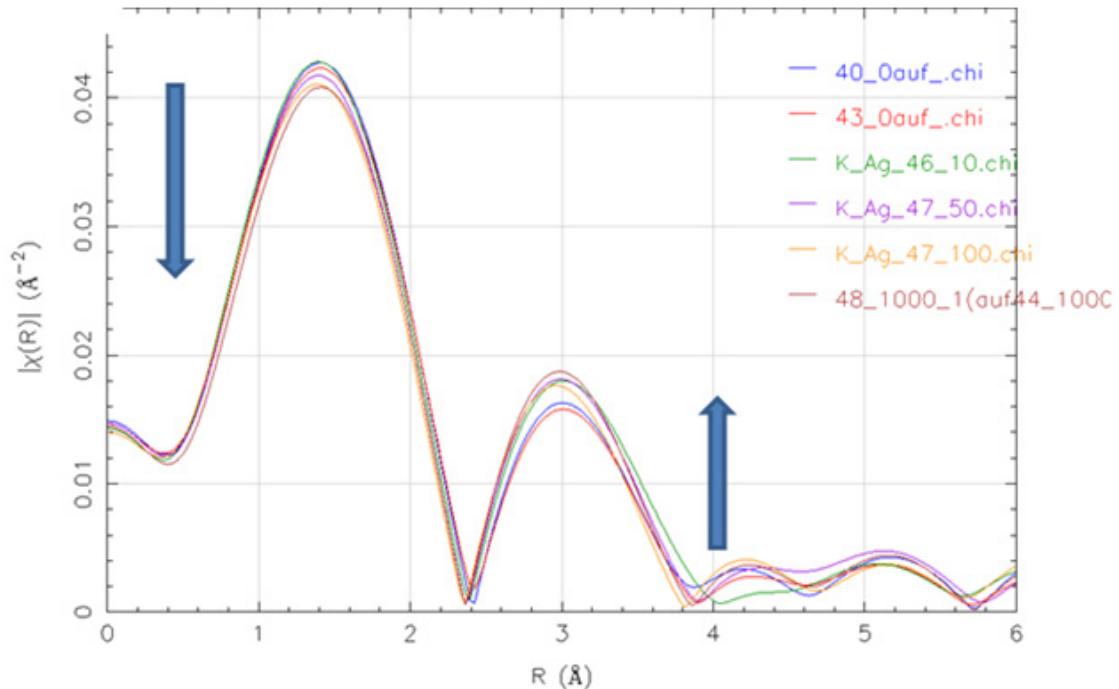


Рис. 2. Модули Фурье-образов экспериментальных спектров EXAFS для образцов, подвергшихся воздействию различного количества лазерных импульсов

Также при использовании анализа спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) получены радиальное окружение ионов Ag в стекле, динамика роста металлических связей у атомов Ag под воздействием лазерных импульсов.

Литература

- [1] Stockman M. I. // Opt.Express. 2011. T.11. P. 22029–22106
- [2] Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W. //Nature. 2003. T 424. P. 824–830
- [3] Heinz M., Srbabionyan V. V., Bugaev A. L., Pryadchenko V. V., Ishenko E. V., Avakyan L. A., Zubavichus Y. V., Ihlemani J., Meinertz J., Pippel E., et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. T.681. P. 307–315

ИК-спектроскопия для анализа структуры гидридной фазы палладия*

Б.О. Проценко, А.А. Скорынина, О.А. Усольцев, А.Л. Бугаев

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия

✉ bprocenko@sfedu.ru

Во множестве релевантных каталитических процессов используются наночастицы палладия, чья активность может меняться в ходе реакции вследствие образования гидридных, оксидных и карбидных фаз палладия [1]. Следовательно, разработка метода экспресс-диагностики структуры палладиевых наночастиц, претерпевающих изменение при образовании примесных фаз, представляет интерес для науки и индустрии. В данной работе делаются первые шаги в разработке подобного метода: проведены измерения методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) и инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) коммерческого Pd/Al₂O₃ катализатора в разных потоках H₂ с малым постоянным потоком CO. Далее создана база данных дескрипторов DRIFTS спектров, полученных после деконволюции, и дополнена расчётом методом теории функционала плотности (DFT). Применением алгоритмов машинного обучения на базе доказана возможность извлечения структурных параметров гидридной фазы палладия, таких как отношение Pd/H и Pd-Pd межатомарные расстояния, из DRIFTS спектров адсорбированного CO.

Литература

- [1] A. L. Bugaev, A. A. Guda, I. A. Pankin, E. Groppo, R. Pellegrini, A. Longo, A. V. Soldatov, C. Lamberti, The role of palladium carbides in the catalytic hydrogenation of ethylene over supported palladium nanoparticles, *Catalysis Today* 336 (2019) 40–44.

* Авторы благодарят Министерство Науки и Высшего Образования Российской Федерации за финансовую поддержку (Соглашение № 075-15-2021-1363).

Определение особенностей структуры соединений железа на основе глубокого машинного обучения*

А.А. Смирнова, А.А. Митрофанов, В.В. Королев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

✉ smirnova.anastasia2304@gmail.com

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS — X-ray absorption spectroscopy) является мощным современным методом исследования вещества. Спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS — extended X-ray absorption fine structure) позволяет определять геометрическую структуру системы, обработка области ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов позволяет идентифицировать электронную структуру системы. Положение основного пика определяется степенью окисления элемента, тонкая структура спектров содержит информацию об окружении атома, электрон-электронных взаимодействиях, переносе заряда, межмолекулярной гибридизации.

К сожалению, подробная информация о структуре исследуемой системы требует сложной обработки данных спектров. Необходимо провести тщательную подгонку Фурье преобразования EXAFS-данных или смоделировать спектры XANES с помощью точного квантово-химического расчета. Эти подходы не всегда имеют однозначную интерпретацию из-за сложной тонкой структуры спектров. Машинное обучение — это область компьютерных наук, которая имеет широкое применение в том числе и в материаловедении. Использование математических алгоритмов позволяет пренебречь сложностью задачи интерпретации спектров и избежать ошибок, связанных с человеческим фактором.

Мы собрали базу данных спектров XANES на K и L₃-краях железа, смоделированных с помощью FDMNES-кода [1], оригинальные структуры были взяты из базы данных The Materials Project [2]. На основе рассчитанных данных мы создали нейронную сеть, позволяющую прогнозировать окружение железа (в частности, координационное число, расстояния между соседними атомами и т. д.) на основе спектров с двух краев. Полученные результаты показывают хорошую корреляцию между предсказанными и рассчитанными данными, а также выгоду от обучения на спектроскопических данных по краевым переходам.

Литература

- [1] Bourke J.D, Chantler C. T., Joly Y. // J. Synchrotron Rad. 2016. V.23. P.551–559.
- [2] Jain A. , Ong S. P., Hautier G., Chen W. et al. // APL Materials. 2013. V.1(1). P.011002.

* «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов» — проект 075-15-2021-1353.

**Спектроскопические методы XAS, HRMS, NMR
и DFT-моделирование реакции кросс-электрофильного сочетания
в системе Pt(II) — NaI — CH₃I — C₂H₃I — ацетон ***

Д. В. Никитенко¹, А. Л. Бугаев², Т. В. Краснякова¹, С. А. Митченко¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко, Донецк

²Международный исследовательский институт интеллектуальных
материалов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

✉ nykytenko.dv@gmail.com

Катализируемые комплексами переходных металлов реакции кросс-сочетания являются широко распространенным приемом получения многих ценных продуктов [1–3]: биологически активных соединений, фармацевтических препаратов, арохимиков, оптических материалов и т. п. Традиционно при С-С сочетании в реакцию вступают электрофильный и нуклеофильный реагенты, при этом электрофил окислительно присоединяется к комплексу металла, а нуклеофил вводится в металлокомплекс путем перemetаллирования из металлоорганического соединения. Однако в последнее время наблюдается рост интереса к прямому сочетанию двух электрофилов — кросс-электрофильному сочетанию, осуществляющему благодаря последовательному окислительному присоединению реагентов. Этот синтетический прием позволяет избежать синтеза зачастую опасных и непростых в обращении элементоорганических нуклеофилов, используемых при традиционном кросс-сочетании.

Нам удалось в мягких условиях осуществить катализируемое простыми иодидными комплексами платины кросс-электрофильное C(sp²)-C(sp³) сочетание винилиодида и метилиодида в системе Na₂PtCl₄ — NaI — CH₃I — C₂H₃I — ацетон с образованием пропилена. Помимо кросс-сочетания в системе реализуется гомо-электрофильное C(sp²)-C(sp²) сочетание винилиодида, дающее бутадиен (рис. 1).

До начала реакции в системе был осуществлен обмен-галогенид-ионов в хлоридных комплексах платины на иодидные лиганды в присутствии NaI и CH₃I: полное замещение хлоридных лигандов в координационной сфере платины на иодидные показано методом спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS).

Предложен (рис. 2) механизм кросс-электрофильного сочетания, включающий равновесное окислительное присоединение CH₃I к иодидным комплексам Pt(II) с образованием метильного комплекса Pt(IV), восстановление которого иодид-ионами генерирует метил-Pt(II). Этой стадии благоприятствует сольвентоспецифичное связывание выделяющегося йода в малорастворимый полимерный комплекс с ацетоном и избытком NaI [4]. Окислительное присоединение винилиодида к метил-Pt(II) дает метил-винильный ком-

* Бугаев А. Л. благодарит Грант Президента РФ МК-5853.2021.1.2 за поддержку XAS исследований.

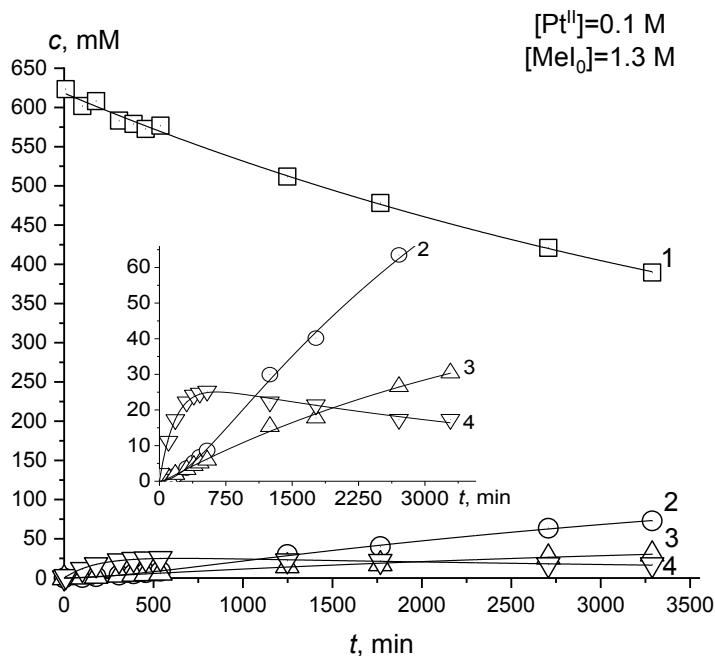


Рис. 1. Кинетика каталитической реакции в системе Pt(II) — NaI — CH₃I — C₂H₃I — ацетон при температуре 40 °С: 1 — C₂H₃I, 2 — бутадиен, 3 — пропилен, 4 — метил-винильный комплекс Pt(IV)

плекс Pt(IV). Завершает катализический цикл восстановительное элиминирование двух органических лигандов с образованием продукта C-C-сочетания — пропилена.

В докладе будет рассмотрена кинетика C-C сочетания в системе Pt(II) — NaI — CH₃I — C₂H₃I — ацетон, детализирована структура интермедиатов реакции методами *in situ* XAS, HRMS, ЯМР. На основании DFT-моделирования будет представлено подтверждение предложенного механизма реакции.

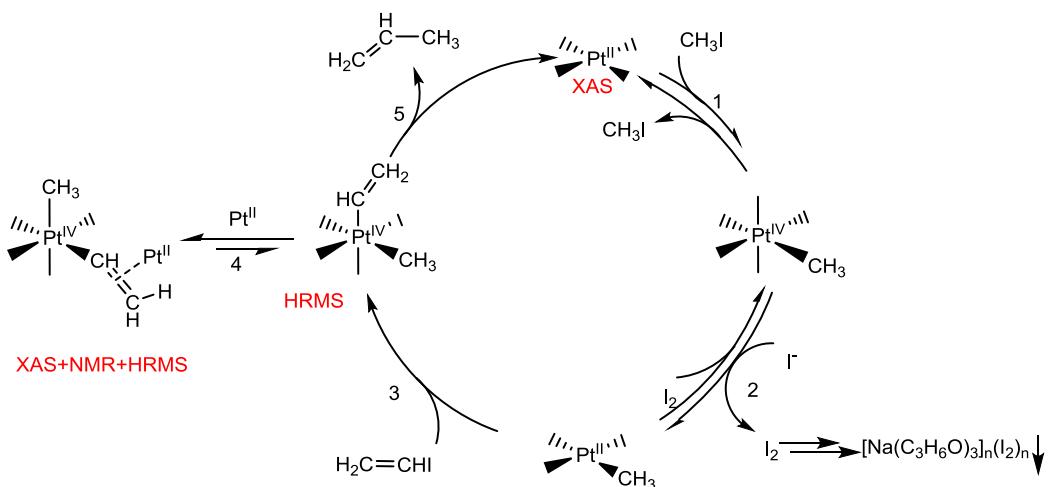


Рис. 2. Механизм каталитического кросс-электрофильного сочетания в системе Pt(II) — NaI — CH₃I — C₂H₃I — ацетон

Литература

- [1] Campeau L.-C., Hazari N. // Organometallics 2019. V.38. №1. P. 3–35.
- [2] Афанасьев В. В., Беспалова Н. Б., Белецкая И. П. // Российский химический журнал. 2006. Т.9. №4. С. 81–93.
- [3] Zapf A., Beller M. // Topics in Catalysis. 2002. V.19. №1. P. 101–109.
- [4] Khazipov O. V., Krasnyakova T. V., Nikitenko D. V., Merzlikina M. A., Khomutova E. V., Mitchenko S. A. // Journal of Organometallic Chemistry 2018. V.867. P. 333–341.

In situ* рост наночастиц палладия внутри микрофлюидного чипа под контролем рентгеновской абсорбционной спектроскопии

А. В. Добровольская¹, С. В. Чапек¹, О. А. Усольцев¹, Е. Р. Наанов²,
Д. Н. Горбунов², А. Л. Тригуб³, А. В. Солдатов¹, А. Л. Бугаев¹

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

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

³НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

✉ arinadobro.volya@gmail.com

Биметаллические наночастицы находят различные применения в различных областях, включая катализаторы. В частности, катализаторы на основе золота и палладия являются перспективными материалами для превращения метана в метanol, что имеет большое народнохозяйственное значение. Несколько исследований показывают, что фотостимуляция биметаллических катализаторов в этой реакции улучшит эту технологию, что значительно снизит стоимость реакции и повысит экономическую целесообразность этого процесса. Поэтому рациональная оптимизация структуры и свойств наночастиц путем варьирования параметров синтетической процедуры является важной фундаментальной и практической задачей.

XRD, UV-Vis, TEM, XPS, SEM и XAS являются одними из наиболее часто используемых аналитических методов для характеристики структуры биметаллических наночастиц. Для наночастиц Pd и AuPd, которые не обладают сильным плазмонным резонансом, как частицы чистого золота, рентгеновские методы, такие как рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) и рентгеновская дифракция (XRD), могут иметь преимущество перед оптическими. Однако малые объемы образцов, низкая концентрация наночастиц и трудности применения в режиме *in situ* не позволяют использовать их для онлайн-оптимизации параметров синтеза.

Мы разработали микрофлюидное устройство для *in situ* синтеза наночастиц под контролем синхротронного излучения, которое было успешно испытано путем мониторинга роста наночастиц палладия в толуоле из предшественника ацетата Pd (II) с помощью *in situ* XAS. Микрофлюидное устройство было напечатано на 3D-принтере Ultimaker, материал чипа — PETG. Размеры чипа 97×85×5 мм с двумя входами и одним выходом. Микрочип разделен на зону смесителя общим объемом 0,75 мл и реакционную зону с 10 микроканалами длиной 80 мм и сечением 1,5×1,5 мм². Рентгеновский пучок выравнивался по каждому каналу. Оптимизированная длина микроканалов позволила собирать высококачественные данные как в областях XANES, так и в областях EXAFS даже при низкой концентрации металла в растворе, а также преобразовывать данные с пространственным разрешением во временную эволюцию Pd(II) → Pd(0) пре-

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 075-15-2021-1363.

образование. Насколько нам известно, это первый случай исследования методом *in situ* XAS роста наночастиц палладия внутри микрочипа и первый экспериментальный отчет по выравниванию луча не перпендикулярно, а параллельно каналам, что открывает новые возможности для онлайн-контроля. оптимизация параметров синтеза.

Литература

1. Hofmann, G.; Tofighi, G.; Rinke, G.; Baier, S.; Ewinger, A.; Urban, A.; Wenka, A.; Heideker, S.; Jahn, A.; Dittmeyer, R., et al., A microfluidic device for the investigation of rapid gold nanoparticle formation in continuous turbulent flow. *J. Phys. Conf. Ser.* 2016, 712. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012072>
2. Chaussavoine, I.; Beauvois, A.; Mateo, T.; Vasireddi, R.; Douri, N.; Priam, J.; Liatimi, Y.; Lefrancois, S.; Tabuteau, H.; Davranche, M., et al., The microfluidic laboratory at Synchrotron SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.* 2020, 27 (Pt 1), 230–237. <https://doi.org/10.1107/S1600577519015042>
3. Oyanagi, H.; Sun, Z. H.; Jiang, Y.; Uehara, M.; Nakamura, H.; Yamashita, K.; Zhang, L.; Lee, C.; Fukano, A.; Maeda, H., In situ XAFS experiments using a microfluidic cell: application to initial growth of CdSe nanocrystals. *J. Synchrotron Radiat.* 2011, 18 (Pt 2), 272–9. <https://doi.org/10.1107/S0909049510050545>
4. Probst, J.; Borca, C. N.; Newton, M. A.; van Bokhoven, J.; Huthwelker, T.; Stavrakis, S.; deMello, A., In situ X-ray absorption spectroscopy and droplet-based microfluidics: An analysis of calcium carbonate precipitation. *ACS Measurement Science Au* 2021, 1 (1), 27–34. <https://doi.org/10.1021/acsmeasurescäu.1c00005>

Дифракционные исследования структуры R-(3)-хинуклидинола при изменении температуры и давления*

С. С. Шарай^{1,2}, С. В. Ращенко^{2,3}, А. И. Семерикова^{2,3},
А. Г. Иванова⁴, Е. С. Смирнова⁴, Б. А. Захаров^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет

³ Институт геологии и минералогии

им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ ФИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия

✉ s.sharaya@g.nsu.ru

R-(3)-хинуклидинол — перспективный низкомолекулярный органический сегнетоэлектрик, поэтому и интересно изучение межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в этой системе. Цель данной работы изучение изменения структуры R-(3)-хинуклидинола методом моноокристальной дифракции рентгеновского излучения при варьировании температуры и в условиях высоких давлений.

Впервые структура кристаллов R-(3)-хинуклидинола была описана в [1]. Позже, было сделано предположение, что при температуре Кюри ($T = 400$ К) он претерпевает фазовый переход типа порядок-беспорядок [2].

В этой работе были обработаны дифракционные данные собранные на SNBL ESRF при повышении температуры от 90 до 350 К. Были рассчитаны тензоры коэффициентов термического расширения и построены соответствующие фигуры, ось поляризации оказалась жестче перпендикулярного ей направления.

Так же были обработаны данные собранные на источники СИ PETRA III при повышении давления от 0,6 до 7,2 ГПа. Структура была расшифрована только при 0,6 ГПа из-за сильного радиационного повреждения кристалла. Однако, из изменения параметров ячейки удалось рассчитать тензор коэффициентов сжимаемости. Ось поляризации в данном эксперименте, наоборот, была наиболее деформируемым направлением.

Кроме того, был проведён эксперимент на современном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW при повышении давления от 0 до 3,2 ГПа. В этом эксперименте структура была определена в каждой точке по давлению. До 0,3 — 0,6 ГПа ось поляризации была наименее деформируемым направлением, а после наиболее деформируемым.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011390011-4), а также программы «Приоритет 2030» совместно с НГУ. Особая благодарность К. Глазырину, Т. Федотенко (PETRA III, DESY) и д. ф.-м. н. Д. Чернышову (SNBL ESRF).

Литература

- [1] Rousselin Y., Clavel A., Bonniventure I. (R)-(-)-Quinuclidin-3-ol //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2013. Т. 69. №. 11. С. 1672–1672.
- [2] Li P.F. et al. Organic enantiomeric high- T_c ferroelectrics //Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2019. — Т. 116. — №. 13. — С. 5878–5885.

**Структурные исследования солей гуанина и ксантина
в широком интервале Т, Р с использованием синхротронного
излучения и лабораторных источников***

А. А. Гайдамака^{1,2}, С. В. Ращенко^{1,3}, А. И. Семерикова^{1,3},
Н. Б. Болотина^{1,4}, С. Г. Архипов^{1,2}, Б. А. Захаров^{1,2}, Н. Е. Богданов^{1,2},
Е. С. Смирнова^{1,4}, А. Г. Иванова^{1,4}, Е. В. Болдырева^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет

³ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

✉ gaydamaka@catalysis.ru

Исследование анизотропии термического расширения и сжимаемости кристаллических структур дает ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в структуре. Кристаллы соединений, представляющих собой фрагменты РНК и ДНК, могут служить в качестве модельных объектов для исследования влияния высокого давления на нуклеиновые кислоты и олигонуклеотиды, подобно тому, как кристаллы аминокислот используются для моделирования взаимодействий в белках. Гуанин отличается от других азотистых оснований способностью образовывать различные ансамбли. В частности, олигонуклеотиды, богатые гуанином, в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов могут образовывать квадруплексы. Катионы калия обладают особым биологическим значением, потому что они образуют натуральные квадруплексы, которые присутствуют в теломерных частях хромосомы.

В данной работе кристаллические структуры натриевой и калиевой солей гуанина, а также литиевой соли ксантина были исследованы в широком диапазоне давления и температуры.

Натриевая соль гуанина $2\text{Na}^+\cdot\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}^{2-}\cdot7\text{H}_2\text{O}$ была охарактеризована методом РСА в интервале давлений от 1 атм. до 2.5 ГПа [1], а также в интервале температур 100–300 К. Калиевая соль гуанина $\text{K}^+\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ была охарактеризована методом РСА в интервале давлений от 1 атм. — 7 ГПа с использованием синхротронного излучения лабораторного дифрактометра нового поколения XtaLAB Synergy-DW, а также в интервале температур 100–300 К [2] с использованием лабораторного дифрактометра. Обнаружено появление модулированной фазы при повышении давления. Литиевая соль ксантина $\text{Li}^+\cdot\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2^-\cdot2\text{H}_2\text{O}$ была охарактеризована методами РСА и колебательной спектроскопии в интервале давлений 1 атм. — 5.5 ГПа.

* Работа выполнена при финансовой поддержке ИК СО РАН (AAAA-A21-121011390011-4) и НГУ (программа “Приоритет2030”). Использовалось оборудование Лаборатории НО-ЦМДЭБТ НГУ, PETRA-III (Гамбург), ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва).

С использованием программы ThetaToTensor были рассчитаны коэффициенты тензора термического расширения и сжимаемости, а также построены характеристические поверхности тензоров. [3]. Проведено сравнение анизотропии термического расширения и сжимаемости.

Литература

- [1] A.Gaydamaka et al.//CrystEngComm.2019.V. 21. PP. 4484–92.
- [2] A.Gaydamaka et al. //Acta Crystallographica Section B. 2021. V.77.PP. 808–818.
- [3] Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39 № 3. С. 505–509.

Исследование электронной структуры тиакаликс[4]аренов и особенности их сенсорного отклика в гибридных материалах с углеродными нанотрубками

С.А. Лаврухина, А.Д. Федоренко, В.И. Сысоев, Г.И. Семушкина,
Л.Н. Мазалов, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

✉ x-rayspectroscopy@mail.ru

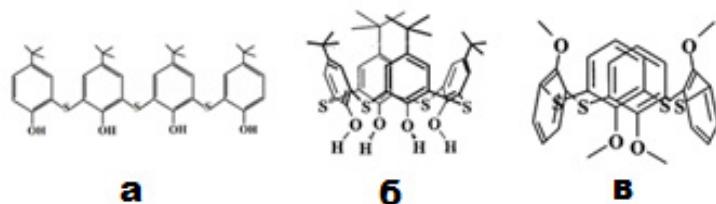
Разработка сенсорных устройств для обнаружения токсичных, взрывчатых, других опасных газов и паров является актуальной проблемой. Перспективными материалами для применения в сенсорах являются гибридные структуры на основе тонких пленок низкоразмерных соединений, выступающих в качестве носителя, с нанесенными на их поверхность молекулярными рецепторами. Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве носителя дает ряд преимуществ таких, как быстрый отклик, большой абсорбционная способность и устойчивость к окружающей среде, что позволяет получить отклик в отношении NO₂, NH₃, H₂S, органический пар и т.д., при комнатной температуре [1–4]. Чувствительность и селективность газовых сенсоров на основе УНТ можно улучшить, используя принципы молекулярного распознавания. Каликсарены (КА) и тиакаликсарены (ТКА) представляют собой молекулярные рецепторы, которые можно легко функционализировать по верхнему, либо нижнему ободу. Благодаря своей пространственной структуре и наличию внутренней полости КА и ТКА могут инкапсулировать ионы или небольшие молекулы [5–7].

Параметры сенсорного отклика во многом определяются характером взаимодействия анализируемого газа с чувствительным слоем сенсора. Формирование гибридных структур на основе тонких пленок (графен, углеродные нанотрубки), выступающих в качестве носителя, и нанесенных на их поверхность КА или ТКА может быть связано со значительным изменением электронной структуры как самой пленки, так и КА/ТКА, что в свою очередь может привести к изменению рецепторных и селективных свойств. Таким образом, необходимой информацией для разработки новых сенсоров является обнаружение взаимосвязи геометрической и электронной структурой чувствительного слоя с параметрами сенсорного отклика для предсказания рецепторных и селективных свойств молекул КА.

Высокохарактеристичными и эффективными методами для изучения электронной структуры различных химических соединений являются методы рентгеновской эмиссионной (РЭС), рентгеновской абсорбционной (XANES — X-ray absorption near edge structure, ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также квантово-химические методы.

В данной работе изучены особенности электронной структуры молекул КА и ТКА, а также влияние конформации молекул на электронную структуру ТКА кон-

формации конус и 1,3-альтернат и его ациклический аналог (см. рисунок), с использованием рентгеновских эмиссионных ОКα1,2-спектров и К-краев поглощения углерода. Для интерпретации экспериментальных спектров были проведены квантово-химические расчеты в программном комплексе ADF методом DFT. XANES спектра углерода были выполнены в основном состоянии молекул и модели Z+1, РЭС — спектры для основного состояния с использованием функционала SAOP [8], обеспечивающего правильное асимптотическое поведение. В программе Orca 4.2.1 был выполнен расчет по методу Фукуи для определения наиболее предпочтительных мест электрофильной и нуклеофильной атак. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных изучены состав и энергетическое положение ВЗМО и НСМО молекул, определены возможные донорные и акцепторные центры. Теоретически изучено взаимодействия молекул КА и ТКА с донорными (NH_3) и акцепторными (NO_2) газовыми молекулами. С помощью квантово-химических методов рассчитана энергия адсорбции. Проведено сопоставление рецепторных, селективных и сенсорных свойств с электронной структурой изучаемых соединений. Была разработана и оптимизирована методика синтеза гибридного материала на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и КА и ТКА. Экспериментально изучены сенсорные отклики гибридных материалов (ОУНТ+КА, ТКА) по отношению к электрон-донорным и акцепторным молекулам.



Ациклическая молекула (а), ТКА конформации конус (б) и 1,3-альтернат (в)

Литература

- [1] G. P. Evans, D. J. Buckley, N. T. Skipper, I. P. Parkin, Single-walled carbonnanotube composite inks for printed gas sensors: enhanced detection of NO_2 , NH_3 , EtOH and acetone, RSC Adv. 4 (2014) 51395–51403.
- [2] F. Rigoni, S. Tognolini, P. Borghetti, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldoni, L. Sangaletti, Enhancing the sensitivity of chemiresistor gas sensors based on pristine carbon nanotubes to detect low-ppb ammonia concentrations in the environment, Analyst 138 (2013) 7392–7399.
- [3] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, A. Bachtold, Ananomechanical mass sensor with yoctogram resolution, Nat. Nanotechnol. 7(2012) 301–304.
- [4] P. Vichchulada, Q. Zhang, M. D. Lay, Recent progress in chemical detectionwith single-walled carbon nanotube networks, Analyst 132 (2007) 719–723.
- [5] Gutsche, C.D.: Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, vol. 1. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1989)

- [6] Gutsche, C.D.: Calixarenes Revisited. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1998)
- [7] Chawla, H.M., Pant, N., Kumar, S., Kumar, N., Black, D.S.C.: In Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing Material. In: Korotcenkov, G. (ed.) Polymers and Other Materials, vol. 3. Momentum Press, New York (2010) [1] Петров А. В., Кузнецов И. И. // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22–23.
- [8] Gritsenko, O. V.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. // J. Chem. Phys. Lett. 1999, 302, p. 199.

**Структура и кислородная подвижность никелатов
редкоземельных элементов, составляющих гомологический ряд
Раддлесдена — Поппера***

Д. Д. Мищенко^{1,2}, М. В. Арапова³, З. С. Винокуров¹, А. Н. Шмаков^{1,2}

¹ ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, р. п. Кольцово,
Новосибирская область, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ q14999@yandex.ru

Перспективными материалами катодов среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ) являются материалы на основе никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd). Высокий уровень смешанной ионно-электронной проводимости таких оксидов в среднетемпературном (500–700 °C) диапазоне делает возможным восстановление кислорода на всей поверхности соприкосновения электрода с окислителем, а не только на трехфазной границе (электролит-электрод-окислитель), что значительно уменьшает поляризационные потери. Помимо этого, такие никелаты обладают умеренными значениями КТР ($10\text{--}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), близкими к КТР наиболее применимых кислород-проводящих (YSZ, GDC) и протон-проводящих (BaCeO_3 , BaZrO_3) электролитов ТОТЭ [1].

В ряду RE_2NiO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; R_{\text{La}} > R_{\text{Pr}} > R_{\text{Nd}}$) наилучшими характеристиками кислородного транспорта, количественно выраженным коэффициентом поверхностного обмена кислорода (k') и коэффициентом самодиффузии кислорода (D^*), обладает никелат празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Однако данное соединение нестабильно и разлагается при температурах выше 600 °C в окислительной атмосфере [2]. При этом $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ обладает большей термической стабильностью [3], а $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ — большей химической стабильностью в сочетании с наиболее распространенными электролитными материалами [4]. Поэтому одним из подходов для достижения оптимизированных свойств материалов на основе никелата празеодима является допирование позиции празеодима другими редкоземельными элементами. Помимо лантана и неодима, интересным представляется использование в качестве диканта церий. Катион церия больше катиона празеодима (как и катион лантана), что позволяет предположить аналогичное увеличение стабильности структуры оксида. К тому же, в ряде работ наблюдается эффект диффузии катионов празеодима в материал электролита на основе CeO_2 [5] без увеличения сопротивления системы. Также, слой на основе CeO_2 специально наносят на $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ для лучшего сочетания с YSZ [6]. Однако исследования допированных церием $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в литературе не упомянуты.

В данной работе были синтезированы образцы состава $\text{Pr}_{2-x}\text{RE}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}; x = 0, 0.5, 1$); предпринята попытка синтезировать образцы состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

* Работа выполнена при поддержке Программы Приоритет-2030.

($x = 0.1; 0.5; 1$) методом Пекини. Синтезированные образцы были изучены методом РФА на лабораторном дифрактометре Bruker D8 Advance (Germany). Для определения термической стабильности и оценки кислородной подвижности были проведены *in situ* рентгенодифракционные исследования с использованием синхротронного излучения в условиях, приближенных к рабочим для катода СТ-ТОТЭ. *In situ* эксперименты проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия — 2» комплекса ВЭПП-3, СЦ-СТИ, ИЯФ СО РАН [7]. Эксперименты заключались в термоциклировании образцов 30–700–30 °C, 10 °C/мин. последовательно сначала в потоке He (100 мл/мин), затем в потоке синтетического воздуха (80 мл/мин. He + 20 мл/мин. O₂). Контроль состава газовой смеси осуществлялся с помощью масс-спектрометра SRS UGA200 (USA).

В результате исследования была обнаружена фазовая неоднородность изученных образцов, выражаяющаяся в наличие как минимум 2–3 различимых фаз с одинаковым структурным типом (K₂NiF₄, пр. гр. *Fm̄mm*), но с несколько отличающимися параметрами решетки. Температура фазового перехода *Fm̄mm* – *I4/mmm* также несколько различалась для разных фаз в образце.

Для образца PrNdNiO_{4+δ} при нагревании в потоке He наблюдалась деградация структуры с выделением газов (H₂, CO₂, H₂O), определенных по сигналу масс-спектрометра. Однако было обнаружено, что структура образца восстанавливается при подаче кислорода, после чего при нагревании в He деградация структуры больше не наблюдается.

Литература

- [1] Tarutin A. P., Lyagaeva J. G., Medvedev D.A., Bi L., Yaremchenko A.A. // Journal of Materials Chemistry A, 2021, Vol. 9, Recent advances in layered Ln₂NiO_{4+δ} nickelates, No. 1, P. 154–195.
- [2] Lee D., Lee H. // Materials, 2017, Vol. 10, No. 4, P. 368.
- [3] Vibhu V., Bassat J.-M., Flura A., Nicollet C., Grenier J.-C., Rougier // ECS Transactions, 2015, Vol. 68, No. 1, P. 825–835.
- [4] Dogdibegovic E., Alabri N. S., Tenny K., Wright C. J., Hardy J. S., Coyle C. A., Horlick S., Guan W., Stevenson J. W., Zhou X.-D. // ECS Transactions, 2017, Vol. 78, No. 1, P. 983–992.
- [5] Tsai C.-Y., McGilvery C. M., Aguadero A., Skinner S. J. P // International Journal of Hydrogen Energy, 2019, Vol. 44, No. 59, P. 31458–31465.
- [6] Bassat J.-M., Vibhu V., Nicollet C., Flura A., Fourcade S., Grenier J.-C., Rougier // ECS Transactions, 2017, Vol. 78, No. 1, P. 655–665.
- [7] Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A. V., Berkaev D. E., Borin V. M., Dorokhov V. L., Karnaev S. E., Kiselev V. A., Levichev E. B., Meshkov O. I., Mishnev S. I., Nikitin S. A., Nikolaev I. B., Sinyatkin S. V., Vobly P. D., Zolotarev K. V., Zhuravlev A. N. S // Physics Procedia, 2016, Vol. 84, P. 19–26.

Изучение модельных Pd-Ag/ВОПГ катализаторов в реакции окисления CO методами РФЭС *in situ* и масс-спектрометрии*

**М. А. Панафидин¹, А. В. Бухтияров¹, И. П. Просвирин²,
Я. В. Зубавичус¹, В. И. Бухтияров²**

¹ ЦКП «СКИФ», Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ mpanafidin@catalysis.ru

В настоящее время биметаллические катализаторы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это обусловлено тем, что такие каталитические системы зачастую проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами. Катализаторы на основе Pd-Ag являются перспективными для использования в ряде промышленно-важных процессов, таких как селективное гидрирование алкинов [1], окисление CO [2], окисление метанола [3], селективное разложение муравьиной кислоты на CO₂ и H₂ [4] и другие. Введение второго металла в состав монометаллических катализаторов приводит к формированию активных центров со специфической геометрией и/или модификации их электронных свойств. Таким образом, изучение состава поверхности функционирующего катализатора является ключом к пониманию роли второго компонента. Использование модельных систем, в которых частицы активного компонента наносятся на планарный носитель, например, на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [3, 5], совместно с *in situ* и *operando* экспериментами, может существенно повысить достоверность полученных данных о структуре поверхности, электронных свойствах и химическом состоянии активного компонента в зависимости от условий протекания реакции, а также условий предварительных обработок.

В данной работе были исследованы биметаллические Pd-Ag наночастицы, нанесённые на ВОПГ комбинацией методов РФЭС *in situ* и масс-спектрометрии в реакции окисления CO в диапазоне температур 25–300°C при общем давлении реакционной смеси над образцом 0.25 мбар. Было установлено, что сегрегация атомов Pd на поверхность биметаллических частиц происходит в стехиометрической реакционной смеси при комнатной температуре и усиливается при повышении температуры до 150°C. Относительная интенсивность состояния Pd-CO, наблюдалась в РФЭ-спектрах, постепенно уменьшается от максимального значения, которое наблюдалось при комнатной температуре, до нуля при увеличении температуры до 200°C. Атомное отношение Pd/Ag на поверхности после достижения максимального значения при 150°C начинает постепенно уменьшаться при дальнейшем повышении температуры за счет десорбции CO и обратного перераспределения двух металлов по глубине наночастиц с одновре-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-13-00285-П).

менным образованием Pd-Ag сплава. Данные масс-спектрометрии показывают, что Pd-Ag/ВОПГ катализатор не проявляет активность в диапазоне температур ниже 150°C. Сигнал от CO₂ появляется при температуре 200°C и достигает максимума при 300°C, при этом в РФЭ-спектрах не наблюдается состояние Pd-CO. Таким образом, ингибирование низкотемпературной активности объясняется адсорбцией CO, которая блокирует активные центры. Установлено, что сплавные биметаллические Pd-Ag наночастицы являются активными в реакции окисления CO. Кроме того, методом СТМ было показано, что Pd-Ag наночастицы, нанесенные на ВОПГ, устойчивы к спеканию в испытанных условиях до 300°C, что делает их перспективными для дальнейших исследований в ряде реакций, протекающих при температурах ниже 300°C.

Литература

- [1] Glyzdova D. V., Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Tsyrul'nikov P. G. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1120–1140.
- [2] Venezia A. M., Liotta L. F., Deganello G., Schay Z., Horváth, D., Guczi. // L. Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 211. P. 167–174.
- [3] Panafidin M. A., Bukhtiyarov A. V., Klyushin A. Yu., Prosvirin I. P., Chetyrin I. A., Bukhtiyarov V. I. // Kinet. Catal. 2018. V.60. P. 832–841.
- [4] Sneka-Płatek O., Kaźmierczak K., Jędrzejczyk M., Sautet P., Keller N., Michel C., Ruppert A. M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V.45. P.17339–17353.
- [5] Mamatkulov M., Yudanov I. V., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I., Neyman K. M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 8037–8046.

Послойный рентгеновский фазовый анализ керамических образцов на основе карбида вольфрама*

К. Е. Сметанина, П. В. Андреев, Е. А. Ланцев, М. М. Востоков

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

✉ smetanina@nifti.unn.ru

Одна из наиболее перспективных технологий получения материалов с высокоплотной и мелкозернистой структурой — электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) порошков. Процесс ЭИПС происходит в графитовой пресс-форме, через которую в импульсном режиме пропускается ток большой мощности с приложением одностороннего механического напряжения [1]. Ранее неоднократно было показано, что в процессе ЭИПС может происходить диффузия углерода с пресс-формы в поверхностные слои спекаемых образцов [2]. Это может приводить к неоднородному распределению кристаллических фаз в различных сечениях образцов.

Цель данной работы — исследование однородности фазового состава по глубине керамических образцов, полученных ЭИПС порошков карбида вольфрама (WC).

Объектами исследования стали две серии образцов, изготовленных методом ЭИПС из двух порошков WC. В каждой серии — по три образца, полученных в одинаковых условиях.

Исходные порошки отличались фазовым составом и средним размером частиц. Нанопорошок 1 (размер частиц — 50–80 нм) содержащий только фазу α -WC, был получен методом плазмохимического синтеза в Институте металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН, Москва). Микронный порошок 2 (средний размер частиц — 0.8 мкм) производства АО «КЗТС», кроме α -WC, также содержал 1.4 ± 0.2 % масс. W_2C .

ЭИПС проводилось на установке Dr. Sinter model SPS-625 (SPS Syntex, Япония) в вакууме в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 12 мм. Между порошком и плоскими концами графитовых пуансонов помещались два листа графитовой бумаги. Толщина используемой бумаги составляла 200 мкм. Внутренняя поверхность пресс-формы также была изолирована от порошка с помощью графитовой бумаги. Величина нагрузки составляла 70 МПа, скорость нагрева — 50°C/мин. Образцы спекались до окончания усадки. Температура спекания образцов серии 1 составила 1520°C, серии 2 — 1640°C.

Исследование однородности фазового состава образцов проводилось с помощью послойного рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.54$ Å).

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10175.

Сначала исследовалась необработанная поверхность образцов, сразу после извлечения из пресс-формы. Далее проводилась гидроабразивная очистка поверхности образцов. Последующая обработка поверхности образцов проводилась по разработанной методике [3].

На дифрактограмме необработанной поверхности каждого образца, кроме пиков α -WC, также наблюдается высокоинтенсивный пик графита. Кристаллический графит (остатки графитовой бумаги) находится в углублениях шероховатой поверхности образцов.

Гидроабразивная очистка способствовала полному удалению остатков графитовой бумаги. На дифрактограммах всех образцов после этого этапа обработки поверхности идентифицированы только пики фазы α -WC.

После удаления поверхностного слоя толщиной от 40 до 130 мкм на дифрактограммах всех образцов, кроме пиков фазы α -WC, также идентифицированы пики фазы W_2C . Сложность удаления слоя одинаковой толщины связана со сложным рельефом поверхности каждого отдельного образца. Для выявления особенностей фазового состава поверхностных слоев исследуемых образцов целесообразно провести следующие этапы обработки поверхности.

Литература

- [1] Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Chapter 11.2.3 / Handbook of Advanced Ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya. — Academic Press, 2013. P. 1149–1177.
- [2] Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-Assisted Sintering: Science and Applications. — Springer International Publishing, 2018. — 417 p.
- [3] Сметанина К. Е., Андреев П. В., Ланцев Е. А., Востоков М. М., Малехонова Н. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. №86(8). С. 38–42.

**Разработка высокоселективной катализитической системы
для окислительного дегидрирования этана диоксидом углерода
на основе данных фазового анализа с использованием СИ***

И.И. Мишанин¹, Н.А. Боброва²,
Т.В. Богдан^{2†}, А.Е. Коклин¹, В.И. Богдан¹

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

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

✉ mishanin@ioc.ac.ru

В связи с растущим спросом полимерной промышленности на мономеры и потребностью в глубокой, энергоэффективной переработке природного, попутного и нефтезаводских газов в настоящее время остро стоит вопрос разработки процессов дегидрирования лёгких углеводородов, в частности этана. Существующие в реалиях многотонажные производства ненасыщенных углеводородов не совсем отвечают современным требованиям к энерго- и ресурсосбережению. Одним из наиболее перспективных вариантов решения указанной проблемы является процесс окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) с использованием диоксида углерода. В процессе ОДЭ диоксидом углерода катализаторами служат металл-нанесенные (главным образом Fe-содержащие) оксидные системы. Ключевая проблема, связанная с использованием оксидных катализаторов в рассматриваемой реакции, заключается в стабильности нанесенных оксидов, состоящих из наноразмерных частиц, в реальных химических реакторах.

В настоящей работе представлен новый гетерогенный железо-хромовый катализатор, нанесенный на углеродный носитель, способный к *in situ* регенерации в потоке CO₂. Предпосылкой к разработке гетерогенного катализатора послужил обнаруженный факт формирования активных в ОДЭ каталитических фаз на внутренней стенке реактора из нержавеющей стали при длительной его эксплуатации. Фазовый состав внутренней поверхности стального реактора был тщательно изучен методами СЭМ и РФА на синхротронном излучении. На основании данных о составе внутренней стенки реактора, для ОДЭ был создан Fe-Cr-катализатор, нанесенный на углеродный носитель Сибунит®. На данном катализаторе при температуре 700 °C селективность ОДЭ с использованием CO₂ в качестве окислителя составляет более 80 %, а конверсия — 20 %.

Литература

- [1] I.I. Mishanin, T.V. Bogdan, A.E. Koklin, V.I. Bogdan, Chemical Engineering Journal, Volume 446, Part 3, 2022

* Представленное исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00119, <https://rscf.ru/project/22-73-00119>.

Влияние планарных дефектов кристаллической структуры оксидов Sr_2TiO_4 на их дифракционные картины

А.С. Горкуша^{1,2}, С.В. Черепанова²,
Е.Ю. Герасимов², С.Н. Павлова², С.В. Цыбуля^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ Deepforesttt922@gmail.com

Двойные оксиды со структурой слоистого перовскита Раддлесдена — Поппера (Р-П) $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ привлекают внимание как материалы для различных электрохимических устройств, в качестве селективных кислородпроницаемых керамических мембран и катализаторов окислительных реакций. В частности, оксид Sr_2TiO_4 рассматривается в качестве катализатора в реакции окислительной конденсации метана. Наши исследования синтеза этих оксидов с использованием различных методов показали, что в фазе Sr_2TiO_4 часто встречаются планарные дефекты, нарушающие периодичность чередования слоев (рис. 1).

Это связано с кристаллохимическими особенностями таких систем, поскольку, ряд Р-П представляет собой периодическую структуру из чередующихся блоков со структурными типами перовскита (ABO_3) и каменной соли (AO). В этих системах дефекты могут возникать в результате нарушения периодичности чередования слоев. Нами было проанализировано влияния такого рода планарных дефектов на дифракционные картины оксидов A_2BO_4 на примере Sr_2TiO_4 . Для расчета использовался метод моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных структур [1]. В кристаллографическом направлении «c» структура была представлена в виде чередующихся слоев AB (где A — слой SrTiO_3 , B — SrO , соотношение которых определялось вероятностными параметрами. Уменьшение содержания

слоев B означает возможность появления в структуре фрагментов типа AA. Расчеты показали, что при наличии подобных дефектов отдельные рефлексы испытывают значительное смещение, в то время как другие пики смещаются слабо либо не смещаются совсем. Построен график величины смещения рефлекса 004 от концентрации планарных дефектов (рис. 2).

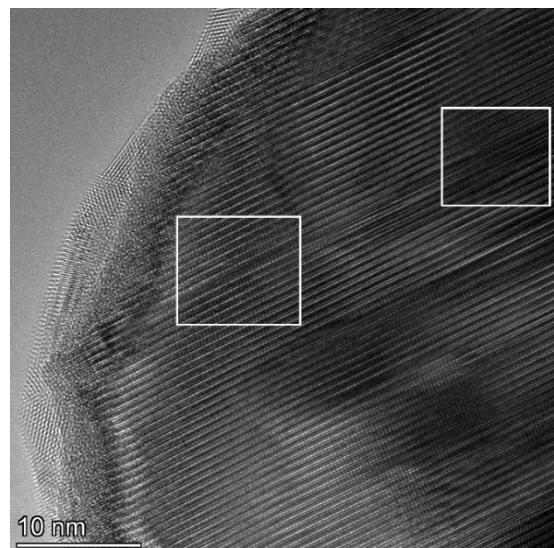


Рис. 1. Изображение структуры образца Sr_2TiO_4 , полученное при помощи ПЭМ

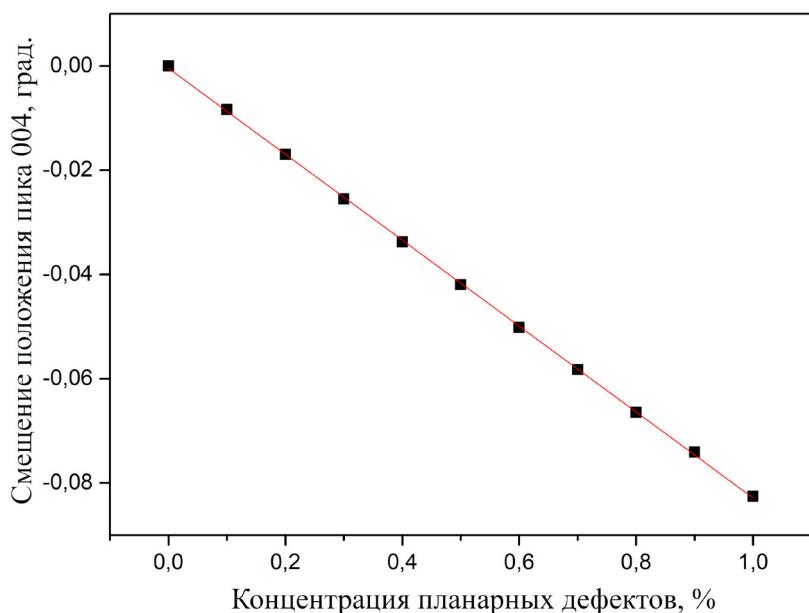


Рис. 2. Величина смещения положения дифракционного максимума 004 в зависимости от концентрации планарных дефектов в %

Поскольку эти дефекты приводят к нестехиометрии формирующихся оксидов и, соответственно, к изменению средних параметров решетки, то параметры решетки предварительно должны быть уточнены. Процедура определения концентрации планарных дефектов состоит из следующих шагов:

1. Уточнение параметров элементарной ячейки a и c по рефлексам 110, 200, 112, 211 и 213 при помощи метода наименьших квадратов.
2. Построение модельной дифрактограммы с использованием уточненных параметров элементарной ячейки и определение положения рефлекса 004.
3. Сравнение положения рефлекса 004 на рентгенограмме, полученной для реального образца и положения этого рефлекса на модельной дифрактограмме.
4. Соотнесение величины смещения положения дифракционного максимума 004 с величиной концентрации планарных дефектов по графику, представленному на рис. 2.

Такая методика применима для всех оксидов типа A_2BO_4 , поскольку величина смещения рефлекса 004 не зависит от химического состава и параметров элементарной ячейки конкретного исследуемого объекта.

Литература

- [1] Cherepanova, S. v., Tsibulya, S. v. Simulation of X-Ray Powder Diffraction Patterns for One-Dimensionally Disordered Crystals. // Materials Science Forum. — 2004. — V. 443–444. — P. 87–90.

Структурная диагностика никельсодержащих катализаторов $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ для процессов метанования оксидов углерода*

Н. А. Харченко^{1,2}, В. П. Пахарукова¹, Д. И. Потёмкин^{1,2},
 О. А. Стонкус¹, В. Н. Рогожников¹, А. А. Сараев¹, А. М. Горлова^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ n.kharchenko@g.nsu.ru

Каталитический процесс метанования оксидов углерода вызывает интерес исследователей не только как альтернативный способ глубокой очистки водородного топлива отmonoоксида углерода, но и как перспективная технология для хранения водорода в виде синтетического природного газа.

Эффективными для данного процесса представляются никелевые катализаторы на основе диоксида церия Ni/CeO_2 или смешанного церий-циркониевого оксида $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Предполагается, что каталитические системы, представляющие собой смешанные оксиды Ni-Ce-O или Ni-Ce-Zr-O , содержащие катионы никеля меньшей валентности Ni^{2+} , обладают улучшенными окислительно-восстановительными свойствами. Встраивание катионов никеля в структуру носителя способствует большей подвижности кислорода и созданию кислородных вакансий на поверхности подложки, которые способствуют активации молекул CO_2 и диссоциации CO .

Ранее методами порошковой дифракции показано, что в нанесенных катализаторах $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ есть сильное взаимодействие между активным компонентом катализатора и материалом носителя с вхождением части атомов никеля в структуру носителя [1]. Однако вопрос о возможности формирования твёрдых растворов замещения Ni-Ce-Zr-O и их стабильности не изучен. В литературе предположения о взаимодействии металла-носитель были сделаны из исследований методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [2–4]. Однако изучение данного вопроса, проведенное прямыми структурными методами диагностики, отсутствует.

Данная работа посвящена исследованию структурной организации катализатора $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с привлечением современных возможностей рентгеноструктурного анализа нанокристаллов, в частности методов *ex situ* и *in situ* рентгеновская дифракции, метода радиального распределения атомных пар (atomic pair distribution function — PDF), а других методов диагностики структуры и состава композитных наноматериалов (электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)). Для приготовления катализатора был выбран метод

* Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 21-73-20075. Харченко Н. А. благодарит за поддержку Программу Приоритет-2030

полимерного предшественника (Пекини) с доказанной эффективностью в синтезе смешанных оксидов.

Сравнительный анализ никельсодержащего образца $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ и референсного образца $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ без никеля методами порошковой дифракции указал на возможность образования твердого раствора замещения Ni-Ce-Zr-O со структурой типа флюорита. Зафиксировано искажение кристаллической структуры смешанного оксида при встраивании катионов никеля, связанное с различиями в характерной координации и радиусах катионов. Методами ПЭМ подтверждено равномерное распределение никеля в образце на атомарном уровне.

Проведено исследование методом распределения атомных пар локальной структуры катализатора 10 % $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Экспериментальные рентгенографические данные для расчета функций PDF получены в жестком рентгеновском излучении в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения. Анализ катализатора $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ на атомном уровне структуры подтвердил отсутствие даже высокодисперсных соединений никеля в образце и показал формирование однородного твердого раствора Ni-Ce-Zr-O .

Для активации катализатора в реакции метанации необходима его предварительная восстановительная обработка. На основании данных *in situ* дифракции и ПЭМ установлено, что твердый раствор Ni-Ce-Zr-O не стабилен при данных условиях. Восстановительная обработка образца приводит к распаду смешанного оксида Ni-Ce-Zr-O с выходом части катионов никеля из структуры и сегрегацией частиц металлического никеля Ni^0 . Исследования РФЭС подтвердили формирование металлического никеля при восстановительных условиях.

Испытания в реакциях метанации выявили низкую активность катализатора $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ по сравнению с нанесенным катализатором $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с близким содержанием никеля. Образующиеся при распаде твердого раствора Ni-Ce-Zr-O частицы Ni^0 декорированы и недоступны для газообразных реагентов.

Литература

- [1]. Pakharukova V. P. et al. Investigation of the Structure and Interface Features of $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ Catalysts for CO and CO_2 Methanation //The Journal of Physical Chemistry C. — 2021. — Т. 125. — №. 37. — С. 20538–20550.
- [2]. Rombi, E.; Cutrufello, M. G.; Atzori, L.; Monaci, R.; Ardu, A.; Gazzoli, D.; Deiana, P.; Ferino, I. CO Methanation on Ni-Ce Mixed Oxides Prepared by Hard Template Method. *Appl. Catal., A* 2016, 515, 144–153.
- [3]. Ashok, J.; Ang, M. L.; Kawi, S. Enhanced Activity of CO_2 Methanation over $\text{Ni/CeO}_2-\text{ZrO}_2$ Catalysts: Influence of Preparation Methods. *Catal. Today* 2017, 281, 304–311.
- [4]. Lin, S.; Hao, Z.; Shen, J.; Chang, X.; Huang, S.; Li, M.; Ma, X. Enhancing the CO_2 Methanation Activity of Ni/CeO_2 via Activation Treatment-Determined Metal-Support Interaction. *J. Energy Chem.* 2021, 59, 334–342.

Operando дифракционное исследование Mn-Zr катализаторов в реакциях окисления CO и C₃H₈*

В. П. Коновалова^{1,2}, З. С. Винокуров²,
Т. Н. Афонасенко³, О. А. Булавченко²

¹Новосибирский Государственный Университет, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

✉ v.konovalova@g.nsu.ru

Для исследования твёрдых материалов в условиях, отличающихся от стандартных (газовая среда, повышенное давление, повышенные или пониженные температуры, магнитное и электрическое поле) актуальным является метод *in situ* рентгеновской дифракции. Для катализа обычно используется термин “operando”, подразумевающий исследование катализаторов в условиях эксплуатации с одновременным фиксированием каталитической активности.

В настоящее время значительная часть *in situ/operando* дифракционных исследований проводится с использованием источников синхротронного излучения. Благодаря высокой интенсивности излучения по сравнению с лабораторными источниками становится возможной быстрая запись дифракционных картин в ходе эксперимента с варьируемой температурой в реакционной камере, а также получение большого объёма данных в реальном времени.

Перспективными являются Mn-содержащие катализаторы. Их высокая катализическая активность обусловлена способностью катионов марганца легко менять степень окисления. Так как окислительно-восстановительные свойства оксидов марганца играют ключевую роль в каталитических свойствах, особенно важным становится исследование катализаторов в различных условиях среды. Например, фазовый состав и зарядовое состояние оксидов зависит от условий сжигания топлива — избытка или недостатка восстановителя. Поэтому целью работы было определение строения Mn-Zr катализаторов в условиях реакции окисления CO и C₃H₈ при варьируемом соотношении кислорода и субстрата методом *in situ* рентгеновской дифракции.

Серия смешанных Mn-Zr катализаторов с соотношением катионов Mn:Zr = 3:7 была полученная соосаждением и прокаливанием при температурах 400 — 800 °C. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ТПВ и РФЭС. Наибольшая активность катализатора, полученного при 650 °C, обусловлена частичным расслоением Mn-Zr твёрдого раствора и формированием высокодисперсных частиц MnO_x на поверхности катализатора.

Для наиболее активного катализатора были проведены *in situ* дифракционные эксперименты в условиях реакции окисления пропана, и для сравнения отдельно в среде кислорода и пропана. Было показано, что катализатор остается стабильным в условиях

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-10218.

избытка кислорода. В среде пропана наблюдалось восстановление ионов Mn как в составе твёрдого раствора, так и в составе кристаллических фаз оксидов марганца [1].

Mn-Zr катализатор с соотношением Mn:Zr = 6:4 был получен соосаждением и последующим прокаливанием при 650°C. Данный катализатор был охарактеризован методами РФА и ПЭМ. Operando исследование в условиях окисления CO показало рост каталитической активности в циклах окисление-восстановление, что обусловлено формированием высокодисперсного оксида Mn_3O_4 и увеличением его содержания в составе образца [2].

Литература

- [1] О. А. Булавченко, З. С. Винокуров, В. П. Коновалова, Т. Н. Афонасенко // «Operando»-дифракционное исследование катализатора MnO_x - ZrO_2 при окислении пропана // ЖСХ, 2022, т. 63, № 6, с. 766–775.
- [2] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenko T.N., Gerasimov E.Yu., Konovalova V.P. / The activation of MnO_x - ZrO_2 catalyst in CO oxidation: Operando XRD study // Mater. Lett. 2022. T. 315.

Исследование влияния условий прокаливания на фазовый состав $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$ катализаторов окислительного дегидрирования этана

А. С. Марчук^{1,2}, Г. А. Зенковец¹, А. А. Шутилов¹,
О. А. Стонкус¹, С. В. Цыбуля^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ alexander.s.marchuk@gmail.com

В настоящее время перспективным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана. Процесс осуществляется при достаточно низких температурах (400–500 °C) в присутствии кислорода в реакционной смеси. В литературе для данного процесса наиболее подходящими считаются многокомпонентные оксидные катализаторы состава $\text{MoVTe}(\text{Sb})\text{NbO}_x$. При этом, Те-содержащие катализаторы проявляют более высокую активность по сравнению с Sb-содержащими катализаторами (максимальный выход этилена составляет 73–76 %). Показано, что синтез $\text{MoVTe}(\text{Sb})\text{NbO}_x$ катализаторов представляет нетривиальную задачу. Незначительное изменение условий приготовления на любом из этапов приводит к сильному изменению катализических свойств, вплоть до полного отсутствия активности. Исследование подобных закономерностей формирования MoVNbTeO_x катализаторов подробно исследовано в литературе, но мало затрагивает изучение формирования MoVNbSbO_x катализаторов.

Сравнительно недавно для данного процесса нами были предложены катализаторы состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$, не уступающие по катализическим характеристикам Те-содержащим катализаторам, на которых достигается высокий выход этилена 74 % при селективности по этилену 92 %. Катализаторы проявляют высокую стабильность при длительной работе в реакционной смеси [1, 2]. В то же время, особенности формирования данных катализаторов в зависимости от условий их приготовления требуют дальнейших исследований.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий термообработки катализатора состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$ на формирование его фазового состава. Основным физико-химическим методом, применяемым в данной работе, являлся *in situ* рентгенофазовый анализ, что позволяет изучать фазовый состав системы непосредственно в процессе термообработки.

Показано, что для формирования активной фазы необходимо двухстадийное прокаливание: промежуточная стадия при 350 °C и конечная стадия при 600 °C. В процессе изучения было обнаружено, что варьирование скорости нагрева может приводить к кристаллизации простых оксидов, что в дальнейшем затрудняет кристаллизацию смешанного Mo-V-Nb-Sb-оксида со структурой так называемой фазы M1, определяющей, по мнению большинства авторов, активность катализатора, но образующейся со-

вместно с фазой M2, практически не содержащей в своем составе ниобий. Определена оптимальная скорость нагрева, обеспечивающая формирование активной фазы.

При варьировании температуры промежуточной стадии прокаливания было замечено, что формирование двухфазного образца активного в катализе происходит при 350°C. Изменение температуры более чем на 15°C приводит к образованию крупнокристаллической фазы M2 и наноразмерной фазы M1.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило образование наноразмерных частиц фазы M1. Обнаружено, что M1 фаза формируется внутри шарообразных пористых рентгеноаморфных частиц SiO₂, а фаза M2 находится отдельно на их поверхности. Данное наблюдение позволяет выдвинуть предположение о раздельном формировании фаз M1 и M2, а не в результате расслоения промежуточного соединения.

Литература:

- [1] Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsibulya S.V., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Gavrilov V.Y. // ChemCatChem. 2020. V.12. N16. P. 4149–4159.
- [2] Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Бондарева В. М., Довлитова Л. С., Соболев В. И., Марчук А. С., Цыбуля С. В., Просвирин И. П. // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. №2. С. 263–276.

Применение анализа дифракции синхротронного излучения для диагностики микроструктуры износостойкого функционального покрытия*

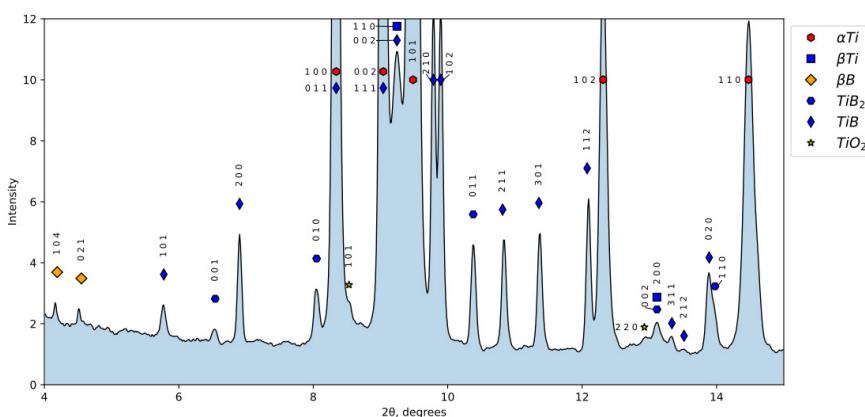
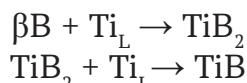
И. Е. Витошкин, А. А. Голышев

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,
Новосибирск, Россия

Одним из наиболее существенных преимуществ синхротронного излучения является его высокая интенсивность, позволяющая получать сигнал дифракции даже для пучков, прошедших через толстые (~1 мкм) образцы. Эта особенность делает анализ дифракции синхротронного излучения (SRDA) идеальным методом диагностики материалов композитных покрытий, превосходящим обычную просвечивающую электронную микроскопию (более легкая подготовка образца, больший объем анализируемого материала) и рентгеновскую дифрактометрию (больший объем анализируемого материала, меньшие затраты времени на процесс).

Свойства материалов напрямую зависят от их микроструктуры, которую можно разделить на фазовый состав и морфологию этих фаз. Для контроля микроструктуры такого покрытия в работе применялся SRDA, а их морфология определялась при помощи сканирующей электронной микроскопии. В качестве исходного материала для формирования покрытия использовались смеси порошков сплава Ti-6Al-4V и В в нескольких пропорциях, которые наплавлялись лучом волоконного лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) на поверхность подложки из сплава Ti-6Al-4V.

Предварительные результаты (см. рисунок) показали, что в исходных материалах взаимодействие приводило к образованию новых фаз — TiB и TiB₂:



Картины дифракции синхротронного излучения подложки Ti-6Al4V и металлокерамического покрытия Ti/B

* В знак признания вклада в нашу работу мы выражаем благодарность А. В. Анчарову и ИЯФ СО РАН за предоставленные дифракционные данные.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Исследование химического состава, структуры и морфологии поверхности слоистой системы Ti_2AlC , полученного методом механоактивации*

И. К. Аверкиев¹, О. Р. Бакиева¹, В. В. Кривенцов²

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр
УрО РАН, Ижевск, Россия

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ averkiev1997@mail.ru

Вопрос синтеза двумерных систем стал особенно актуальным с появлением первых работ по синтезу графена и позднее двумерных карбидов и нитридов переходных металлов MXenes ($M_{n+1}X_nT_x$, где M — переходный металл, X — C и/или N, T_x — функциональные группы типа -O, -OH, -F и пр.). Впервые о MXenes начали говорить в 2011 году [1], данные материалы привлекли к себе внимание благодаря уникальным свойствам, а именно сочетанию в себе металлической проводимости карбидов и нитридов переходных металлов и возможностью присоединения к их поверхности различных функциональных групп [2]. Формирование уникальных свойств MXenes возможно благодаря способу их синтеза, а именно удаление A — элемента из MAX-фаз (M — переходный металл, A — элемент IIIA и IVA группы, X — C и/или N). Таким образом способ синтеза MAX фазы будет влиять на характеристики двумерных карбидов/нитридов.

Одним из способов получения MAX-фаз является механоактивация порошков [3]. В данной работе был проведен синтез соединения Ti_2AlC методом механоактивации порошков титана, алюминия и углерода в петролейном эфире, с последующим отжигом при температуре 1000 °C. Методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (XPS), Оже-электронной спектроскопии (AES), ИК-спектроскопии (IRS) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) проведено комплексное исследование изменения химической связи и элементного состава исследуемого объекта. Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование изменения структуры образцов. Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы изменения морфологии образцов.

* Работа выполнена в рамках государственного задания №121030100002-0. Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части выполнения рентгено-фотоэлектронных исследований. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдМФИЦ УрО РАН.

Исследование локальной атомной структуры образцов было проведено методом EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) спектроскопии и XAFS-подобным методом, с помощью анализа протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов (EXELFS — Extended Electron Energy Loss Fine Structure). В результате получены EXAFS спектры после К титана, EXELFS спектры после $M_{2,3}$ края титана и К края углерода. EXAFS спектры были получены в режиме флуоресценции в Сибирском центре синхротронного излучения, ВЭПП-3, Новосибирск. Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на Оже-спектрометре JAMP-10S (JEOL). Были определены параметры локальной атомной структуры: парциальные межатомные расстояния, координационные числа, параметры тепловой дисперсии атомов исследуемого объекта.

Литература

- [1] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V. et.al. // Advanced Materials. 2011. V. 23 № 37. P. 4248–4253.
- [2] Sokol, M., Natu, V., Kota, S., Barsoum, M. W. // Trends in Chemistry. 2019. V. 1. Is. 2. P. 210–223
- [3] Eryomina M.A., Lomayeva S. F., Demakov S. L. //Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 273. P. 125114.

Атомарная структура активных центров Cu/ZSM-5 катализаторов селективного окисления метана: EXAFS исследование*

Е. Е. Айдаков¹, А. А. Сараев², А. Л. Тригуб³, Е. В. Храмов³

¹Новосибирский государственный университет

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

³НИЦ «Курчатовский институт»

✉ e.ajdakov@g.nsu.ru

Цеолиты с нанесенными переходными металлами являются одними из перспективных катализаторов селективного окисления метана. Например, ZSM-5 позволяются проводить реакцию селективного окисления метана до метанола, однако селективность по метанолу мала, что снижает коммерческую привлекательность процесса. Модификация медью позволяет подавить побочные реакции и увеличить селективность по метанолу до 97 %[1].

Особенностью подобных систем является то, что маршрут протекания реакции определяется как свойствами носителя (цеолита), так и в виде каких центров присутствуют катионы меди. Катионы меди могут существовать в виде отдельных металлических или окисленных атомов, в виде двухатомных центров, кластеров, наночастиц или кристаллитов. Несмотря на значительный прогресс в понимании свойств цеолитов, модифицированных медью, вопрос о структуре активных центров до сих пор остается открытым.

Спектроскопия рентгеновского поглощения — один из наиболее востребованных методов исследования катализаторов, позволяющий установить структуру активных центров. Важно отметить, что в отличии от рентгеновской дифракции позволяет исследовать рентгеноаморфные структуры (кластеры, отдельные атомы, наночастицы размером меньше 2 нм).

В качестве объектов исследования были выбраны катализаторы на основе ZSM-5 с содержанием меди 1 %. Предполагается, что в зависимости от способа синтеза катализаторы содержат медь в различном состоянии: (1) изолированные катионы Cu²⁺, (2) плоско-квадратные двуядерные оксо- и гидроксо-комpleксы в каналах цеолита, (3) наночастицы CuO на поверхности цеолита. Для уточнения структуры катализаторы исследованы с помощью EXAFS-спектроскопии. Эксперименты проведены в Курчатовском центре синхротронного излучения (КИСИ, г. Москва) на станции «Структурное материаловедение». Моделирование EXAFS показало наличие наночастиц меди, а результат РФЭС показал стабильность катализатора до и после реакции.

Литература

- [1] Armstrong, R.D., Peneau, V., Ritterskamp, N., Kiely, C.J., Taylor, S.H., Hutchings, G.J. // Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry. 2018. T.19. С 469–478.

* Работа выполнена при поддержке Программы Приоритет-2030.

**Использование синхротронного излучения
в сравнительном *ex situ* — *in situ* РФА исследовании динамики
фазовых переходов в псевдобемите,
полученном нитратно-аммиачным переосаждением***

Д. В. Александрова^{1,2}, О. А. Булавченко¹, З. С. Винокуров¹,
В. С. Деревщиков¹, П. С. Рувинский¹, В. А. Яковлев¹

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ d.aleksandrova@catalysis.ru

Оксид алюминия широко используется в качестве носителей для катализаторов благодаря своей высокоразвитой удельной поверхности ($200 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ — $500 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) [1], пористой структуре, высокой концентрации поверхностных активных центров и многообразию фазовых превращений. Исходным реагентом для получения оксида алюминия является гидроксид алюминия, параметры которого непосредственно определяют последующие свойства Al_2O_3 .

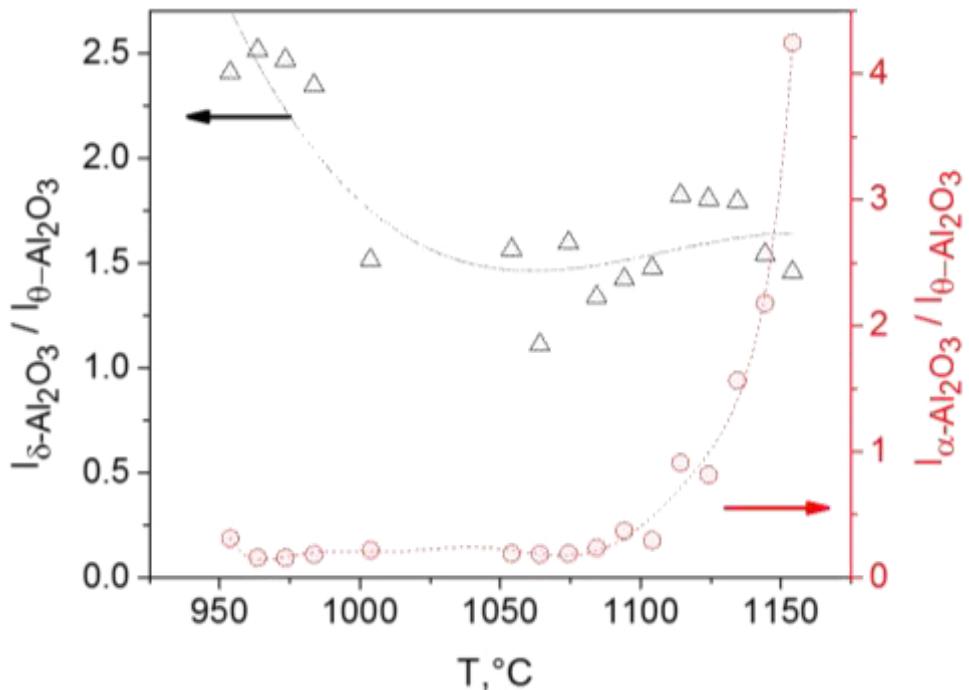
Примеси, например, соединения Na, могут оказывать существенное влияние на свойства алюмооксидных носителей катализаторов. По этой причине, в таких процессах, как риформинг в движущемся слое, дегидрирование углеводородов, используются высокочистые марки Al_2O_3 . Следует отметить, что большая часть таких носителей катализаторов импортируется в РФ. В нашей работе мы используем подход с применением легкодоступного технического гидроксида алюминия (гипбсита). Процесс включает две реакции: растворение гипбсита в азотной кислоте и последующее осаждение псевдобемита аммиаком. Такие характеристики, как относительная простота, использование типового оборудования и высокая чистота конечного продукта делают этот метод привлекательным для внедрения в промышленную практику.

Одной из важных задач разрабатываемого способа синтеза оксида алюминия является получение соединения, преимущественно включающего $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературных источниках [2,3] содержатся указания на существование $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 1000°C — 1050°C , что частично совпадает с таковыми для δ - и α -фазы. С целью установления температурных параметров максимизирующих выход по $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в данной работе было проведено исследование комбинированное *ex situ* и *in situ* (с использованием синхротронного излучения) РФА.

Была выявлена динамика фазовых превращений псевдобемита, полученного из промышленного сырья в условиях, приближенных к практическим. Анализ структуры рентгенограмм позволил проследить изменения в соотношении между δ -, θ - и α -фа-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект ААА-А-А21-121011390007-7).

зами оксида алюминия в температурном диапазоне до 1200°C. Также был проведён сравнительный анализ двух методов РФА исследования (*ex situ* и *in situ*), позволяющий определить их условия применимости и ограничения.



Соотношение интенсивности дифракционных рефлексов δ -фазы к θ -фазе Al_2O_3 (шкала слева) и α -фазы к θ -фазе Al_2O_3 (шкала справа) в зависимости от Т измерения

Литература

- [1] Носков А. С. Промышленный катализ в лекциях. № 8/2009, М.: Калвис. 2009. с. 112.
- [2] Myronyuk I. F., Mandzyuk V. I., Sachko V. M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. // Nanoscale Research Letters. 2016. V.11. p. 1–8.
- [3] Метод определения потери массы при прокаливании. ГОСТ, 1993. № 27800–93.

Редокс-изомерные превращения бис-фталоцианинатов лантанидов на поверхности раздела воздух/вода*

А. В. Аракчеев^{1,2}, О. А. Райтман^{1,2}, Е. В. Райтман²,
А. В. Шокуров¹, Д. С. Куцыбала^{1,3}, Ю. Л. Репченко⁴,
А. В. Бакиров³, А. Г. Мартынов¹, С. Л. Селектор¹

¹Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

⁴НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

✉ andrejus_nm@mail.ru

В настоящее время перспективной областью развития материаловедения является поиск материалов для устройств молекулярной электроники, где элементарной ячейкой совершения логических операций является одна молекула. Такие материалы, как правило, имеют пониженную размерность, и для их детального изучения требуются методы исследования, основанные на рентгеновском излучении высокой мощности, например, синхротронном излучении. С помощью метода рентгеновского поглощения краевой структуры (XANES — X-ray absorption near edge structure) можно, например, получить прямую информацию о степени окисления иона металлоцентра. Для изучения архитектуры таких планарных систем, как монослои Ленгмюра, может быть применен метод рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения, который позволяет оценить степень упорядоченности монослоя и охарактеризовать его структурную организацию.

В данной работе были проведены *in situ* исследования монослоёв бис-фталоцианинатов нескольких трёхвалентных лантанидов с помощью методов рентгеновской дифракции и рентгеновского поглощения краевой структуры в сочетании с регистрацией спектров поглощения монослоя при отражении. Ранее в работах [1,2] было показано, что бис-фталоцианинаты лантанидов могут претерпевать редокс-изомерные превращения (обратимый внутримолекулярный перенос электрона лиганда-металл) при переходе от раствора к границе раздела воздух/вода и при сжатии монослоя (рис. 1). Причём для бис-фталоцианината европия с помощью XANES-спектроскопии было получено прямое доказательство того, что в плёнках Ленгмюра-Блоджетт на твёрдой подложке ион европия может находиться в двухвалентном состоянии [1]. Однако, вопрос реги-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 19-73-20236. Рентгеновские исследования проведены в рамках проекта ESRF SC 5145 на станции ID-10.

страйции спектров поглощения краевой структуры соединения в монослое на границе раздела воздух/вода оставался открытым.

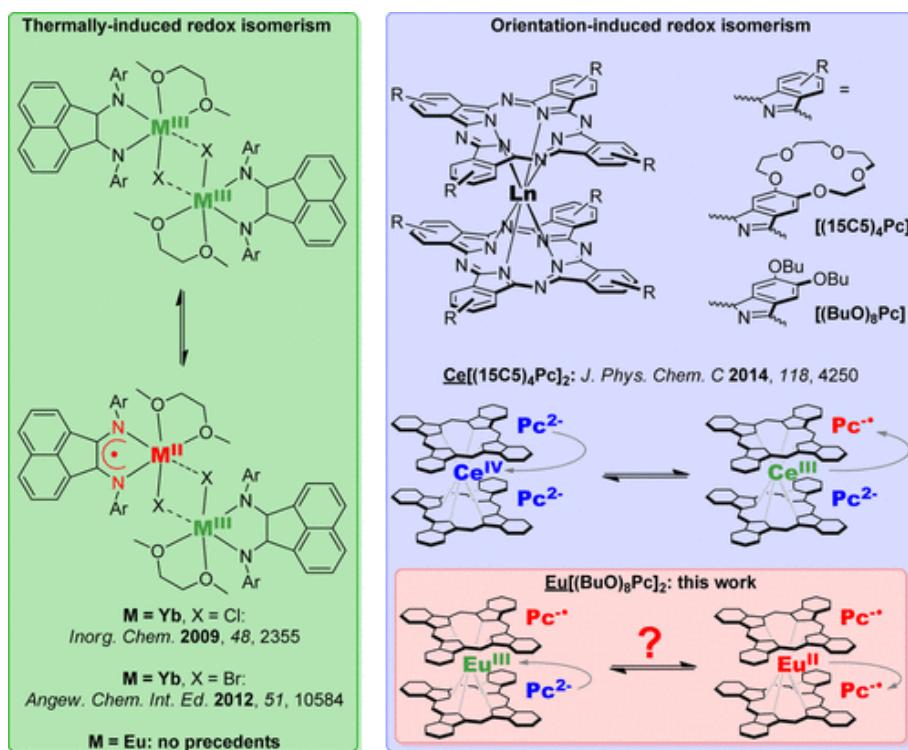


Рис. 1. Схема редокс-изомерного превращения

В работе продемонстрирована возможность *in situ* записи спектров поглощения XANES соединения в монослое на границе раздела воздух/вода с высоким разрешением. Однако, для всех исследуемых бис-фталоцианинатов лантанидов (Eu, Sm, Yb, Tm) на всех стадиях формирования и сжатия монослоя обнаружено, что положение края поглощения совпадает с характеристиками эталонных образцов Ln^{+3} , несмотря на то, что электронные спектры монослоя при этом закономерно изменяются, указывая на изменение редокс-изомерного состояния комплекса. Проследив за эволюцией спектра поглощения в видимом диапазоне во время записи XANES спектра, мы обнаружили, что при достижении края поглощения во время регистрации спектра XANES электронный спектр поглощения претерпевает изменения, соответствующие редокс-изомерному превращению $\text{Ln}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+3}$ в соединении (рис. 2). Сравнительный анализ спектров поглощения XANES, записанных при разных значениях поверхностного давления, показывает, что для несжатого монослоя, в котором, предположительно, атом европия находится в двухвалентном состоянии, белая линия значительно шире, чем для монослоя при давлении 15 мН/м, при котором с помощью электронной спектроскопии регистрируется переход $\text{Eu}^{+2} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$. Это, по-видимому, может быть связано со «следами» редокс-изомерного превращения комплекса под действием рентгеновского излучения. Такое поведение соединения в монослое можно интерпретировать как редокс-изомерное пре-

вращение комплекса, индуцированное рентгеновским излучением, близким по энергии краю поглощения координирующего металлоцентра. Ввиду того, что подобного явления не наблюдалось при записи XANES спектров ПЛБ на твёрдой подложке, можно предположить, что быстрому редокс-изомерному превращению способствовал радиолиз воды под действием рентгеновского облучения.

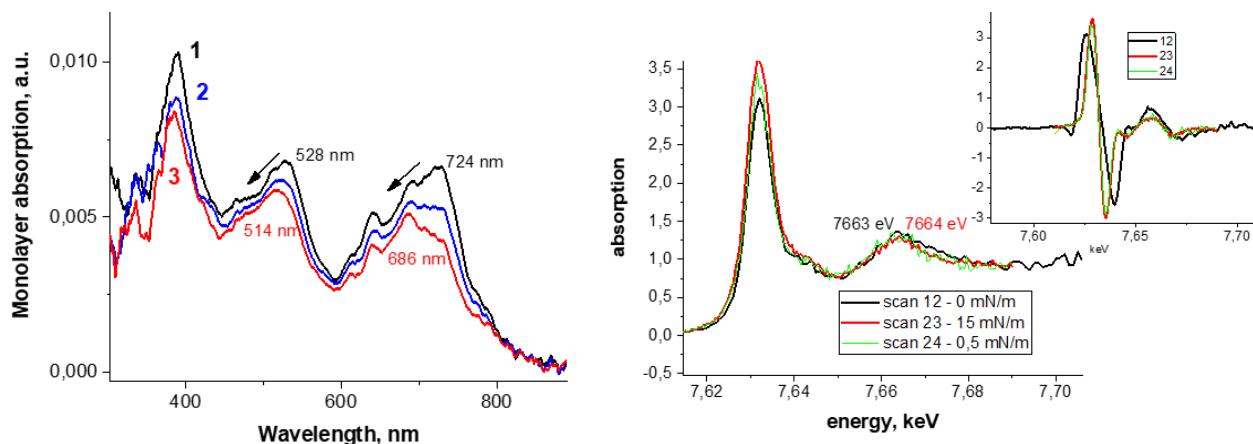


Рис. 2. Слева — эволюция спектра поглощения в видимом диапазоне во время регистрации спектра XANES, справа — спектры XANES монослоя $\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$ при значениях поверхностного давления, соответствующих разным степеням окисления иона европия: 0 мН/м — Eu^{2+} , и 15 мН/м — Eu^{3+} (по электронным спектрам поглощения). На вставке показаны дифференциальные кривые.

Кроме того, монослои данных соединений были изучены с помощью рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения. *In situ* дифракционные измерения показали, что характеристический шаг упаковки комплекса иттербия существенно уменьшается при росте поверхностного давления в монослое. По-видимому, эти изменения связаны с изменением ориентации палуб фталоцианина по отношению к поверхности воды, а также с уменьшением межпалубного расстояния в молекулах комплексов, когда Yb^{2+} переходит в Yb^{3+} при сжатии монослоя до давления 15 мН/м.

Литература

- [1] A. V. Shokurov, D. S. Kutsybal, A. G. Martynov, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, Y. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze, A. V. Zaytseva, D. Novikov, V. V. Arslanov, and S. L. Selektor Long-Sought Redox Isomerization of the Europium(III/II) Complex Achieved by Molecular Reorientation at the Interface // Langmuir. 2020. Vol. 36. P. 1423–1429
- [2] Kutsybal, D.S.; Shokurov, A.V.; Martynov, A.G.; Yagodin, A.V.; Arslanov, V.V.; Gorbunova, Y.G.; Selektor, S. L. Interface Asymmetry Induced and Surface Pressure Controlled Valence Tautomerism in Monolayers of bis-Phthalocyaninates of Lanthanides. Symmetry 2022, 14, 340. <https://doi.org/10.3390/sym14020340>

XANES-спектроскопия ортоферритов редкоземельных металлов REFeO₃ (RE = La, Pr, Sm, Gd)*

А.Р. Ахмадеев, М.В. Ананьев

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО Гиредмет)

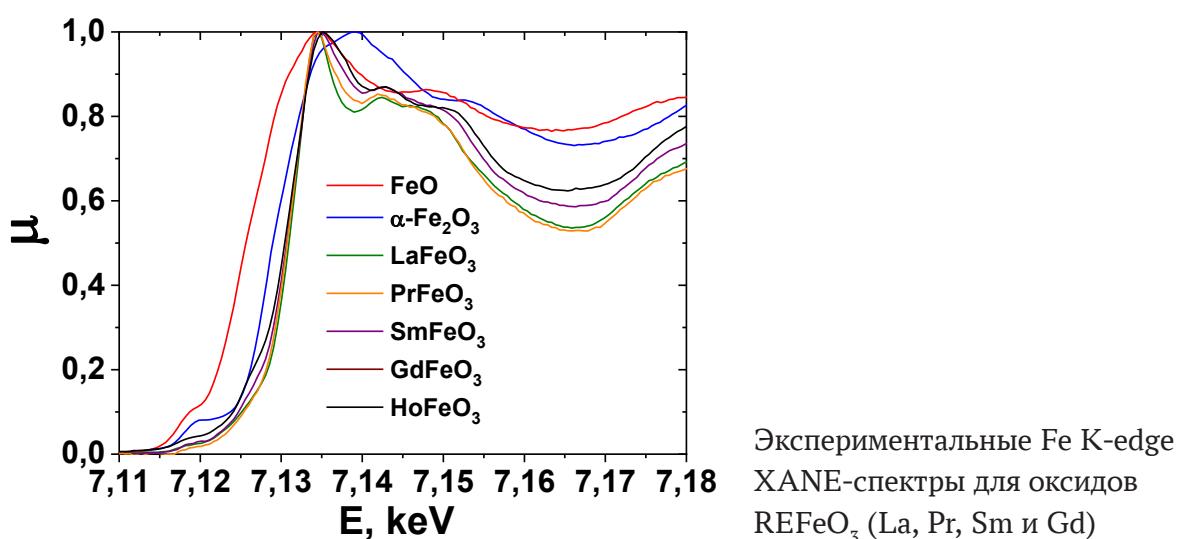
²УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

✉ t0lpar@yandex.ru

Ортоферриты редкоземельных элементов с общей формулой REFeO₃ (RE — катион редкоземельного элемента) — широко известный класс химических соединений, которые обладают свойствами мультиферроиков [1,2]. Благодаря наличию смешанной электронной и кислород-ионной проводимости они находят применение в качестве воздушных электродов твердооксидных электрохимических устройств и газовых сенсоров [3].

В работе [4] было исследовано влияние катиона подрешетки A (La, Pr, Sm, Gd и Ho) на кристаллическую структуру и электропроводность ортоферритов редкоземельных элементов. Авторами было установлено, что зависимость энергии активации электропроводности от вида катиона РЗЭ носит сложный характер, тогда как кристаллическая структура меняется несущественно.

Спектры XANES для оксидов LaFeO₃, PrFeO₃, SmFeO₃ и GdFeO₃ были получены на реакторе ВЭПП-3 в Институте ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук. На рисунке представлены экспериментальные Fe K-edge XANE-спектры для оксидов REFeO₃ (La, Pr, Sm и Gd).



* Авторы выражают благодарность доктору Беренову А.В. за предоставление образцов для исследования и Кочубей В.И. за получение XANES-спектров.

В данной работе обсуждается влияние катиона подрешетки А на вид спектра поглощения рентгеновского излучения.

Литература

1. Ke Y. J. et al. Anisotropic magnetic entropy change in RFeO₃ single crystals(R = Tb, Tm, or Y) // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № January. P. 1–8.
2. Cao S. et al. Temperature induced spin switching in SmFeO₃ single crystal // Sci. Rep. 2014. Vol. 4, № August. P. 2–7.
3. Mahato N. et al. Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 72. P. 141–337.
4. Berenov A. et al. Structure and transport in rare-earth ferrates // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 21–26. P. 1090–1093.

Трансформация магнитных свойств наносвитков $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0,67, 1$) после обработки H_2 *

Н. А. Бельская, А. А. Красилин,
Е. К. Храпова, Д. С. Чикуров, М. П. Волков

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

✉ nbelsk@mail.ioffe.ru

Наносвитки $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила представляют один из широко распространённых минералов, которые могут также быть синтезированы гидротермальным методом в лабораторных условиях. Соединение имеет слоистую структуру, сворачивающуюся в наносвитки под действием напряжений, возникающих в результате размерного несоответствия между октаэдрическим (MgO_6) и тетраэдрическим (SiO_4) подслоями.

Одним из путей изменения физических свойств хризотила является замещение ионов Mg на ионы d элементов, таких как Fe, Co, Ni. Затем эти элементы могут быть восстановлены из структуры гидросиликата в виде наночастиц металлов. В данной работе представлено изучение магнитных свойств магний-никелевых гидросиликатов состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0,67, 1$) до и после восстановления металла водородом.

Нанотубулярные гидросиликаты $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0,67, 1$) были синтезированы гидротермальным методом при $T = 350^\circ\text{C}$ и $P = 22 \text{ MPa}$ [1]. Полученные частицы имели форму свитков длиной до нескольких микрон и диаметром 30–50 nm. Для восстановления никеля до металла была проведена термическая обработка образцов в среде $\text{Ar}+\text{H}_2$ при температуре 600°C , в результате чего образовывался композит с наночастицами Ni (рис. 1).

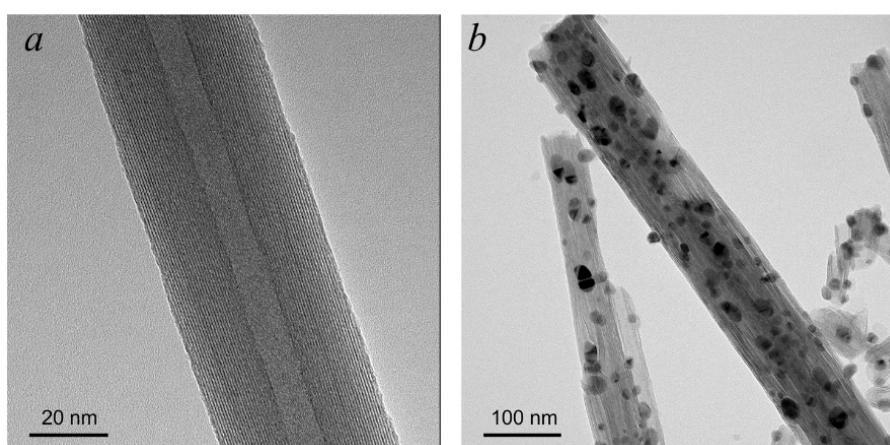


Рис. 1. Нанотубулярный хризотил $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0,67$): a — до восстановления; b — после восстановления металлического никеля при 600°C [1]

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00151.

Магнитные свойства порошковых образцов были исследованы в широком температурном интервале $T = 4.2\text{--}300\text{ K}$ и в диапазоне полей до 60 kOe для всех образцов. Что касается образцов с частичным замещением магния на никель до восстановления ($x = 0.67$) температурная зависимость намагченности испытывает излом при $T = 20\text{ K}$ режимные линии FC FH хорошо друг на друга накладываются во всем температурном диапазоне. Для образца $x = 1$ замещением магния с понижением температуры наблюдается магнитный переход в ферромагнитное состояние около $T_c = 24.9\text{ K}$ даже в малом магнитном поле 100 Ое. Следует отметить, что значение температуры магнитного перехода хорошо коррелирует с результатами более ранних магнитных экспериментов для $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [2] и увеличивается с уменьшением концентрации никеля.

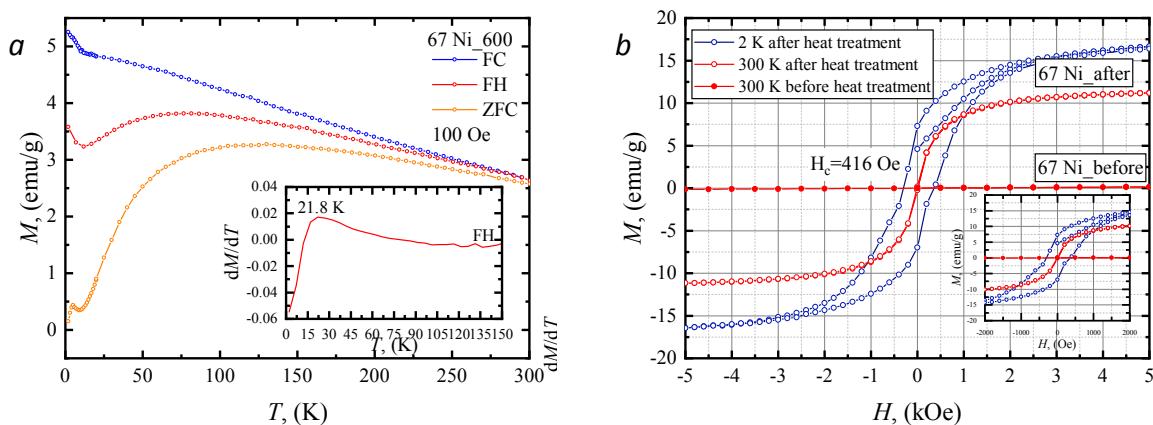


Рис. 2. Температурная зависимость намагченности для $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.67$) после восстановления, на вставке к рисунку первая производная намагченности (a); полевая зависимость намагченности для $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x=0.67$) после восстановления металла (b)

Для образцов после восстановления наблюдается излом на температурных зависимостях намагченности около 22 K (рис. 2, a). Что касается полевых зависимостей для случая $x = 0.67$ ниже температуры магнитного перехода, коэрцитивная сила составляет 416 Ое, а намагченность насыщения достигает значения 16.29 emu/g. При комнатной температуре значение намагченности насыщения соответствовало 10.98 emu/g. Для случая $x = 1$ при комнатной температуре значение намагченности насыщения и коэрцитивной силы составили 19.76 emu/g и 78 Ое, соответственно. Для образцов после восстановления водородом петли гистерезиса были обнаружены при комнатной температуре.

Литература

- [1] Khrapova, et al. (2021). ChemNanoMat. 7, 257–269.
- [2] Andrei A. Krasilin, et al. (2016). EPL, 113, 47006

***In situ* исследование взаимодействия лития
и фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок
методом рентгеноэлектронной спектроскопии***

А.А. Ворфоломеева, Ю.В. Федосеева, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Недавно фосфор был идентифицирован как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за большого разнообразия аллотропных модификаций и структур, его высокой теоретической емкости 2596 мАч/г и способности образовывать фосфиды лития различного состава. Однако низкая электропроводность фосфора и его сильная деградация при электрохимическом циклировании ограничивают развитие этого приложения. Комбинация фосфора и углерода является эффективным подходом для получения проводящего материала, в котором углерод защищает и стабилизирует фосфор во время электрохимического циклирования.

В нашей работе в качестве стабилизирующей углеродной матрицы мы использовали коммерческие однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) производства компании OCSiAl. Заполнение фосфором осуществлялось с использованием технологии испарения-конденсации. Часть фосфора, осевшую на внешней поверхности ОУНТ, удаляли очисткой. Полученный образец P@ОУНТ содержал 8 ат% фосфора по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для увеличения путей диффузии фосфора, а затем лития применялась двухступенчатая кислотная обработка для создания дополнительных дефектов в ОУНТ перед процедурой заполнения. Полученный образец P@hОУНТ содержал 13 ат. % фосфора.

Поскольку полученные материалы представляют потенциальный интерес в качестве анодов ЛИА, был проведен модельный *in situ* эксперимент по взаимодействию лития с фосфором. Для этого образцы подвергались воздействию паров лития из хорошо дегазированного источника лития в течение 30 мин. В РФЭС P 2p спектре наблюдается возникновение новой компоненты для образца P@hОУНТ после взаимодействия с Li, которая возникает из-за дополнительных дефектов в углеродных стенках. Для сравнения модельного эксперимента с реальным, полученные материалы были протестированы в качестве анодов ЛИА. Образец P@hОУНТ показал удельную емкость 585 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г, что на 25 % выше, чем у образца P@ОУНТ.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00219.

Комплексные исследования структуры и свойств нанесённых Ru/C катализаторов селективного гидрирования глюкозы с использованием дифракционных и спектральных методов*

В.А. Голубков¹, В. В. Сычёв¹, Ю. Н. Зайцева¹, В. А. Наслузов¹,
А. О. Еремина¹, А. М. Скрипников¹, О. П. Таран^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ golubkov.va@icct.krasn.ru

Сорбит — сахарный спирт, широко используемый в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и медикаментов, в том числе витамина С. Промышленным методом его получения является каталитическое гидрирование глюкозы в воде в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов или никеля Ренея при температуре выше 100 °C [1]. Рутений демонстрирует более высокую каталитическую активность в разнообразных реакциях гидрирования в водных средах и имеет более низкую стоимость по сравнению с палладием и платиной. Использование углеродных материалов (УМ) в качестве носителей каталитически активной фазы имеет ряд преимуществ: гидротермальная и химическая устойчивость, широкий диапазон текстурных характеристик, как правило, невысокая цена. Кроме того, на поверхности УМ могут быть созданы функциональные группы различной природы, позволяющие варьировать и настраивать химические свойства носителя и катализатора [2–4].

Цель настоящей работы заключается в установлении связи природы и количества кислотных групп на поверхности углеродного носителя и свойств нанесённых наночастиц рутения путём комплексного изучения катализаторов с применением дифракционных и спектральных методов и изучения каталитической активности в процессе гидрирования глюкозы.

Катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагоёмкости с использованием Ru(NO)(NO₃)₃ в качестве предшественника активного компонента и изучены комплексом физико-химических методов. В качестве носителей использовались образцы СМК-3, отличающиеся кислотными свойствами, которые были получены окислением влажным воздухом при различных температурах, а также сульфированием. Результаты кислотно-основного титрования и измерения pH точки нулевого заряда углеродных носителей показали, что и окисление, и сульфирование позволяет увеличить количество кислотных центров, однако повышение температуры снижает количество кислых групп. Структурные характеристики носителя СМК-3 изучены с помощью малоугловой рентгеновской дифракции. При окислении и сульфировании мезоструктура СМК-3 сохраняется, хотя и претерпевает заметные нарушения, наиболее выраженные

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20269.

при сульфировании и окислении при 450 °C, о чём свидетельствует понижение интенсивности пиков в области углов $2\theta \approx 1^\circ$. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота текстурные характеристики носителей изменялись значительно меньше, чем функциональный состав поверхности, что позволяет рассматривать зависимости между свойствами нанесённого металла и содержанием кислотных центров на углероде. Нанесение рутения на поверхность носителя приводило к незначительному снижению площади поверхности и повышению pH точки нулевого заряда. Методом рентгенофазового анализа частиц рутения не обнаружено, что говорит о присутствии металла в виде суб- и наноразмерных частиц.

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что в спектрах всех полученных катализаторов наблюдаются интенсивные линии характерные для углерода, кислорода и низкоинтенсивные пики рутения, а также серы в случае сульфирированного носителя. Для определения электронного состояния атомов на поверхности частиц рутения была использована линия Ru3p_{3/2}. Значение энергии связи пика Ru3p_{3/2} характерны для рутения в окисленном состоянии. Тем не менее, анализ формы пика показал, что со стороны меньших значений энергии связи наблюдается асимметрия, что означает, что часть рутения на поверхности находится в металлическом состоянии.

Катализаторы испытывали в гидрировании глюкозы в реакторе автоклавного типа при температуре 60 °C и давлении водорода 5,5 МПа. Катализаторы показали высокую активность в гидрировании глюкозы. Во всех случаях за 90 минут реакции достигается конверсия $\geq 90\%$ субстрата. Селективность реакции во всех случаях составляла более 95 %. Во всех случаях наблюдалась кинетика первого порядка по отношению к концентрации глюкозы. Как окисление, так и сульфирование носителя приводят к снижению скорости реакции и выходов сорбита, наиболее активный катализатор — 2%RuCMK, обладает наименьшим количеством кислых групп и наиболее крупными частицами рутения.

Каталитические свойства Ru/C в гидрировании глюкозы и характеристики катализаторов по данным титрования и измерения pH_{thz}

Катализатор *	X, %	Y, %	κ, сек ⁻¹	ммоль/г H ⁺ **	pH _{thz} **
2%RuCMK	99	97	3,05±0,27	(0,52)	9,06 (8,54)
2%RuCMK400	90	86	1,15±0,11	(1,31)	6,69 (4,82)
2%RuCMK450	98	95	2,12±0,17	(0,96)	6,92 (5,10)
2%RuCMK500	93	87	1,58±0,06	(0,75)	8,27 (6,67)
2%RuCMKsulf	96	92	1,85±0,01	(1,34)	4,61 (3,26)

Примечание. * 2 % — массовая доля рутения, 400–500 температура окисления носителя, sulf — сульфирированный носитель. ** В скобках указаны данные для носителя.

Для объяснения влияния кислых групп углеродного носителя на наноразмерные частицы рутения были выполнены теоретические расчёты взаимодействия кластера рутения и углеродной подложки. Расчёты показали заметное возрастание энергии взаи-

модействия наноразмерных кластеров рутения с углеродной подложкой с ростом числа соседних кислотных групп, что может приводить к увеличению дисперсности активного компонента. Таким образом, изменение кислотных свойств углеродного носителя даёт возможность влиять на размер и свойства нанесённых частиц.

Литература

- [1] Mishra D. K., Lee J-M., Chang J-S., Hwang J-S. // *Catalysis Today*. 2012. T. 185(1). C. 104–108.
- [2] Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M. and Parmon V. N. // *Catalysis in Industry*. 2013. T. 5 (2). C. 164–174.
- [3] Mironenko R. M., Belskaya O. B., Zaikovskii V. I., Likhholobov V. A. // *Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly*. 2015. T. 146(6). C. 923–930.
- [4] Renner H. *et al* // In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* E. 2001. C. 1–73.

Pd катализаторы получения водорода из муравьиной кислоты на основе ковалентных триазиновых каркасов*

Ф. С. Голубь, Д. А. Булушев

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ Fedorglb@gmail.com

Муравьиная кислота (МК) является перспективным жидким органическим носителем водорода. Возможность получения МК из возобновляемой биомассы, наряду с высокой водородной плотностью привлекают внимание учёных по всему миру. Высокие требования к чистоте водорода и температуре проведения процесса делают необходимым поиск эффективных катализаторов разложения МК. Ранее, нами была показана возможность получения атомарно-диспергированных Pd-катализаторов на модифицированном азотсодержащими прекурсорами углеродном носителе Сибунит [1].

В данной работе обсуждается новый вид носителей (рис. 1) — ковалентные триазиновые каркасы (CTF). Это высокоповерхностные (до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$) азотсодержащие (до 35 ат. %) углеродные материалы с слоистой структурой типа графита.

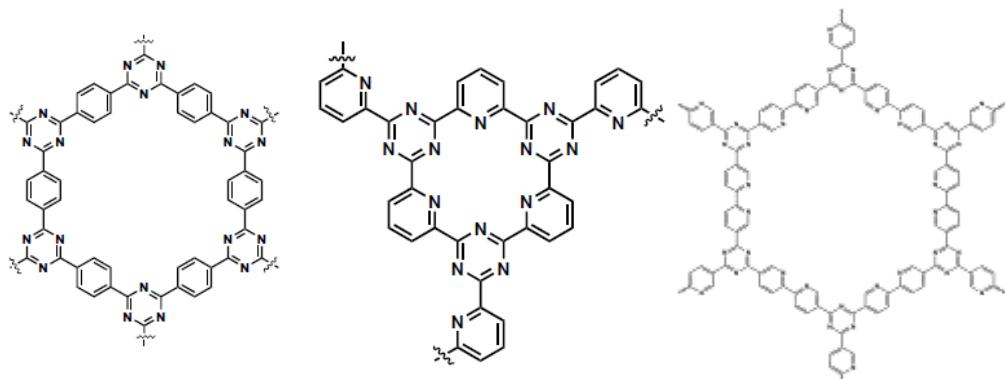


Рис. 1. Используемые в данной работе CTF (слева-направо): CTF-1, pyCTF, bipyCTF

Стандартным способом их получения является тримеризация дицианидов при 400°C в расплаве безводного хлорида Zn. Повышение температуры синтеза до 550°C приводит к увеличению удельной поверхности и объёма пор носителя, что подтверждается данными полученными физико-химическими методами анализа. Согласно данным низкотемпературной азотной порометрии и HCNS-анализа (см. таблицу) все полученные образцы обладают развитой поверхностью и уменьшенным по сравнению с теоретическим соотношением N/C. Это согласуется с рентгенограммами фазового анализа, представляющих широкие и шумные линии. Из этого можно сделать вывод об аморф-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-23-00608.

ности полученных материалов. Такая структура носителя должна благоприятно влиять на распределение активного компонента по носителю и его стабильность в реакции. Каталитические исследования полученных образцов (рис. 2, *a*) и их сравнение с немодифицированным Pd на сибуните показали, что наибольшей активностью обладает образец Pd/CTF-1, полученный тримеризацией 1,4-цианобензола при 550°C. Он же демонстрирует самые низкие значения кажущейся энергии активации и высокую стабильность как минимум в течение 5 ч. Все полученные катализаторы проявляют высокую селективность образования водорода, достигающую 99,5 % на Pd/bipyCTF.

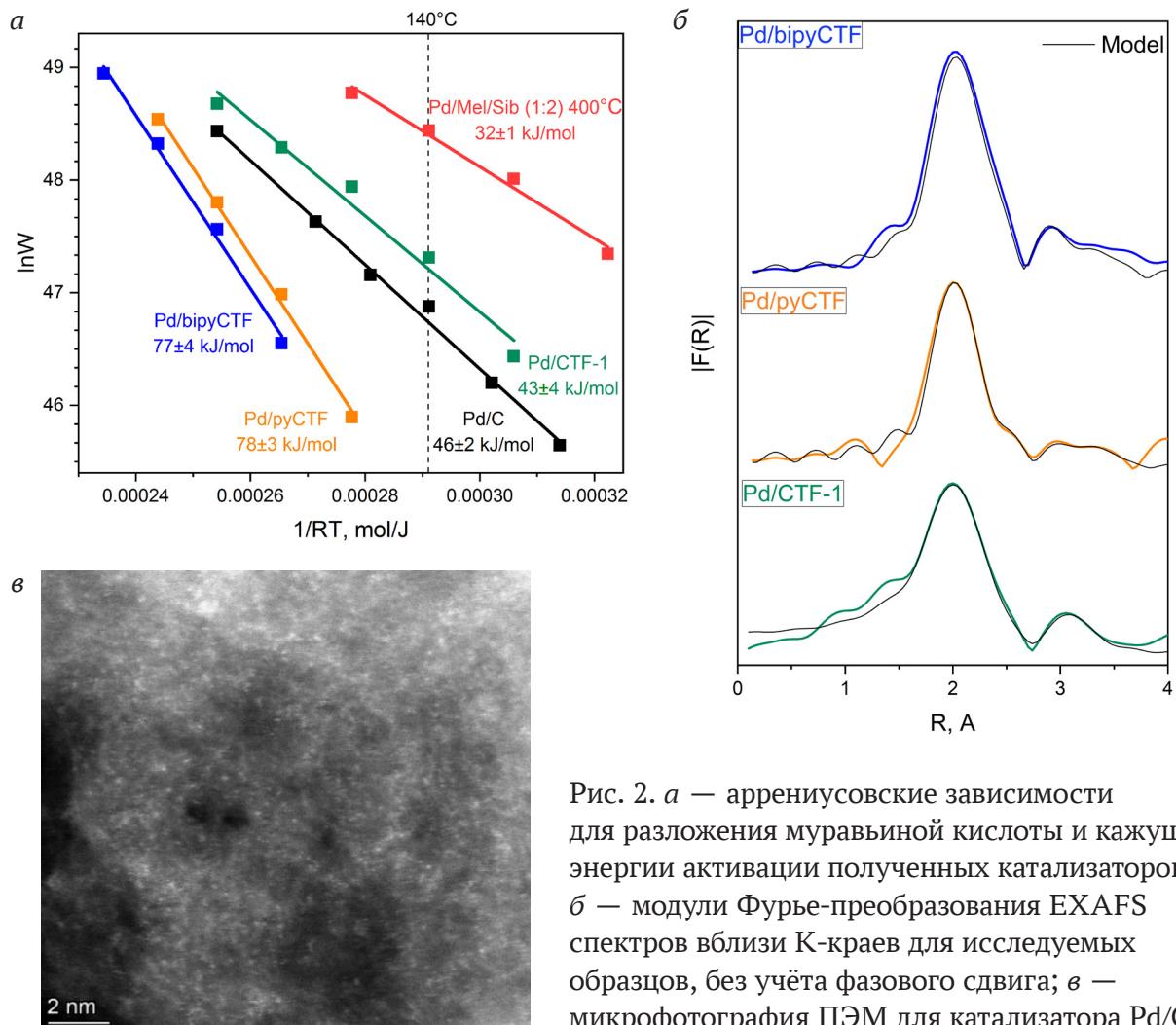


Рис. 2. *a* — аррениусовские зависимости для разложения муравьиной кислоты и кажущиеся энергии активации полученных катализаторов; *б* — модули Фурье-преобразования EXAFS спектров вблизи К-краев для исследуемых образцов, без учёта фазового сдвига; *в* — микрофотография ПЭМ для катализатора Pd/CTF-1

Результаты БЭТ и НСNS-анализа

	Уд. S носителя, м ² /г	Уд. объём пор, см ³ /г	Теоретическое соотношение N/C	Экспериментальное соотношение N/C
Pd/Sib	286	0.35	0	0
Pd/CTF-1	2153	1.57	0.25	0.19
Pd/pyCTF	1292	0.62	0.43	0.27
Pd/bipyCTF	1421	0.60	0.33	0.34

Согласно результатам РФЭС активный компонент в полученных образцах находится в виде отдельных электронодефицитных атомов Pd²⁺ (полоса 337,7–338 эВ). На микрофотографиях, полученных методом ПЭМ (рис. 2, в) такое состояние наблюдается в виде мелких светлых точек с равномерным распределением по поверхности носителя. Согласно данным моделирования по результатам EXAFS (рис. 2, б) Pd находится в двух основных конфигурациях: скоординированный четырьмя атомами N или двумя атомами N и двумя атомами C. Второе состояние наблюдается на носителе CTF-1, что может объяснять повышенную активность и стабильность катализатора. Для всех катализаторов можно отметить низкую интенсивность пика, соответствующего связи Pd-Pd, что свидетельствует о преимущественно атомарном состоянии Pd во всех исследуемых катализаторах.

Литература

- [1] F. S. Golub, S. Beloshapkin, A. V. Gusel'nikov, V. A. Bolotov, V. N. Parmon, D. A. Bulushev. Energies 2019, 12, 3885

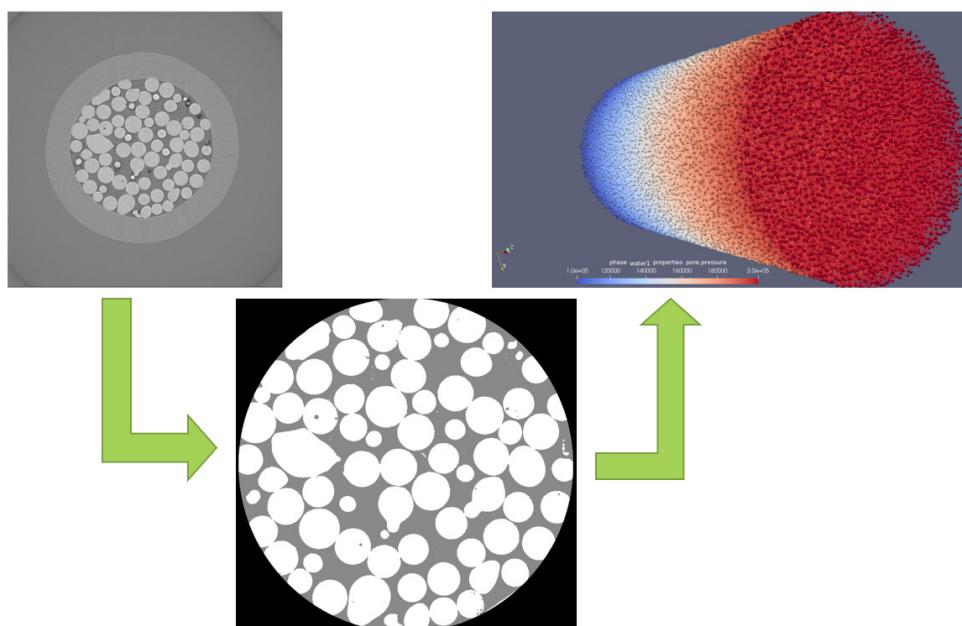
Использование специализированного ПО для оценки петрофизических свойств пористых образцов по данным рентгеновской томографии

Р. Б. Джаркинов

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск
Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск

Одним из важных этапов в работе с данными, полученными в ходе синхротронной рентгеновской томографии, является постобработка и визуализация данных [1]. Этот этап предназначен для получения полезной информации с полученных томографических снимков и включает в себя удаление шумов, сегментацию изображений, визуализацию данных в 3D и количественный анализ.

Удобным инструментом для выполнения данных задач является ПО Dragonfly, обладающий понятным интерфейсом и обширным функционалом, начиная с процесса фильтрации изображений и их сегментации, заканчивая 3D-визуализацией. Кроме этого, присутствует множество различных модулей, которые могут облегчить процесс постобработки. Например, модуль deep learning tool, который позволяет выбрать одну из моделей нейронных сетей, чтобы автоматизировать обработку при больших объемах данных. Также в Dragonfly реализован модуль OpenPNM, предназначенный для построения трехмерной модели пористой среды и последующего подсчета петрофизических свойств [2].



Этапы обработки исследуемого образца: исходный срез (слева),
результат сегментации (внизу) и 3D-модель порового пространства
с распределением пор по давлению на поры (справа)

В данном докладе представлен пример анализа данных синхротронного сканирования насыпного гранулированного образца (стеклянные шарики, которые имитируют пористые осадочные породы). Схема анализа данных показана на рисунке. Вначале была произведена сегментация данных; потом с помощью модуля OpenPNM строится 3D-модель порового пространства. Это позволяет потом провести количественный анализ структуры и петрофизических свойств образца:

- гистограмма распределения частиц по диаметру;
- оценка пористости.

Таким образом, использование специализированного ПО позволило построить 3D-модель пористого образца и сделать оценки петрофизических свойств по результатам рентгеновской томографии.

Литература

- [1] Iassonov P., Gebrenegus T., Tuller M. (2009). Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures // Water Resources Research. Vol. 45. W09415. doi:10.1029/2009WR00808.
- [2] Gostick J., Aghighi M., Hinebaugh J., Tranter T., Hoeh M.A., Day H., Spellacy B., Sharqawy M.H., Bazylak A., Burns A., Lehnert W. OpenPNM: a pore network modeling package // Computing in Science & Engineering. Vol. 18, No. 4, pp. 60–74.

**Методика определения температурного градиента
в керамических образцах Si_3N_4 — Y_2O_3 — Al_2O_3 ,
на основе данных послойного рентгенофазового анализа***

П. Д. Дрожилкин, П. В. Андреев, К. Е. Сметанина,
М. М. Востоков, М. С. Болдин

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

✉ pdrozhilkin@yandex.ru

При электроимпульсном плазменном спекании (ЭИПС) нагрев образца происходит путем пропускания тока большой мощности через графитовую пресс-форму и находящийся в ней образец. В случае с диэлектрическими образцами, очевидно, нагрев происходит от деталей пресс-формы. Таким образом, нагрев происходит от поверхности образца к центру. Это может привести к возникновению температурного градиента на различных этапах спекания без выдержки, что, в свою очередь, повлияет на конечные свойства образца. Градиентные эффекты могут оказывать наибольшее влияние при высоких скоростях нагрева. Помимо этого, возможно взаимодействие углерода с пресс-формы с образцом [1].

Были исследованы керамические образцы на основе порошков Si_3N_4 (чистота: 99.6 %, фазовый состав: 90 % масс. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ + 10 % масс. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, дисперсность <5 μm , Alfa Aesar, Германия) с добавкой Y_2O_3 — Al_2O_3 (мольное соотношение 3:5, стехиометрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) в количестве 3, 5, 10 и 15 масс.%.

Изготовление керамик проводилось методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model SPS-625 (SPS Syntex, Япония) при давлении 70 Мпа, скорость нагрева 100°C/мин. без выдержки, до окончания усадки. Во всех экспериментах окончание усадки достигалось при 1900 (3 % масс.), 1890 (5 % масс.), 1710 (10 % масс.) и 1630°C (15 % масс.). Относительная плотность всех полученных образцов превысила 95.5 %.

Послойный фазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) съемкой поверхностных слоев. Параметры съемки: излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, схема Брегга-Брентано, экспозиция 1 с, шаг сканирования 0.04°. Формирование новых поверхностных слоев осуществлялось шлифованием алмазными дисками образца на установке Secotom-10 (Struers, Дания). Шлифование осуществлялось таким образом, чтобы толщина срезаемого слоя превышала расстояние, на котором интенсивность первичного рентгеновского пучка падает в e раз. Согласно расчетам, эта величина составляет ~40 мкм для Si_3N_4 , толщина удаляемого слоя составляла >60 мкм. Данное требование было необходимо для исключения влияния вклада в результат от предыдущего слоя.

На рис. 1 представлены результаты послойных рентгенодифракционных исследований для керамических образов с 3 и 15 % масс. спекающей добавки ((а) и (б) соответственно).

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-60084.

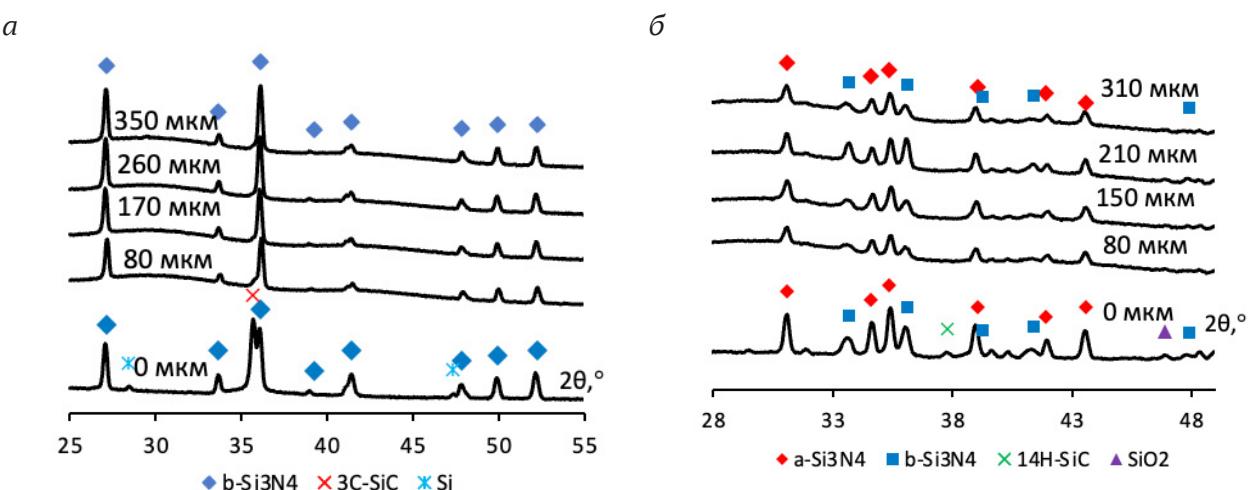


Рис. 1. Результаты послойных исследований образцов с (а) 3 % масс. и (б) 5 % масс. добавки

По результатам послойного РФА установлено, что полученные образцы однородны по составу на исследуемых глубинах. Увеличение количества спекающей добавки в исходной шихте приводит к уменьшению температуры усадки и увеличению остаточного содержания $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Построена зависимость содержания α -фазы от температуры спекания (усадки) (рис. 2).

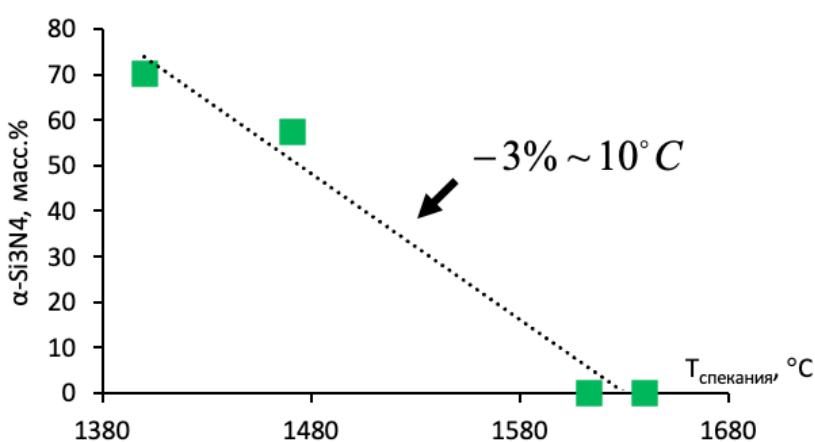


Рис. 2. Зависимость содержания остаточной α -фазы от температуры спекания

В целях оценки данная зависимость была аппроксимирована линейной функцией. Видно, что при увеличении температуры усадки на 10°C, содержание α -фазы падает на 3 % масс.

Таким образом, в ходе работы была показана возможность оценки градиента температур на завершающей стадии спекания порошков на основе Si_3N_4 .

Литература

- [1] E.A. Olevsky, D. V. Dudina Field-Assisted Sintering (Springer), p. 354–379 (2018)

Гидротермально-микроволновой синтез и исследование структуры наночастиц $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot 0.67H_2O$ *

М. О. Еникеева^{1,2}, О. В. Проскурина^{1,2}

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

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

✉ Odin2tri45678@gmail.com

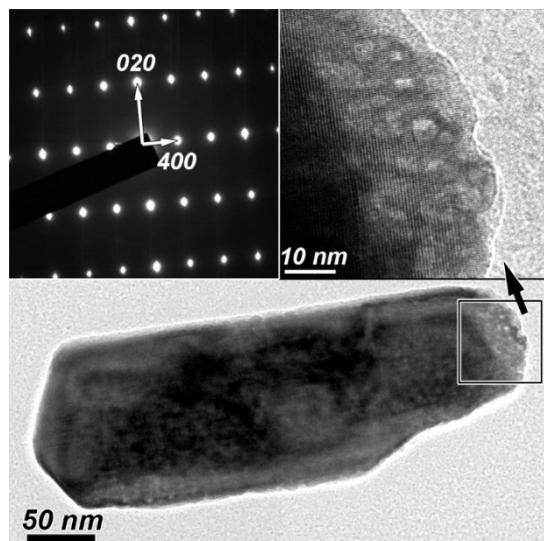
Известно, что ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) кристаллизуются в четырех типах структур — монацит, ксенотим, черцит и рабдофан [1–7]. В 1948 году было установлено, что соединения со структурой рабдофана описываются в гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_222$) и содержат кристаллическую воду в каналах, но установить её локализацию не представлялось возможным [1–2]. Относительное различие кристаллических радиусов для лантана и иттрия (11 %) приводит к образованию твердых растворов как со структурой монацита [6], так и рабдофана [6–7] в зависимости от состава и условий синтеза. Данное исследование направлено на изучение кристаллической структуры рабдофана $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot 0.67H_2O$, полученного в гидротермально-микроволновых условиях.

Синтез нанокристаллических порошков проводили в два этапа. На первом этапе методом соосаждения из водных растворов $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$ при комнатной температуре в кислой среде с $pH=1$ получена суспензия белого цвета. На втором этапе суспензию перемещали в автоклав микроволновой установки Anton Paar Monowave 400 (коэффициент заполнения автоклава 0.3). Гидротермально-микроволновой синтез проводили при температуре реакционной среды $T = 180$ °C и давлении $P \sim 1.5$ МПа, осадок выдерживали в течение 2 часов при постоянном перемешивании со скоростью 600 об/мин. По завершению изотермической выдержки осадок охлаждали до 60°C за 7 минут, затем многократно промывали дистиллированной водой, осаждали центрифугированием (11 000 об./мин) и высушивали при $T=65$ °C в течение 48 часов.

Установлено, что методом Ритвельда структура рабдофана хорошо описывается в моноклинной пространственной группе $C2$, чем в гексагональной $P6_222$ ($R_{wp} = 5.85\%$ по сравнению с $R_{wp} = 15.73\%$). По результатам уточнения структуры методом рентгеновской дифракции состав $Y_{0.734(3)}La_{0.266(3)}PO_4 \cdot 0.67H_2O$ близок к номинальному составу и хорошо согласуется с составом по результатам EDX $Y_{0.74(2)}La_{0.26(2)}PO_4 \cdot 0.67H_2O$. Термическое исследование образца показало присутствие молекул воды как в структуре рабдофана, так и на поверхности наночастиц. Из анализа результатов TEM, SAXS, XRD, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и пикнометрических измерений плот-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-13-00260.

ности можно предположить, что наночастицы в основном являются монокристаллическими, с гладкой поверхностью и пустотами внутри (см. рисунок).



TEM и SAED изображение наночастицы $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4\cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана

Рентгеноструктурный анализ с использованием синхротронного излучения гидратированных ортофосфатов РЗЭ и фаз переменного состава на их основе позволит уточнить механизм формирования фаз со структурой рабдофана и монацита, рассмотреть процесс гидратации и дегидратации структуры, локализации и диаметров пор и каналов в структуре рабдофана. Дальнейшее изучение свойств нанокристаллических пористых кристаллов со структурой рабдофана способствует расширению области применения данного типа соединений.

Литература

- [1] Mooney R. C.L. // IUCr, 0365–110X. 1950. T.3. P. 337–340.
- [2] Mooney R. C.L. // J. Chem. Phys. 1948. T. 16. P. 1003.
- [3] Ni. Y., Hughes J. M., Mariano A. N. // Am. Mineral. 1995. T. 80. P. 21–26.
- [4] Boatner L.A. // Mineral. Geochemistry. 2002. T.48. P. 87–121.
- [5] Lucas S. // J. Solid State Chem. 2004. T.177. P. 1302–1311.
- [6] Enikeeva M. O., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Gusarov V. V. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2002. T.11. P. 705–715.
- [7] Maslennikova T. P., Osipov A. V., Mezentseva L. P., Drozdova I. A., Kuchaeva S. K., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. // Glas. Phys. Chem. 2010. 363. 351–357.

Структура ближнего окружения меди в цеолитах по данным рентгеновской спектроскопии

В. В. Срабионян¹, Г. Б. Сухарина¹, А. М. Ермакова¹,
 В. А. Дурыманов¹, Т. И. Курзина¹, Л. А. Авакян¹, Evalyn Mae C. Alayon^{2,3},
 Maarten Nachtegaal³, Jeroen A. van Bokhoven^{2,3}, Л. А. Бугаев¹

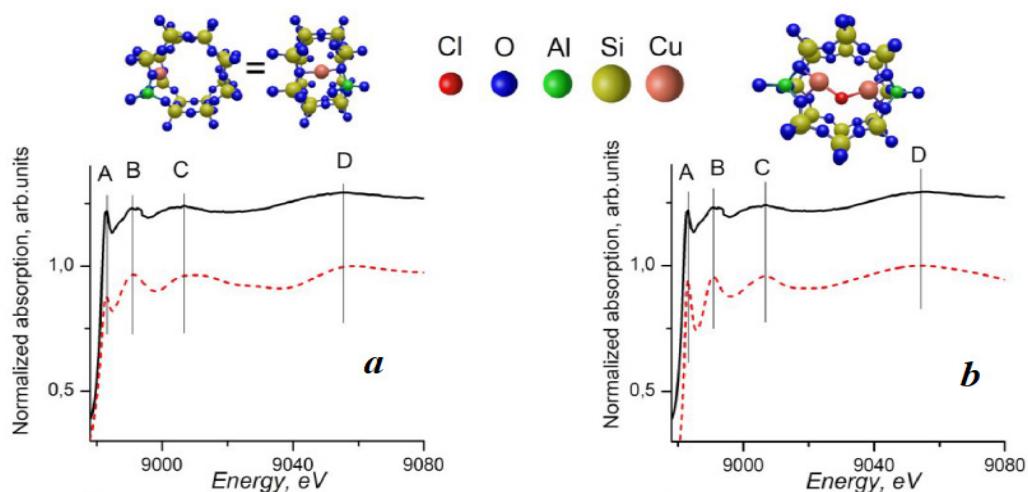
¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Швейцарский институт химии и биоинженерии, Цюрих, Швейцария

³ Институт Пауля Шеррера, Швейцария

✉ ermakova.alexandra.bk@mail.ru

Медьсодержащие цеолиты типа Cu-морденит (Cu-MOR) с медными центрами, полученные методом твердофазного ионного обмена, отличаются высокой катализической активностью и способствуют высокому удельному выходу метанола в процессе реакции превращения метана в метанол [1]. Одной из наиболее значимых задач, решаемых в работах, посвященных исследованиям таких катализаторов, является исследование атомного и электронного строения металл-кислородных центров, поскольку именно они определяют катализическую активность материалов [2-4].



Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES за K-краем Cu в Cu-MOR при 300 °C с теоретическими, рассчитанными для моделей Model-1_300 (a) и Model-2_300 (b)

В данной работе было изучено влияние температуры на образование центров меди в каркасе морденита, синтезированного методом твердофазного ионного обмена ($\text{CuCl} \leftrightarrow \text{H-MOR}$). На основе двух взаимодополняющих методик спектроскопии рентгеновского поглощения XANES/EXAFS и теории функционала плотности (DFT), определены

ны модели локальной атомной структуры образовавшихся активных центров меди в цеолите Cu-MOR в рассматриваемом диапазоне температур от комнатной (RT) до 400 °C. Установлено, что вплоть до 200 °C медь остается в состоянии CuCl. Повышение температуры более 200 °C приводит к внедрению атомов меди в каркас цеолита. При температуре 300 °C вблизи восьмичленных колец цеолитного каркаса формируются центры меди двух типов: одномедные *Model-1_300* и двумедные *Model-2_300* (см. рисунок).

При 400 °C в Cu-MOR образуются медные центры, содержащие фрагменты структуры Cu-O-Cu и Cu-Cl-Cu.

Литература

- [1] E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, A. Bodi, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven// Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. 17. P7681T.
- [2] E. M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven//Chem Commun. 2012. 48 (3). P404.
- [3] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher// Chem Commun. 2016. 52 (12). 2553–2556.
- [4] E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, E. Kleymenov, J. A. van Bokhoven// Microporous Mesoporous Mater. 2013. 166. 131

Влияние термической обработки на структуру композитов МУНТ-Si

А. В. Заворин^{1,2}, С. И. Мосеенков¹, А. Г. Селютин¹,
А. Н. Серкова¹, Ц.-О. Цэндсурэн², В. Л. Кузнецов¹

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

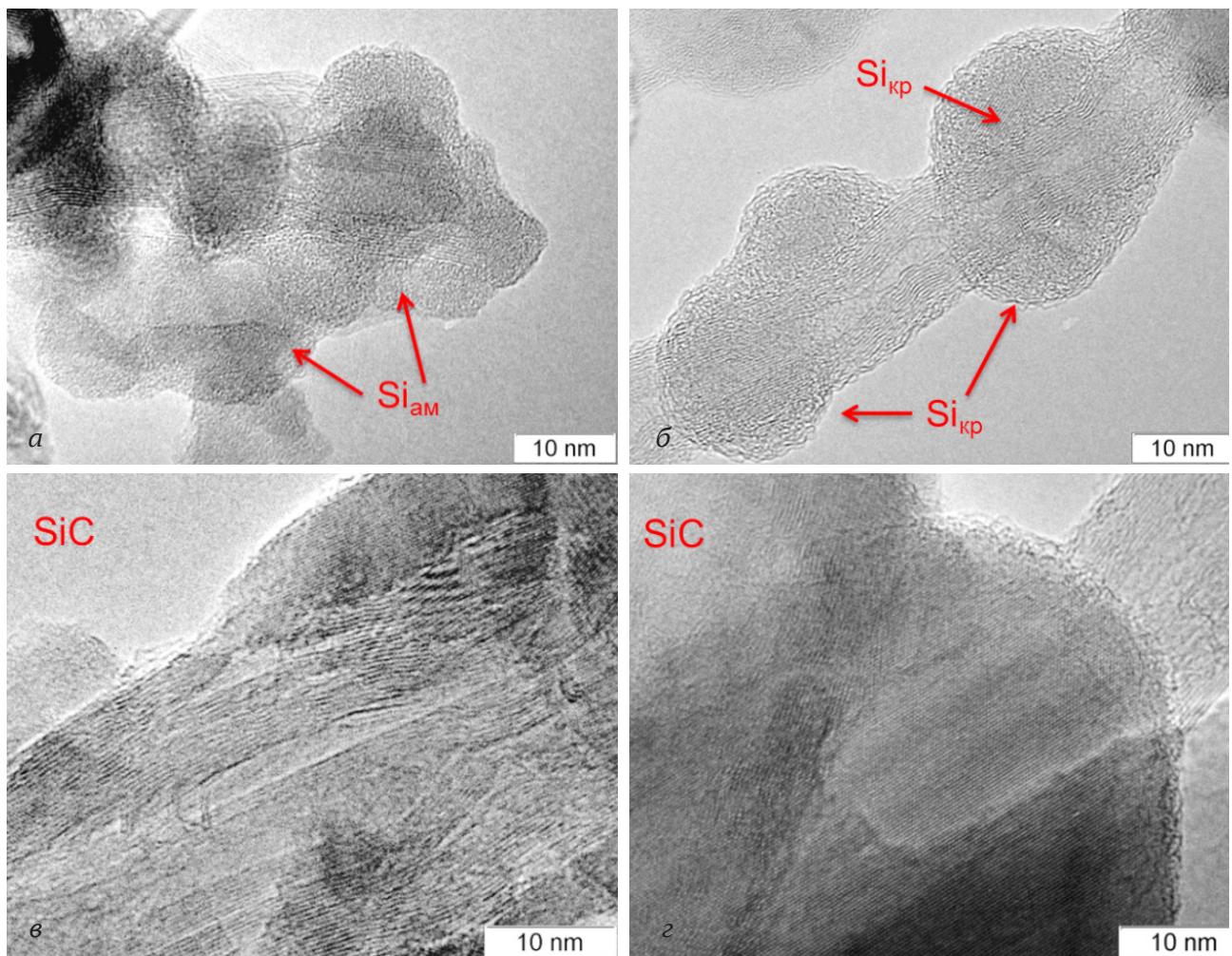
² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

✉ zavorin_alexey@mail.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами (структурные, механические и электрические), что делает их одними из основных материалов нанотехнологий [1]. В настоящее время, за счет своих уникальных свойств, МУНТ используются как армирующий компонент в различных композиционных и функциональных материалах (на основе полимерных, оксидных и металлических матриц), которые могут быть использованы в различных областях жизнедеятельности человека [2], [3]. Одним из возможных практических применений МУНТ, является их использование в качестве армирующего компонента керамических материалов. Введение МУНТ в состав керамики позволяет повысить трещиноустойчивость, прочность, улучшить трибологические свойства и добиться появления электропроводности таких модифицированных материалов [4]. При введении МУНТ в состав керамик с использованием высокотемпературных обработок возможны случаи как сохранения их морфологии и электрофизических свойств, так и превращения в высокопрочные карбиды, обеспечивающие повышение прочности керамической матрицы. В качестве примеров могут служить соответственно: а) получение вакуумно-плотной токопроводящей керамики на основе оксида алюминия [5] и б) синтез высокопрочной керамики на основе карбида бора, где формирующиеся из МУНТ частицы карбида кремния обеспечивают повышение прочности керамики на изгиб до 585 МПа [6].

Целью работы являлось исследование особенностей превращений структуры композитов МУНТ-Si, полученных методом ГХО кремния на поверхность углеродных нанотрубок [7], при термических обработках в широком диапазоне температур 700–1400 °C (см. рисунок).

С использованием физико-химических методов исследования: *in-situ* и *ex-situ* ПЭМ, РЭМ, КР-спектроскопии, *ex-situ* РФА и *in-situ* РФА на синхротронном излучении получены новые данные о взаимодействии нанесенных частиц кремния с поверхностью МУНТ и о формировании композитов МУНТ-SiC. Была исследована кинетика и оценена энергия активации процесса образования карбида кремния при взаимодействии с МУНТ. Полученные материалы могут представлять интерес как для получения элементов литий-ионных батарей, так и высокопрочных керамических материалов.



Характерные электронно-микроскопические изображения композитов МУНТ-Si прогретых при различных температурах: а — 700°C; б — 900°C; в — 1200°C; г — 1400°C.
С ростом температуры прогрева последовательно наблюдается кристаллизация кремния и образование карбива кремния.

Литература:

- [1] F. V. Ferreira, W. Franceschi, B. R. C. Menezes, A. F. Biagioni, A. R. Coutinho, и L. S. Cividanes, «Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes», в *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2019, cc. 1–45. doi: 10.1016/B978-0-12-813248-7.00001-8.
- [2] E. T. Thostenson, Z. Ren, и T.-W. Chou, «Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review», *Composites Science and Technology*, т. 61, вып. 13, cc. 1899–1912, окт. 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- [3] F. Kreupl, A. P. Graham, M. Liebau, G. S. Duesberg, R. Seidel, и E. Unger, «Carbon nanotubes for interconnect applications», в *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting*, 2004., San Francisco, CA, USA, 2004, cc. 683–686. doi: 10.1109/IEDM.2004.1419261.

- [4] S. S. Samal и S. Bal, «Carbon Nanotube Reinforced Ceramic Matrix Composites-A Review», *JMMCE*, т. 07, вып. 04, сс. 355–370, 2008, doi: 10.4236/jmmce.2008.74028.
- [5] R.A. Shutilov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, G.R. Karagedov, A.A. Krasnov, и P.V. Logachev, «Vacuum-tight ceramic composite materials based on alumina modified with multi-walled carbon nanotubes», *Materials Science and Engineering: B*, т. 254, с. 114508, апр. 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114508.
- [6] G.R. Karagedov, R.A. Shutilov, B.A. Kolesov, и V.L. Kuznetsov, «The effect of carbon nanotubes introduction on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics», *Journal of the European Ceramic Society*, т. 41, вып. 12, сс. 5782–5790, сен. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.014.
- [7] A.V. Zavorin и др., «Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanoparticles on the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes», *J Struct Chem*, т. 61, вып. 4, сс. 617–627, апр. 2020, doi: 10.1134/S0022476620040162.

Параметр элементарной ячейки: влияние температуры и состава *

Н.С. Захаров, Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачёв, И.Н. Тихнова

ИУХМ СО РАН, ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия

✉ h991@yandex.ru

Целью выполняемой работы было установить причины изменения параметра элементарной ячейки ГЦК решётки FePt и CoPt в цикле проводимых авторами исследований при нагревании наноразмерных систем, получаемых методом совместного восстановления из водных растворов прекурсоров гидразин-гидратом [1, 2].

Исследования выполнялись на примере наноразмерной системы CoPt, содержащей 9 % кобальта. Процесс нагревания образца до температур 130, 210, 250, 390, 500, 600 и 700 °C чередовался с последующим охлаждением до 30 °C в высокотемпературной камере «Anton Paar» HTK 1200N в высоком вакууме (10–7 мбар) (стабильность температуры ± 0.1 °C) на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) в медном излучении (λ Cu K α = 1.5406 Å), Ni-фильтр на вторичном пучке. Измерения дифракционных углов для определения параметра элементарной ячейки проводили в интервале 20°–140°, с шагом сканирования 0.02°.

Ранее авторами было показано, что фазовый состав исследуемых систем представлен твёрдыми растворами кобальта в платине ГЦК типа [3, 4]. В проводимых исследованиях было обнаружено, что после каждого цикла нагревания до указанных температур и охлаждения до 30 °C параметр элементарной ячейки ГЦК твёрдого раствора увеличивается, что свидетельствует об уменьшении содержания кобальта в твёрдом растворе наноразмерной системе CoPt. Так после нагревания до 700 °C и охлаждения до 30 °C параметр элементарной ячейки практически совпадает с величиной параметра для индивидуальной платины.

Для определения состава исследуемых систем в при любой температуре необходимо знать величины параметра элементарной ячейки, который согласно [5] зависит от коэффициент теплового расширения:

$$a = a_0 \cdot (1 + \alpha(t - t_0)), \quad (1)$$

где a — параметр элементарной ячейки при температуре t ; α — коэффициент зависимости параметра элементарной ячейки от температуры; a_0 — параметр элементарной ячейки при температуре t_0 .

Но так как было установлено, что помимо теплового расширения протекает процесс изменения состава исследуемого образца, оценивать коэффициент теплового рас-

* Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН в рамках реализации госзадания ФИЦ УУХ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 121031500211-9).

ширения по выражению (1) некорректно для наноразмерной системы CoPt. Поэтому для выявления зависимости параметра элементарной ячейки, а, следовательно, и состава системы, от температуры было предложено через вычисление производной этой зависимости по температуре:

$$\alpha = a^{-1} (da/dt), \quad (2)$$

где α — коэффициент зависимости параметра элементарной ячейки от температуры; a — параметр элементарной ячейки; da/dt — производная зависимости параметра элементарной ячейки по температуре.

В результате интегрирования выражения (2) и последующего экспонирования была получена зависимость параметра элементарной ячейки от температуры $a(t)$:

$$a = a_0 \cdot \exp(\alpha(t - t_0)),$$

по тангенсу угла наклона касательных к которой определяется изменение параметра элементарной ячейки при нагревании. В результате построения получается ломанная, что подтверждает факт изменения состава системы при нагревании. Прецизионное оценивание количества отдельных компонент в системе показывает, что содержание кобальта после нагревания до 700 °C составляет 0,6 %.

Т.о., было установлено, что изменение параметра элементарной ячейки наноразмерной системы CoPt при нагревании не является результатом только процесса нагревания, но дополнительно обусловлен процессом массопереноса в образце.

Литература

- [1] Пугачёв В. М., Захаров Ю. А., Попова А. Н. // Бутлеров. сооб. 2017 Т. 51 № 8 С. 155.
- [2] Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Y. A., Pugachev V. M. // J. Phys. Conf. Ser. 2021 Vol. 1749, No. 1 P. 12012.
- [3] Zakharov N. S., Pugachev V. M., Popova A. N. // Chem. Sust. Dev. 2021 V. 29 № 5 P. 536.
- [4] Pugachev V. M., Zakharov Y. A., Popova A. N., Russakov D. M., Zakharov N. S. // J. Phys. Conf. Ser. 2021 Vol. 1749, No. 1 P. 12036.
- [5] Pepperhoff, W., Acet, M. (2001). Thermal properties. In: Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys. Engineering Materials. Springer, Berlin, Heidelberg. pp 57–82.

**Влияние адгезионного слоя тантала
на микроструктуру и долговременную стабильность
микронагревателей на основе платины***

И.А. Калинин, И. В. Росляков, К.С. Напольский

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

✉ rus.ivan4@gmail.com

Топливно-энергетическая отрасль промышленности в настоящее время переживает значительные изменения. Углеводородное топливо постепенно истощается, а его использование приводит к загрязнению атмосферы и ощутимым изменениям климата, вызванным выделением парниковых газов при сгорании. Применение водорода в качестве источника энергии лишено этих недостатков. Кроме того, водородные электростанции отличаются высокой эффективностью преобразования энергии, компактностью и бесшумностью. Однако недостатком использования водорода является его высокая взрыво- и пожароопасность. В связи с этим чрезвычайно важной задачей является мониторинг концентрации водорода в атмосфере для предотвращения его утечки и дальнейшего возгорания.

В настоящее время для анализа содержания водорода в атмосфере активно используют термокондуктометрические и термокаталитические газовые сенсоры. Неотъемлемым компонентом сенсоров обоих типов является резистивный нагревательный элемент, позволяющий разогревать активную зону до рабочих температур около 500 °C, что необходимо для получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. Тонкие пленки Pt, которая широко применяются для создания резистивных нагревателей, интенсивно деградируют при указанных рабочих температурах [1]. Одним из подходов, позволяющих повысить термическую устойчивость Pt, является использование тонкого адгезионного слоя между подложкой и токопроводящим слоем.

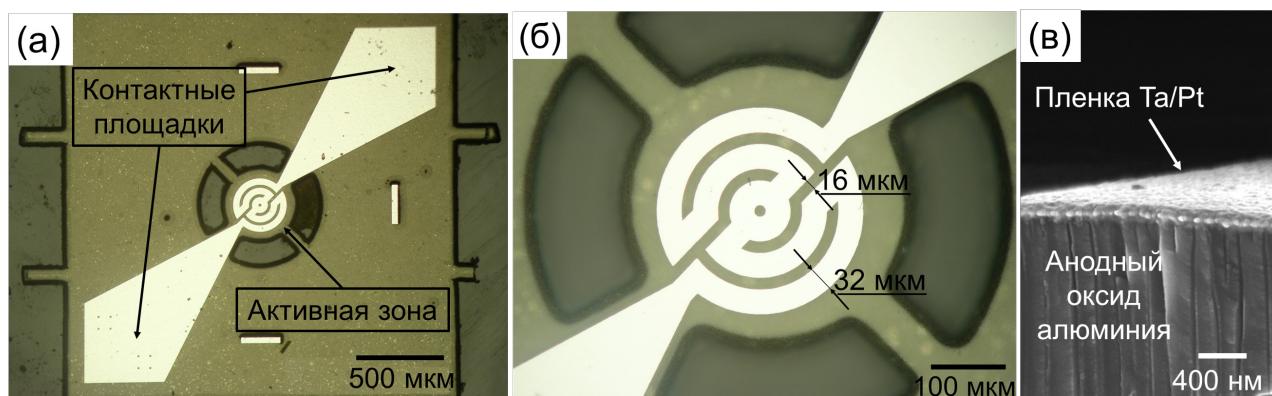
Целью данной работы является исследование процессов рекристаллизации в тонких пленках Pt с адгезионным слоем Ta (Ta/Pt) для создания на их основе микронагревателей для газовых сенсоров с низким энергопотреблением и продолжительным сроком службы.

Нанесение металлических пленок толщиной 100 нм проводили методом магнетронного напыления. Толщина адгезионного слоя Ta составляла 10 нм. В качестве подложки использован пористый анодный оксид алюминия (АОА), полученный анодированием Al в щавелевой кислоте при 120 В.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №075-15-2021-1353 «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов» Министерства науки и высшего образования РФ.

Установлено, что адгезионный слой Та повышает устойчивость пленок Pt при высоких температурах. В частности, тонкопленочные материалы состава Ta/Pt характеризуются меньшим размером зерна и менее выраженной текстурой в направлении <111>, чем в случае чистой Pt после термической обработки при температурах 600, 730 и 810 °С. Данные просвечивающей электронной микроскопии с элементным картированием подтверждают отсутствие заметной диффузии Та в токопроводящий слой Pt в процессе рекристаллизации при 730 °С. Большая часть материала адгезионного слоя находится на границе между платиной и пористой подложкой АОА в виде стехиометрического Ta_2O_5 . В нижней части слоя Pt показано наличие отдельных частиц металлического Та размером около 10 нм, однако их объемная доля не превышает 3 %. Для аттестации электрофизических характеристик пленок Ta/Pt были изготовлены прототипы микронагревателей в виде двумерной спирали с шириной дорожки 32 мкм и общей протяженностью около 1 мм (см. рисунок). Установлено, что микронагреватели на основе пленок Ta/Pt отожженных при 730 °С в течение 12 часов демонстрируют наименьший дрейф сопротивления (менее 3 % в месяц) при температуре активной зоны 500 °С.

Достигнутые в ходе выполнения работы характеристики микронагревателей подтверждают перспективность их использования в качестве универсальной платформы для создания термокондуктометрических и термокатализитических сенсоров водорода и других горючих газов.



Общий вид металлической пленки, структурированной в виде двумерной спирали, на поверхности анодного оксида алюминия (а), увеличенное изображение активной зоны микронагревателя (б) и изображение поперечного сечения микронагревателя на поверхности пористой подложки из анодного оксида алюминия (в)

Литература

- [1] Росляков И. В. и др. Тонкопленочная платформа для химических газовых сенсоров // Микроэлектроника. — 2018. — Т. 47. — №. 4. — С. 7–15.
- [2] Roslyakov I. V. et al. Microhotplate catalytic sensors based on porous anodic alumina: Operando study of methane response hysteresis //Sensors and Actuators B: Chemical. — 2021. — V. 330. — P. 129307.

Синтез массивов УНТ на алюминиевых подложках*

А. М. Кондранова^{1,2}, Д. В. Городецкий¹, А. Д. Федоренко¹,
К. И. Баскакова¹, Е. В. Шляхова¹, А. В. Окотруб¹

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ a.kondranova@gmail.com

Существует три основных метода получения УНТ: электродуговой, лазерная аблация и химическое осаждение из паровой фазы (CVD синтез). Последний метод позволяет получать синтезированные массивы УНТ с высоким выходом и высокой чистотой.

В данной работе для получения массивов УНТ, вертикально ориентированных к поверхности, использовался метод газофазного осаждения, который обеспечивает прямой рост УНТ на кремниевых и кварцевых (диэлектрических) подложках [1]. Изготовление различных наноустройств, управляемых ростом УНТ на подходящих подложках является ключевой проблемой. Для электрохимических применений желательно выращивать УНТ на проводящих металлических подложках [2]. В нашей работе мы используем алюминиевую фольгу в качестве субстрата на котором формировался слой вертикально-ориентированных УНТ. Синтез проводился в газофазном химическом CVD-реакторе, при температуре 800°C, в качестве прекурсора использовался 4%-й раствор ферроцена в толуоле.

Все полученные структуры исследовались методами оптической и электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Анализ химического состояния полученных образцов проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные методом РФЭС результаты позволили провести сравнительный анализ химического и структурного состояния алюминиевых подложек, а также электронных свойств поверхности массивов УНТ на алюминии разной толщиной, а также оценить дефектность полученных УНТ.

Литература

- [1] Baughman R. H., Zakhidov A. A., De Heer W. A. Carbon nanotubes—the route toward applications //Science. 2002. Т. 297. №. 5582. С. 787–792.
- [2] Gwon, Y. H., Ha, J. K., Cho, K. K., Kim, H. S. Physical and electrochemical properties of synthesized carbon nanotubes [CNTs] on a metal substrate by thermal chemical vapor deposition // Nanoscale research letters. 2012. Т. 7. №. 1. С. 1–5.

* работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2030.

**Наноструктурированные материалы
на основе MoS₂ и восстановленного оксида графена
и их электрохимические свойства
в литий- и натрий-ионных аккумуляторах***

А. А. Коцун, С. Г. Столярова, А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева

Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

✉ kotsun@niic.nsc.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на сегодняшний день занимают большую нишу в качестве источников питания портативных устройств и требования к их емкости растут с каждым годом. Однако, высокий спрос на электромобили и рост стоимости литиевого сырья вынуждает искать новые альтернативы. Одним из перспективных аналогов можно считать натрий-ионные аккумуляторы (НИА), стоимость которых будет ниже за счет большей безопасности, низкой стоимости соединений натрия, и меньшей потери емкости при низкой температуре. Аналогичное устройство литиевых и натриевых ячеек позволяет предположить и создание смешанных аккумуляторов. Однако, ионный радиус Na^+ (1.02 Å) больше лития, что не позволяет ему интеркалироваться в графит и приводит к большему объемному расширению при циклировании. Таким образом задача по поиску и исследованию материалов с обратимым взаимодействием с литием/натрием является особенно актуальной.

Перспективным кандидатом на замену графиту является гексагональный MoS₂. Он представляет собой слоистый полупроводник с расстоянием между слоями S-Mo-S 0.62 нм, что превышает значение для графита почти в 2 раза и позволяет накапливать больше ионов щелочных металлов [1]. Взаимодействие MoS₂ с литием и натрием происходит по двум реакциям — интеркаляции и конверсии, которые обеспечивают удельную емкость 167 и 502 мАч⁻¹, соответственно [2]. Также в процессе происходит образование серы, которая взаимодействует с ионами металлов, обеспечивая удельную емкость до 1675 мАч⁻¹. Однако в процессе работы происходит растворение промежуточных полисульфидов в электролите, значительное увеличение объема материала и его деградация, что приводит к снижению удельной емкости в процессе работы. Добавление углерода в материал электрода предотвращает этот процесс, а также увеличивает длительность циклирования без падения емкости и улучшает его электропроводность [3].

В данной работе для получения многослойных нанокристаллов MoS₂, распределенных на поверхности графена или между слоями графена предложен простой подход, основанный на одновременном термическом разложении аэрогеля из тетратиомолибдата аммония и оксида графена (GO). Структура и состав материалов исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-53-12021.

света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (БТСРП — ближняя тонкая структура спектра поглощения, NEXAFS СК-края). Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы. Определена удельная емкость образцов, проанализированы разрядно-зарядные кривые и циклические вольтамперограммы.

В процессе подготовки аэрогеля GO легко расслаивается в воде, образуя заряженные слои для адсорбции $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Быстрое замораживание дисперсии и сублимация растворителя приводит к образованию аэрогеля с перемешенными слоями изсоединений-предшественников. При разложении аэрогеля в инертной атмосфере в условиях теплового удара образуются обогащенные дефектами слои восстановленного оксида графена (rGO), соединенные с нанолистами MoS_2 , расположенными перпендикулярно или вдоль поверхности rGO. Спектр К-края потерь энергии электронов, записанный в областях MoS_2/rGO , подтвердил прочную связь между компонентами. Электрохимические испытания материалов MoS_2/rGO показали превосходные значения удельной емкости в металл-ионных аккумуляторах (745 и 662 mAчг^{-1} при $1, 2 \text{ Аг}^{-1}$ в ЛИА).

Литература

- [1] Jiao Y. et al. // Metallic MoS_2 for high performance energy storage and energy conversion. Small. 2018. Т. 14. №. 36. С. 1800640.
- [2] Stephenson T. et al. // Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites. Energy & Environmental Science. 2014. Т. 7. №. 1. С. 209–231.
- [3] Zhu Y. et al. // Multiple roles of a heterointerface in two-dimensional van der Waals heterostructures: insights into energy-related applications. Journal of Materials Chemistry A. 2019. Т. 7. №. 41. С. 23577–23603.

Рекристаллизация структуры сплавов системы Fe-Nd-B, полученных закалкой из жидкого состояния методом распыления струи расплава потоком инертного газа*

А.О. Марухин, В.В. Савин, Л.А. Савина

Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта

✉ marukhin.artem.o@gmail.com

Порошковые материалы системы Fe-Nd-B, закаленные из жидкого состояния (ЗЖС), полученные методом распыления струи расплава потоком инертного газа (ГР), являются перспективными материалами для изготовления постоянных анизотропных спеченых магнитов, а также могут быть применимы в аддитивных технологиях с использованием лазерного излучения для создания магнитных микросистем.

Во время изотермического отжига при температуре 600 °C в защитной среде аргона, когда тройной эвтектический сплав становится жидкофазной составляющей частицы происходит процесс перекристаллизации.

В сплаве происходит изменение зеренной структуры, а именно: в среднем размер зерен увеличивается и наблюдаются сопутствующие эффекты, в том числе изменение пористости образца. Принципиально важным моментом является то, что даже при максимальной продолжительности применяемого отжига (3 часа, 600 °C) экспериментально наблюдаемые изменения среднего размера зерен (рис. 1) [1] только из-за диффузионных процессов в твёрдом веществе (материал зерна) недостижимы. Учет повышения коэффициента диффузии по границам зерен (на несколько порядков) не решает полностью выделенную проблему. Выявленные противоречия снимаются при учете, что в нашем сплаве при температуре отжига (600 °C) присутствует жидкофазная составля-

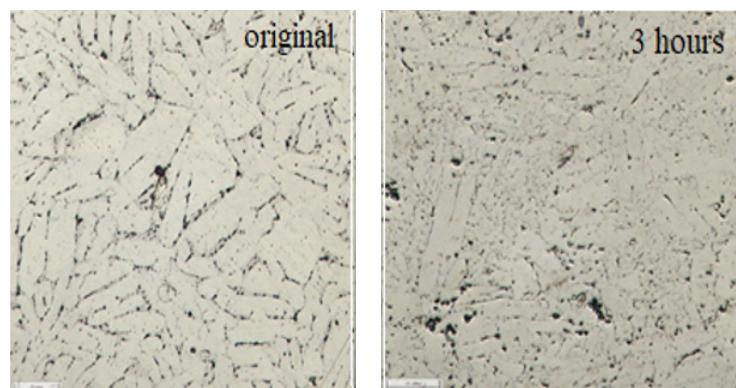


Рис. 1. Микроструктура исходного и отожженного ЗЖС ГРП

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20157 (<https://rscf.ru/project/22-19-20157/>) и гранта в форме субсидии из бюджета Калининградской области №06-С/2022.

ющая в виде тройной эвтектики, которая в равновесных условиях для исследованных составов сплава плавится при $T \geq 510$ °С. Это позволяет предположить, что в сплаве реализуются иные способы перекристаллизации зерен основной фазы Fe₁₄Nd₂B. Например путем тепломассопереноса вещества между перекристалли фазами по жидкокомпозитной составляющей, которую в определенном приближении можно рассматривать как поверхностную капиллярную систему. Следовательно допустимо использовать для объяснения полученных результатов модели тепломассопереноса по капиллярам, применяемые в микрофлюидике [2].

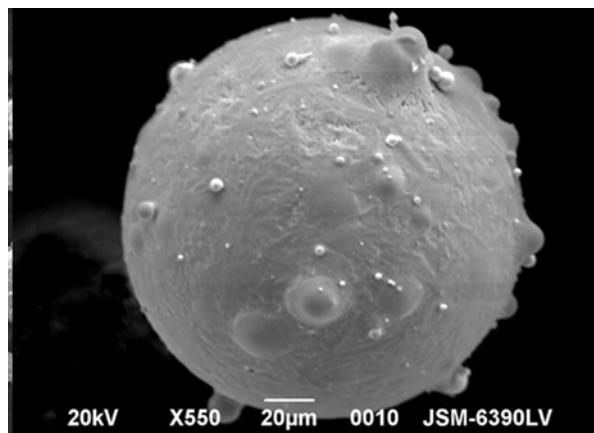


Рис. 2. Внешний вид (морфология) отдельных частиц (каркаса) ЗЖС ГРП

Исследуемые порошки при температуре выше 510 °С представляют собой твердотельную сферу в виде пространственного каркаса из зерен Fe₁₄Nd₂B и межзеренного пространства (рис. 2), заполненного жидкокомпозитной составляющей. При рассмотрение жидкокомпозитной составляющей в такой системе можно говорить о поверхности сложной формы внутри сферы, которая имеет среднюю толщину порядка 1 мкм. Данное значение существенно меньше ее других пространственных размеров (сопоставимых с периметром зерна Fe₁₄Nd₂B среднего размера). Следовательно, применение модели тепломассопереноса по капиллярам правомерно. В нашем случае поверхностный капиллярный канал заполнен расплавом в виде тройной эвтектики, содержание неодима в котором достигает до 70 вес. %. При среднем содержание неодима в фазе Fe₁₄Nd₂B ≈ 32 вес. %, жидкокомпозитное состояние обогащено неодимом более чем на 30 вес.%. [3] Такой перепад состава по неодиму (при средней толщине анализируемого объекта ≈ 1 мкм) применим для рентгенографических исследований, в том числе методом рентгеновской томографии. Реализация метода на современных источниках синхротронного рентгеновского излучения позволяет получить экспериментальные данные влияния температуры отжига на кинетику процессов перекристаллизации зерен Fe₁₄Nd₂B с участием жидкокомпозитной составляющей в режиме реального времени и проверить правильность предложенной модели (тепломассоперенос по капиллярной жидкокомпозитной составляющей сплава).

Литература

1. V. Chaika, V. Savin, M. Sorokovikov and A. Marukhin The Effect of Alloying on the Fractional Composition, Shape and Grain Size Distribution of the Structure Alloy GAP the Fe-Nd-B System. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland 2020
2. E. Lauga, M. P. Brenner, H.A. Stone. Microfluidics: the no-slip boundary condition in Handbook of Experimental Fluid Dynamics. New York: Springer, 2006.
3. V. Chaika, V. Savin, M. Sorokovikov, A. Marukhin and A., Martyushev Effect of annealing on recrystallization of GAP particles of Fe-Nd-B system alloy. — IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 744 (2020) 012038 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/744/1/012038.

Проточная ячейка для исследования процессов зародышеобразования и роста кристаллов на подложке *in situ*^{*}

А. М. Минеев¹, Д. С. Рыбин², Е. В. Болдырева^{1,3}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр

УрО РАН, Ижевск, Россия

³Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ mineev.a.m@yandex.ru

Исследования в области осаждения малорастворимых соединений на подложках с особой структурой важны как с медицинской точки зрения (кальциноз сосудов и другие заболевания), так и с точки зрения материаловедения (нанесение покрытий, направленный рост кристаллов и др.).

В основном такие исследования проводятся *ex situ* с использованием осаждения при смешивании растворов реагентов [1] или растворением газообразного реагента в растворе другого реагента [2]. Однако такие подходы позволяют изучить лишь результат процесса, но не его промежуточные стадии.

Применение проточных методов позволяет изучать процессы осаждения на подложке *in situ*. Общая схема таких установок приведена на рис. 1. Например, в случае получения карбоната кальция можно смешивать потоки хлорида кальция и карбоната (или гидрокарбоната) натрия. Ранее уже были использованы подобные подходы, например для изучения осаждения оксалата кальция с использованием оптической микроскопии [3]. Однако описанная в литературе ячейка не позволяла использовать рентгеновские методы для изучения процессов осаждения.

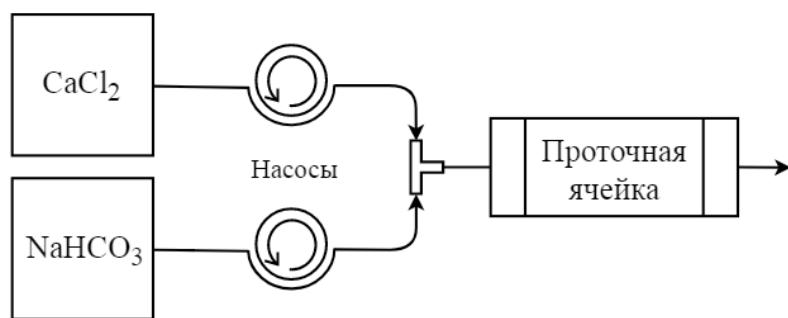


Рис. 1. Схема установки для осаждения малорастворимых соединений на подложке

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4), УдмФИЦ УрО РАН (проект АААА-А17-117022250038-7) и НГУ (проект Приоритет-2030). Для проведения тестовых экспериментов использовалось оборудование лаб. МДЭБТ НГУ и УдмФИЦ УрО РАН. А.М.М. благодарит Д. С. Колыбалова за помощь в освоении 3D-печати.

Нами был разработан вариант ячейки, пригодной, в том числе, для рентгенодифракционных исследований — собираемая пластиковая ячейка с дополнительным перемешиванием (рис. 2). Её основные элементы — пластиковый корпус (из трех частей), каптоновые пленки, подложка для осаждения, смеситель (электромоторчик), тройник для смешения потоков. Корпус и тройник изготовлены из пластика PETG (полиэтилентерефталатгликоль) на 3D-принтере Wanhao D6 GR2, в верхней и нижней частях ячейки присутствуют окошки, закрытые каптоновой пленкой. Эта пленка обладает высокой рентгенопрозрачностью и позволяет собирать данные с меньшим шумом. Толщина слоя жидкости между пленками — 1.6 мм. Под верхней из пленок находится подложка для осаждения. Данная ячейка может быть использована для изучения процессов осаждения с использованием дифракционных методов, а также потенциально с использованием рентгеновской микроскопии.

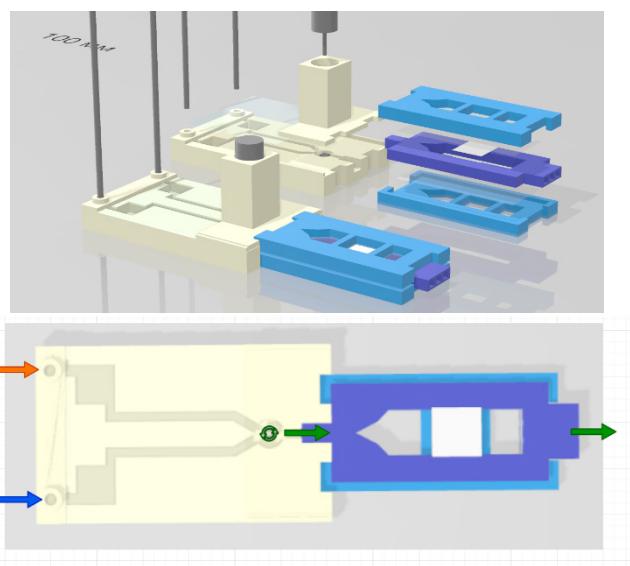


Рис. 2. Модель ячейки с активным смешением потоков

Литература

- [1] Elhadj, S., Salter, E. A., Wierzbicki, A., Yoreo, J. J. De, Han, N., Dove, P. M. Peptide Controls on Calcite Mineralization: Polyaspartate Chain Length Affects Growth Kinetics and Acts as a Stereochemical Switch on Morphology. // Cryst. Growth Des. — 2006. — V. 6. — N. 1. — P. 197–201.
- [2] Fernandez, M. S., Passalacqua, K., Arias, J. I., Arias, J. L. Partial biomimetic reconstitution of avian eggshell formation. // J. Struct. Biol. — 2004. — V. 148. — N. 1. — P. 1–10.
- [3] Kuliasha, C. A., Rodriguez, D., Lovett, A., Gower, L. B. *In situ* flow cell platform for examining calcium oxalate and calcium phosphate crystallization on films of basement membrane extract in the presence of urinary “inhibitors.” // CrystEngComm. — 2020. — V. 22. — N. 8. — P. 1448–1458.

Исследование однородности PIN-диода и деградации его вольт-амперных характеристик под воздействием синхротронного излучения*

**А. В. Мурзина¹, И. Д. Бунтина¹, Ю. В. Хомяков², Я. В. Ракшун²,
И. С. Гусев², С. С. Светохин², И. Б. Чистохин³**

¹ Новосибирский государственный университет

² Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ a.murzina@g.nsu.ru

В настоящей работе был исследован PIN-фотодиод, разработанный в ИФП им. Ржанова СО РАН, для последующего использования в качестве монитора положения пучка синхротронного излучения (СИ).

Предметом исследования являлось изучение однородности PIN-диода и его стойкости. Регистрировался фототок в разных положениях полупроводникового прибора относительно падающего пучка СИ, а также до и после воздействия монохроматическим и «белым» пучком СИ. Исследование проводилось на специализированной Технологической станции ВЭПП-4 при энергиях монохроматического излучения 9 кэВ и 16,2 кэВ. В рамках работы по исследованию деградации проводилось измерение ВАХ без пучка, в определенные периоды времени после действия монохроматических пучков с энергией 9 кэВ, и после воздействия «белого» пучка СИ в течение 30 минут. Измерения в рамках работы по исследованию однородности проводились в окрестности максимума интенсивности пучка синхротронного излучения. Использовались две схемы измерений: а) вертикальное перемещение PIN-фотодиода относительно фиксированной четырёхножевой щели, задающей геометрические размеры падающего пучка синхротронного излучения, и б) перемещение вертикальных щелей относительно неподвижного PIN-фотодиода и горизонтальных щелей. Изменение тока пучка электронов в накопителе в процессе измерений было учтено с помощью нормировки регистрируемого сигнала на ток.

Показано, что, несмотря на внешние признаки воздействия пучка (характерное потемнение в области падения пучка на полупроводник), регистрируемые характеристики практически не изменились. Размер эффективной однородной области PIN-фотодиода — $5,1 \pm 0,1$ мм. Неоднородность выходного сигнала составила 0,54 %, при этом был обнаружен дефект, в области которого неоднородность выходного сигнала PIN-фотодиода составила 3,42 %. Результаты исследования показали пригодность для использования PIN-диода, разработанного в ИФП им. А. В. Ржанова СО РАН, в системах диагностики монохроматических пучков синхротронного излучения, и, по крайней мере, для кратковременного использования в «белых» пучках СИ.

* Работа была выполнена на Технологической Станции, которая находится под руководством Б. Г. Гольденберга.

Рентгенодифракционное исследование керамики, подвергнутых облучению высокозэнергетичными ионами*

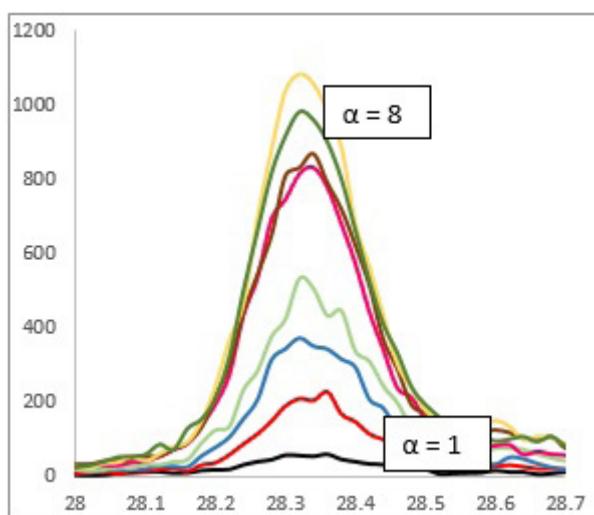
А.А. Назаров^{1,2}, А.В. Нохрин¹, П.А. Юнин¹, П.В. Андреев¹, Е.А. Потанина¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Институт физики микроструктур РАН — филиал Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

✉ nazarov.artem6230@gmail.com

Исследованы две серии керамических образцов, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ (NNW) и $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ (NNMo). Рассматриваемые керамики являются перспективными материалами для консолидации радиоактивных отходов [1]. В результате спекания были получены цилиндрические образцы диаметром $d = 12$ мм и толщиной $h = 2$ мм. Предварительно образцы подвергались испытаниям на устойчивость к радиационному воздействию, для этого их облучали ионами высокой энергии Ar (E = 46 МэВ), Kr (107 МэВ) и Xe (160 МэВ) с флюенсом в интервале $6 \cdot 10^{10} — 2 \cdot 10^{12}$ см⁻². Такие параметры имплантируемых ионов характеризуют жёсткие условия радиационного воздействия. Известно, что имплантация ионов в кристаллическую решётку образца приводит к образованию нульмерных дефектов — вакансий и межузельных атомов, а частицы имплантата становятся точечными дефектами внедрения [2].



Дифрактограммы образца NNW Kr, отражение (112) $2\theta = 28.3^\circ$ под разным углом падения α

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-21-00145 _Росатом.

Эксперимент по рентгеновской дифракции в скользящем падении первичного пучка проводился на дифрактометре Bruker D8 Discover (CuК α -излучение). Для формирования параллельного пучка в дифрактометре применяется параболическое зеркало Гёбеля и коллиматор диаметром 1 мм, а перед детектором располагаются щели Соллера с угловой апертурой 0.2°. Угол падения пучка РИ α варьировался от 1° до 10°, сканирование осуществлялось поворотом детектора по углу 2θ. Съёмка осуществлялась в окрестностях высокоинтенсивного отражения (112) фаз NNW и NNMо.

На рисунке приведены результаты эксперимента — 2θ-сканы отражения (112) облучённой керамики NNW при разном угле падения α . Подобные дифрактограммы были получены для двух серий керамик, облученных разными типами ионов с разными энергиями и флюенсом.

При обработке массива экспериментальных данных показан рост степени аморфизации с ростом дозы облучения от 20 % при дозе $6 \cdot 10^{10}$ для керамики NNMо до 85 % при дозе $2 \cdot 10^{12}$ для керамики NNW. Керамики NNMо при меньшей плотности, показали большую стойкость кристаллической фазы к внешнему радиационному воздействию по сравнению с NNW при одинаковых дозах облучения. Формирования новых кристаллических фаз в облученных образцах не наблюдалось. Глубина аморфизованного слоя оказалась больше глубины проникновения рентгеновского излучения в образцы (2 мкм). Наруженный слой однородно аморфизован в пределах этого диапазона глубин. Такие оценки согласуются с результатами моделирования облучения этих материалов, проведенного в программном комплексе SRIM.

Литература

- [1] Jantzen C. M., Lee W. E., Ojovan M. I., Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up. Processes, Technologies and International Experience". Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Published Limited, Chapter 6, P. 171, (2013).
- [2] М. А. Штремель, Прочность сплавов ч. 2 Деформация, МИСИС, г. Москва, (1997).

**Высокодисперсный никель и наночастицы никеля
на пористом углеродном носителе для получения водорода
из муравьиной кислоты**

А.Д. Нищакова¹, Д.А. Булушев², С.В. Трубина¹, Л.Г. Булушева¹

¹Институт неорганической химии

им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ nishchakova@niic.nsc.ru

Цель исследования состояла в определении факторов, влияющих на распределение и дисперсию атомов никеля на поверхности азотсодержащего и не содержащего азот пористого углеродного носителя. Используемые носители были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы ацетонитрила и этанола на темплатные частицы CaO в инертной атмосфере при 800 °C [1]. Удельная поверхность образцов составила 443 и 966 м²/г для N-содержащих и углеродных образцов соответственно. Общее количество азота по РФЭС составило 4,4 ат. %, из которых концентрация «пиридинового» азота (398,3 эВ) составила 1,3 ат. %.

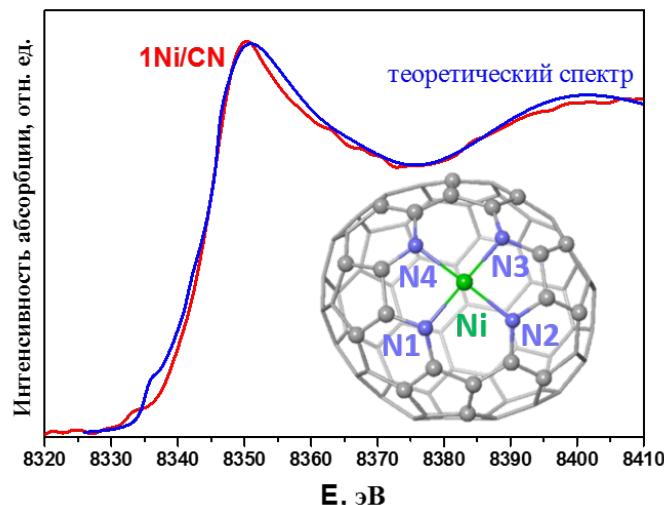
Никель в количестве 1 масс. % наносили на поверхность синтезированных носителей путем пропитки четырехводным ацетатом никеля с последующим восстановлением в токе 2,5 % HCOOH/Ar при 350°C перед каждым экспериментом. Эту же смесь использовали для проведения реакции. Позже, на носители, уже содержащие 1 масс. % Ni, происходило дополнительное осаждение соли никеля для получения катализаторов, содержащих 3 и 6 масс. % никеля, в аналогичных условиях.

Каталитические свойства полученных катализаторов были испытаны в газофазной реакции разложения муравьиной кислоты. Для катализаторов, не содержащих азота, кажущаяся энергия активации была ниже (от 73 до 99 кДж/моль), чем для азотсодержащих (109 кДж/моль). Примечательно, что для катализаторов, допированных азотом, концентрация Ni в диапазоне от 1 до 6 масс. % не повлияла на скорости разложения муравьиной кислоты. Методика эксперимента описана ранее [2].

Катализаторы исследовали методами HAADF/STEM, РФА, РФЭС и XANES/EXAFS. Результаты показали отсутствие наночастиц никеля в катализаторах, содержащих азот, и их присутствие в углеродных катализаторах со средним размером частиц 3.9 нм (1 масс. % Ni) и 3.2 нм (3 и 6 масс. % Ni). Спектры РФЭС N 1s показали образование связи пиридиновой формы N с атомом Ni (399 эВ). Методами XANES/EXAFS показано, что в азотсодержащем катализаторе с содержанием никеля 1 масс. % весь никель связан с азотом с соотношением атомов 1:4,5 соответственно, а для 3 и 6 масс. % Ni азотсодержащих катализаторов никель определен кластерами, состоящими из нескольких атомов никеля.

На основе полученных результатов были проведены DFT расчеты, определившие моноатомный каталитически активный центр Ni-N₄ в азотсодержащих катализаторах

(см. рисунок, вставка) [3], а также изучен путь кластерообразования для катализаторов, содержащих 3 и 6 масс. % никеля.



Сравнение экспериментального спектра XANES Ni K-края 1 масс. % Ni N-содержащего катализатора (1Ni/CN) после каталитической реакции (красная линия) и теоретического спектра (синяя линия), рассчитанного для выделенных атомов модели (вставка)

Литература

- [1] Nishchakova A. D., Grebenkina M. A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 858. P. 158259.
- [2] Nishchakova A. D., Bulushev D. A. et al. // Energies. 2019. Vol. 12. P. 4111.
- [3] Bulushev D. A., Nishchakova A. D. et al. // J. Catal. 2021. Vol. 402. P. 264–274.

Каталитическая активность поликристаллических титансиликалитов структурного типа MFI

Ж.Ю. Пастухова, Г.В. Кравченко, Е.В. Лузина, Е.В. Пархомчук,
Р.Д. Светогоров, Е.В. Храмов, Г.М. Кузьмичева, Л.Г. Брук

Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
 (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

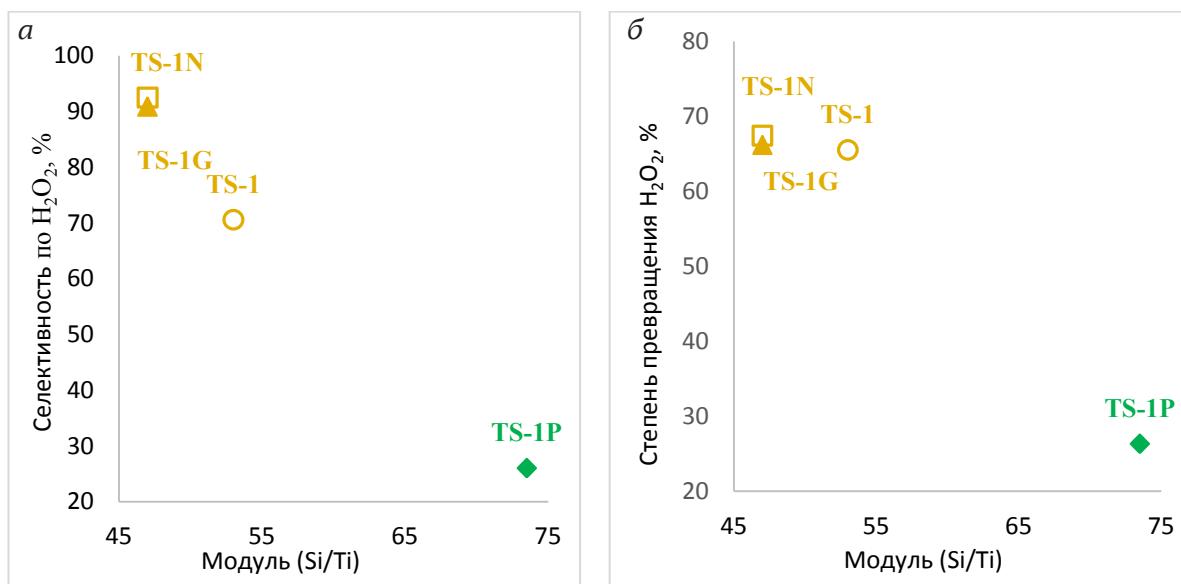
✉ pastuhova@mirea.ru

Цеолиты — материалы с широким спектром областей применения, в частности, они используются в качестве катализаторов во многих химико-технологических процессах. Среди многочисленных цеолитов разного состава цеолиты ZSM-5 (тип MFI по системе IUPAC) общего состава $M^{n+}_{x/n} [T_x Si_{96-x} O_{192}] \times w H_2 O$ с $T = Ti^{4+}$ (титансиликалиты) $[Ti^{4+}_x Si^{4+}_{96-x} O_{192}] \times w H_2 O$; коммерческое название TS-1) с удельной поверхностью до 1076 м²/г и размерами пор в диапазоне от 0,5 до 50 нм [1] в настоящее время считаются наиболее эффективными и перспективными среди гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления различных органических субстратов водными растворами $H_2 O_2$.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому определению реального состава цеолитов TS-1 с учетом дефектного характера кремниевых центров, количества OH-групп и воды, содержания и распределения ионов Ti^{4+} по позициям кристаллической структуры и их координации различными методами, включая рентгенографические методы (дифрактометр, синхротрон) и нейтронную дифракцию, инфракрасную, рамановскую и УФ-видимую спектроскопию, метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии, компьютерное моделирование и т. д. [2], содержание и расположение атомов титана в структуре TS-1 остается предметом дискуссий. Продолжение исследовательских работ в этой области чрезвычайно важно для подтверждения, уточнения известных результатов или получения новых данных. Кроме того, структурная информация необходима для понимания механизма каталитических процессов и определения природы, условий образования и эффективности активных центров в цеолитах различной структуры и состава, а также для установления взаимосвязи между структурными и функциональными характеристиками образцов. В свою очередь, структурные характеристики цеолитов, основными из которых являются реальный состав, координация и распределение атомов по тетраэдрическим позициям структуры, зависят от способа и условий их синтеза, что важно для направленного получения объектов с требуемыми параметрами.

Цель настоящей работы — определение кристаллической и локальной структуры поликристаллических образцов титансиликалитов типа MFI с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS/XANES) и рентгеновской дифракции (синхротрон; уточнение структуры полнопрофильным методом Ритвельда) и установление корреляционных связей с каталитическими характеристиками [3,4]. Проверка ка-

титанической активности выполнена на примере модельной реакции эпоксидирования аллихлорида пероксидом водорода в закрытом реакторе периодического типа в изотермическом режиме ($T = 30^{\circ}\text{C}$). Зависимости степени превращения H_2O_2 и селективности образования целевого продукта по H_2O_2 от силикатного модуля образцов представлена на рисунке *а* и *б* соответственно.



Зависимость селективности образования эпихлоридрина по H_2O_2 от модуля катализатора (*а*); зависимость степени превращения H_2O_2 от силикатного модуля катализатора (TS-1, TS-1N. TS-1G: Zeolyst international, Product ZD 07031, Zeolite — CAS 1318-02-1 [3], TS-1P [4] (*б*)

Различие в показателях процесса эпоксидирования разных образцов катализатора может быть связано с целым рядом факторов: удельной поверхностью, числом кислотных групп, количеством аморфных соединений в образцах, силикатным модулем (Si/Ti), распределением ионов титана по T -позициям в каркасе и локальным окружением титана, содержанием в структуре гидроксильных групп и воды. Так как реакция протекает в растворе в растворе с высокой концентрацией воды, то последний фактор не должен иметь большого значения. Ранее выяснили [4], что удельная поверхность всех образцов практически постоянна, а кислотность соизмерима.

На данном этапе исследований установлено, что одними из ключевых структурных факторов, влияющих на каталитическую активность титансиликаллитов, являются силикатный модуль и распределение титана по T -позициям кристаллической решетки.

Литература

- [1] Zuo Y., Zhang T., Liu M., Ji Y., Song C., Guo X. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57 (2). P. 512–520.

- [2] Bordiga S., Bonina F., Damin A., Lamberti C. // Phys. Chem. 2007. V. 9 (35). P. 4854–4878.
- [3] Kuz'micheva G.M., Svetogorov R.D., Khramov E.V., Kravchenko G.V., Bruk L.G., Pastukhova Zh.Yu., Markova E.B., Zhukova A.I., Chuklina S.G., Dorokhov A.V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 326. No 111377.
- [4] Kuz'micheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Zh., Kustov A., Kustov L., Markova E. // Dalton Trans. 2022. V. 51.

Моделирование локальной структуры сегнетоэлектрических материалов до и после механоактивации

Е. Е. Поносова¹, Е. В. Глазунова², И. О. Нечитайлова¹,
А. М. Ермакова¹, Г. Б. Сухарина¹, Л. А. Авакян¹, Л. А. Бугаев¹

¹Физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

✉ ponosova@sfedu.ru

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы со структурой перовскита привлекают пристальное внимание многих групп исследователей [1]. Такие материалы обладают уникальными электрофизическими свойствами, обусловленными особенностями локальной структуры и ее модификацией, которую, в частности, возможно осуществить различными способами механоактивации [2,3].

В настоящей работе было выполнено исследование влияния механоактивации на структуру сегнетоэлектрических материалов на примере модельного соединения $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ (PFT). Образцы PFT были получены методом твердофазного синтеза, механоактивация была выполнена в мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск).

Локальная атомная структура образцов PFT до и после механоактивации была исследована методом рентгеновской спектроскопии XANES с использованием компьютерного моделирования [4].

На основе анализа теоретических и экспериментальных Fe K-XANES спектров PFT до и после механоактивации, определено наиболее вероятное локальное окружение атомов железа в образцах до и после механоактивации.

Литература

- [1] S. I. Raevskaya, A. A. Gusev, V. P. Isupov, S. P. Kubrin, I. P. Raevski, V. V. Titov & H. Chen // Ferroelectrics. 2018. Т 525(1). P. 37–46.
- [2] G. B. Sukharina, N. Y. Smolentsev, L. A. Avakyan, V. V. Srabionyan, E. V. Khramov, V. V. Stashenko, S. P. Kubrin, E. I. Sitalo, A. A. Guda, B. K. Abdulvakhidov, L. A. Bugaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. 82(7). P. 909–912
- [3] Нестеров А. А., Панич А. Е // Технология синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз. 2010. 226 С.
- [4] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson // Phys. Rev. B. 1998. 58. P. 7565

Изучение структуры асфальтенов каменноугольного пека методом рентгеновской дифракции*

А.Н. Попова, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов

ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия

✉ h991@yandex.ru

Исследования молекулярной структуры асфальтенов, полученных из каменноугольного пека (КУП), методами инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса выявили наличие ароматических и алкильных структурных фрагментов [1]. Было показано, что значения молекулярной массы сильно различаются в зависимости от метода их исследования, а также от исходного сырья, что, вероятно, указывает на значительную степень ассоциации в используемых растворителях. В работах [2, 3] представлены две модели строения молекул асфальтенов типа «континент» и «архипелаг». Авторами показана различная структурная организация асфальтенов угля и нефти: средняя молекулярная масса молекул асфальтенов угля в два раза выше, чем для асфальтенов нефти. Молекулы в асфальтенах, полученных из углей и продуктов их переработки, имеют более короткие алкильные цепи и более крупные ароматические ядра, чем их аналоги, полученные из нефти, с одинаковой молекулярной массой [3]. В среднем типичные нефтяные и угольные асфальтены имеют одинаковое количество ароматических колец в поликонденсированных ядрах молекул (~ 8 колец) и отличаются длиной алкильных боковых цепей, которые примерно в 5 раз длиннее для нефтяных асфальтенов. Макромолекулам асфальтенов присуща слоисто-блочная надмолекулярная организация. Следовательно, можно рассматривать асфальтены в качестве прекурсоров новых функциональных углеродных материалов, а для понимания процессов их формирования необходима информация о структурных характеристиках асфальтенов. Основным методом определения структурных характеристик является дифракция рентгеновских лучей.

Цель данной работы состоит в том, чтобы охарактеризовать рентгеноструктурные особенности асфальтенов, полученных в виде мелкодисперсного порошка из среднетемпературного каменноугольного пека (КУП) (температура размягчения $\approx 87^\circ\text{C}$). Исследования выполнены на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Cu K α излучение, $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, Ni-фильтр) в диапазоне углов 2θ 5–100° (шаг сканирования 0,02°). Структурные характеристики рассчитаны согласно методике [4].

На рисунке 1 представлена типичная дифрактограмма асфальтенов КУП. Как видно, в интервале углов 2θ 15–25° регистрируется широкий асимметричный профиль, характерный для углеродных материалов с графитоподобной и турбостратной струк-

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>. Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН.

турой. Операция деконволюции дифракционного профиля позволяет выделить 2 составляющие (хорошо аппроксимирующиеся функцией Гаусса) (рисунок 2), которые характеризуют алифатические и ароматические части макромолекул асфальтенов.

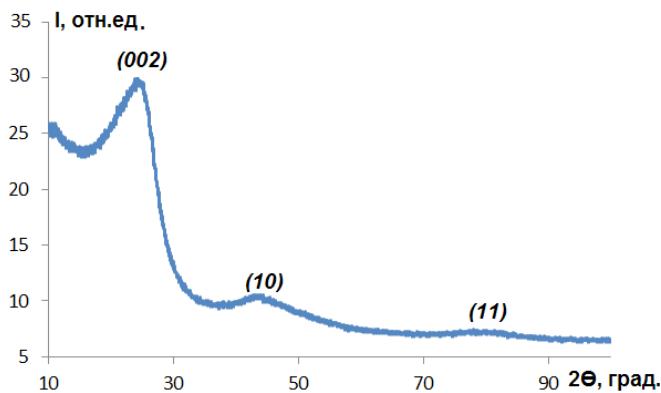


Рис. 1. Дифрактограмма асфальтенов КУП

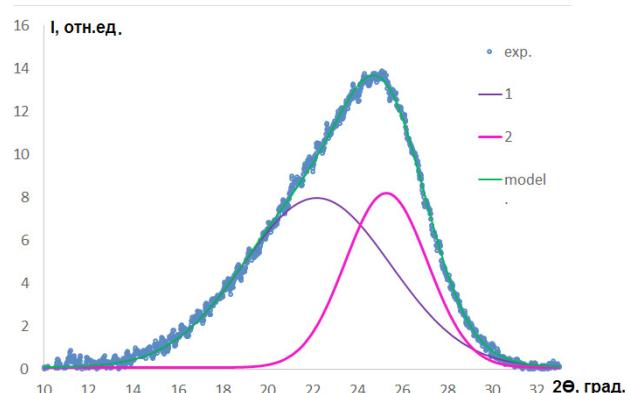


Рис. 2. Разложение профиля (002)

В результате описания полученного профиля было установлено, что среднее расстояние слоя между «ароматическими» листами составляет около $3,6 \text{ \AA}$, среднее расстояние между слоями «цепочек» составляет около $4,1 \text{ \AA}$, а средняя высота пакетов «ароматических» листов перпендикулярных плоскости листов (L_c) находится в диапазоне от 12 до 30 \AA . Количество «ароматических» листов в пакете составляет от 4 до 9. Средний диаметр ароматических листов (L_a) составляет от 6 до 13 \AA .

Из полученных данных можно сделать заключение о структурной организации макромолекул асфальтенов в агрегаты, которые скорее всего образуются в основном за счет стекинга макромолекул асфальтенов по типу π-π-укладки, и размеры которых не превышают 30 \AA . Эти агрегаты в свою очередь ассоциируются в более крупные кластеры, наблюдаемые на микроизображениях, получаемых методом сканирующей электронной микроскопии.

Литература

- [1] Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н. и др. // Кокс и химия. 2020. № 1. С. 29–37.
- [2] Andrews A. B., Edwards J. C., Pomerantz A. E., Mullins O. C. et al. Norinaga // DEPT and XRS Energy Fuels. 2016 № 25 Р. 3068–3076.
- [3] Hurt M. R., Borton D. J., Choi H., Kenttamaa H. I. // Fuels. 2018 Р. 1–18.
- [4] Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н. // Кокс и химия. 2016. № 1. С. 32–39.

Широкополосные мультимодальные волноводы для эффективной передачи мощного ТГц-излучения в условиях ограниченного пространства

А. Р. Мельников^{1,2}, А. А. Самсоненко^{1,2}, Я. В. Гетманов^{2,3}, С. Л. Вебер^{1,2}

¹Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

Терагерцовое излучение активно применяется в исследованиях во многих областях науки, включая изучение парамагнитных соединений. Для получения интенсивного монохроматического терагерцового излучения могут быть использованы лазеры на свободных электронах, для генерации же излучения в широком частотном диапазоне активно используются синхротронные источники. Одной из проблем, препятствующих активному развитию исследований в данном частотном диапазоне, является отсутствие высокоэффективных волноводов. Связано это со значительным коэффициентом поглощения металлов и диэлектриков в данном диапазоне. К настоящему времени предложено достаточно много вариантов терагерцовых волноводов, тем не менее, до сих пор не существует универсального волноводного решения для экспериментальных установок различных конфигураций. В частности, значительную сложность представляет собой введение излучения в датчик спектрометра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1], расположенного на Новосибирском Лазере на Свободных Электронах (НЛСЭ).

В данной работе представлено исследование нескольких дизайнов ТГц-волноводов, необходимых для заведения излучения НЛСЭ в датчик ЭПР-спектрометра [2]. Исследованы потери интенсивности и поляризации излучения при прохождении волноводов. Эксперименты выполнены на длинах волн: 220 мкм., 130 мкм., 55 мкм. и 10 мкм. Для интерпретации полученных результатов проведены численные расчёты с использованием модуля «радиочастоты» программы COMSOL Multiphysics.

Литература

- [1] Veber, S.L.; Tumanov, S.V., etc. X-band EPR setup with THz light excitation of Novosibirsk Free Electron Laser: Goals, means, useful extras. J. Magn. Reson. 2018, 288, 11–22.
- [2] Anatoly R. Melnikov, **Arkady A. Samsonenko**, etc, Broadband multimodal THz waveguides for efficient transfer of high-power radiation in space-confined conditions. Optics & Laser Technology, 2021, 143, 107375.

Магнитноструктурные корреляции в комплексах Cu(II) с алкил-пиридилил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами*

С. Е. Толстиков¹, К. А. Смирнова^{1,2}, Г. А. Летягин¹,
А. С. Богомяков¹, Г. В. Романенко¹, В. И. Овчаренко¹

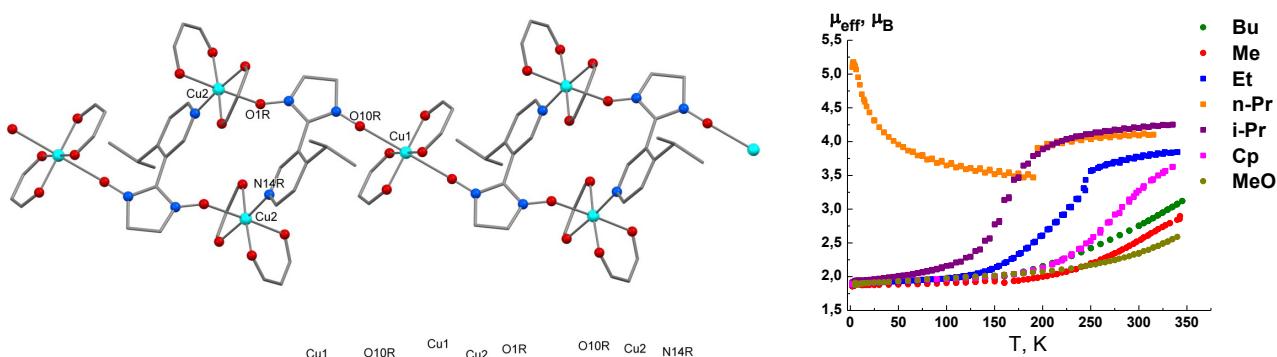
¹Международный томографический центр
СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ k.smirnova1@g.nsu.ru

Соединения Cu(II) с пиридилил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами демонстрируют эффекты, сходные со спин-кроссовером [1]. Благодаря этому, подобные системы перспективны и могут быть использованы в качестве молекулярных устройств, например, термических датчиков. Для получения комплексов с желаемыми магнитными свойствами необходимо детальное исследование влияния структуры комплекса на температуру и характер его спинового перехода.

Целью данной работы является исследование магнитноструктурных корреляций новых комплексов бис(гексафторацетата) Cu(II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) с алкил-пиридилил-замещенными нитроксильными радикалами L^R ($R = \text{Me}$, MeO , Et , $i\text{-Pr}$, $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$ и циклопентил — CP) методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа.



Строение цепочки $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^{i\text{-Pr}}]\}_2 [\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_n$ (a); температурные зависимости μ_{eff} (б)

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура исследованных цепочечно-полимерных комплексов $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^R]\}_2 [\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_n$ образована циклическими димерами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 L^R]_2$, объединенными в цепь фрагментами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. Радикал выполняет тридентатно-мостиковую функцию за счет координации атомами О нитроксильного фрагмента и атомом N пиридинового цикла (см. ри-

* Работа выполнена при поддержке Программы Приоритет-2030.

сунок, *а*). При исследовании магнитных свойств комплексов обнаружено значительное изменение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры, что свидетельствует о наличии фазового перехода (см. рисунок, *б*). Для комплексов с L^R , где $R = \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, \text{CP}$, переход происходит при 220, 185, 170, 300 К соответственно, тогда как для комплексов с L^{Me} , L^{MeO} , $L^{n\text{-Bu}}$ переход не завершён при температурах вплоть до 350 К.

Структурные данные, полученные в интервале температур 335–100 К, позволили установить, что фазовый переход вызван изменением координационного окружения ионов Cu(II) в димерных фрагментах, при котором происходит смена координации нитронилнитроксила с аксиальной на экваториальную, и появление сильного антиферромагнитного обмена между спинами парамагнитных центров. Также было выявлено, что температура разупорядочения алкильного заместителя в пиридиновом цикле коррелирует с температурой фазового перехода.

Литература

- [1] Tolstikov, S. E. et al. Heterospin complex showing spin transition at room temperature // Polyhedron. 2015, №100. p. 132–138.

Управление кристаллической структурой и морфологией кристаллов перилена методом структурно-родственных добавок *

А.А. Сонина^{1,2}, Д.Р. Майнагашев^{1,2}, М.С. Казанцев¹

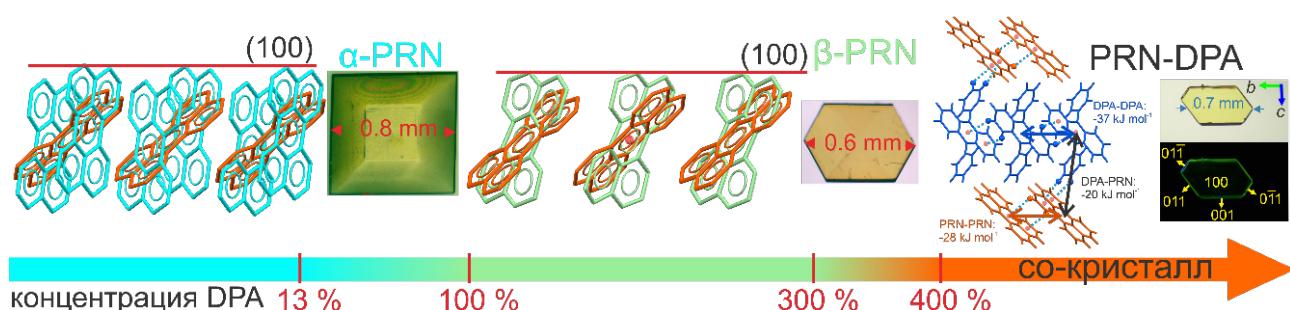
¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ belalina04@gmail.com

Кристаллизация методом структурно-родственных добавок является одним из способов направленного получения материалов с заданной структурой, морфологией и, следовательно, физико-химическими свойствами [1]. Влияние примесей на кинетику и термодинамику кристаллизации хорошо изучено для фармацевтических соединений, но нет систематических исследований влияния добавок на кристаллизацию малых спиральных молекул, используемых в органической оптоэлектронике.

В данной работе изучена кристаллизация полупроводникового материала — перилена методом добавок, в частности пирена, антрацена, 9,10-дифенилантрацена, тетрацена и рубрена. Небольшое количество добавок (до 20 %мол.) приводит к кристаллизации преимущественно термодинамически-стабильной α -формы перилена и в меньшей степени — β -перилена, согласно данным порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что увеличение концентрации добавок приводит к зародышеобразованию β -формы. Кристаллизация перилена (PRN) и 9,10-дифенилантрацена (DPA) из насыщенного раствора, дает со-кристалл PRN-DPA (см. рисунок). Кристаллическая структура со-кристалла указывает на стабилизацию паркетной упаковки β -перилена при больших концентрациях DPA за счет большей энергии межслоевых взаимодействий. Со-кристалл имеет квантовый выход фотолюминесценции порядка 29 %, что в 50 раз выше, чем для известных полиморфных модификаций перилена.



Фрагменты кристаллических структур полиморфных модификаций перилена и со-кристалла PRN-DPA. Указаны концентрации DPA при которых происходит фазовый переход и образование со-кристалла

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-00287.

Литература

[1] S. Xu, D. Cao, Y. Liu, and Y. Wang // Cryst.GrowthDes. 2022. Т. 22, С. 2001–2022.

Исследование формирования кластеров-прекурсоров в водном растворе дигидрофосфата калия методом МУРР*

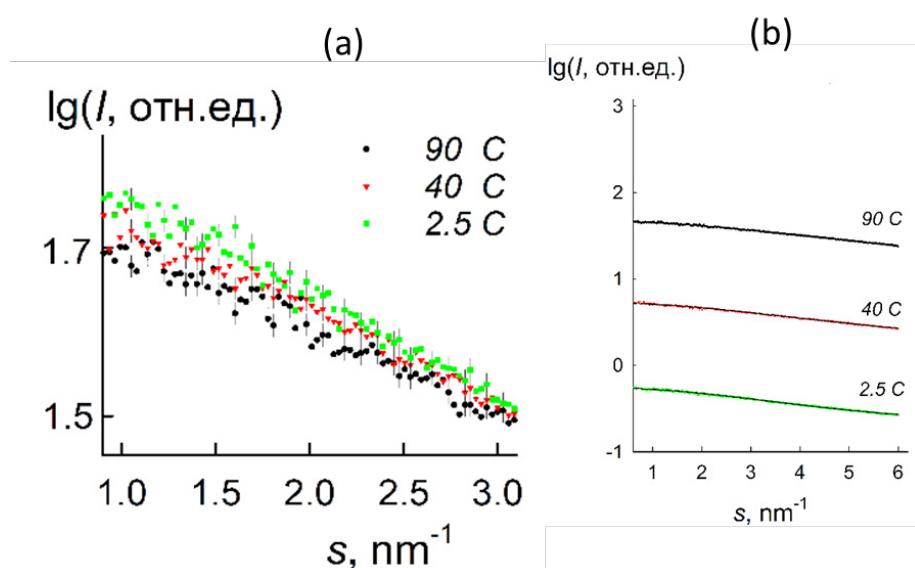
А. Е. Суханов^{1,2}, К. Б. Ильина^{1,2}, П. В. Конарев^{1,2}, Г. С. Петерс²,
Ю. В. Писаревский^{1,2}, Е. С. Смирнова¹, О. А. Алексеева¹, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

✉ sukhanov.ae15@physics.msu.ru

Экспериментально изучена структура предкристаллизационного раствора дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , KDP). Измерения методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) в интервале температур 2.5–90°C с применением набора моделей 3D-фрагментов кристаллической структуры показали, что насыщенный раствор содержит только мономеры и октамеры. Исследования были проведены на станции «БиоМУР» Курчатовского источника синхротронного излучения[1].



Экспериментальные кривые МУРР для раствора KDP с концентрацией 335 мг/мл при температурах 2.5, 40, 90 °C (показан начальный угловой диапазон для $s < 3.1 \text{ нм}^{-1}$) (a).

Приближения олигомерными кластерами данных МУРР с помощью программы OLIGOMER[2] (черные сплошные кривые) (во всем угловом диапазоне) (б)

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362, Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12042 мк)

Степень спадания кривых малоуглового рассеяния увеличивается при понижении температуры (см. рисунок, *a*). Такое поведение характерно при образовании ассоциатов и/или повышении их объемной доли в растворе по сравнению с первоначальным состоянием системы. При измерениях на следующий день (измерение 2,5* °C) стала наблюдаваться третья стадия кристаллизации: наблюдались кристаллы, были и мономеры, и октамеры (см. таблицу). На первой стадии ($T < 60$ °C) наблюдалась большая концентрация мономеров, на второй стадии (60 °C $< T < 2,5$ °C) наблюдался рост концентрации октамеров. Содержание октамеров и мономеров вычислялось с помощью программы OLIGOMER на основе моделей олигомеров, выделенных из структуры кристалла KDP.

Данная работа является подтверждением трехстадийной теории кристаллизации [3, 4], апробированная ранее для растворов лизоцима методами МУРР и МУРН [5–9]: при высоких температурах была высока объемная доля мономеров, при понижении температуры стали образовываться октамеры.

Олигомерный состав раствора KDP по данным МУРР

T, °C	χ^2	Доля мономеров, %	Доля димеров, %	Доля тетramerов, %	Доля октамеров, %	R_g , Å
90	1,02	$66,1 \pm 1,1$	0	0	$33,9 \pm 0,3$	$3,15 \pm 0,05$
80	0,90	$69,6 \pm 0,9$	0	0	$30,4 \pm 0,2$	$3,13 \pm 0,04$
70	0,96	$63,6 \pm 1,0$	0	0	$36,4 \pm 0,3$	$3,20 \pm 0,04$
60	1,02	$57,4 \pm 0,9$	0	0	$42,6 \pm 0,3$	$3,30 \pm 0,05$
50	1,5	$55,8 \pm 1,1$	0	0	$44,2 \pm 0,4$	$3,51 \pm 0,07$
40	1,2	$50,8 \pm 0,8$	0	0	$49,2 \pm 0,3$	$3,40 \pm 0,06$
30	1,14	$45,8 \pm 0,6$	0	0	$54,2 \pm 0,4$	$3,40 \pm 0,05$
20	1,5	$43,9 \pm 0,7$	0	0	$56,1 \pm 0,6$	$3,70 \pm 0,07$
10	1,32	$34,4 \pm 0,4$	0	0	$65,6 \pm 0,6$	$3,65 \pm 0,06$
5	1,38	$27,5 \pm 0,5$	0	0	$72,5 \pm 0,6$	$3,75 \pm 0,07$
2,5	1,38	$22,0 \pm 0,5$	0	0	$78,0 \pm 0,6$	$3,63 \pm 0,06$
2,5*	0,90	$30,0 \pm 0,5$	0	0	$70,0 \pm 0,6$	$3,67 \pm 0,06$

Литература

- [1] Peters G. S., Zakharchenko O. A., Konarev P. V., et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. V. 945, 2019, p. 162616.
- [2] Konarev P. V., Volkov V. V., Sokolova A. V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
- [3] Асхабов А. М. // Записки РМО. 2019. Т.148. № 6. С. 1–13.
- [4] Gebauer D., Kellermeier M., Gale J. D., et al. // Chem. Soc. Rev., 2014, № 43, p. 2348–2371
- [5] Kovalchuk M. V., Blagov A. E., Dyakova Y. A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792.
- [6] Boikova A. S., Dyakova Y. A., Ilina K. B. et al. // Acta Cryst. D. 2017. V. 73. P. 591.
- [7] Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Конарев П.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 364.
- [8] Марченкова М. А., Волков В. В., Благов А. Е. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 6. № 1. С. 14.
- [9] Ковалчук М. В., Алексеева О. А., Благов А. Е. и др. // Кристаллография, 2019, Т. 64, № 1, стр. 10–14.

**Комплексные исследования структуры и свойств биметаллических
NiMo-SiO₂ катализаторов селективного гидрирования левулиновой
кислоты до γ-валеролактона с использованием дифракционных и
спектральных методов***

В.В. Сычев¹, А.А. Смирнов², А.М. Жижаев¹,
Ю.Л. Михлин¹, О.П. Таран^{1,2}

1- Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

*2 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Россия, 630090, Новосибирск,
пр. Лаврентьева, 5*

✉ sychev.vv@icct.krasn.ru

Гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) и алкиллевулинатов (АЛ) до γ-валеролактона (ГВЛ) может достаточно эффективно протекать в присутствии катализаторов на основе никеля [1]. ГВЛ - молекула-платформа, получаемая из лигноцеллюлозной биомассы при помощи каскада каталитических реакций. Благодаря своей низкой токсичности и физико-химической стабильности ГВЛ привлекает всё большое внимание [1,2]. Однако катализаторы на основе никеля, могутdezактивироваться в процессе из-за интенсивного вымывания и/или спекания активного компонента [3]. Существуют различные методы стабилизации никеля, включая использование органического растворителя или добавление металлических промоторов, таких как молибден [4]. Тем не менее, влияние добавки Mo на каталитические свойства Ni в гидрировании ЛК до ГВЛ не было изучен.

Настоящая работа направлена на установление взаимосвязей между составом, строением Ni_xMo_y-SiO₂ катализаторов и их каталитическими свойствами в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ.

Серия катализаторов Ni_xMo_y-SiO₂, приготовленных золь-гель методом (SiO₂ выступает в качестве стабилизатора) [4], была синтезирована, исследована методами РФЭС, РФА, АЭС, ПЭМ, СЭМ, хемосорбции CO, адсорбции N₂ и испытана в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде в интервале температур 120–200°C при 4 МПа H₂.

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что Ni на поверхности преимущественно находится в окисленном состоянии (Ni²⁺, 854,5 эВ.). Ni2p спектры представлены двумя пиками, отвечающими Ni2p_{3/2}-Ni2p_{1/2} спин орбитальным дублетам и

* **Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00636

сателитам, образование последних можно объяснить возбуждением плазмонов в металле [1].

Анализ Mo3d спектров образцов Ni₇₅Mo₁₅-SiO₂ и Ni₈₇Mo₃-SiO₂ свидетельствует об отсутствии Mo в металлической форме. Спектры представлены дублетами Mo3d_{5/2}-Mo3d_{3/2} с энергиями связи в области 231, 235 эВ соответственно. Данные энергии связи соответствуют состояниям никеля Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, но возможно наличие на поверхности оксидных комплексов типа NiMoO₄ [4].

По данным рентгенофазового анализа (РФА) Образцы катализаторов в основном представлены металлическим никелем (Ni, d=2,03; 1,76 Å, JCPDS, 4-850). По мере увеличения содержания молибдена в катализаторе интенсивность линий никеля уменьшается. Отдельной молибденсодержащей фазы не обнаружено. Гало в области углов 2θ 33-37°, по-видимому, всего вызвано присутствием аморфного силикагеля.

Каталитические испытания показали, что снижение температуры реакции с 200 °C до 160 °C не оказывает существенного влияния на скорость конверсии ЛК, но наблюдается повышение селективности процесса по ГВЛ при меньшей температуре. Монометаллический Ni-SiO₂ при 160 °C обеспечивает количественный выход в течение 105 минут реакции. Более высокий выход при более низкой температуре можно объяснить отсутствием конверсии ГВЛ в 2-метилтетрагидрофуран и 1,4-пентандиол, происходящей в более жестких условиях. При снижении температуры до 120°C также достигается полная конверсия субстрата и количественный выход ГВЛ. Добавление Mo, позволяющее в ряде случаев повысить активность Ni-содержащих катализаторов, в случае гидрирования ЛК в ГВЛ снижает скорость конверсии субстрата и селективность процесса по отношению к ГВЛ, приводя к значительному падению выхода целевого продукта до 64 мол.%. Наблюдалось образование продукта более сильного гидрирования левулиновой кислоты - валерьяновая кислота.

Таким образом, введение в состав Ni-SiO₂ катализаторов добавки Mo привело к изменению реакционного маршрута процесса.

Литература:

- [1] Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Green Chem. 2013. V.15. P. 584.
- [2] Kasar G.B., Date N.S., Bhosale P.N. Rode C.V. // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P.6887.
- [3] Yeletsky, P.M., et al. // Catalysis Today. 2019. V. 329: P. 197-205.
- [4] Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakova D.Y. // Applied Catalysis A: General. 2016. V.514. P. 244.

Комплексные исследования структуры и свойств катализаторов Zr-SBA-15 гидролиза полисахаридов с использованием дифракционных и спектральных методов*

В. В. Сычёв¹, А. М. Скрипников¹, Ю. А. Троцкий^{1,2},
Ю. Н. Зайцева¹, А. О. Еремина¹, О. П. Таран^{1,3}

¹ Институт химии и химической технологии, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный университет

им. М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ sychev.vv@icct.krasn.ru

Материалы на основе ZrO₂ и мезопористого силиката SBA-15 обладают выраженной кислотной функциональностью, что делает их применение перспективными в качестве катализаторов процессов гидролиза растительных полисахаридов [1].

Целью данной работы является установление взаимосвязей между составом, строением Zr-SBA-15 катализаторов и их активностью в процессе гидролиза арабиногалактана.

Получена серия катализаторов Zr-SBA-15 методом соконденсации с различным расчетным содержанием ZrO₂ — 5, 10, 20 мас.%. Катализаторы Zr-SBA-15 исследованы методами РФЭС, РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂, а также испытаны в реакции гидролиза арабиногалактана при 110–150 °C.

Рентгенограммы SBA-15 и композитных катализаторов Zr-SBA-15 показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), (область 0.5 — 3.0°, 2θ) свидетельствующее об успешном формировании мезоструктуры. Сдвиг линий в область больших углов у образцов, содержащих цирконий, по сравнению с образцом SBA-15 без циркония свидетельствует о локализации микрочастиц циркония на стенках матрицы, это подтверждает инверсия интенсивности 2-го и 3-го пиков [2]. В образцах, содержащих большее количество циркония, пики (110) и (200) уменьшаются или исчезают. Это связано с нарушением укладки пор. Поры сохраняются, и об этом свидетельствует линия (100), однако дальний порядок под действием внедренного циркония искажается. На рентгенограммах, полученных в области дальних углов, наблюдался только широкий пик аморфного SiO₂ в области 21° (для образцов с небольшим содержанием циркония и аморфных SiO₂ и ZrO₂ в области 21–25°). Для всех образцов не наблюдалось линий соответствующих кристаллическим фазам циркония, следовательно, цирконий не находится в агрегированном или кристаллическом состоянии.

Содержание циркония по данным рентгенофлуоресцентного анализа для композитных катализаторов 5%Zr-SBA-15, 10%Zr-SBA-15, 20%Zr-SBA-15 составило: 4,5, 9,9, 18,1 мас. %, соответственно (см. таблицу).

* Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20269.

По данным полученным методом РФЭС установлено, что во всех измеренных спектрах наблюдаются линии характерные для кремния (Si2p и Si2s), циркония (Zr3d и Zr3p), углерода (C1s и C KVV), кислорода (O2s, O1s и O KLL). Других элементов, которые могут присутствовать в виде примесей, в пределах чувствительности метода РРЭС обнаружено не было. Значение энергии связи $Zr3d_{5/2}$ составляет 183.4 ± 0.1 эВ, что характерно для состояния Zr^{4+} , и близко к значениям характерным для циркония в структуре ZrO_2 нанесенного на SBA-15 [2,3]. Однако может быть предложено и альтернативное объяснение, например в работе [4] авторы полагают, что такое значение энергии связи можно приписать цирконию в составе $ZrSiO_4$. Значение энергии связи линии O1_s составляет ~ 532.9 эВ для всех образцов, что является характерным значением для Si^{4+} в составе SiO_2 . Однако следует отметить, что для образцов 10%Zr-SBA-15 и 20%Zr-SBA-15 наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии связи (в районе 531 эВ), которое может соответствовать кислороду в составе оксида циркония.

Анализ текстурных характеристик катализаторов методов низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 показал уменьшение площади поверхности Zr-SBA-15 по мере увеличения загрузки Zr.

Характеристики катализаторов Zr-SBA-15 с различным содержанием ZrO_2

Катализатор	Si, ат.% *	C, ат.% *	O, ат.% *	Zr, ат.% *	Zr/Si*	$\omega (ZrO_2)$, мас.%	S_{BET} , m^2/g
5%Zr-SBA-15	27,4	12,2	59,5	1,0	0,04	4,5	665,6
10%Zr-SBA-15	25,5	14,5	57,8	2,2	0,09	9,9	619,3
20%Zr-SBA-15	27,3	6,6	62,6	3,4	0,13	18,1	448,8

Примечание. * - по данным РРЭС, ** — по данным РФЛА

Катализаторы Zr-SBA-15 с различным содержанием ZrO_2 были испытаны в гидролизе АГ. Наилучший результат показал 5%Zr-SBA-15, дальнейшее повышение содержания ZrO_2 (10%Zr-SBA-15 и 20%Zr-SBA-15) привело к снижению активности катализаторов, которое предположительно можно объяснить как меньшей доступностью Zr [5], так и началом формирования фазы ZrO_2 при большем содержании Zr. Выход продуктов при использовании 5%Zr-SBA-15 составил 62,9 мас.% от загрузки АГ при температуре 130 °C, основным продуктом являлась галактоза (51,4 мас.%).

Таким образом, можно полагать, что лучшими катализитическими свойствами в кислотно-катализируемом гидролизе полисахарида обладают образцы, в которых присутствуют одиночные ионы цирконий имеющие в ближайшем окружении только атомы кислорода и кремния.

Литература

- [1] Zhang, Yunlei., Chen, Yao., Pan, Jianming., Liu, Meng., Jin, Pei., Yan, Yongsheng., // Chemical Engineering Journal. 2016. С. 1–47.

- [2] L. Huo, T. Wang, K. Xuan, L. Li, Y. Pu, C. Li, C. Qiao, H. Yang and Y. Bai. // Catalysts. 2021, T. 11, C. 710.
- [3] J. Iglesias, M. Dolores Gracia, R. Luque, A.A. Romero, J.A. Melero. // ChemCatChem. 2012, T. 4, C. 379.
- [4] D. J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellón and J. Roziere. // Chem. Commun. 1997. C. 431.
- [5] Masaru Ogura, Remy Guillet-Nicolas, Dalil Brouri, Sandra Casale, Juliette Blanchard, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Cyril Thomas. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. T. 225. C. 440–449.

**Изучение структуры и физико-химических свойств
перовскитоподобных оксидов общего состава
 $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.9$)**

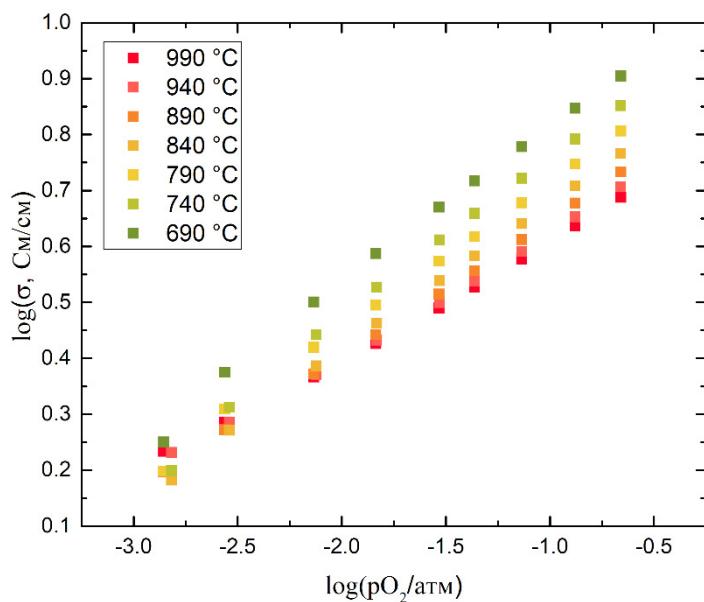
А.А. Трушников, И.Б. Головачев, Н.Е. Волкова

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
Уральский федеральный университет

✉ andrean200023@mail.ru

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А — лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' — атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т. д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.9$ при $\Delta x=0.2$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 — 0.9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираиями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографиче-



Изотермические зависимости общей электропроводности сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода

ски. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x=0.1 - 0.5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pt\bar{3}m$).

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0 - 0.5$) определяли термогравиметрически. Показано, что обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре $300-350$ °С. Увеличение содержания кобальта приводит уменьшению содержания кислорода.

Для образцов $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.5$) была получена зависимость относительного линейного расширения от температуры, рассчитан коэффициент термического расширения.

Зависимости общей электропроводности от температуры и парциального давления кислорода были получены 4-х контактным методом для $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ и $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$. Температурная зависимость проводимости, полученная на воздухе, имеет экстремальный характер, с максимумом при температуре 400 °С. Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие увеличения концентрации вакансий кислорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда — электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла.

Использование методов машинного обучения для анализа большого объема КТ изображений пористых неоднородных образцов по данным синхротронной микротомографии

М.И. Фокин^{1,2}, А.А. Дучков^{1,2}

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

✉ FokinMI@ipgg.sbras.ru

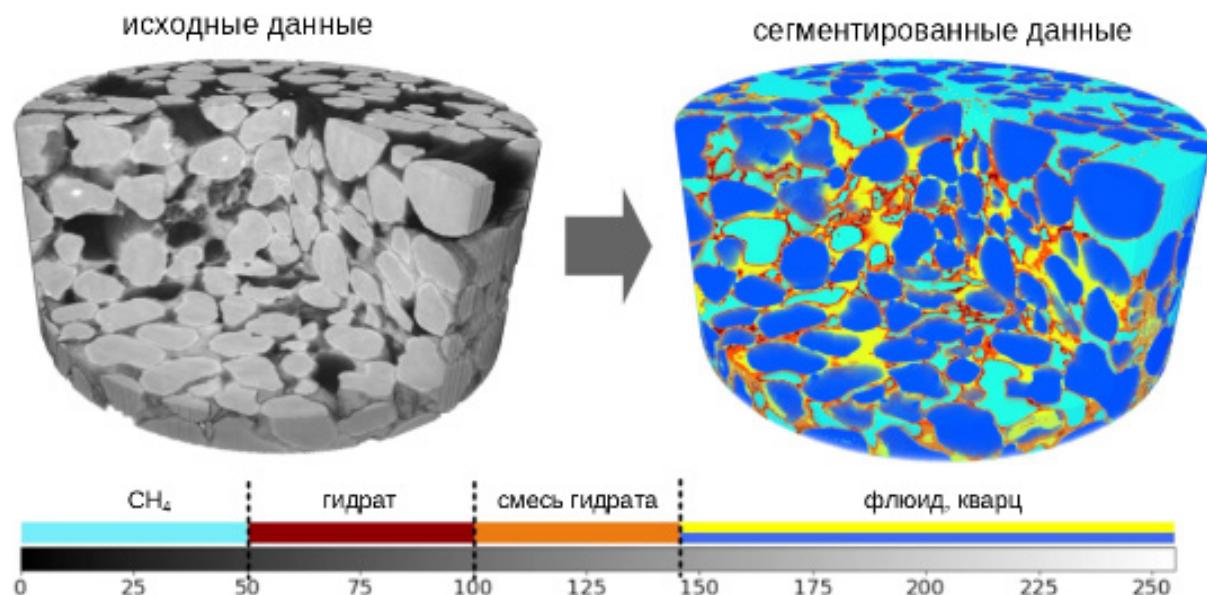
В настоящее время рентгеновская микротомография с использованием источников синхротронного излучения (синхротронная микротомография) широко используется для неразрушающей визуализации внутренней структуры материалов с высоким пространственным и временным разрешением. Высокая скорость сканирования и разрешающая способность метода позволяют в динамике визуализировать быстропротекающие процессы в исследуемых материалах.

Быстрое динамическое сканирование в синхротронной микротомографии приводит к необходимости обработки и анализа больших объемов данных. В отдельных случаях экспериментальные результаты фактически невозможно хранить на жестких дисках, причем большая их часть может и не содержать целевой информации об исследуемом динамическом процессе [1]. Для автоматизации анализа больших объемов томографических данных используются алгоритмы сегментации, с помощью которых можно локализовать целевые объекты и явления [2]. Это позволяет выделять области или временные интервалы из общего потока данных, представляющих интерес для подробного анализа, и облегчает дальнейшую интерпретацию полученных результатов. Кроме того, результаты сегментации можно использовать для количественных оценок параметров образца по изображениям, а также для построения трехмерной структуры для дальнейших численных расчетов [3].

Особенностью изучения неоднородных материалов является возможность наличия на томографических изображениях слабоконтрастных фаз из-за наличия в образце материалов близких по плотности [4]. В данном случае основные алгоритмы сегментации, используемые для томографических данных, показывают низкую эффективность [5]. В последнее время актуальным является использование методов машинного обучения (ML) для разработки алгоритмов сегментации томографических изображений. Данный подход показывает высокую производительность и качество сегментации для обработки слабоконтрастных и зашумленных данных [6].

В данном докладе для сегментации данных предлагается ML алгоритм, состоящий из сверточной нейронной сети 3D U-net [7] и метода кластеризации, основанного на модели смешанного распределения Гаусса (GMM) [8]. Рассматриваются детали реализация и практического применения данного алгоритма для сегментации большого объема томографических изображений пористого неоднородного образца со слабокон-

трастными фазами (рисунок 1), полученных в ходе динамического эксперимента, представленного в работе [9]. Полученные сегментированные данные были использованы для контроля количественного состава фаз образца в процессе фазовых переходов, что позволило получить дополнительную информацию для более точной интерпретации экспериментальных данных.



Визуализация результатов сегментации томографических данных, полученных в ходе эксперимента [7] с помощью предложенного ML алгоритма. Нижняя панель показывает шкалу оттенков серого для исходных данных, и результат разделения образца на фазы

Литература

- [1] Mokso R. et al. GigaFRoST: the gigabit fast readout system for tomography //Journal of synchrotron radiation. — 2017. — Vol. 24. — №. 6. — P. 1250–1259.
- [2] Tekawade A. et al. 3d autoencoders for feature extraction in X-Ray tomography // 2021 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP). — IEEE, 2021. — P. 3477–3481.
- [3] Andrä H. et al. Digital rock physics benchmarks—Part I: Imaging and segmentation // Computers & Geosciences. — 2013. — Vol. 50. — P. 25–32.
- [4] Bhattacharjee P., Willson C. S., Thompson K. E. Segmentation of low-contrast three-phase X-Ray computed tomography images of porous media //Advances in Computed Tomography for Geomaterials: GeoX 2010. — 2010. — P. 254–261.
- [5] Iassonov P., Gebrenegus T., Tuller M. Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures //Water resources research. — 2009. — Vol. 45. — №. 9.
- [6] Karimpouli S., Tahmasebi P. Segmentation of digital rock images using deep convolutional autoencoder networks //Computers & geosciences. — 2019. — Vol. 126. — P. 142–150.

- [7] Çiçek Ö. et al. 3D U-Net: learning dense volumetric segmentation from sparse annotation //International conference on medical image computing and computer-assisted intervention. — Springer, Cham, 2016. — P. 424–432.
- [8] Liu J., Zhang H. Image segmentation using a local GMM in a variational framework // Journal of mathematical imaging and vision. — 2013. — Vol. 46. — №. 2. — P. 161–176.
- [9] Nikitin V. V. et al. Dynamic in-situ imaging of methane hydrate formation and self-preservation in porous media //Marine and Petroleum Geology. — 2020. — Vol. 115. — P. 104234.

Моделирование 3-Д структуры кристаллов пьезоэлектриков при воздействии внешнего давления на примере β - и γ -глицина *

М.А. Хайновский

Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Материалы на основе органических соединений с пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами вызывают большой интерес. Сочетание экспериментальных исследований (рентгеноструктурный анализ) и теоретического анализа (квантовая кристаллография) при переменных температурах и давлениях позволяет глубже понять природу этих свойств и связать макроскопические деформации с микроструктурными изменениями.

Цель данной работы — выявление взаимосвязи между изменениями атомной структуры кристаллов органических пьезоэлектриков, вызываемыми приложенным внешним давлением, и изменением распределения электронной плотности в них, а также установление на микроуровне взаимосвязи этих факторов с ходом полиморфных переходов. В качестве первых объектов исследования выбраны кристаллы β - и γ -полиморфных модификаций глицина. Для них проведено моделирование атомных структур кристаллов с помощью метода Кона-Шэма в условиях приложенного внешнего гидростатического давления. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными, ранее полученными на источнике синхротронного излучения в ESRF [1,2].

Моделирование проводили в программном пакете CRYSTAL17. Расчеты проведены для кристаллов глицина без давления и при внешнем давлении с учетом периодичности электронных волновых функций основного состояния и с оптимизацией координат атомов в элементарной ячейке. Далее были рассчитаны дескрипторы внутреннего давления и химического связывания и предложен микроскопический механизм особенностей электрического поля в данных пьезоэлектрических кристаллах в условиях высокого давления.

Литература

Tumanov, N. A., Boldyreva, E. V., & Ahsbahs, H. (2008). Powder Diffraction, 23(4), 307–316.

Boldyreva, E. V., Ivashevskaya, S. N., Sowa, H., Ahsbahs, H., & Weber, H. P. (2005). Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 220(1), 50–57.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ в Лаборатории МДЭБТ (НОЦ “Институт химических технологий”) НГУ.

Исследование структуры и свойств электрокатализаторов на основе соединений переходных металлов на углеродных носителях*

А. В. Сюгаев, К. А. Язовских, А. Н. Маратканова, А. А. Шаков

Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

✉ k.yazovskikh@bk.ru

Возрастающий спрос на энергию и ухудшающееся экологическое состояние окружающей среды в настоящее время привели к необходимости перехода от потребления ископаемых видов топлива на возобновляемые источники. Электрокаталитические реакции, такие как реакция восстановления кислорода (ORR – oxygen reduction reaction), реакция выделения кислорода (OER – oxygen evolution reaction) и реакция выделения водорода (HER – hydrogen evolution reaction) играют ключевую роль в разработке способов и устройств накопления и преобразования энергии из возобновляемых источников, регенерируемых топливных элементов (на основе ORR-OER-HER), перезаряжаемых металл-воздушных батарей (ORR-OER), водных электролизеров (OER-HER) и т. д. В качестве электрокатализаторов указанных реакций могут использоваться материалы на основе Pt и/или Ir/Ru, однако, дефицитность и, соответственно, высокая цена ограничивают их широкое применение. Важной задачей на сегодняшний день является разработка недорогих, доступных, эффективных и стабильных электрокатализаторов. Одними из наиболее перспективных электрокатализаторов являются наноразмерные частицы [1], оксиды [2] и карбиды [3] переходных металлов, а также сложные структуры с углеродными материалами [4, 5].

В докладе будут представлены результаты комплексных исследований структуры и электрокаталитических свойств полученных различными способами электрокатализаторов на основе переходных металлов на углеродных носителях с привлечением методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии.

Литература

- [1] Ma L., Chen S., Pei Z., Huang Y., Liang G., Mo F. et al. // ACS Nano. 2018. 12, 1949.
- [2] Aijaz A., Masa J., Rosler C., Xia W. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2016. 55. 4087.
- [3] Yang W., Liu X., Yue X., Jia J., Guo S. // J. Am. Chem. Soc. 2015. 137. 1436.
- [4] Kong Q., Wang X., Tang A. et al. // Mater. Lett. 2016. 177. 139.
- [5] A. Wu, C. Tian, H. Yan, et al. // Nanoscale. 2016. 8. 11052

* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 121030100003-7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования УдмФИЦ УрО РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № RFMEFI62119X0035).

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Evalyn Mae C. Alayon.....73	Вологжанина А. В.5	Коклин А. Е.38
Jeroen A. van Bokhoven73	Ворфоломеева А. А.60	Конарев П. В.106
Maarten Nachtegaal73	Востоков М. М.36, 69	Кондрanova А. М.82
Ращенко С. В.3	Гайдамака А. А.27	Коновалова В. П.43
Авакян Л. А.17, 73, 98	Гельмуханов Ф. Х.15	Корлюков А. А.5
Аверкиев И. К.48	Герасимов Е. Ю.39	Королев В. В.20
Айдаков Е. Е.50	Гетманов Я. В.101	Коцун А. А.83
Александрова Д. В.51	Глазунова Е. В.98	Кравченко Г. В.95
Алексеева О. А.106	Головачев И. Б.113	Красилин А. А.11, 58
Ананьев М. В.56	Голубков В. А.61	Краснов П. О.15
Андреев П. В.36, 69, 91	Голубь Ф. С.64	Краснякова Т. В.21
Аракчеев А. В.53	Гольщев А. А.47	Кривенцов В. В.48
Арапова М. В.32	Горбачев М. В.8	Кузнецов В. Л.75
Архипов С. Г.27	Горбунов Д. Н.23	Кузьмичева Г. М.95
Афонасенко Т. Н.43	Горкуша А. С.39	Курзина Т. И.73
Ахмадеев А. Р.56	Горлова А. М.41	Куцыбала Д. С.53
Бакиева О. Р.14, 48	Городецкий Д. В.82	Лаврухина С. А.29
Бакиров А. В.53	Гусев И. С.90	Ланцев Е. А.36
Баскакова К. И.82	Деревщиков В. С.51	Ларичев Ю. В.7
Бельская Н. А.58	Джаркинов Р. Б.67	Летягин Г. А.102
Боброва Н. А.38	Добровольская А. В.23	Ломакин М. С.12
Богданов Н. Е.27	Дрожилкин П. Д.69	Лузина Е. В.95
Богдан В. И.38	Дурыманов В. А.17, 73	Мазалов Л. Н.29
Богдан Т. В.38	Дучков А. А.115	Майнагашев Д. Р.104
Богомяков А. С.102	Еникеева М. О.71	Маратканова А. Н.119
Болдин М. С.69	Еремина А. О.61, 110	Мартынов А. Г.53
Болдырева Е. В.27, 88	Ермакова А. М.73, 98	Марухин А. О.85
Болотина Н. Б.27	Жижаев А. М.108	Марчук А. С.45
Брук Л. Г.95	Заворин А. В.75	Мельников А. Р.101
Бугаев А. Л.4, 17, 19, 21, 23, 73, 98	Зайцева Ю. Н.61, 110	Минеев А. М.88
Булавченко О. А.43, 51	Захаров Б. А.25, 27	Митрофанов А. А.20
Булушева Л. Г.29, 60, 83, 93	Захаров Н. С.78	Митченко С. А.21
Булушев Д. А.64, 93	Захаров Ю. А.78	Михлин Ю. Л.108
Бунтина И. Д.90	Зенковец Г. А.45	Мишанин И. И.38
Бухтияров А. В.34	Зубовичус Я. В.34	Мищенко Д. Д.32
Бухтияров В. И.34	Иванова А. Г.25, 27	Мосеенков С. И.75
Ваз Да Круз В.15	Игнатова Н. Ю.15	Мурзина А. В.90
Вебер С. Л.101	Ильина К. Б.106	Назаров А. А.91
Викленко И. А.17	Исмагилов З. Р.99	Напольский К. С.80
Винокуров З. С.32, 43, 51	Казанцев М. С.104	Нааронов Е. Р.23
Витошкин И. Е.47	Калинин И. А.80	Наслузов В. А.61
Волкова Н. Е.113	Карасев Д. П.8	Наумкин В. С.8
Волков М. П.58	Кимберг В. В.15	Нечитайлова И. О.98
	Ковалчук М. В.106	Никитенко Д. В.21

Нищакова А. Д.	93	Савина Л. А.	85	Толстиков С. Е.	102
Нохрин А. В.	91	Савин В. В.	85	Тригуб А. Л.	23, 50
Овчаренко В. И.	102	Самсоненко А. А.	101	Троцкий Ю. А.	110
Оделиус М.	15	Сараев А. А.	41, 50	Трубина С. В.	93
Окотруб А. В.	29, 60, 82, 83	Светогоров Р. Д.	95	Трушников А. А.	113
Павлова С. Н.	39	Светохин С. С.	90	Усольцев О. А.	19, 23
Панафидин М. А.	34	Селектор С. Л.	53	Федоренко А. Д.	29, 82
Пархомчук Е. В.	95	Селютин А. Г.	75	Федосеева Ю. В.	60
Пастухова Ж. Ю.	95	Семерикова А. И.	25, 27	Фелиш А.	15
Пахарукова В. П.	41	Семушкина Г. И.	29	Фокин М. И.	115
Петерс Г. С.	106	Серкова А. Н.	75	Хайновский М. А.	118
Писаревский Ю. В.	106	Скорынина А. А.	19	Хаметова Э. Ф.	14
Полютов С. П.	15	Скрипников А. М.	61, 110	Харченко Н. А.	41
Поносова Е. Е.	98	Скунова А. В.	17	Хомяков Ю. В.	90
Попова А. Н.	78, 99	Сметанина К. Е.	36, 69	Храмов Е. В.	50, 95
Потанина Е. А.	91	Смирнова А. А.	20	Храпова Е. К.	11, 58
Потёмкин Д. И.	41	Смирнова Е. С.	25, 27, 106	Цыбуля С. В.	39, 45
Просвирин И. П.	34	Смирнова К. А.	102	Цэндсурэн Ц.-О.	75
Прокурина О. В.	12, 71	Смирнов А. А.	108	Чапек С. В.	23
Проценко Б. О.	19	Созинов С. А.	99	Черепанова С. В.	39
Пугачёв В. М.	78	Солдатов А. В.	23	Чикуров Д. С.	58
Райтман Е. В.	53	Сонина А. А.	104	Чистохин И. Б.	90
Райтман О. А.	53	Срабионян В. В.	17, 73	Шаков А. А.	119
Ракшун Я. В.	90	Столярова С. Г.	83	Шарай С. С.	25
Ращенко С. В.	25, 27	Стонкус О. А.	41, 45	Шляхова Е. В.	82
Репченко Ю. Л.	53	Суханов А. Е.	106	Шмаков А. Н.	32
Рогожников В. Н.	41	Сухарина Г. Б.	17, 73, 98	Шокуров А. В.	53
Романенко Г. В.	102	Сысоев В. И.	29	Шутилов А. А.	45
Росляков И. В.	80	Сычёв В. В.	61, 108, 110	Юнин П. А.	91
Рубаник Д. С.	17	Сюгаев А. В.	119	Язовских К. А.	119
Рувинский П. С.	51	Таран О. П.	61, 108, 110	Яковлев В. А.	51
Рыбин Д. С.	88	Тихнова И. Н.	78		

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции

Ращенко С. В. Источники синхротронного излучения: принципы, параметры и поколения	3
Бугаев А. Л. Спектроскопия рентгеновского поглощения в гетерогенном и гомогенном катализе	4
Корлюков А. А., Вологжанина А. В. Комбинированные рентгенодифракционные и квантовохимические исследования для создания новых лекарственных форм	5
Ларичев Ю. В. Особенности использования метода МУРР для анализа твердофазных наноматериалов	7

Устные доклады

Горбачев М. В., Наумкин В. С., Карасев Д. П. Моделирование теплонапряжённого состояния кремниевого зеркала источника синхротронного излучения.....	8
Храпова Е. К., Красилин А. А. Влияние условий синтеза на формирование кобальтсодержащих гидросиликатов и гидрогермантов	11
Ломакин М. С., Проскурина О. В. Гидротермальный синтез и исследование кристаллической структуры фазы пирохлора, формирующейся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-}(\text{H}_2\text{O})$	12
Хаметова Э. Ф., Бакиева О. Р. Применение компьютерных технологий для предварительного анализа EXELFS спектров	14
Игнатова Н. Ю., Полютов С. П., Кимберг В. В., Оделиус М., Краснов П. О., Ваз Да Круз В., А. Фелиш, Гельмуханов Ф. Х. Теоретическое моделирование спектроскопии резонансного неупругого рентгеновского рассеяния воды, метанола и уксусной кислоты в газовой и жидкой фазах.....	15
Срабионян В. В., Рубаник Д. С., Скунова А. В., Викленко И. А., Сухарина Г. Б., Дурыманов В. А., Авакян Л. А., Бугаев Л. А. Структура ионов серебра в силикатных стёклах и формирование биметаллических наночастиц Au-Ag под воздействием лазерного излучения по данным спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS).....	17
Проценко Б. О., Скорынина А. А., Усольцев О. А., Бугаев А. Л. ИК-спектроскопия для анализа структуры гидридной фазы палладия	19
Смирнова А. А., Митрофанов А. А., Королев В. В. Определение особенностей структурь соединений железа на основе глубокого машинное обучения.....	20
Никитенко Д. В., Бугаев А. Л., Краснякова Т. В., Митченко С. А. Спектроскопические методы XAS, HRMS, NMR и DFT-моделирование реакции кросс-электрофильного сочетания в системе Pt(II) — NaI — CH_3I — $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ — ацетон	21

Добровольская А. В., Чапек С. В., Усольцев О. А., Наанов Е. Р., Горбунов Д. Н., Тригуб А. Л., Солдатов А. В., Бугаев А. Л. <i>In situ</i> рост наночастиц палладия внутри микрофлюидного чипа под контролем рентгеновской абсорбционной спектроскопии	23
Шарая С. С., Ращенко С. В., Семерикова А. И., Иванова А. Г., Смирнова Е. С., Захаров Б. А. Дифракционные исследования структуры R-(3)-хинуклидинола при изменении температуры и давления	25
Гайдамака А. А., Ращенко С. В., Семерикова А. И., Болотина Н. Б., Архипов С. Г., Захаров Б. А., Богданов Н. Е., Смирнова Е. С., Иванова А. Г., Болдырева Е. В. Структурные исследования солей гуанина и ксантина в широком интервале T, Р с использованием синхротронного излучения и лабораторных источников	27
Лаврухина С. А., Федоренко А. Д., Сысоев В. И., Семушкина Г. И., Мазалов Л. Н., Булушева Л. Г., Окотруб А. В. Исследование электронной структурь тиакаликс[4]аренов и особенности их сенсорного отклика в гибридных материалах с углеродными нанотрубками	29
Мищенко Д. Д., Арапова М. В., Винокуров З. С., Шмаков А. Н. Структура и кислородная подвижность никелатов редкоземельных элементов, составляющих гомологический ряд Раддлесдена — Поппера.....	32
Панафидин М. А., Бухтияров А. В., Просвирин И. П., Зубавичус Я. В., Бухтияров В. И. Изучение модельных Pd-Ag/BOPG катализаторов в реакции окисления CO методами РФЭС <i>in situ</i> и масс-спектрометрии.....	34
Сметанина К. Е., Андреев П. В., Ланцев Е. А., Востоков М. М. Послойный рентгеновский фазовый анализ керамических образцов на основе карбида вольфрама	36
Мишанин И. И., Боброва Н. А., Богдан Т. В., Коклин А. Е., Богдан В. И. Разработка высокоселективной катализитической системы для окислительного дегидрирования этана диоксидом углерода на основе данных фазового анализа с использованием СИ	38
Горкуша А. С., Черепанова С. В., Герасимов Е. Ю., Павлова С. Н., Цыбуля С. В. Влияние планарных дефектов кристаллической структуры оксидов Sr ₂ TiO ₄ на их дифракционные картины	39
Харченко Н. А., Пахарукова В. П., Потёмкин Д. И., Стонкус О. А., Рогожников В. Н., Сараев А. А., Горлова А. М. Структурная диагностика никельсодержащих катализаторов Ni-Ce _{1-x} Zr _x O ₂ для процессов метанирования оксидов углерода	41
Коновалова В. П., Винокуров З. С., Афонасенко Т. Н., Булавченко О. А. <i>Operando</i> дифракционное исследование Mn-Zr катализаторов в реакциях окисления CO и C ₃ H ₈	43
Марчук А. С., Зенковец Г. А., Шутилов А. А., Стонкус О. А., Цыбуля С. В. Исследование влияния условий прокаливания на фазовый состав MoVNbSbCeO _x /SiO ₂ катализаторов окислительного дегидрирования этана	45

Содержание

Витошкин И. Е., Голышев А. А. Применение анализа дифракции синхротронного излучения для диагностики микроструктуры износостойкого функционального покрытия	47
--	----

Стендовые доклады

Аверкиев И. К., Бакиева О. Р., Кривенцов В. В. Исследование химического состава, структуры и морфологии поверхности слоистой системы Ti_2AlC , полученного методом механоактивации	48
Айдаков Е. Е., Сараев А. А., Тригуб А. Л., Храмов Е. В. Атомарная структура активных центров Cu/ZSM-5 катализаторов селективного окисления метана: EXAFS исследование	50
Александрова Д. В., Булавченко О. А., Винокуров З. С., Деревщикова В. С., Рувинский П. С., Яковлев В. А. Использование синхротронного излучения в сравнительном <i>ex situ</i> — <i>in situ</i> РФА исследовании динамики фазовых переходов в псевдобемите, полученном нитратно-аммиачным переосаждением	51
Аракчеев А. В., Райтман О. А., Райтман Е. В., Шокуров А. В., Куцыбала Д. С., Репченко Ю. Л., Бакиров А. В., Мартынов А. Г., Селектор С. Л. Редокс-изомерные превращения бис-фталоцианинатов лантанидов на поверхности раздела воздух/вода	53
Ахмадеев А. Р., Ананьев М. В. XANES-спектроскопия ортоферритов редкоземельных металлов REFeO ₃ (RE = La, Pr, Sm, Gd)	56
Бельская Н. А., Красилин А. А., Храпова Е. К., Чикуров Д. С., Волков М. П. Трансформация магнитных свойств наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x=0,67, 1$) после обработки H_2	58
Ворфоломеева А. А., Федосеева Ю. В., Булушева Л. Г., Окотруб А. В. <i>In situ</i> исследование взаимодействия лития и фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок методом рентгеноэлектронной спектроскопии	60
Голубков В. А., Сычёв В. В., Зайцева Ю. Н., Наслузов В. А., Еремина А. О., Скрипников А. М., Таран О. П. Комплексные исследования структуры и свойств нанесённых Ru/C катализаторов селективного гидрирования глюкозы с использованием дифракционных и спектральных методов	61
Голубь Ф. С., Булушев Д. А. Pd катализаторы получения водорода из муравьиной кислоты на основе ковалентных триазиновых каркасов	64
Джаркинов Р. Б. Использование специализированного ПО для оценки петрофизических свойств пористых образцов по данным рентгеновской томографии	67
Дрожилкин П. Д., Андреев П. В., Сметанина К. Е., Востоков М. М., Болдин М. С. Методика определения температурного градиента в керамических образцах $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3$, на основе данных послойного рентгенофазового анализа ...	69

Еникеева М. О., Проскурина О. В. Гидротермально-микроволновой синтез и исследование структуры наночастиц $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot 0.67H_2O$	71
Срабионян В. В., Сухарина Г. Б., Ермакова А. М., Дурыманов В. А., Курзина Т. И., Авакян Л. А., Evalyn Mae C. Alayon, Maarten Nachtegaal, Jeroen A. van Bokhoven, Бугаев Л. А. Структура ближнего окружения меди в цеолитах по данным рентгеновской спектроскопии.....	73
Заворин А. В., Мосеенков С. И., Селютин А. Г., Серкова А. Н., Цэндсурэн Ц.-О., Кузнецов В. Л. Влияние термической обработки на структуру композитов МУНТ-Si	75
Захаров Н. С., Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачёв В. М., Тихнова И. Н. Параметр элементарной ячейки: влияние температуры и состава.....	78
Калинин И. А., Росляков И. В., Напольский К. С. Влияние адгезионного слоя тантала на микроструктуру и долговременную стабильность микронагревателей на основе платины.....	80
Кондрanova А. M., Городецкий D. B., Федоренко A. D., Баскакова K. I., Шляхова E. B., Окотруб A. B. Синтез массивов УНТ на алюминиевых подложках	82
Коцун А. А., Столярова С. Г., Окотруб А. В., Булушева Л. Г. Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 и восстановленного оксида графена и их электрохимические свойства в литий- и натрий-ионных аккумуляторах.....	83
Марухин А. О., Савин В. В., Савина Л. А. Рекристаллизация структуры сплавов системы Fe-Nd-B, полученных закалкой из жидкого состояния методом распыления струи расплава потоком инертного газа.....	85
Минеев А. М., Рыбин Д. С., Болдырева Е. В. Проточная ячейка для исследования процессов зародышеобразовании и роста кристаллов на подложке <i>in situ</i>	88
Мурзина А. В., Бунтина И. Д., Хомяков Ю. В., Ракшун Я. В., Гусев И. С., Светохин С. С., Чистохин И. Б. Исследование однородности PIN-диода и деградации его вольт-амперных характеристик под воздействием синхротронного излучения.....	90
Назаров А. А., Нохрин А. В., Юнин П. А., Андреев П. В., Потанина Е. А. Рентгенодифракционное исследование керамики, подвергнутых облучению высокоэнергетичными ионами.....	91
Нищакова А. Д., Булушев Д. А., Трубина С. В., Булушева Л. Г. Высокодисперсный никель и наночастицы никеля на пористом углеродном носителе для получения водорода из муравьиной кислоты.....	93
Пастухова Ж. Ю., Кравченко Г. В., Лузина Е. В., Пархомчук Е. В., Светогоров Р. Д., Храмов Е. В., Кузьмичева Г. М., Брук Л. Г. Каталитическая активность поликристаллических титансиликатов структурного типа MFI	95
Поносова Е. Е., Глазунова Е. В., Нечитайлова И. О., Ермакова А. М., Сухарина Г. Б., Авакян Л. А., Бугаев Л. А. Моделирование локальной структуре сегнетоэлектрических материалов до и после механоактивации	98

Содержание

Попова А. Н., Созинов С. А., Исмагилов З. Р. Изучение структуры асфальтенов каменноугольного пека методом рентгеновской дифракции	99
Мельников А. Р., Самсоненко А. А., Гетманов Я. В., Вебер С. Л. Широкополосные мультимодальные волноводы для эффективной передачи мощного ТГц-излучения в условиях ограниченного пространства	101
Толстиков С. Е., Смирнова К. А., Летягин Г. А., Богомяков А. С., Романенко Г. В., Овчаренко В. И. Магнитноструктурные корреляции в комплексах Cu(II) с алкил-пиридилил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами	102
Сонина А. А., Майнагашев Д. Р., Казанцев М. С. Управление кристаллической структурой и морфологией кристаллов перилена методом структурно-родственных добавок.....	104
Суханов А. Е., Ильина К. Б., Конарев П. В., Петерс Г. С., Писаревский Ю. В., Смирнова Е. С., Алексеева О. А., Ковальчук М. В. Исследование формирования кластеров-прекурсоров в водном растворе дигидрофосфата калия методом МУРР.....	106
Сычёв В. В., Смирнов А. А., Жижаев А. М., Михлин Ю. Л., Таран О. П. Комплексные исследования структуры и свойств биметаллических NiMo-SiO ₂ катализаторов селективного гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона с использованием дифракционных и спектральных методов	108
Сычёв В. В., Скрипников А. М., Троцкий Ю. А., Зайцева Ю. Н., Еремина А. О., Таран О. П. Комплексные исследования структуры и свойств катализаторов Zr-SBA-15 гидролиза полисахаридов с использованием дифракционных и спектральных методов	110
Трушников А. А., Головачев И. Б., Волкова Н. Е. Изучение структуры и физико-химических свойств первовскитоподобных оксидов общего состава Sm _{0,1} Ba _{0,9} Fe _{1-x} Co _x O _{3-δ} (x = 0,1–0,9)	113
Фокин М. И., Дучков А. А. Использование методов машинного обучения для анализа большого объема КТ изображений пористых неоднородных образцов по данным синхротронной микротомографии.....	115
Хайновский М. А. Моделирование 3-D структуры кристаллов пьезоэлектриков при воздействии внешнего давления на примере β- и γ-глицина	118
Сюгаев А. В., Язовских К. А., Маратканова А. Н., Шаков А. А. Исследование структуры и свойств электрокатализаторов на основе соединений переходных металлов на углеродных носителях.....	119
Указатель авторов.....	120

Научное издание

ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

2–3 ноября 2022 г.

Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

Тезисы публикуются в авторской редакции.

Подготовка к печати *С. В. Исаковой*

Верстка *А. С. Терешкиной*

Обложка *Е. К. Казаковой*

Подписано в печать 25.10.2022 г.

Формат 60 × 84 1/8. Уч.-изд. л. 16. Усл. печ. л. 14,88.

Заказ № 243.

Издательско-полиграфический центр НГУ
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

ISBN 978-5-4437-1384-7

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-5-4437-1384-7.