



2-я Всероссийская научная конференция
**Методы исследования состава и структуры
функциональных материалов**

МИССФМ-2013

Новосибирск, 21-25 октября 2013 года

**Сборник
тезисов докладов**

ISBN 978-5-906376-03-9



9 785906 376039

Новосибирск–2013

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
ООО «Центр Компетенции «Катализаторы для энергоэффективных технологий» (ООО «ЦК КЭТ»), Новосибирск
Секция кристаллохимии Научного совета по химическому строению и реакционной способности РАН
Научный совет по аналитической химии РАН и его Сибирское отделение
Научный совет по катализу ОХНМ РАН*

**2-ая Всероссийская научная конференция
«МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
МИССФМ-2013**

21 - 25 октября 2013, Новосибирск

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск, 2013

УДК 539.21
ББК ЖЗ

2-я Всероссийская научная конференция «МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ», 21-25 октября, 2013, Новосибирск, Россия: Сборник тезисов докладов, CD-ROM, под ред.: Цыбуля С.В., Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия, 398 стр., ISBN 978-5-906376-03-9

В надзаг.: *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
ООО «Центр Компетенции «Катализаторы для энергоэффективных технологий» (ООО «ЦК КЭТ»), Новосибирск
Секция кристаллохимии Научного совета по химическому строению и реакционной способности РАН
Научный совет по аналитической химии РАН и его Сибирское отделение
Научный совет по катализу ОХНМ РАН*

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

- **Секция 1.** Общие вопросы диагностики состава и структуры;
- **Секция 2.** Методы определения химического состава твердых неорганических и органических функциональных материалов на макро-, микро- и наноуровне;
- **Секция 3.** Методы определения параметров кристаллической структуры;
- **Секция 4.** Методы определения электронных характеристик вещества;
- **Секция 5.** Методы определения дисперсности и текстурных характеристик;
- **Секция 6.** Термоаналитические методы;
- **Секция научной молодежи.**

http://catalysis.ru/block/index.php?ID=1&SECTION_ID=1782

© Институт катализа СО РАН, 2013

ISBN 978-5-906376-03-9

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Пармон В.Н. – председатель	ИК СО РАН, Новосибирск
Мартьянов О.Н. – зам. председателя	ИК СО РАН, Новосибирск
Цыбуля С.В. – зам. председателя	ИК СО РАН, Новосибирск
Алдошин С.М.	ИПХФ РАН, Черногоровка
Антипов Е.В.	МГУ, Москва
Болдырева Е.В.	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Борисов С.В.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Бухтияров В.И.	ИК СО РАН, Новосибирск
Громилов С.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Зверева И.А.	СПбГУ, Санкт-Петербург
Золотарев К.В.	ИЯФ СО РАН, Новосибирск
Золотов Ю.А.	ИОНХ РАН, Москва
Зубавичус Я.В.	РНЦ «Курчатовский институт», Москва
Колесов Б.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Коптюг И.В.	МТЦ СО РАН, Новосибирск
Кочубей Д.И.	ИК СО РАН, Новосибирск
Латышев А.В.	ИФП СО РАН, Новосибирск
Ляхов Н.З.	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Малахов В.В.	ИК СО РАН, Новосибирск
Маматюк В.И.	НИОХ СО РАН, Новосибирск
Надолинный В.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Окотруб А.В.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Ремпель А.А.	ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург
Сапрыкин А.И.	ИНХ СО РАН, Новосибирск
Сидельников В.Н.	ИК СО РАН, Новосибирск
Толочко Б.П.	ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
Федин В.П.	ИНХ СО РАН, Новосибирск

Цыбуля С.В. – председатель Организационного комитета, ИК СО РАН

Финансовая поддержка конференции:



**International Centre
for Diffraction Data
(ICDD), USA**



**Российский фонд
фундаментальных
исследований**



Bruker Corporation

INTERTECH Corporation

**INTERTECH
Corporation**

NETZSCH

NETZSCH GmbH



Technoinfo Ltd.

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – СТО ЛЕТ РАЗВИТИЯ

Борисов С.В., Подберезская Н.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3; borisov@niic.nsc.ru*

8 июня 1912 года 33-летний физик Макс фон Лауэ на заседании Немецкого физического общества в Берлинском университете объявил о своем открытии дифракции рентгеновских лучей на кристалле как на трехмерной атомной дифракционной решетке. Открытием теоретика воспользовались в Англии экспериментаторы отец и сын Брэгги (W.H. W.L. Bragg), подтвердив гипотетическую модель каменной соли, предложенную ранее Барлоу (Barlow), положив тем самым начало рентгеноструктурному анализу монокристаллов. Камнем преткновения на этом пути была фазовая проблема – неопределенность фаз структурных амплитуд F_{hkl} , получаемых в дифракционном эксперименте. Весьма показательно, как мировое научное сообщество взялось за устранение этого препятствия. За десятилетие (1948 – 1958 г.г.) объединенными усилиями физиков, математиков, химиков были разработаны методы, названные прямыми (direct). Параллельно со статистическими методами решения кристаллических структур искались способы их выделения из функции Паттерсона (A.L. Patterson), рассчитываемой непосредственно из эксперимента. Колоссальный труд поиска результативных путей решения структур завершился созданием удовлетворительно работающей стандартной процедуры (комплекс программ SHELX, созданный Шелдриком (G.M. Sheldrick), объединивший прямые и Паттерсоновские методы поиска варианта структуры. В России наибольший интерес к открытию дифракции рентгеновских лучей проявили минералоги. Работы Е.С.Федорова по 230 пространственным группам симметрии кристаллов (1891 г.), наконец-то, дождались экспериментального метода, подтвердившего безупречность геометрических построений. Прогресс рентгеноструктурных исследований в СССР практически шел в ногу с международным, отставая в обеспечении приборным парком и вычислительной техникой. С 1944 года лаборатория структуры кристаллов ИК АН СССР, возглавляемая Н.В. Беловым до его смерти в 1982 году, становится «мозговым» центром рентгеноструктурного

анализа в СССР, давая многочисленные ответвления как в самом Институте, так и в других городах и республиках СССР. Уже в 1954 И.М. Руманова (из лаборатории Н.В. Белова) опубликовала работу по оригинальному приему статистического определения фаз структурных амплитуд с использованием симметричных связей. В 1955 году Н.И. Головастикив и Н.В. Белов привели наглядную геометрическую интерпретацию статистических соотношений фаз типа Сейра-Захариасена-Кокрена. В 1955 году вышла монография А.И. Китайгородского по теории рентгеноструктурного анализа [1], интенсивно исследовались возможности функции Паттерсона (работы сотрудников Института кристаллографии, Горьковского университета, Института неорганической химии СО АН, Кишиневской группы, МГУ) [2] и, наконец, под редакцией Б.К. Вайнштейна выходит «Современная кристаллография» в четырех томах [3]. Подобная картина была и в области программного обеспечения рентгеноструктурных работ. Программы Ф.А. Брусенцева и В.Ф. Дворянкина, Б.М. Щедрина, А.Б. Товбиса, В.И. Андрианова и др. для отечественных вычислительных машин гарантировали работу структурщиков на международном уровне.

В настоящее время рентгеноструктурный анализ усилиями мирового профессионального сообщества (Международный союз кристаллографов) может считаться образцово организованным физическим методом: унифицированные приборы и программы, четкие критерии оценки качества результатов, многофункциональные банки структурных данных, специализированные журналы и регулярные международные конференции. Метод поставлен на поток. Каждый год приносит тысячи новых структур. Это богатый первичный материал для кристаллографии, кристаллохимии, квантовой химии, для понимания и адекватного моделирования законов организации материи на атомном уровне.

Литература

- [1] *Китайгородский А.И.* Теория структурного анализа. М.: изд-во АН СССР, 1957. 386 с.
- [2] *Борисов С. В., Головачев В.П., Илюхин В.В., Кузьмин Э.А.* Симметрические соотношения в функции Паттерсона. Новосибирск: Наука, 1981, 134 с.
- [3] Современная кристаллография в 4-х томах. под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука. 1979-1981.

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Антипов Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва

antipov@icr.chem.msu.ru

Прогресс в улучшении удельных характеристик литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в основном, зависит от физико-химических свойств используемых электродных материалов. Разнообразие структурных типов, в которых кристаллизуются неорганические соединения с различными анионными группировками (моноатомными или/и полиатомными), открывает большие возможности для поиска новых перспективных электродных материалов с улучшенными энергетическими параметрами.

В настоящее время ведутся активные исследования катодных материалов на основе неорганических соединений лития и переходных металлов с полиатомными группировками (фосфатов, силикатов, боратов, фторфосфатов, фторсульфатов и др. – неорганических солей), что объясняется успешной разработкой и коммерциализацией электродного материала на основе фосфата железа-лития, LiFePO_4 . Использование полиатомных анионных группировок (AO_n^{m-} , A = B, P, S, Si и др., $n=3$ или 4 , $m = 2-4$) вместо анионов кислорода в структурах неорганических соединений лития и переходных металлов сопровождается, как правило, уменьшением удельной емкости, но может приводить к увеличению удельной энергоемкости в результате возрастания рабочего потенциала, вызванного индуктивным эффектом ковалентных анионных группировок. В ряде случаев принципиально возможным становится извлечение более одного иона лития на формульную единицу, что должно приводить к росту емкости в области высоких потенциалов. Одновременно присутствие этих группировок может оказывать влияние на механизм интеркаляционных процессов и, соответственно, мощностные характеристики. Как правило, получение таких катодных материалов требует нетривиальных синтетических подходов, включающих методы мягкой химии в разнообразных растворителях.

В настоящем докладе будут обсуждены преимущества и недостатки различных типов интенсивно изучаемых в настоящее время катодных материалов с полиатомными группировками. Основное внимание будет уделено особенностям их строения, дифракционным методам исследования и взаимосвязи «структура – свойство».

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ

Латышев А.В.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090, Новосибирск, latyshev@isp.nsc.ru
Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск*

Приводится обзор результатов по исследованию атомного строения поверхности, границ раздела и дефектов структуры в полупроводниковых материалах и развитию методов современной электронной и зондовой микроскопии для анализа и создания твердотельных систем пониженной размерности. Приводятся примеры практического применения современных физических методов исследования для комплексного анализа функциональных систем пониженной размерности из различных областей фундаментальной и прикладной науки, включая полупроводниковое материаловедение, катализ, минералогию и биологию. Сообщается о результатах совершенствования метрологического обеспечения нанотехнологий, в частности, метрологии линейных измерений в нанометровом диапазоне, и разработки мер малой длины для обеспечения единства прецизионных измерений размеров нанообъектов.

Применение высокоразрешающего электронного микроскопа позволяет характеризовать структурные дефекты, как в подложке, так и в многослойных эпитаксиальных пленках, определять такие важные параметры низкоразмерных систем, как размеры квантовых объектов и их пространственное расположение, степень упорядочения, резкость границ раздела объект-матрица, наличие структурных дефектов и их местонахождение относительно границ раздела. Полученные результаты использованы для разработки и совершенствования технологии молекулярно-лучевой эпитаксии и обеспечили создание нового поколения полупроводниковых приборов, таких как нано- и одноэлектронные транзисторы, фотоприемные устройства на квантовых эффектах и т.д.

Для изучения атомных процессов на поверхности кристаллов при сублимации, эпитаксии, адсорбции и термических отжигах в газовой атмосфере применяется метод *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ). ОЭМ имеет высокую чувствительность к элементам структуры

ПЛ-2

поверхности и обеспечивает пространственное разрешение, достаточное для визуализации индивидуальных моноатомных ступеней (высотой 0.31 нм на Si(111) и 0.14 нм на Si(001)), двумерных островков и сверхструктурных доменов при высокой температуре (например, 1300 °C). Представленные данные об атомных процессах на поверхности кремния закладывают основы нанотехнологий для управляемого синтеза кремниевых наноструктур с заданной конфигурацией и необходимыми электронными, механическими и другими свойствами.

Представлен обзор работ по развитию методов сканирующей зондовой микроскопии для визуализации атомных ступеней, монослойных покрытий и нанокластеров на поверхности кристалла, а также технологии изготовления функциональных поверхностных структур с регулируемыми свойствами. Представлены результаты по формированию монослойных, упорядоченных субмонослойных покрытий и нанокластеров германия и металлов на поверхности кремния с моноатомными ступенями. На основе полученных результатов уточнен ряд параметров, характеризующих элементарные взаимодействия на поверхности кремния, и выработаны рекомендации по улучшению структурного совершенства границ раздела в гетероэпитаксиальных системах.

Приводятся результаты развития нанотехнологий по типу top-down посредством использования электронной и ионной литографии для создания устройств нанoeлектроники. Создание больших воспроизводимых массивов наноструктур размерами порядка 10 нм и менее с числом элементов более 10^5 требует оптимизации стандартного векторного метода экспонирования электронного литографа. Разработанные методики позволяют создавать массивы элементов с высокой скоростью. Оптимизированные условия экспонирования позволили минимизировать эффект близости и создать однородные массивы точек с периодом менее 100 нм. На основе разработанной методики создан высокоплотный массив 25 нм отверстий с расстоянием 100 нм в тонкой (5 нм) пленке TiN, осажденной на подложку SiO₂/Si. Наноперфорированная пленка TiN обнаруживает новые электронные явления при низких температурах в условиях возникновения сверхпроводящего состояния.

IN SITU ДИФФРАКЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ – ОТ МИЛИСЕКУНД К ФЕНТОСЕКУНДАМ

Толочко Б.П.¹, Тен К.А.³, Прууэл Э.Р.³, Ляхов Н.З.¹, Аульченко В.М.²

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630128, ул. Кутателадзе, 18, tolochko@inp.nsk.su

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Ускорительная техника для генерации синхротронного излучения (СИ) в последние годы достигла уникальных результатов. Параметры современных источников СИ:

средняя яркость – 10^{22} фотон/сек/мм²,

пиковая яркость – 10^{33} фотон/сек/мм²,

пиковая мощность – 10^{10} Вт,

когерентность – 100 %,

фокусное пятно – 100 нм,

поляризация – 99 %,

энергия фотонов – от 1 мэВ до 1 МэВ,

длительность импульса СИ – 0.01 фс.

Уникальные параметры СИ открывают принципиально новые возможности для исследования состава и структуры функциональных материалов во время их синтеза в экстремальных условиях (ударноволновые и детонационные воздействия, условия горения, механохимический синтез и др.):

- высокая пиковая яркость позволит уменьшить экспозицию рентгеновской интроскопии, томографии и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР)[1];
- большие энергии СИ позволят исследовать ударноволновые процессы не только в легких как сейчас [1,2] материалах, но и в тяжелых, например, в металлах, оксидах и др.;
- полная когерентность позволит получать “in situ” рентгеновскую голограмму и корректно восстанавливать 3-х мерное распределение плотности, без ограничения на осесимметричность, как в настоящее время [1];

ПЛ-3

- высокая пиковая яркость позволит реализовать рентген- дифракционный эксперимент от поликристаллических объектов с экспозицией 0,01 фс (в настоящее время экспозиция составляет 1 фс);
- высокая степень монохроматичности позволит реализовать эксперимент по неупругому рассеянию и измерять фононный спектр в нагруженной зоне.

Реализация рентген – дифракционного эксперимента на пучках СИ позволит получать недоступную в настоящее время информацию о динамике нагружения кристаллической решетки образца во время воздействия ударной волны, о возможных фазовых переходах и химических реакциях.

В докладе будет представлена информация о текущем состоянии дифракционного эксперимента на пучках СИ в ИЯФ СО РАН и о перспективах его развития на пучках синхротронного излучения генерируемого многополюсными вигглерами и ондуляторами.

Литература

- [1] Э.Р. Прууэл, К.А. Тен, Б.П. Толочко, Л.А. Мержиевский, Л.А. Лукьянчиков, В.М. Аульченко, В.В. Жуланов, Л.И. Шехтман, В.М. Титов. ДАН Техническая физика, 2013, том 448, № 1, С 38-42.
- [2] Синхротронная диагностика ударного сжатия SiO₂ аэрогеля. Тен К.А., Прууэл Э.Р., Лукьянчиков Л.А., Ефремов Б.П., Беспалов Е.В., Толочко Б.П., Жуланов В.В., Шехтман Л.И. Международная конференция УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ. Киев, Украина, 16-21 сентября, 2012 г. С 257-260.

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТЕХИОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Малахов В.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5
E-mail: malakhov@catalysis.ru
Новосибирский государственный университет*

Уникальность методов стехиографии и основного стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) заключается в возможности одновременно проводить (1) обнаружение, (2) идентификацию и (3) количественное определение химических соединений в твердых неорганических многоэлементных многофазовых веществах и материалах. При этом нет необходимости в использовании эталонов определяемых соединений, а подбор условий разделения смесей соединений – их твердых фаз – проводят *in situ* – непосредственно по ходу динамического режима ДР. Эффективное достоинство метода ДР и в том, что этот «разрушающий» метод позволяет определить все особенности тонкой внутренней структуры и состава сложных твердых веществ и материалов. Другого подобного метода в аналитической химии не существует.

«Мокрые разрушающие» химические методы имеют неоспоримые заслуги перед современной цивилизацией – именно с их помощью были открыты почти все химические элементы. Но для таких методов характерен эмпирический подход, теория этих методов развита недостаточно. Стехиография связана с инструментализацией непрерывных динамических процессов анализа, что неизбежно приводит к необходимости последовательного и всестороннего развития теории таких процессов. Схема оригинального прибора для стехиографического анализа – стехиографа – подобна классической схеме полярографа Я. Гейровского (Нобелевская премия 1959 г.). Однако принципиальное различие между полярографом и стехиографом заключается в том, что вместо потока электронов в полярографе, в стехиографе – это потоки протонов, реагентов-восстановителей и окислителей. Это в существенной степени расширяет возможности стехиографа, позволяя вовлекать в аналитический процесс не только окислительно-восстановительные, но и кислотно-основные реакции. При этом не в узкой области поляризации индикаторного электрода, как в вольтамперометрии, а до полного растворения анализируемого объекта в реакторе стехиографа. Детектором-анализатора стехиографа является спектрометр ОЭС ИСП, что позволяет определять в

ПЛ-4

объектах анализа соединения, образованные почти всеми элементами Периодической системы Д.И. Менделеева.

Концепция стехиографии может быть классифицирована как принципиально новая стратегия химического анализа, прежде всего – твердых неорганических веществ и материалов. Действительно, в настоящее время в неорганическом анализе твердых веществ доминируют методы валового элементного анализа. Но в определенном смысле (все стабильные химические элементы уже открыты), элементный анализ – это давно пройденный этап в развитии аналитической химии. В органической химии этот вид анализа применяют только для определения стехиометрических формул чистых соединений, ибо нелепо характеризовать состав сложной смеси органических соединений содержанием углерода, водорода, азота или других элементов. Необходим молекулярный анализ таких смесей, например, хроматографический. В то же время состав сложных твердых неорганических соединений – от минеральных объектов до материалов высоких технологий – почти всегда характеризуют результатами валового элементного анализа. Главная причина этого – отсутствие универсального метода определения фазового состава таких веществ.

Метод ДР – это безэталоный, инструментальный, количественный метод, отличающийся высокой чувствительностью – на 2-3 порядка выше РФА. Анализ как кристаллических, так и аморфных веществ проводится просто и быстро: 5-30 мин. Масса анализируемой пробы: от *микрограмм* до *грамм*, обычно – несколько *мг*.

Многолетний опыт применения метода ДР для анализа самых разнообразных веществ и материалов позволяет высказать мнение, что в области анализа смесей твердых неорганических фаз стехиографический метод ДР может играть ту же роль, какую играет хроматография в анализе молекулярных смесей органических соединений.

В докладе обобщены результаты применения методов стехиографии для определения фазового состава, состава поверхности, а также различных проявлений пространственной неоднородности химического состава разнообразных функциональных материалов в виде их дисперсных порошков, керамики, кристаллов, тонких пленок, наноразмерных структур. Возможен анализ смесей фаз постоянного и/или переменного состава. Накоплен опыт по исследованию методами стехиографии ВТСП, магнитных материалов, люминофоров, термохромных, оптических и магнито-оптических материалов, неорганических пигментов, нанодисперсных композитных сорбентов, материалов для топливных элементов, продуктов механохимии, а также катализаторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ВИДИМОМ И РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ

Овчинников С.Г.^{1,2}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38, sgo@iph.krasn.ru

²Сибирский государственный аэрокосмический университет
имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск,
проспект имени газеты «Красноярский рабочий», 31

Магнитооптика в видимом и рентгеновском диапазоне предлагает ряд методик дистанционного неразрушающего контроля свойств материалов. В настоящем докладе сообщаются результаты выполненных лабораторией ФМЯ ИФ СО РАН исследований магнитных объемных, пленочных и наноматериалов методами традиционной магнитооптики в видимом диапазоне, а также с применением таких синхротронных методик, как рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD), синхротронная мессбауэровская спектроскопия (SMS) и спектроскопия неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS).

Среди объемных монокристаллов рассмотрены результаты измерений магнитного кругового дихроизма (МКД) в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, рентгеновского поглощения (XAS) и XMCD в Co_2FeBO_5 , спектры XMCD в Fe_3O_4 . Важной особенностью XMCD метода в многокомпонентных материалах является его элементная чувствительность и возможность разделения спинового и орбитального моментов. С помощью SMS построена магнитная фазовая диаграмма магнезиовюстита $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ на плоскости давление-температура. Определена зависимость температуры Нееля от давления и доказано существование квантовой критической точки, в которой перестраивается магнитный момент иона Fe^{2+} . Методом RIXS на монокристаллах FeBO_3 исследована плотность электронных состояний.

Для магнитных пленок и многослойных наноструктур выполнен ряд измерений эффекта Керра и МКД. Оба этих метода использовались для выяснения природы высокотемпературного ферромагнетизма в двухслойной структуре Dy/Ni. При анализе пленок с толщинами слоев ~ 1 нм актуальным становится in-situ измерение его магнитных свойств, предотвращающее окисление образца. Для этой цели нами совместно с ИФП СО РАН разработан метод

ПЛ-5

магнитоэллипсометрии и реализованы два его варианта на базе одномодового лазерного эллипсометра и спектрального эллипсометра (отдельный доклад С.Н. Варнакова). Измерения эффекта Керра на лазерном эллипсометре продемонстрировали, что пленка Fe толщиной 0,5 нм обладает ферромагнетизмом при комнатной температуре. С помощью спектральной эллипсометрии для пленок Fe толщинами 1÷10 нм измерены как спектры действительной и мнимой части коэффициента поглощения, так и спектры эффекта Керра. Из этих данных определена щель Стонера между расщепленными по спину зонами d-электронов Fe (доклад С.А. Лященко).

Структуры Fe/Si исследуются нами как перспективные материалы для спинтроники. С помощью конверсионной мессбауэровской спектроскопии CEMS исследовано формирование различных силицидов в структурах Si/⁵⁶Fe/⁵⁷Fe/⁵⁶Fe/Si с изотопически обогащенными слоями ⁵⁷Fe. Для этих же образцов разделены спиновый и орбитальный вклады методом XMCD.

Магнетизм наночастиц, растворенных в различных немагнитных средах, исследован в видимом диапазоне с помощью эффектов Фарадея и МКД. В таких системах всегда имеется распределение частиц по размерам, приводящее к размыванию спектральных характеристик. Оказалось, что метод МКД наименее чувствителен к такому размыванию и потому наиболее информативен. Методом МКД обнаружен ферромагнетизм тиол-стабилизированных наночастиц золота в коллоидных растворах. Обнаружены магнитные свойства нефти, формирующиеся кластерами ванадиллов. Спектры МКД наночастиц грейгита Fe₃S₄ сравниваются с данными по изоструктурному магнетиту Fe₃O₄. На основе исследований магнитооптических свойств боратных стекол, содержащих наночастицы окислов 3d- и 4f- элементов, получены прозрачные ферромагнитные при комнатной температуре материалы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН 24.34.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Болдырева Е.В.^{1,2}

¹*Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск, 630128,
ул. Кутателадзе, 18, E-mail: eboldyreva@yahoo.com*

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

Супрамолекулярная химия – это своего рода "молекулярная социология", которая изучает не изолированные молекулы, но их "коллективы", "ансамбли". Супрамолекулярная химия исследует "взаимоотношения индивидуума и коллектива", то есть ищет ответы на вопросы о том, как свойства индивидуальных компонентов определяют структуру и свойства всего ансамбля, а также как изменяются структура и свойства отдельных компонентов при вступлении их в состав единого целого. Как и в случае коллективов людей, в супрамолекулярных системах влияние коллектива на индивидуума зависит от самого индивидуума, от типа коллектива, а также от внешних условий. Свойства коллектива людей или сообществ других живых существ лучше проявляются в экстремальных условиях; так же и свойства супрамолекулярных систем – "коллективов молекул" – нередко удаётся лучше понять, подвергнув их экстремальным воздействиям, в частности, высокому давлению, даже если реально эксплуатироваться эти системы будут в нормальных условиях.

В докладе иллюстрируются некоторые примеры использования дифракционных методов для исследования характеристик отдельных внутри- и межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов в супрамолекулярных системах на примере кристаллов аминокислот и других малых органических молекул, используемых и как биомиметики, и в составе устройств и материалов, где применяются их физические свойства (пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН (госконтракт № 14.В37.21.1093)

Литература

[1] Е.В. Болдырева, *Вестник РАН* 2012, **82**, 982-991.

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И DFT-GIPAW РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ЦЕНТРОВ В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Лапина О.Б.^{1,2}, Шубин А.А.^{1,2}, Хабибулин Д.Ф.^{1,2}, Папуловский Е.С.^{1,2}

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

Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, olga@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Современные возможности ЯМР спектроскопии твердого тела квадрупольных ядер позволяют определять из спектра все компоненты тензоров химического сдвига (ХС) и квадрупольного взаимодействия (КВ), а также их относительную ориентацию. В зависимости от величины параметров тензоров ХС и КВ и соотношения между ними привлекают различные методы анализа спектров ЯМР. Схематично методики можно разделить на две группы: использующие вращение образца под магическим углом – MAS (SATRAS-детальная спектроскопия сателлитов вращения в спектрах MAS, MQMAS- многоквантовая ЯМР спектроскопия при вращении образца под магическим углом, SSTMAS- спектроскопия отдельных переходов в спектрах MAS) и основанные на анализе стационарного спектра ЯМР (различные эхо-последовательности, QCPMG). Для получения полного набора ЯМР параметров тензоров ХС и КВ, а также их ориентации необходимо использовать как первый, так и второй тип методик или методики сочетающие эти подходы (например, MASSA – одновременный анализ статического и MAS спектров), а также проводить измерения в нескольких магнитных полях, правильность подобранных параметров определяется расчетом спектров ЯМР по полученным параметрам (необходимо сравнение как статических, так и MAS спектров).

Наличие точно определенных ЯМР параметров является необходимым, но еще недостаточным условием определения строения локального окружения ядра. Как правило, этот вывод делают на основе экспериментальных корреляций между ЯМР параметрами и строением локального окружения ядра, при этом удается установить природу атомов в первой координационной сфере, координационное число, тип и степень искажения полиэдра.

Новый уровень информации о строении локального окружения ядра, включающий детальное строение центра со всеми длинами связей и углами

можно получить опираясь на квантово-химические расчеты. Для этого необходимо иметь возможность для заданной структуры с высокой степенью точности и надежности определять ЯМР параметры. Предложенный С. Pickard метод GIPAW [1] достаточно точно позволяет определять ЯМР параметры квадрупольных ядер для индивидуальных соединений. Мы показали, что GIPAW подход может быть использован и для решения обратной задачи, а именно для определения ЯМР параметров сложных спектров из теоретических расчетов, так, например, для соединений, имеющих в своей структуре несколько неэквивалентных позиций.

В данной работе мы предлагаем использовать совместный экспериментальный и теоретический подход для определения строения центров в нанесенных катализаторах. Очень коротко схема подхода может быть представлена следующим образом:

1 этап – определение ЯМР параметров методами современной ЯМР спектроскопии твердого тела для квадрупольных ядер, расчет спектра с полученными ЯМР параметрами (хороший подбор параметров – полное совпадение экспериментального и расчетного спектров);

2 этап – моделирование методами квантовой химии центров нанесенного активного компонента. Расчет методом GIPAW параметров ЯМР для созданных центров, далее расчет спектра с ЯМР параметрами, полученными методом GIPAW (совпадение расчетного спектра с экспериментальным указывает на высокую вероятность соответствия модели теоретически построенного центра реально наблюдаемому).

В качестве примера будут продемонстрированы результаты, полученные для нанесенных ванадиевых катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-03-00482, а так же Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429.

Литература

[1] C.J. Pickard and F. Mauri, Phys. Rev. B: Condens. Matter **63** (2001) 245101.

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЙ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бухтияров В.И.

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Более, чем тридцатилетнее использование физических методов исследования поверхности существенно продвинуло наше понимание таких явлений как хемосорбция, взаимодействие в адсорбированных слоях, реконструкция и химические реакции на поверхности твердого тела. Вместе с тем, информация, регистрируемая в условиях проведения Surface Science экспериментов ($P < 10^{-4}$ Па), может иметь мало общего с реальной поверхностью работающего катализатора ($P > 10^2$ Па). Для решения данной проблемы в последние годы предпринимаются активные попытки развить новые или модернизировать известные методы исследования поверхности с целью проведения экспериментов при давлениях реального катализа. Среди методов, способных работать при высоких давлениях, следует упомянуть ИК абсорбционную спектроскопию с использованием поляризационной модуляции (PM IRAS) и спектроскопию генерации суммарной частоты (SFG), сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию (СТМ и АСМ) и другие. Особое место в этом ряду занимают методы абсорбции рентгеновских лучей (XANES и EXAFS) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), которая в силу своей универсальности привлекает особое внимание исследователей – начиная с конца 70-х, примерно раз в десять лет предпринималась попытка создания *in situ* РФЭС спектрометра. К настоящему моменту можно утверждать, что данное направление Surface Science оформилось в самостоятельную область знаний.

В данной лекции будет представлен обзор развития в последние годы рентгеновских методов для целей исследования структуры активных центров нанесенных металлических катализаторов непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, т.е. в режимах *in situ*. На примере реакций эпексидирования этилена, гидрирования ацетиленовых углеводородов и окисления парафинов будет показано, как реакционная среда приводит к формированию новых адсорбционных состояний, меняет химическое и фазовое состояние активного компонента. Результаты, представленные в данной работе, показывают, что природа активного центра, ведущего каталитическую реакцию, может быть установлена только тогда, когда охарактеризование поверхности катализатора совмещается с тестированием каталитических свойств (активность и селективность) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии.

ЭЛЕКТРОННАЯ, ИОННАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИИ – НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОВМЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Чувилин А.^{1,2}, Hillenbrand R.^{1,2}

¹CIC nanoGUNE Consolider, Av. de Tolosa 76, 20018 Donostia–San Sebastián, Spain, a.chuvilin@nanogune.eu

²IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain

В докладе будут представлены три микроскопических метода: электронная микроскопия (TEM), как метод исследования структуры и электронных состояний; микроскопия фокусированных ионных пучков (FIB), как метод модификации нанообъектов; и безапертурная сканирующая ближнепольная микроскопия в инфракрасном диапазоне (s-SNOM), как метод измерения концентрации и подвижности носителей заряда [1]. На двух примерах будут рассмотрены аспекты совместного применения этих методов для исследования наноматериалов.

Специфика физических методов, работающих в нанометровой шкале размеров такова, что изучение одного и того же нано-объекта зачастую невозможно из-за принципиально несовместимых требований к образцам для разных методов.

При использовании FIB и нано-манипуляции в камере микроскопа нам удалось

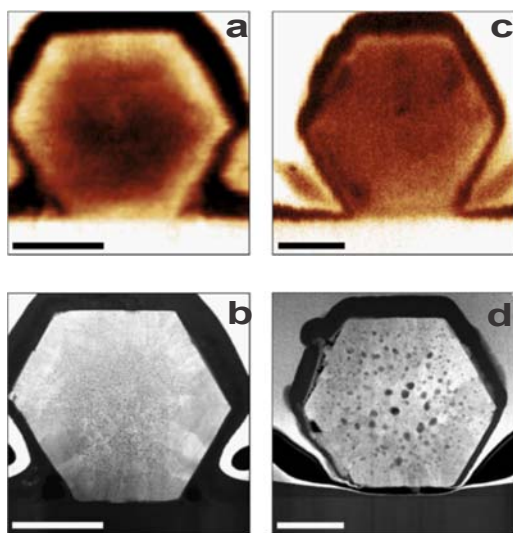


Рис. 1. Изображения поперечных сечений нановолокон ZnO до (a, b) и после (c, d) отжига. (a, c) – амплитудный контраст s-SNOM в ИК диапазоне ($\lambda = 10.74$ мкм), отображающий локальную проводимость, (b, d) STEM изображения, показывающие распределение неоднородностей структуры в тех же сечениях. Риска - 250 нм на всех изображениях.

разработать технологию подготовки наноструктур для одновременного исследования просвечивающей электронной микроскопией и поверхностными методами сканирующей зондовой микроскопии. Метод позволяет коррелировать структурные данные (вплоть до атомного уровня) и (при использовании SNOM) локальную проводимость. Потенциал метода продемонстрирован на примере корреляции распределения проводимости и концентрации дефектов в поперечном сечении субмикронных волокон оксида цинка [2] (см. Рис. 1). Метод применим

ПЛ-9

для широкого класса нано-объектов.

Безапертурная оптическая микроскопия ближнего поля основана на локальном усилении электромагнитного поля вблизи острия, при этом величина снимаемого сигнала имеет степенную зависимость от коэффициента усиления с показателем степени от 2 до 4-х. Одним из способов локального увеличения поля вблизи острия является использование резонансных плазмонных антенн изготовленных с помощью FIB [3]. Спектроскопия потерь энергии электронов в ТЕМ (Рис. 2) и ИК спектроскопия в ближнем и дальнем поле подтверждает

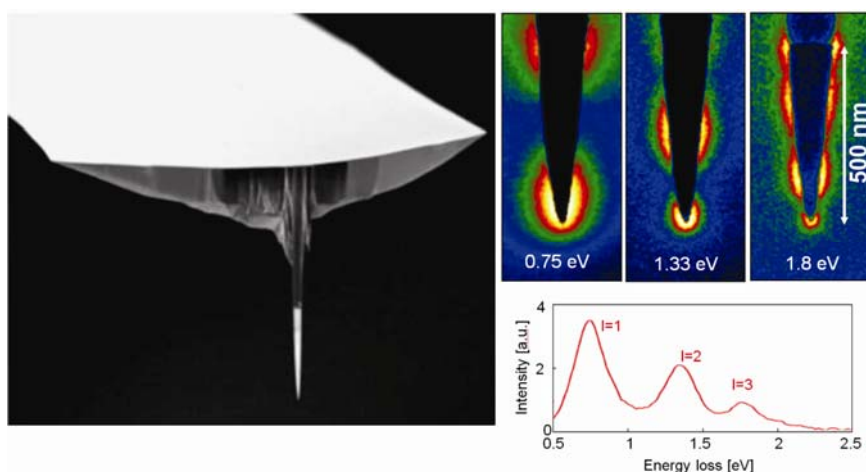


Рис. 2. Резонансные иголки для s-SNOM; слева – общий вид кантилевера; график – спектр потерь энергии электронов на плазмонных резонансах 500 нм золотого острия; изображение в псевдоцветах – распределении интенсивности поля вокруг острия для трех гармоник соответствующих пикам потерь энергии. Изображения получены в ТЕМ методом STEM spectrum imaging.

наличие плазмонных резонансов в изготовленных структурах. На тестовых образцах (вирус табачной мозаики) показано, что пространственное разрешение и оптический сигнал с применением резонансных иголок превосходят аналогичные показатели для стандартных металлизированных кантилеверов.

Литература

- [1] A. Huber, F. Keilmann, J. Wittborn, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, *Nano Lett.* 2008, **8**, 3766.
- [2] J.M. Stiegler, R. Tena-Zaera, O. Idigoras, A. Chuvilin, R. Hillenbrand, *Nature Commun.* 2012, **3**:1131, doi: 10.1038/ncomms2118.
- [3] F. Huth, A. Chuvilin, M. Schnell, I. Amenabar, R. Krutokhvostov, S. Lopatin, *Nano Lett.* 2013, **13**, 1065.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Колесов Б.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, e-mail: kolesov@niic.nsc.ru*

Молекулярные кристаллы образованы слабыми ван-дер-Ваальсовыми и водородными связями. Благодаря низкой симметрии кристаллов и строгой направленности водородных связей, даже небольшие изменения параметров элементарной ячейки (например, при изменении температуры или внешнего давления) могут повлечь за собой разнообразные структурные изменения: жесткие повороты молекул как целого в решетке или отдельных ее фрагментов по отношению друг к другу, конформационные переходы, переключение водородных связей с одних акцепторов на другие, образование многоцентровых водородных связей.

В данной работе исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах проводилось методом поляризационной рамановской спектроскопии в интервале температур 5-300 К, при этом спектр в целом характеризует состояние всех химических связей, температура использовалась как инструмент изменения параметров решетки, а измерение поляризованных спектров было необходимо для отслеживания ориентации в ячейке как отдельных связей, так и молекул в целом.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы аминокислот и соединений, относящихся к лекарственным препаратам.

В работе приводятся несколько примеров исследований молекулярных кристаллов.

1. L-Серин. Температурная зависимость спектров валентных колебаний O-H водородной связи O-H...O и интегральных интенсивностей соответствующих мод свидетельствуют о переключении водородной связи с одного атома кислорода-акцептора на другой соседний кислород при температуре ниже 100 К в результате ориентационного поворота молекулы в элементарной ячейке.
2. L-аланин. При изменении температуры кристалла происходит сложное подстраивание положения атома водорода на так называемой «цвиттер-

ионной» N-H...O водородной связи, в результате чего наблюдается ступенчатое изменение спектральных параметров многих низкочастотных мод, относящихся к трансляциям и либрациям молекулы.

3. Также в L-аланине, но в кристаллах, полученных в несколько иных условиях, наблюдается аномальное изменение интегральных интенсивностей низкочастотных мод 42 и 49 см^{-1} (Рис. 3). Долгое время считалось, что данное явление имеет отношение к проблеме образования так называемых Давыдовских солитонов ("self-trapped" состояний), явлению, во многом еще не изученном, но чрезвычайно интересном в качестве одного из возможных механизмов передачи энергии в белковых цепочках. Было показано, что в данном случае, однако, имеет место не самолокализация мод, а такое изменение взаимных ориентаций молекул в кристалле, которое приводит к изменению форм низкочастотных колебаний.
4. Однако колебания в L-аланине, относящиеся к области N-H...O водородной связи, могут действительно относиться к "self-trapped" состояниям. В этом случае, как нам удалось показать, их возникновение связано со спецификой «цвиттер-ионной» связи в L-аланине, и для их образования вполне достаточно наличие в кристалле нулевых колебаний атомов.
5. Моноклинный и ромбический парацетамолы. Полиморфные модификации парацетамола характеризуются наличием двух типов межмолекулярных водородных связей: N-H...O и O-H...O. Однако в силу упаковочных (стерических) эффектов в кристалле обе связи не могут принимать оптимальное состояние одновременно. В результате ромбический парацетамол характеризуется упорядоченной O-H...O связью и разупорядоченной – N-H...O. В моноклинном парацетамоле – наоборот. Это обнаружено при исследовании колебательных (КР) спектров в области температур 5-300 К. Одновременно в кристалле при $T < 150 \text{ К}$ наблюдается конформационный переход, связанный с поворотом метильной группы на 60° от шахматной конформации по отношению к C=O к заслоненной.

МЕТОДЫ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Ремпель А.А.

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
rempel@ihim.uran.ru*

В лекции рассматриваются основные методы малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей (SAXS) и нейтронных пучков (SANS). На различных примерах показаны приемы определения размеров и распределения наночастиц по размерам. Проводится сравнение методов SAXS на синхротронных источниках рентгеновского излучения и на лабораторных установках, использующих рентгеновские трубки. Особое внимание уделено измерению толщины стабилизирующих органических оболочек гибридных наночастиц с помощью рассеяния тепловых нейтронов.

Действительно, гибридные наночастицы и квантовые точки (КТ) являются актуальными объектами многочисленных исследований, поскольку обладают уникальными каталитическими и люминесцентными свойствами [1-3]. Гибридные наночастицы перспективны в катализе для получения водорода, для очистки воды от органических примесей, в реакциях органического синтеза, а КТ перспективны для цветных биометок, солнечных элементов и лазеров. За последние два десятилетия методики синтеза гибридных наночастиц и КТ разработаны для многих веществ, в частности, для гибридных наночастиц сульфида кадмия в нетоксичных водных средах [4].

Методы малоуглового рассеяния полезны для оптимизации условий синтеза и регулирования практически важных свойств наночастиц, поскольку позволяют получить детальную информацию не только о размерах наночастиц и их строении, но и о том, как наночастицы зарождаются и как происходит их рост.

Так, в данной работе малоугловое рассеяние рентгеновских лучей на мокрых наночастицах (при измерениях наночастицы находились непосредственно в жидком растворе) благодаря высокому контрасту между электронной плотностью наночастиц CdS и электронной плотностью органической оболочки, а также между электронной плотностью дисперсной фазы и дисперсионной среды позволило определить диаметр (около 3 нм) кадмий-сульфидного ядра

мицеллы [5]. Малоугловое рассеяние нейтронов на мокрых наночастицах, синтезированных в тяжелой воде, благодаря высокому контрасту между сечением рассеяния органической оболочки и сечением рассеяния дисперсионной среды (D_2O) позволило достаточно точно определить толщину (около 1 нм) органической оболочки, а также подтвердить диаметр наночастицы CdS, определенный с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Полученные методами малоуглового рассеяния результаты, были подтверждены просвечивающей электронной микроскопией, атомно-силовой микроскопией, рентгеновской дифракцией, динамическим рассеянием света и спектрами фотолюминесценции.

Автор благодарен А. Магерлю (A. Magerl) и Ю.В. Кузнецовой за проведение совместных экспериментов по малоугловому рассеянию и за обсуждение результатов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках проекта РФФИ 12-03-00257 и проекта УрО РАН 12-П-234-2003, выполняемого по программе Президиума РАН № 24 "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов".

Литература

- [1] А.А. Ремпель, *Успехи химии* 2007, **76**, 474.
- [2] А.А. Ремпель, Н.С. Кожевникова, С.В. Ремпель, *Изв. АН. Сер. Хим.* 2013, **2**, 400.
- [3] А.А. Ремпель, *Изв. АН. Сер. Хим.* 2013, **4**, 857.
- [4] Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Ремпель, *Журн. общ. Химии* 2010, **80**, 365.
- [5] А.А. Rempel, A. Magerl A. In: XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения СИ-2012 / Книга тезисов (г. Новосибирск, 25-28 июня 2012 г.). Новосибирск: Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН – Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, 2012. С.121.
- [6] С.В. Ремпель, А.А. Разводов, М.С. Небогатиков, Е.В. Шишкина, В.Я. Шур, А.А. Ремпель, *Физика твердого тела* 2013, **55**, 567.

ЭПР В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Багрянская Е.Г.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия, e-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru*

ЭПР спектроскопия широко применяется для исследования свойств и структуры функциональных магнитных материалов. В докладе рассмотрены основные принципы стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии (метод электронного спинового эха, импульсный двойной электронно-электронной резонанс PELDOR, HYSCORE и т.д.) [1]. Будут рассмотрены преимущества ЭПР спектроскопии в высоких магнитных полях [2] для получения различных характеристик материалов и приведены примеры применения ЭПР спектроскопии для изучения структуры и свойств молекулярных магнетиков [3-7], металлоорганических каркасов (MOF) [8], супрамолекулярных комплексов циклодекстринов [8], каликсаренов [10,11] и кукурбитурилов [12] с нитроксильными радикалами.

Переключаемые магнитно-активные материалы привлекают внимания в качестве объектов их использования в спинтронике. Наряду с другими методами ЭПР позволяет исследовать спиновые состояния таких соединений и их динамическое поведение при воздействии температуры, света, давления и т.д. В докладе рассмотрены применение ЭПР спектроскопии для исследования свето- и термо-переключаемых магнитных материалов, содержащих в своем составе нитроксильные радикалы: молекулярные магнетики, состоящие из комплексов меди с нитроксильными радикалами $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, представляющие собой термо- и свето-переключаемые магнитные материалы. В этих соединения происходят обратимые магнитно-структурные переходы с изменениями объема ячейки кристалла (так называемые «дышащие кристаллы»). Метод ЭПР позволил детально исследовать природу и проявления необычного типа магнитного переключения в таких спиновых триадах нитроксил-медь (II)-нитроксил, получить информацию об обменном взаимодействии в таких системах [3-7], исследовать изменения заселенности различных состояний под воздействием света [4] и температуры [3,5,7]. В докладе будут рассмотрены экспериментальные подходы, развитые для

ПЛ-12

исследования свето- и термо-переходов в таких системах с использованием стационарного метода ЭПР в широком диапазоне частот и метода ЭПР с временным разрешением.

Другой тип переключаемых материалов с «дышащей структурой» металлоорганические каркасы (MOF), в частности MIL-53(Al), в которых также происходят обратимые температурные переключения структуры между кристаллическими состояниями характеризующимися порами большого или малого размера. При исследовании спектров ЭПР гостевых нитроксильных радикалов, адсорбированных в MIL-53(Al), была продемонстрирована различная подвижность в зависимости от температуры. Кроме того, оказалось, что изменение размера пор наноканалов MIL-53(Al), приводит к изменению взаимодействия нитроксильных радикалов с ОН группами каркаса, приводящему к обратимому уменьшению интенсивности сигнала ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-04-01435), Министерству образования и науки, ФЦП кадры (проект 8456).

Литература

- [1] Arthur Schweiger, Gunnar Jeschke "Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance". Oxford University Press. 2001.
- [2] Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications., ed. by S. Miscra Willey-VCH Verlag &Co., 2011.
- [3] S.L. Veber, M.V. Fedin, A.I. Potapov, K.Yu. Maryunina, G.V. Romanenko, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, D. Goldfarb, and E.G. Bagryanskaya, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 2445.
- [4] M. Fedin, R. Sagdeev, V. Ovcharenko, E. Reijerse, W. Lubitz, E. Bagryanskaya, *Angewante*, 2008, **47/36**, 6897-6899; *Phys Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 6654-666.
- [5] M.V. Fedin, K.Yu. Maryunina, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko, E.G. Bagryanskaya. *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 709-717; *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 10204-10212.
- [6] M.V. Fedin, E.G. Bagryanskaya, H. Matsuoka, S. Yamauchi, S. Veber, K. Maryunina, E. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, R.Z. Sagdeev, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16319-16326.
- [7] V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya, *Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes*, Chapter in book "Spin-Crossover Materials Properties and Applications." Ed. by M. A. Halcrow. John Wiley & Sons, Hoboken, 2013, pp.239-281.
- [8] A.M. Sheveleva, M.V. Fedin, D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, E.G. Bagryanskaya, to be submitted.
- [9] O. Krumkacheva, M. Fedin, D. Polovyanenko, L. Jiszinski, S.R.A. Marque, *J. Phys. Chem. B* 2013, **117**, 8223-8231.
- [10] G.S. Ananchenko, K.A. Udachin, A.W. Coleman, D.N. Polovyanenko, E.G. Bagryanskaya and J.A. Ripmeester, *Chem. Commun.*, (2008), 223-225; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, 5299-5307.
- [11] E.G. Bagryanskaya, D.N. Polovyanenko, M.V. Fedin, L. Kulik, A. Schnegg, A. Savitsky, K. Mobius, A.W. Coleman, G.S. Ananchenko and J.A. Ripmeester, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 6700-6707.
- [12] I. Kirilyuk, D. Polovyanenko, S. Semenov, I. Grigor'ev, O. Gerasko, V. Fedin, E. Bagryanskaya. *J. Phys. Chem. B* 2010, **114**, 1719-1728.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ EXAFS

Кочубей Д.И.

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

Метод EXAFS спектроскопии, т.е. рентгеновской спектроскопии поглощения позволяет определять межатомные расстояния, координационные числа и природу соседних атомов вокруг атомов заданного химического элемента начиная с титана в области до 0.4-0.6 нм. Метод является нечувствительным к наличию или отсутствию кристаллической структуры исследуемого объекта и является идеальным методом для исследования строения объектов размерами менее 10 нм, для которых стандартные дифракционные методы не дают информации или дают ограниченный ее объем.

Рассматриваются проблемы методик измерения структурных параметров наночастиц размерами 1-10 нм методом EXAFS, включая проблему количественных измерений содержания определенной фазы. В частности обсуждаются проблемы получения стандартных образцов.

Показано что для металлических или оксидных наночастиц существует сильная зависимость структуры и электронного состояния от соотношения количества поверхностных и объемных атомов. Это сильно осложняет получение количественных данных.

Атомы, находящиеся на поверхности имеют амплитуды тепловых колебаний, существенно превышающие таковые для атомов в объеме. Также в ряде случаев происходит уменьшение межатомных расстояний между поверхностными атомами. Это приводит к невозможности прямого определения координационных чисел.

Требование электронейтральности для оксидных частиц приводит к существенному искажению их строения.

Наиболее пригодным параметром для определения соотношения, например, оксидной и металлической фаз является использование эффективного координационного числа по химической связи металл – лиганд. Для такой связи межатомные расстояния и координационные числа являются в основном постоянным параметром, слабо меняющимся в ряду соединений с данным лигандом.

Также определение фазового состава в ряде случаев возможно путем комбинации XANES спектров для всех предполагаемых в данном образце фаз.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АДсорбЦИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ И ДРУГИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фенелонов В.Б., Мельгунов М.С.

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

В настоящее время адсорбционные методы являются основой получения количественной информации о текстуре пористых материалов – их удельной поверхности, объеме и размерах микро- и мезопор. Здесь наряду с существующими стандартными методами развиваются новые более совершенные подходы. Цель данного сообщения: описание существующих методов и тенденций их развития.

Основой адсорбционных методов является изотерма адсорбции – зависимость величин адсорбции от относительного давления пара при постоянной температуре. Начальная область изотермы используется для расчета удельной поверхности, объема и размера микропор (диапазон до 2 нм), область капиллярно-конденсационного гистерезиса – для расчета размера и распределения мезопор (диапазон 2-100 нм).

Наиболее распространенный метод определения удельной поверхности основан на модели БЭТ, являющейся развитием модели Ленгмюра. В сообщении кратко обсуждаются достоинства и недостатки метода БЭТ, проблема молекулярных посадочных площадок в монослое. Далее рассматривается сравнительный метод анализа изотерм адсорбции, не требующий введения молекулярных посадочных площадок и модели изотермы адсорбции. Метод позволяет рассчитывать удельную поверхность и объем микропор при сопоставлении изотермы адсорбции на исследуемом образце со стандартной изотермой адсорбции, измеренной на непористом образце с известной поверхностью. Этот метод может быть распространён на отдельное измерение поверхности двухкомпонентных и более сложных систем.

В сообщении обсуждаются стандартные методы измерений распределений пор по размерам, основанные на макроскопической термодинамике, приводящей к уравнению Кельвина. Отмечается, что основная проблема в таких расчётах – в моделировании морфологии пористого тела, которая обычно задаётся

простейшими геометрическими моделями непересекающихся цилиндрических пор. В рамках такой модели описан наиболее распространенный метод расчета, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой (БВХ). Рассмотрены современные методы расчета, базирующиеся на теории функционала плотности, методе Монте Карло и молекулярной динамике и др. Такие методы на основе экспериментальной изотермы адсорбции позволяют рассчитывать объём и размеры всех пор простейшей формы. Однако морфология пористого тела по-прежнему задается простейшими геометрическими моделями. Показано влияние морфологии на результаты расчета.

Рассмотрены особенности адсорбции-десорбции в типовых более сложных элементах текстуры пористых материалов: модели бутылкообразных пор, трехмерных решетках из расширений и сужений, явление кавитации в нанопорах малого размера и т.д. В заключение обсуждаются тенденции дальнейшего развития теории адсорбции и капиллярной конденсации.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Паукштис Е.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
630090, проспект Академика Лаврентьева, 5
E-mail: pau@catalysis.ru*

Гетерогенные катализаторы в настоящее время занимают одну из важнейших ниш химической промышленности. Достаточно только упомянуть крупномасштабные процессы получения серной кислоты, синтеза аммиака, каталитический крекинг. Большая часть катализаторов представляет собой оксиды металлов с нанесенными активными компонентами. Активными компонентами бывают чистые и смешанные оксиды переходных и непереходных металлов, наночастицы благородных металлов, а каталитические свойства определяются их составом и структурой.

Оптические методы, в том числе ИК и УФ-Вид спектроскопия, используются для исследования катализаторов и носителей с 50-х годов прошлого века. В 70-х годах для этих целей начато использование спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской спектроскопии). Однако наиболее ключевые результаты в области исследования структуры получены методами ИК и УФ-Вид спектроскопии и поэтому основной задачей данной лекции является изложение методологии и результатов применения данных методов.

По своей сути анализ каталитических материалов аналогичен изучению примесей в чистом веществе. Однако, при изучении примесей никогда не ставится задача изучения их структуры, а тогда как задачей оптической спектроскопии в катализе является установление структуры активных компонентов и поверхности носителей.

Методические основы применения ИК и УФ-Вид спектроскопии для изучения каталитических материалов остаточным образом отличаются от традиционных. Прежде всего, изучение поверхности требует, очистку образцов от последствий воздействия неконтролируемых примесей, попадающих на поверхность из атмосферы – воды, углекислого газа, паров органических веществ. Для этого изучаемые объекты нагревают в контролируемой атмосфере или в вакууме при температурах достигающих 1273-1373 К. При этом спектры должны сниматься,

как при комнатной температуре, так и в диапазоне от 77 до 973 К. Для ИК спектроскопии существуют две методики изменения спектров: на пропускание и на отражение. Для УФ-Вид спектроскопии, из-за меньшей длины волны применяется только методика отражения, поскольку на типичных зернах (порошках) катализаторов с размерами 1-10 мкм УФ и Видимый свет сильно рассеивается, а прямые лучи через них практически не проходят. Вследствие этого, применение оптических методов в катализе требует использования кювет сложной конструкции.

Идентификация строения поверхности и активных компонентов также имеет два осложнения. Первое осложнение – невозможность регистрации полного спектра, так как из-за их низкой концентрации активных компонентов спектры носителей интенсивными и перекрывают значительную часть спектров, главным образом, в области «отпечатков пальцев». Второе осложнение – отсутствие среди индивидуальных веществ – спектральных аналогов адсорбированным состояниям. Например, на поверхности цеолитов возможно образование алкоксидов и карбениевых ионов мостиковой структуры, а индивидуальных молекул, в которых существует трех-связанный кислород не существует. Для решения обеих проблем в последние два десятилетия широко применяются квантовохимические расчеты. Одним из первых примеров удачного сочетания экспериментальных и расчетных подходов являлось установление структуры ионов аммония в цеолитах. Кроме того, для изучения поверхности широко используется метод «спектральных зондов», суть которого состоит в изучении спектров адсорбированных молекул, которые изменяются в следствие взаимодействия с поверхностными центрами.

В лекции приводятся результаты изучения закономерностей изменения кислотно-основных свойств поверхности оксидов элементов в соответствие с периодическим законом Менделеева, а также установленные закономерности влияния строения поверхностных центров на спектральные свойства

Заключительная часть лекции посвящена применению УФ-Вид и ИК спектроскопии для изучения состояния металлического серебра и серебряных катализаторов, для различных каталитических реакций в условиях *in situ*. А также даны примеры изучения взаимодействия метана с поверхностью различных катализаторов в широкой области температур.

КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Шмаков А.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, A.N.Shmakov@inp.nsk.su*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

При движении заряженной частицы по криволинейной траектории испускается электромагнитное излучение, называемое магнитотормозным или синхротронным (СИ). Если энергия частицы много больше ее энергии покоя (релятивистский случай), излучение сосредоточено в узком угловом интервале вблизи направления вектора импульса частицы, спектральный состав его простирается от радиочастотной до жесткой рентгеновской области. Яркость источников СИ в рентгеновской части спектра на много порядков превышает яркость любого другого источника излучения в этом спектральном диапазоне. Генерация излучения осуществляется в накопителях легких заряженных частиц – электронов или позитронов, в которых сгустки частиц движутся по замкнутой орбите в вакуумной камере. В специализированных центрах СИ излучение из камеры накопителя по вакуумным каналам транспортируется к экспериментальным станциям. Назначение и оборудование экспериментальных станций весьма разнообразно, однако можно утверждать, что около трети из них на накопителях с энергией частиц более 1.5 ГэВ так или иначе предназначены для исследований веществ и материалов методами рентгеновской дифракции.

Для определения атомной структуры исследуемого объекта (например, неизвестного ранее минерала или впервые синтезированного химического соединения) наиболее эффективными представляются методы, использующие дифракцию рентгеновского излучения на монокристаллах. С точки зрения химии, гетерогенного катализа, геологии, геохимии, материаловедения, металлургии, т.е. тех областей естествознания, объекты исследования которых представляют собой поликристаллические образования, основным рабочим инструментом является метод порошковой дифракции. Подавляющее большинство веществ существует именно в поликристаллическом состоянии, поэтому значительные усилия исследователей, работающих в различных

центрах СИ, направлены на развитие и применение методов порошковой дифрактометрии.

Специфические особенности спектрально-углового распределения СИ и современное оборудование экспериментальных станций обеспечивают возможность проведения дифракционных структурных исследований с высоким пространственным и угловым разрешением, с разрешением по времени, с применением резонансных и поляризационных эффектов, в случаях, когда образец помещается в специализированные устройства, такие как ячейки высокого давления, температурные камеры, химические реакторы. Для анализа экспериментальных данных и получения структурной информации разработано всевозможное программное обеспечение, имеющиеся в том числе и в свободном доступе.

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) эксперименты по рентгеновской дифрактометрии поликристаллических материалов проводятся на пяти экспериментальных станциях, реализующих различные дифракционные методики. В рентгенодифракционных экспериментах используются, как правило, все основные свойства СИ, однако в каждой конкретной задаче какое-либо одно свойство проявляется более отчетливо, чем остальные. Комплексное применение различных рентгенодифракционных методик позволяет получить наиболее полное представление об исследуемом объекте или процессе. В докладе приводятся результаты двух работ, выполненных на станциях СЦСТИ. Одна из них посвящена исследованию состояния медно-никелевых катализаторов синтеза углеродных нановолокон (УНВ) до и после проведения реакции, а также эволюции катализатора в процессе роста УНВ. Вторая касается изменений структуры и фазового состава материала кислород-проводящих мембран на основе перовскитоподобных кобальтитов стронция при нагреве в вакууме. В этих работах были использованы такие методики как дифрактометрия высокого углового разрешения, дифрактометрия резонансного (аномального) рассеяния и дифрактометрия *In Situ* в условиях высоких температур и различных реакционных сред. Показано, что совместное применение этих экспериментальных методик позволяет получать сведения, недоступные для каждой из них в отдельности.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ (ОТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДО НАНОСТРУКТУР)

Сапрыкин А.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3
saprykin@niic.nsc.ru*

Интерес к разнообразным соединениям кремния от большеразмерных монокристаллов до порошков в наноструктурированной форме связан с широким спектром их применения – не только для производства полупроводниковых приборов, но также для синтеза различных композитных материалов их основе для использования в электрохимии, в производстве катализаторов, в медицине и т.д. Хорошо известно, что физические и химические свойства кремниевых структур существенно зависят от их структурного совершенства, химического состава, степени очистки, уровня легирования, размера и морфологии. Разработка новых технологий синтеза наноструктур на основе кремния и его соединений приводит к обнаружению новых физических и химических свойств этих материалов, перспективных для создания новых функциональных материалов для микроэлектроники, солнечной и водородной энергетики.

На примере исследования функциональных материалов на основе кремния докладе будут показаны аналитические возможности современных физико-химических методов исследования основного и примесного состава, структуры и морфологии монокристаллов, пленок и нанопорошков оксидов, карбидов, нитридов кремния, обладающих широким разнообразием функциональных свойств, открывающие новые перспективы их практического применения.

SURFACE SCIENCE APPROACH TO ATOMIC LAYER DEPOSITION**Dmitry Y. Zemlyanov***Birck Nanotechnology Center, Purdue University,
West Lafayette, IN 47907-2057 (USA)*

Atomic layer deposition (ALD) can deposit precise, homogeneous thin films on porous, high-surface area substrates and consequently ALD shows promise for heterogeneous catalyst synthesis. However, a deeper understanding of ALD mechanisms is necessary to gain more control over the ALD synthesis.

Recently, ALD alumina was shown to inhibit sintering and coking on Pd nanoparticles used for the oxidative dehydrogenation of ethane¹. Here, we investigated the reaction of trimethylaluminum (TMA) and H₂O and O₂ on Pt, Pd, and Cu surfaces in order to explore the origin of this protective mechanism, and to better understand interaction of TMA with catalytically active surfaces. We employed Scanning Tunneling Microscopy and both conventional ultra-high vacuum X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and environmental XPS (E-XPS) based at the BESSY-II synchrotron facility.

Based on these ex-situ and in-situ measurements, we discuss possible chemical mechanisms of ALD on the Pt, Pd, and Cu single crystal surfaces.

[1] Science, 335 (2012), 1205.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мороз Э.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
E-mail: emoroz@catalysis.ru*

Уровень современных исследований в области конструирования высокоэффективных гетерогенных катализаторов определяется не только развитием новых методов синтеза наноструктурированных композитных материалов, но и уровнем проведения исследований их структуры. Комплексом методов (современные рентгенографические методы исследования наноструктур, МУРР, ПЭМВР, EXAFS) были изучены особенности морфологии, структурного устройства носителей для катализаторов различного химического состава и металлических катализаторов, нанесенных на них.

При исследовании гидроксидов алюминия (предшественников получения важнейших носителей для катализаторов – оксидов) было показано, что причиной высокой дисперсности и разупорядоченности структуры образцов псевдобемита по сравнению со структурой кристаллического бемита является присутствие дополнительных молекул воды. В свою очередь, все низкотемпературные формы оксидов алюминия стабилизированы гидроксильными группами, либо другими анионами, используемыми для стабилизации. Такие же закономерности наблюдаются при формировании низкотемпературных метастабильных фаз оксидов циркония. Различия в фазовом составе этих носителей обусловлены, прежде всего, их наноструктурой, обусловленной морфологией и способами стыковки наночастиц при одинаковой кристаллической структуре отдельных частиц. Изучение локальной структуры низкотемпературных оксидов циркония, церия и твердых растворов на их основе показано, что стабилизация их дисперсного состояния обеспечивается наличием дефектов анионной и катионной подрешеток, которые приводят к изменениям межатомных расстояний и сильной разупорядоченности структуры.

Выявлено, что высокодисперсное состояние нанесенных катализаторов стабилизируется, как правило, наличием взаимодействия между активным

КД-3

компонентом и носителем. Показана разница в структурном механизме формирования прекурсоров активного компонента (кластеров меди) в оксидных катализаторах $\text{CuO} / \text{ZrO}_2$, нанесенных на носители одного химического, но разного фазового составов. Показано, что дисперсность активного компонента определяется структурой носителя. В случае моноклинной фазы ZrO_2 происходит эпитаксиальный рост объемных частиц CuO и при этом часть ионов меди входит в поверхностные кислородные сетки моноклинной фазы оксида циркония. Для тетрагональной модификации ZrO_2 характерно образование поверхностных цепочек оксида меди. В результате на носителе с высокой удельной поверхностью при увеличении содержания меди сначала растет длина цепи на поверхности, а потом формируется объемный оксид, т.е. в этом случае наблюдается более сильное взаимодействие нанесенного компонента с носителем и, как следствие, активный компонент находится в более высокодисперсном и термостабильном состоянии. Взаимодействие с носителем препятствует сегрегации частиц активного компонента в процессе реакции.

При изучении формирования медноцериевых катализаторов обнаружено образование кластеров оксида меди, закрепленных на поверхности CeO_2 , при этом часть катионов меди входит в поверхностные слои структуры носителя.

Выявлен структурный аспект взаимодействия металл-промотор и промотор-носитель в нанесенных на различные носители рутений-цезиевых катализаторах. Установлено, что в катализаторах на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ промотор реагирует с носителем с образованием алюминатов. В случае инертного носителя MgO промотор внедряется в гексагональную структуру наночастиц рутения, вызывая разупорядоченность его кристаллической решетки.

При исследовании фазового состава и структуры нанесенных на различные носители ($\gamma, \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) катализаторов с г.ц.к. структурой показано, что наличие взаимодействия ионов металла с оксидом алюминия обеспечивает закрепление и высокодисперсное состояние металлических частиц на поверхности носителя – т.е. их активность и термостабильность.

Литература

- [1] Мороз Э.М. // Успехи химии. – 2011. - **80**, №4. - С.315-331.
- [2] Мороз Э.М. // Журнал структурной химии. - 2012.- **53**, приложение.- С.66-89.
- [3] Мороз Э.М. // Теорет. и эксперим. химия. - 2013.- **49**, №2, С. 1-14.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЧНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Черепанова С.В.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5*

²*Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2, svch@catalysis.ru*

Рентгеновская дифракция является основным методом исследования объемной структуры твердых тел. Нарушения идеальной кристаллической структуры вызывают разнообразные дифракционные эффекты, а именно, увеличение ширины, смещение, расщепление дифракционных линий, появление диффузного рассеяния и т.д., что вызывает сложности в интерпретации данных. Традиционные методики рентгеноструктурного анализа, например, полнопрофильный анализ Ритвельда и его всевозможные модификации, разработаны для трехмерно упорядоченных структур и учитывают только интенсивности брэгговских отражений. С другой стороны, учет диффузного рассеяния и изменений в брэгговских отражениях может дать информацию о параметрах реальной структуры, которые являются важнейшими характеристиками конкретных образцов, полученных по конкретным технологиям. Именно с отклонениями структуры исследуемого образца от идеальной структуры могут быть связаны его особые свойства.

С помощью разработанного программного обеспечения [1], позволяющего рассчитывать рентгеновские дифракционные картины на основе моделей частично разупорядоченных кристаллов, был проведен теоретический анализ влияния на дифракционную картину дефектов упаковки и микродвойникования в металлах с ГЦК и ГПУ структурой, дефектов упаковки в материалах со структурным типом корунда, вюрцита и сфалерита, турбостратного разупорядочения в графитоподобных и бруситоподобных материалах [2]. Также было проанализировано включение в матрицу со структурой перовскита пластинчатых доменов со структурой браунмиллерита и фазы Гринье, в матрицу с ГЦК структурой доменов с ГПУ структурой. Для некоторых экспериментальных примеров были определены тип и концентрация дефектов, либо в случае гетерогенных когерентных систем средняя толщина пластинчатых доменов с различной структурой.

КД-4

Для примера рассмотрим особенности структуры $Mg(OH)_2$, допированного ионами V (20 ат.%), полученного по аэрогельной методике. Рентгенограмма отличается от дифракционной картины брусита ($Mg(OH)_2$), что выражается в асимметрии пиков расположенных вблизи положений пиков 100, 110 и 200 (рис. 1). Это может свидетельствовать о турбостратном разупорядочении. Другая особенность заключается в том, что пик 001 на экспериментальной рентгенограмме отсутствует или сильно смещен в сторону меньших углов. Рассчитанная дифракционная картина для нанокристаллического $Mg(OH)_2$ с размером 5 нм не соответствует эксперименту (рис. 2а). Введение турбостратного разупорядочения в структуре $Mg(OH)_2$ показывает качественное соответствие эксперименту в дальней области углов рассеяния (рис. 2б). Увеличение расстояния между слоями (рис. 2в) приводит к смещению первого пика в сторону меньших углов, но не изменяет положения остальных пиков. Чтобы уменьшить по высоте и уширить пик 001 был уменьшен размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном слоям, и введены вариации межслоевого расстояния (рис. 2г).

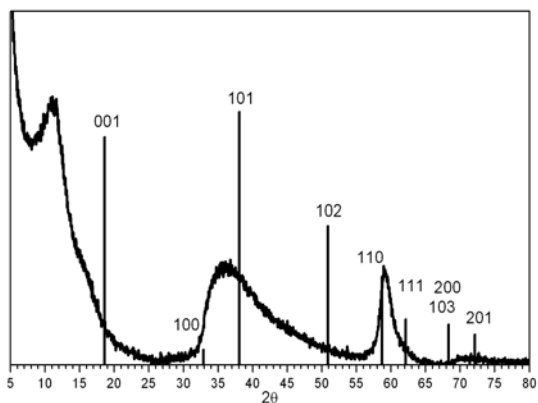


Рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма $Mg-V$ гидроксида, приготовленного по аэрогельной технологии. Штрихдиаграмма показывает положения пиков в $Mg(OH)_2$.

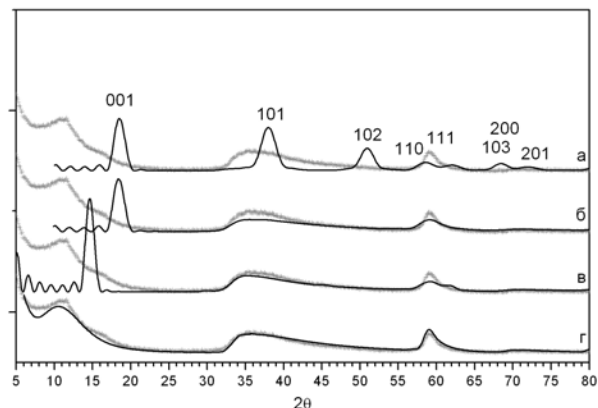


Рис. 2. Экспериментальная (серая) и модельные дифракционные картины (черные), рассчитанные для кристаллитов а) с размером 5 нм; б) с турбостратным беспорядком (ТБ); в) с ТБ и увеличенным межслоевым расстоянием; г) с ТБ, увеличенным межслоевым расстоянием, вариацией межслоевого расстояния и анизотропией формы кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №8429).

Литература

- [1] S.V. Cherepanova and S.V. Tsybulya, Materials Science Forum 2004, **443**, 87.
- [2] С.В. Черепанова, Ж. структ. химии 2012, **53**, 113.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1.

Общие вопросы диагностики состава и структуры

IN SITU И EX-SITU ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА КВАНТОВЫХ СТРУКТУР HgCdTe

Швец В.А., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, shvets@isp.nsc.ru*

Квантовые ямы (КЯ) на основе соединений теллурида кадмия и ртути (КРТ) представляют интерес как для фундаментальных исследований поведения двумерного электронного и/или дырочного газа, так и для практических применений при создании детекторов инфракрасного и терагерцового диапазонов.

Были выращены КЯ на основе твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ на подложках GaAs(013) с буферными слоями ZnTe и CdTe методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Контроль процессов роста проводился встроенным быстродействующим одноволновым эллипсометром. Мольное содержание теллурида кадмия (X_{CdTe}) в КЯ изменялось в интервале от 0 до 0,45. Толщина КЯ варьировалась в интервале от единиц до десятков нанометров. В процессе роста эллипсометрические параметры в плоскости Ψ - Δ описывают кусочно-спиральные кривые. Характер их изменений позволяет определить толщину и состав нанослоёв с точностью $\Delta d=0.1$ нм и $\Delta X_{CdTe}=0.05$, соответственно.

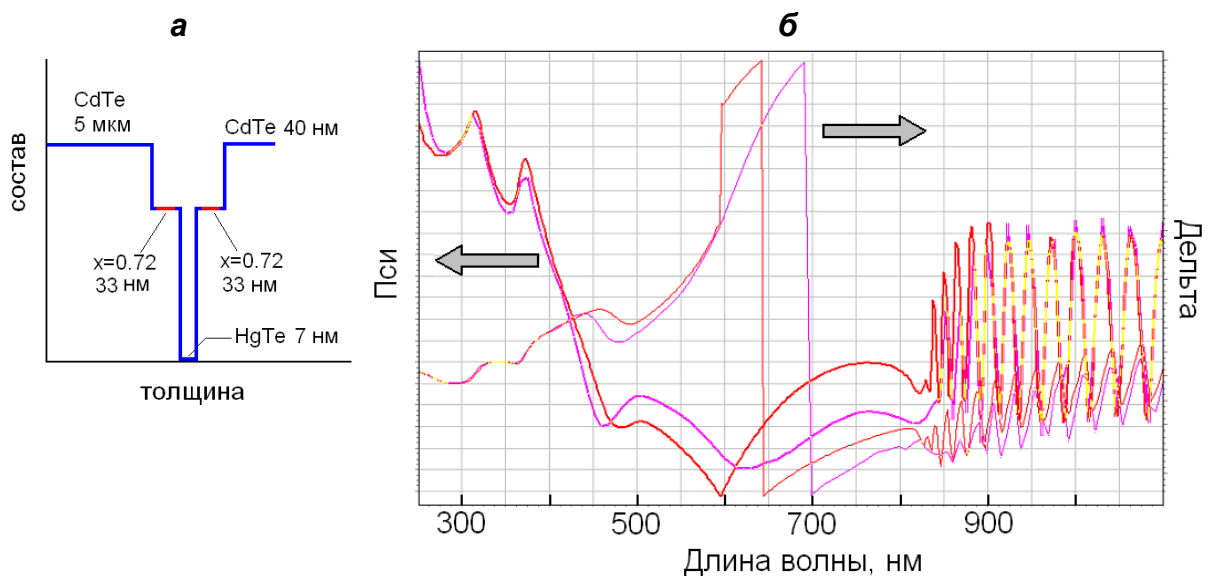


Рис. 1. Схематическое изображение профиля состава квантовой ямы (а) и спектры эллипсометрических параметров (измеренные и рассчитанные) для такой структуры (б).

Спектральная *ex situ* эллипсометрическая диагностика позволяет получить дополнительную информацию, характеризующую качество квантовых структур. На рис. 1 схематично показан измеренный *in situ* профиль состава HgTe КЯ (а) и соответствующие спектры эллипсометрических параметров (б). КЯ состояла из слоя HgTe толщиной 7 нм и широкозонных спейсеров состава 0,72 мольных долей CdTe толщиной 33 мкм и защитного слоя CdTe выращена на подложке из GaAs с буферным слоем CdTe/ZnTe.

Спектральные измерения эллипсометрических параметров в диапазоне от 250 до 1100 нм позволили получить информацию с разной толщины исследуемых структур. В коротковолновой области 250 – 500 нм глубина проникновения света составляет несколько десятков нанометров. Поэтому определяющий вклад в формирование отражённой волны вносит верхний слой CdTe и сама поверхность. Наиболее информативным для характеристики внутренних слоёв структуры оказывается средний диапазон (500 – 800 нм). Сопоставление измеренных и расчётных спектров позволило определить толщины слоёв, формирующих профиль квантовой ямы, а также их состав. Полученные результаты коррелируют с данными измерений *in situ*. Были измерены и уточнены спектры оптических постоянных CdTe и HgTe, что позволило провести более детальный анализ спектральных эллипсометрических измерений.

В длинноволновой области ($\lambda > 800$ нм) вся структура становится полупрозрачной. В спектрах эллипсометрических параметров наблюдаются интерференционные осцилляции на буферном слое CdTe. Амплитуда этих осцилляций и их форма определяются толщиной буферного слоя, а также оптическими свойствами нанослоёв гетероструктуры, что позволяет извлекать дополнительную информацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ Pd И Rh НА Al_2O_3

Стояновский В.О., Ведягин А.А., Володин А.М.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090
просп. Академика Лаврентьева, 5. E-mail: Stoyn@catalysis.ru*

Наноразмерные нанесенные кластеры переходных металлов на оксидных носителях привлекают все большее внимание в связи с их важным промышленным потенциалом. Разработка более эффективных и относительно дешевых трехмаршрутных катализаторов (TWC) остается актуальной задачей, что связано с ужесточением регулирования выбросов выхлопных газов. Идея использования биметаллических кластеров на основе металлов платиновой группы в качестве активной фазы в TWC появилась относительно недавно, но свойства таких нанесенных систем изучены в значительно меньшей степени, тогда как спектр свойств и структурных образований металлических систем радикально расширяется при переходе к двухкомпонентным системам.

Целью данной работы является исследование каталитической активности и стабильности нанесенных биметаллических ионных кластеров Pd_nRh_m/Al_2O_3 с $n/m=3/2$ и суммарной концентрацией металла до 0.2 мас. %, синтезированных на основе бинарных комплексов по отношению к модельным системам на основе Rh/Al_2O_3 [1] и Pd/Al_2O_3 [2]. Исследование таких систем, содержащих малые (0.01-0.2 мас.%) концентрации нанесенного металла, примесных ионов или центров, ответственных за кислотные/основные свойства поверхности носителя, обуславливает совместное использование методов оптической и ЭПР спектроскопии, каталитических селективных методик, обладающих исключительно высокой чувствительностью для диагностики состояния активных центров [1,2].

Для определения поверхностной концентрации Pd и Rh и подтверждения стабилизации биметаллических кластеров была использована каталитическая реакция гидрогенолиза этана. Методы фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса были применены для уточнения возможных причин дезактивации и выяснения механизма стабилизации кластеров на носителе.

Основное внимание в докладе уделено применению методов фотолюминесцентной спектроскопии для характеристики термостабильности моно- и биметаллических кластеров Pd_nRh_m/Al_2O_3 по количеству ионов Rh^{3+} , ушедших в объем носителя и стабилизировавшихся в $\alpha-Al_2O_3$. Обнаружено [1], что формирование фазы корунда при термостарении при температурах 900-1000 °С у Rh/Al_2O_3 катализаторов, содержащих 0.01-0.5 мас. % нанесенного металла, обусловлено ионами Rh^{3+} , растворенными в объеме носителя. Это формирование наблюдается уже при исходных концентрациях нанесенного металла 0.01 мас. % и ведет к необратимой дезактивации катализатора.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что наряду со сравнимой активностью биметаллическая Pd-Rh система характеризуется более высокой стабильностью в окислительно/восстановительных условиях при температурах до 1000 °С как по отношению к диффузии Rh^{3+} в объем носителя, так и диффузии Pd по поверхности носителя с последующим образованием наночастиц металла за счет взаимного “заякоривания”.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00988-а.

Литература

- [1] V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, G.I. Aleshina, A.S. Noskov, Applied Catalysis B, Env. 90 (2009) 141-146.
- [2] A.M. Volodin, A.A. Vedyagin, V.O. Stoyanovskii, I.V. Mishakov, D.A. Medvedev, A.S. Noskov, Applied Catalysis B, Env., 103, (2011) 397-403.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ АПАТИТА $Me_{10}(RO_4)_6X_2$

Чайкина М.В.¹, Булина Н.В.¹, Лапина О.Б.²,
Андреев А.С.², Ищенко А.В.², Просанов И.Ю.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, chaikinam@solid.nsc.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

Пластичная структура апатита, брутто-формула которого имеет вид $M_{10}(RO_4)_6X_2$, позволяет осуществлять широкий спектр замещений в анионной и катионной подрешетке и синтезировать эти соединения разнообразного состава, обладающие рядом ценных свойств. Апатиты имеют гексагональную структуру и относятся к группе $R\bar{6}_3/m$. Схема структуры гидроксилапатита представлена на рисунке 1.

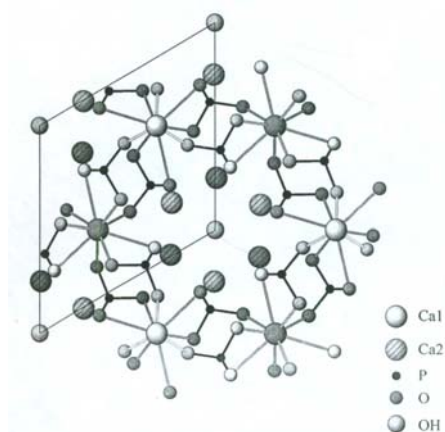


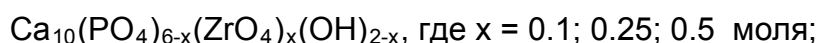
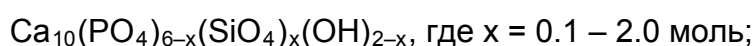
Рис. 1. Схема структуры гидроксилапатита в проекции на плоскость перпендикулярную оси c .

Минеральная составляющая костной ткани человека и животных представлена гидроксилапатитом $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ с включением в структуру заместителей в анионной и катионной подрешетке, играющих важную биологическую роль. В последние десятилетия гидроксилапатит и его модификации используется в качестве материала для изготовления керамики, имплантатов и покрытий на них для костного и зубного протезирования.

В данной работе будут представлены данные перспективного механохимического метода синтеза этих сложных соединений в нанокристаллическом состоянии с частичным замещением фосфата на ионы силиката и цирконата и введением в реакционную смесь катионных заместителей меди и серебра в качестве бактерицидных компонентов.

Структура стехиометрического гидроксилapatита и его модификации с замещениями вследствие ее сложности была исследована комплексом методов: рентгеноструктурным анализом, ядерным магнитным резонансом (на ядрах MAS ^{31}P , ^{29}Si , ^1H), высокоразрешающей электронной микроскопией с энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализом, инфракрасной микроскопией и электронным парамагнитным резонансом.

Механохимическим методом синтезированы образцы и исследованы изменения структуры гидроксилapatита в зависимости от количества вводимых ионов SiO_4^{4-} , ZrO_4^{4-} и Cu^{2+} с получением соответствующей общей формулой заданного состава:



Для кремний-замещенных апатитов определены пределы замещений и найдены условия получения однофазных продуктов. Установлено, что начиная с концентрации вводимого иона кремния 1 моль, решетка апатита начинает перестраиваться и в силикокарнотитную, образуя фазу $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. Для концентраций $x = 0 - 0.8$ моль определены координаты атомов, заполняемости позиций и анизотропные тепловые фактора. Выявлено несколько групп образцов, отличающихся состоянием кристаллической структуры кремний-замещенного апатита. Обнаружена тенденция к уменьшению заполняемости OH-групп и увеличению амплитуд разупорядочения атомов с ростом степени замещения фосфора в кристаллической решетке апатита. Из спектров ^{31}P MAS и ^1H - ^{31}P CP MAS сделано предположение, что введение кремния заметно искажает кристаллическую решётку гидроксилapatита, при этом становятся неэквивалентными, позиции фосфора в окружении вошедшего в структуру кремния.

Установлено, что в случае замещения иона фосфата на цирконат, так же происходит линейное замещение ионов вплоть до концентрации 0,5 моль. По данным ЭПР ион меди входит в структуру гидроксилapatита и занимает положение Ca_1 . Серебро не входит в структуру гидроксилapatита при механохимическом синтезе, а восстанавливается до металла и в виде наночастиц, размером 5-10 нм распределяется в массе гидроксилapatита.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Протасова О.В.¹, Тренихин М.В.¹, Серопян Г.М.², Земцов А.Е.⁴,
Муромцев И.В.¹, Дроздов В.А.^{1,3}

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040, Россия, protasova.olga.v@mail.ru

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира 55а, корпус 1, Омск, 644077, Россия

³Омский научный центр СО РАН, просп. К. Маркса, 15, Омск, 644024

⁴Омский государственный технический университет,
пр. Мира, 11, Омск, 644050, Россия

Одна из важных задач в области нанотехнологии заключается в развитии эффективных методов получения углеродных наноматериалов (УНМ) с прогнозируемыми и контролируемыми размерами, структурой и свойствами. В последние годы метод лазерного облучения УНМ широко используется при решении подобных задач. Лазерное воздействие на технический углерод (ТУ) является перспективным направлением для синтеза новых УНМ. [1]

В настоящей работе в качестве объектов исследования были использованы образцы высокодисперсного технического углерода (ВДТУ), полученного печным способом (диаметр глобул 10-30 нм) и низкодисперсного технического углерода (НДТУ), полученного печным и термическим способами (диаметр глобул 100-300 нм).

С применением метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе JEM-2100 «JEOL» получена информация о морфологии и размерах первичных частиц (глобул), данные о межплоскостных расстояниях d_{002} и протяженности графеновых слоев. По результатам ПЭМ ВР глобулы ТУ имеют низкую степень упорядоченности графеновых слоев, значения d_{002} находятся в диапазоне 0.36-0.40 нм. В результате компьютерной обработки ЭМ изображений глобул ТУ обнаружено, что протяженность графеновых слоёв в образцах НДТУ заметно отличается от протяженности в ВДТУ. Преобладающий диапазон этой величины составляет 0.4-1.0 нм и 0.4-2.0 нм соответственно.

Облучение исходных образцов проводили на лазерной установке Nd:YAG с длиной волны 1064 нм, длительностью импульсов 16 нс, плотностью энергии 1,0-1,5 Дж/см².

В процессе облучения наблюдалась глубокая структурная перестройка глобул ТУ. ЭМ исследования образцов ВДТУ свидетельствуют об образовании нанокапсул диаметром 10-30 нм с оболочкой, состоящей из 5-10 графеновых слоёв с расстоянием d_{002} 0,36–0,37 нм. Для НДТУ зафиксировано формирование розоподобных частиц диаметром от 100 до 500 нм, состоящих из рядов параллельных пространственно протяженных графеновых слоёв (рис. 1). Среднее расстояние между слоями, составляет 0,35-0,36 нм.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе EMX Plus проведено исследование исходных и облученных образцов ТУ. В спектрах образцов после облучения наблюдается увеличение интенсивности сигнала (рис. 2). По-видимому, это связано с увеличением делокализации электронов в графеновом слое и возрастанием протяженности графеновых кластеров.

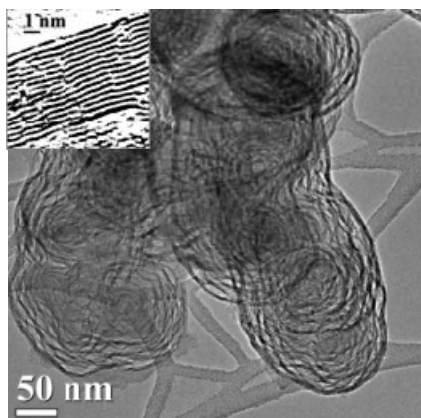


Рис. 1. ПЭМ снимки розоподобных углеродных частиц (на вставке – структура графеновых слоёв)

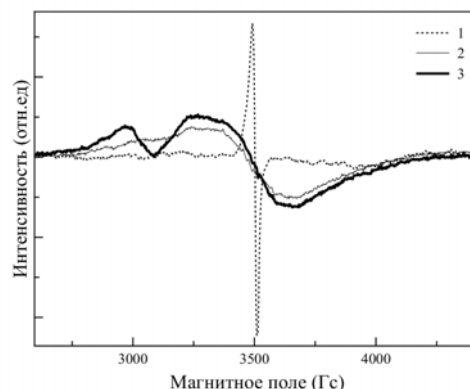


Рис. 2. Спектр ЭПР образцов: графит(1); НДТУ – исходный образец (2); НДТУ(10) – подвергшийся облучению в течение 10 мин.(3)

Основываясь на литературных данных [2] можно утверждать, что в исходных образцах ТУ присутствуют sp^2 - и sp^3 гибридные состояния углеродных атомов. Соотношение sp^2/sp^3 составляет $\approx 3/1$.

При лазерном облучении ТУ происходят процессы быстрого нагрева глобул до температуры, характерной для возникновения углеродной плазмы и частичного испарения углеродного материала. И как следствие, происходят преобразования состояний sp^3 в sp^2 , структурное упорядочение графеновых слоев и процессы охлаждения, сопровождающиеся кристаллизацией в графитоподобные наноструктуры.

Литература

- [1] Randy L. Vander Wal* and Aaron J. Tomasek, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 223.
 [2] J.-O. Müller, D. S. Su,* U. Wild and R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4018.

СТРОЕНИЕ ЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКОН И Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Хабибулин Д.Ф.^{1,2}, Папуловский Е.С.^{1,2}, Шубин А.А.^{1,2}, Гуляева Ю.К.^{1,2}, Лапина О.Б.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, jalil@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Катализаторы на основе стекловолкна (СВК) представляют собой благородные металлы (Pt, Pd), введенные в весьма малых количествах (0.01-0.05% вес.) в кремнеземную стекломатрицу. СВК проявляют более высокую активность, чем традиционные нанесенные катализаторы в реакциях окисления метана, пропана, бутана, NH₃, SO₂, в гидрировании растительных масел и нитроароматики. Модифицированные силикатные стекловолкна, отличаются высокой термостабильностью и прочностью, цирконий–силикатные стекловолкна (СВ-Zr) с такими свойствами используются в качестве термозащиты космических кораблей, при тушении пожаров, а также для защиты от радиации. В этой связи чрезвычайно важно понять особенности строения этих материалов и выявить возможные пути стабилизации активных кластеров в цирконий-силикатной матрице.

ЯМР спектроскопия является одним из самых информативных методов исследования строения стекла, позволяет получить информацию о локальном окружении ядра на близких (1.5-3.0 Å, Si-O, Na-O) и средних (3.0-10.0 Å, Si-Si, Si-Na, Na-Na) расстояниях (²⁹Si, ¹H, ²³Na, ¹⁷O, ⁹¹Zr), что в свою очередь дает контроль над изменениями, происходящими при модифицировании СВК или при физико-химическом воздействии на него.

В работе методом ЯМР на ядрах ¹H и ²³Na прослежен путь формирования СВ носителей от исходного массивного стекла, полученных из него СВ, выщелоченных СВ и СВК на их основе для силикатной системы и для системы, модифицированной цирконием.

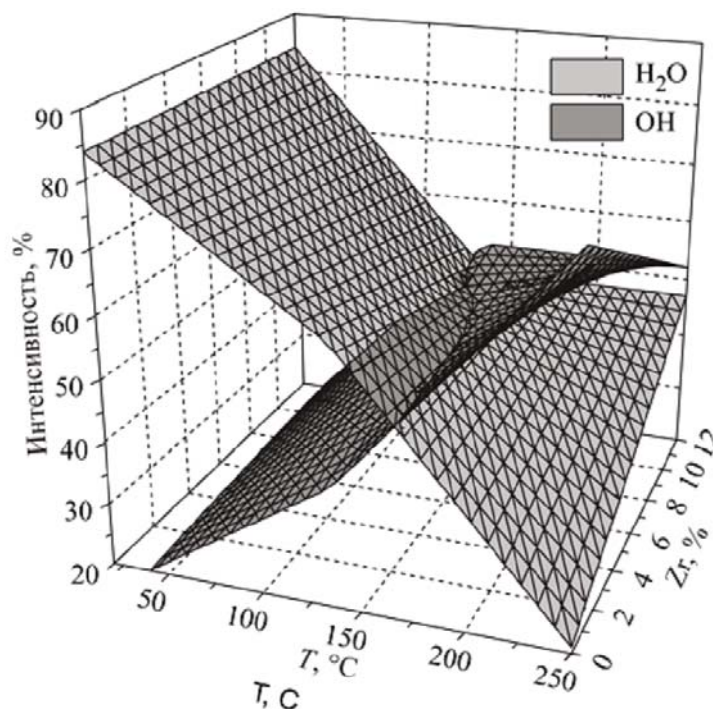


Рис. 1. Профиль ОН групп и H_2O в выщелоченных цирконий-силикатных стекловолнах в зависимости от температуры и содержания циркония.

Установлено, что процесс формирования волокна сопровождается значительной перестройкой структуры стекла. Появляются вода и гидроксильные группы, увеличивается степень ассоциации кремний-кислородных тетраэдров, частично расстекловывается образец. Молекулярная вода присутствует как вблизи натрия, так и кремния, при этом формируются кислые протоны (длинная связь Н-О, вблизи Na), образуются водородные связи различной силы, как между молекулами воды, так и с ОН-группами силикагеля, отсутствует обмен между различными протонами.

В присутствии циркония СВ более стабильны по отношению к расстеклованию и менее дефектны. По-видимому, ZrO_6 выступает в качестве решеткообразователя. После выщелачивания распределение протонов повторяет распределение натрия, за исключением того, что теперь все протоны сконцентрированы ближе к поверхности и участвуют в медленном обмене.

Показано, что катионы Pt заменяют протоны мостиковых гидроксильных групп. В результате активный компонент в количестве $\sim 0.01\%$ стабилизируется в высокодисперсном состоянии (кластеры или отдельные ионы).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИК СО РАН Бальжинимаеву Б.С. и Паукштису Е.А. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-03-00482, а так же Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА, РАЗМЕРА И СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Ленинские горы, 1, E-mail: anbelna@gmail.com*

Уникальные свойства наночастиц металлов открывают большие перспективы использования их в электронике, медицине и катализе. Свойства наночастиц металлов могут быть модифицированы путем изменения их размера, состава и структуры. Например, катализаторы на основе смешанных наночастиц золота и палладия более эффективны в реакции синтеза пероксида водорода из простых веществ чем катализаторы, содержащие только золото или только палладий. Влияние размера и структуры наночастиц на протекание реакции образования пероксида водорода до сих пор точно не установлено. Одним из перспективных подходов к решению подобных задач является проведение квантово-квантово-химического моделирования.

Целью работы было изучение влияния состава, размера и структуры наночастиц золота и палладия на реакцию образования пероксида водорода по схеме $H+OON=H_2O_2$ и на процесс, снижающий селективность синтеза пероксида водорода, $H_2O_2=OH+OH$ методом скалярно-релятивистского DFT/PBE. В качестве моделей наночастиц выбраны: Au_2 , Au_8 , Au_{20} , Au_{32} , а также $AuPd$, Au_7Pd , $Au_{19}Pd$, $Au_{31}Pd$, Pd_7Au , Pd_8 .

Изучение влияния состава наночастиц на реакцию образования пероксида водорода показало, что наиболее эффективному протеканию реакции способствует высокое отношение количества золота к количеству палладия в наночастице.

Изучение влияния размера кластера золота на эффективность синтеза H_2O_2 проводилось путем моделирования вышеуказанных реакций на самых низко координированных атомах кластеров. С увеличением размера кластера эффективность образования H_2O_2 на кластерах золота падает, так как происходит увеличение энергетического барьера миграции водорода к OOH и уменьшение энергетического барьера разрыва связи HO-OH. Замена атома золота на атом палладия приводит к изменению зависимости энергии

активации образования H_2O_2 от размера кластера. Энергия активации разрыва связи HO-OH, как и в случае кластеров золота, уменьшается с увеличением размера кластера, однако чувствительность данного процесса к размеру кластера значительно ниже.

Влияние структурного эффекта проводилось путем моделирования реакций образования и распада пероксида водорода на вершине, ребре и грани кластера Au_{20} и атоме палладия кластеров $\text{Au}_{19}\text{Pd}_1$, $\text{Au}_{19}\text{Pd}_2$, $\text{Au}_{19}\text{Pd}_3$ (рис. 1). Активность образования H_2O_2 на кластере золота падает в ряду: вершина, ребро, грань. Десорбция H_2O_2 с поверхности кластера более предпочтительна, чем разрыв связи HO-OH. Следовательно, низкий выход H_2O_2 при использовании золотосодержащих катализаторов связан с низкой активностью золота в реакции образования пероксида водорода, но не с его диссоциацией. Замена атома золота на атом палладия приводит к значительному увеличению активности в реакции $\text{H} + \text{OOH} = \text{H}_2\text{O}_2$ и к снижению энергии активации диссоциации H_2O_2 . Сочетание высокой активности и более выгодной десорбции пероксида водорода по сравнению с его диссоциацией характерно для кластера Au_{19}Pd , содержащего атом палладия на грани кластера.

Добавление палладия к катализаторам на основе золота снижает чувствительность синтеза H_2O_2 к структуре и размеру частицы, а также способствует увеличению активности катализатора.

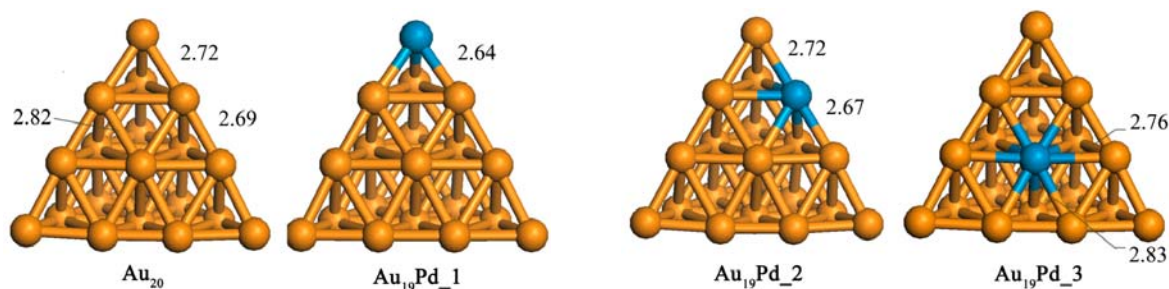


Рис. 1. Кластер Au_{20} и кластеры Au_{19}Pd , полученные путем замены атома золота на атом палладия на вершине, ребре и грани тетраэдрического кластера золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-31011, 13-03-00320, 11-01-00280 и Гранта Президента МК-92-2013-3. Квантово-химический расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

ОТ МОНОКРИСТАЛЛОВ К НАНОЧАСТИЦАМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ (Pt, Pd): ИНТЕРМЕДИАТЫ, ВОЛНЫ, СПИЛЛОВЕР

Городецкий В.В.[†], Елохин В.И.

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
e-mail: gorodetsk@catalysis.ru

Для решения проблемы *размерного эффекта* (“material gap”) проведено систематическое исследование механизма *изотермических нелинейных* явлений в реакциях H_2+O_2 и $CO+O_2$ на макро- (монокристаллы, $\sim 10^8 \times 10^8 \text{ \AA}^2$), микро- (острия, $\sim 10^3 \times 10^3 \text{ \AA}^2$), нано- (наночастицы, $\sim 10^2 \times 10^2 \text{ \AA}^2$) размерных поверхностях металлов (Pt, Pd), что позволяет раскрыть природу интермедиатов и структуру активных центров, приводящих к *самоорганизации* химических реакций: – с целью установления природы самопроизвольного периодического перехода поверхности металлов из малоактивного в высокоактивное каталитическое состояние.

Монокристаллы. Методами СПЭЭВР, ТПР и МП установлена природа низкотемпературного окисления H_2 и CO на монокристаллах Pt(100) и Pd(110). Высокая каталитическая активность Pt и Pd в реакциях H_2+O_2 , $CO+O_2$, обусловлена легкостью диссоциации молекулярного кислорода ($O_{2\text{адс}}$). Исследования с изотопной меткой $^{18}O_{\text{адс}}$ позволили прийти к заключению, что атомарная форма адсорбированного кислорода ($O_{\text{адс}}$) является высокорекреационной в образовании CO_2 и H_2O при $T \sim 100\text{--}200 \text{ K}$. В реакции $H_{\text{адс}}+O_{\text{адс}}$ на монокристалле Pt(111) установлен стадийный механизм образования молекул H_2O с участием $OH_{\text{адс}}$ -групп. Показано (DFT), что образование $OH_{\text{адс}}$ -групп сопровождается переходом атома кислорода из трехсвязанного $Pt_3-O_{\text{адс}}$ (on-hole) в двухсвязанное состояние $Pt_2-(OH)_{\text{адс}}$ (bridge), а в стадии образования продукта реакции ($H_2O_{\text{адс}}$): – с переходом атома кислорода в односвязанное состояние $Pt_1-(OH_2)_{\text{адс}}$ (on-top), с освобождением центров, активных в диссоциативной адсорбции H_2 и O_2 [1].

Острия. Методами эмиссионной микроскопии (ПЭМ, ПИМ) на наногранях тонких Pt-острий ($r \sim 10^3 \text{ \AA}$) с разрешением 5–20 \AA в реакциях каталитического окисления H_2+O_2 , $CO+O_2$, исследована *in situ* область изотермических

нелинейных явлений. Установлены величины *критических параметров* (P_i, T), приводящих к образованию подвижных химических волн [1,2]. В условиях автоколебаний в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ обнаружена: – иницирующая роль обратимого фазового перехода *нанограни* Pt(100): (*hex*) \leftrightarrow (1×1); – сосуществование отдельных областей $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$; – подвижная зона реакции шириной до 40 Å с максимальной скоростью образования молекул CO_2 . Показано, что синхронизация между *наногранями* достигается посредством поверхностной диффузии адсорбированных молекул $\text{CO}_{\text{адс}}$. На Pd-острие обнаружен и исследован локальный характер образования волн в области *нанограни* (100). Механизм автоколебаний связывается с обратимым образованием слоя приповерхностного кислорода: $\text{O}_{\text{адс}} \leftrightarrow \text{O}_{\text{прип}}$. Методом ПИМ на поверхности Pt-острия с латеральным атомным разрешением ~ 5 Å в условиях стационарного протекания реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ получено изображение платины в продукте реакции – молекулах H_2O (ионах H_2O^+), отображающее пространственное распределение каталитически активных центров. Детально изучена природа кинетических автоколебаний при изотермическом окислении H_2 *in situ*. Установлена иницирующая роль обратимого фазового перехода *нанограни* Pt(100)-(*hex*) \leftrightarrow (1×1) в генерировании регулярных химических волн. Обнаружено, что грань Pt(100) в условиях автоколебаний обратимо переходит в разные состояния: низкоактивную (*hex*) и высокоактивную (1×1) поверхностные фазы. Высокая активность (1×1)-фазы обусловлена слоем кислорода $\text{O}_{\text{адс}}$, образующимся на дефектах грани (100) в ходе фазового перехода.

Наночастицы. В модельной системе (Pd-Ti³⁺/TiO₂) методами РФЭС, УФЭС и ТДС исследована роль дефектов (Ti³⁺-□_O) в формировании каталитически активной поверхности оксида TiO₂ в реакции окисления H₂. Обнаруженный эффект “спилловера” атомов $\text{H}_{\text{адс}}$ ($\text{H}/\text{Pd-Ti}^{3+}/\text{TiO}_2 \rightarrow \text{H}^+/\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}_2$) приводит к реализации нового маршрута реакции: – через взаимодействие молекулярного кислорода $\text{O}_2^{\delta-}_{\text{адс}}/\text{Ti}^{3+}$ с “протонированной” формой водорода $\text{H}^+/\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}_2$.

Работа поддержана грантами РФФИ 12-03-00766 и МИП СО РАН № 47.

Литература

- [1] V. Gorodetski, A. Sametova, A. Matveev, V. Tapilin, *Catal. Today* 2009, **114**, 219.
 [2] В.В. Городецкий, А.В. Матвеев, А.А. Брылякова, *Кинетика и Катализ* 2010, **51**, 902.

НАНОСТРУКТУРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Zr

Морозова Г.И., Мухина И.Ю.

ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, 105005, Москва, ул. Радио, д.17, E-mail: o.morozova@misis.ru

Магниевые сплавы это наиболее лёгкий конструкционный материал, применяемый в автомобильной и авиационной промышленности благодаря высокой удельной прочности и хорошим технологическим и конструкционным характеристикам. Особый интерес представляют система легирования Mg-Zn-Zr, на основе которой созданы литейные сплавы, широко применяемые как в России (МЛ12, МЛ8, ВМЛ20), так и за рубежом (ZK51, ZK61 и др.) в качестве конструкционных высокопрочных материалов для нагруженных изделий авиационной техники. Полагали [1], что основной механизм упрочнения этих сплавов – твёрдорастворный и связан с определённой растворимостью в магнии легирующих элементов (Zn, Zr, Cd и др.). Введение циркония в пределах 0,5 – 1,0% обеспечивает мелкозернистость структуры и сдвигает фазовые превращения в область повышенных температур.

Для выяснения механизма упрочнения сплавов в литом и термически обработанном состояниях применили метод физико-химического фазового анализа, основанного на изолировании фаз и их дифференцировании путём электрохимического и химического избирательного растворения сплавов в соответствии с методами, изложенными в работе [2]. Дифференцированное изолирование цирконидов основано на различной устойчивости их в водных и спиртовых растворах электролитов, содержащих соляную и уксусную кислоты. Изолированные фазы исследовали методами химического и рентгеноструктурного анализов. В результате получали информацию о количестве, химическом составе фаз и кристаллической структуре каждого цирконидов в зависимости от режимов термической обработки сплавов. Применение оптической и электронной микроскопии, а также механических и коррозионных испытаний позволили определить морфологию фаз, их участие в формировании структуры сплавов МЛ12 и ВМЛ20 и в их упрочнении.

Показано, что в литейных сплавах на основе системы Mg-Zn-Zr с содержанием цинка 4,5 - 8,5% и циркония 0,8 – 1,0% присутствуют интерметаллиды Zn_2Zr_3 ,

ZnZr, Zn₂Zr. Установлено влияние различных режимов термической обработки на поведение цирконидов цинка и распределение цинка и циркония между фазами.

Установлено, что высокая прочность сплавов МЛ12 и ВМЛ20 связана не только с упрочнением твёрдого раствора на основе магния атомами цинка, циркония и других легирующих элементов, но и с образованием наноразмерных частиц гексагональной фазы Лавеса Zn₂Zr в процессе ступенчатой термической обработки. Фаза Zn₂Zr, выделяясь на закалочных дефектах по границам зёрен и блоков, способствует формированию и стабилизации субзёрненной структуры промышленных высокопрочных магниевых сплавов. Высокодисперсные частицы фазы Zn₂Zr являются активными катализаторами реакции рекомбинации атомов водорода при контакте сплава с водной коррозионноактивной средой, снижая его коррозионную стойкость.

Литература

- [1] Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавов. М.: Metallurgy, 1964. 477 с.
- [2] Лашко Н.Ф., Заславская, Л.В., Козлова М.Н., Морозова Г.И. и др. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. М.: Metallurgy, 1978. С. 249-274.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ КЕТОНИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ZrO_2 , CeO_2 И CeO_2/ZrO_2 МЕТОДАМИ ЭСДО, РФА И РФЭС

Зайцева Ю.А., Симонов М.Н., Панченко В.Н., Симакова И.Л.*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск
*E-mail: simakova@catalysis.ru

В настоящее время вовлечение возобновляемых ресурсов в производство ценных химических соединений и топлива является одним из перспективных направлений в развитии мировой химической промышленности. Карбоновые кислоты, полученные путем последовательных реакций гидролиза/дегидратации лигноцеллюлозы, могут выступать в качестве прекурсора для синтеза кетонов, которые находят широкое применение в промышленности [1, 2]. Данный процесс является экологически чистым, так как на одну молекулу кетона выделяется по одной молекуле диоксида углерода и воды (Схема 1). Несмотря на интенсивное исследование различных аспектов каталитической реакции кетонизации в последнее время, влияние состава газовой атмосферы до сих пор мало исследовано.

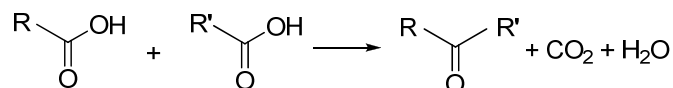


Схема 1. Реакция кетонизации карбоновых кислот. R и R' – идентичные или отличные друг от друга алкильные заместители.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния восстановительной атмосферы на свойства катализаторов на основе оксидов ZrO_2 и CeO_2 , применяемых в реакции кетонизации валериановой кислоты, методами ЭСДО *in situ*, РФА и РФЭС.

Методом РФА было установлено постоянство фазового состава и структурных параметров кристаллической решетки оксидов при смене газовой атмосферы. При обработке образцов водородом в спектрах ЭСДО наблюдалось снижение интенсивности п.п., соответствующих переходам с переносом заряда $O \rightarrow M^{4+}$ ($M=Zr, Ce$), что указывало на уменьшение содержания катионов M^{4+} за счет их восстановления до катионов M^{3+} (Рис.1). Появление широких полос межзонных

переходов $Ce^{n+}-O-Ce^{n+}$, $Ce^{n+}-O-Zr^{n+}$ ($n=3, 4$) также свидетельствовало о восстановлении оксидов. Методом РФЭС было зарегистрировано увеличение относительной концентрации катионов на поверхности катализаторов при их восстановлении.

Учитывая механизм реакции кетонизации [3], при котором адсорбция кислоты происходит на катионах (кислотных центрах Льюиса), было предположено, что увеличение основности адсорбционных центров и рост их концентрации на каталитической поверхности при обработке в атмосфере водорода способствуют увеличению выхода реакции кетонизации.

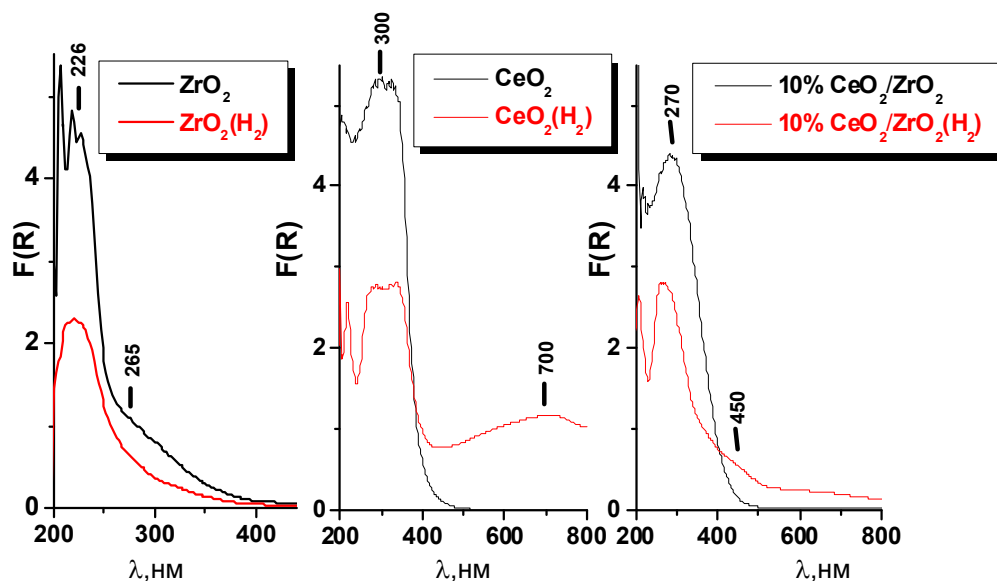


Рис. 1. ЭСДО спектры оксидных катализаторов до и после восстановления водородом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-03-94001, программы Минобрнауки России гранта № 2012-1.5-12-000-1013-002.

Литература

- [1] A. Westfechtel, C Breucker, B. Gutsche, L. Jeromin, H. Eierdanz, H. Baumann, K. Schmid, W. Nonnenkamp, 1993, DE 4121117.
- [2] A. Tomlinson, 2001, WO 2001094522.
- [3] A. Pulido, B. Oliver-Tomas, M. Renz, M. Boronat, A. Corma, ChemSusChem 2013, **6**, 141.

ИССЛЕДОВАНИЕ MoVTe(Nb)-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА МЕТОДОМ ПЭМВР

Ищенко А.В.¹, Ищенко Е.В.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск
arcady.ishchenko@gmail.com*

Методами ПЭМВР были исследованы трех- и четырехкомпонентные катализаторы селективного окисления пропана в акриловую кислоту и акрилонитрил. Ранее было показано, что реакция окисления протекает по стадийному последовательному механизму, причем каждую стадию превращения катализируют различные активные центры [1]. Их формирование происходит на стадии сушки и дальнейшей термообработки. В данной работе представлены результаты исследования прекурсоров, прокаленных катализаторов и катализаторов после воздействия реакционной смеси.

Порошки исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 1.4Å). Частицы наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130эВ. Моделирование кристаллических структур проводилась с использованием комплекса программ HyperChem по координатам атомов решетки, взятых из литературных источников. Модельные электронно-микроскопические изображения от ориентированных в необходимых направлениях кристаллических структур получали с использованием комплекса программ Musli (разработан в ИК СО РАН) [2]. В программе используется многослойный метод расчета проходящей через кристаллическую структуру волновой функции.

В четырехкомпонентных MoVTeNb-оксидных катализаторах при определенных условиях формируются так называемые фазы M1 и M2, отвечающие за активность и селективность катализатора в реакциях окисления и окислительного аммонолиза пропана.

В MoVTe(Nb) системах при температурах прокаливания до 400 °С характерно образование смеси рентгеноаморфных фаз. При детальном исследовании методами ПЭМВР обнаруживается присутствие как истинно аморфных фаз, так и наноразмерных взаимодействующих кристаллитов фаз M1 и M2. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания предшественника приводит к существенным различиям по фазовому составу 3-х и 4-х компонентных катализаторов. Так, в MoVTeNb-катализаторе формируются хорошо окристаллизованные частицы фаз M1, M2 и фазы примесных соединений. В трехкомпонентной MoVTe системе происходит последовательная кристаллизация наноразмерных частиц с образованием, в основном, фазы M2. Наноструктурированная фаза M1, сформированная при более низких температурах, разрушается.

Воздействие реакционной смеси на низкотемпературные образцы приводит к уменьшению содержания наноструктурированной и аморфной составляющих. На ряду с крупными пластинами с хорошо сформированной кристаллической структурой фаз M1 и M2 обнаруживаются хорошо окристаллизованные пластины MoO₃ и V-Mo соединения с соотношением V:Mo ~ 0.7.

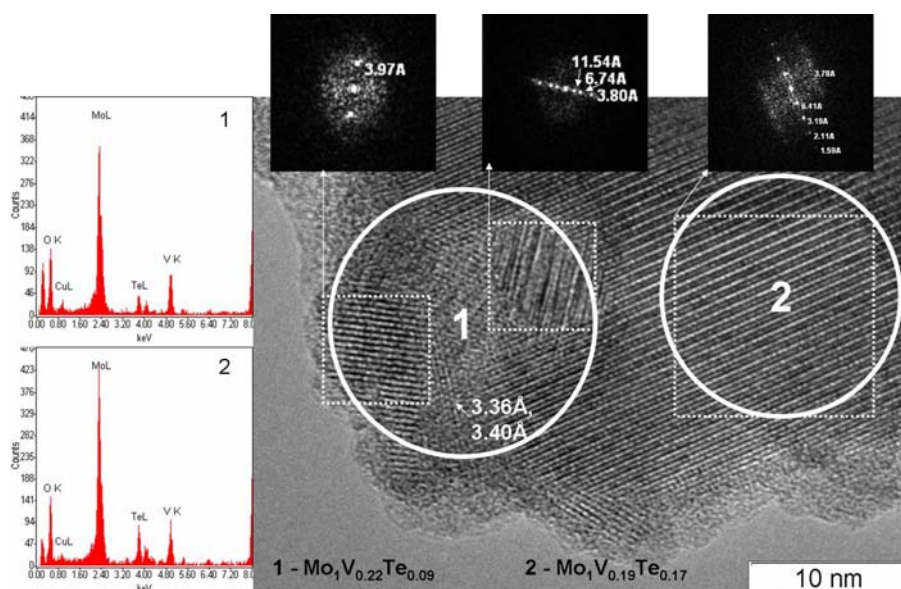


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение MoVTeO катализатора после реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-03-00584 и №12-03-31475 мол_а.

Литература

- [1] E.V. Ishchenko, G.Ya. Popova, T.Yu. Kardash, A.V. Ishchenko, L.M. Plyasova, T.V. Andrushkevich, *Catalysis for Sustainable Energy* 2012, **1**, 75-81.
- [2] A. Chuvilin, U. Kaiser, *Ultramicroscopy*, 2005, **104**, 73-82.

**ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ε -Fe₂O₃
В НАНЕСЕННЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Якушкин С.С., Мартьянов О.Н., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
stas-yk@catalysis.ru

Проблема получения катализаторов на основе оксидов железа с однородным распределением частиц по размерам связана с низкой термической стабильностью магнитных фаз – FeO, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, легко переходящих в α -Fe₂O₃, и их склонностью к сегрегации. В 1998 [1] году было показано, что структурная перестройка частиц γ -Fe₂O₃ в α -Fe₂O₃ существенно зависит от степени дисперсности исходной фазы γ -оксида железа. Было показано, что пространственная стабилизация наночастиц γ -Fe₂O₃ при определенных условиях может приводить к формированию фазы ε -Fe₂O₃, которая может существовать только в наноразмерном виде [2].

До недавнего времени не удавалось разработать метод получения системы на основе наночастиц ε -Fe₂O₃ с размером < 10 нм, свободной от других фаз оксида железа, что связано, в первую очередь, с низкой термической стабильностью фазы ε -Fe₂O₃, а также с отсутствием информации о начальных стадиях ее формирования. В Институте катализа впервые удалось синтезировать систему на основе наночастиц ε -Fe₂O₃/SiO₂ со средним размером частиц ~ 4 нм и узким распределением по размерам [3].

Метод ФМР является современным методом исследования для изучения магнитоупорядоченных материалов, обладающим высокой чувствительностью и возможностью проведения экспериментов в режиме *in-situ* в условиях контролируемой атмосферы. При изучении систем на основе суперпарамагнитных наночастиц высокая чувствительность метода ещё возрастает. Это делает метод ФМР уникальным инструментом для исследования начальных стадий образования магнитоупорядоченных фаз.

В данной работе методом ФМР в режиме *in-situ* исследован процесс формирования и эволюции частиц ε -Fe₂O₃ в каталитических системах, не содержащих других полиморфов оксида железа. Анализ и сопоставление полученных результатов с данными методов РФА, Мёссбауэровской

спектроскопии, микроскопии высокого разрешения, а также измерениями статической намагниченности показали, что ключевым фактором при образовании системы наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с узким распределением по размерам без примеси других полиморфов оксида железа является пространственная стабилизация частиц [3,4].

Литература

- [1] E. Tronc, C. Chaneac, and J.P. Jolivet, *J. Sol. Stat. Chem.* **139** (1998), pp. 93-104.
- [2] R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova and M. Vujtek, *Hyperfine Interact.* **139-140** (2002), pp. 597-606.
- [3] G.A. Bukhtiyarova, M.A. Shuvaeva, O.A. Bujukov, S.S. Yakishkin and O.N. Martyanov. *J. Nanoparticle Res.*, **13** (2011), pp. 5527.
- [4] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, and O.N. Martyanov, *J. Appl. Phys.* **111**(2012), pp. 044312.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЙ И ФОСФОРМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТ

Черняк А.В., Барзилович П.Ю.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Гетерополисоединения (ГПС) – обширный класс устойчивых высокоорганизованных неорганических полимеров с разнообразными свойствами. Несмотря на то, что история исследований ГПС насчитывает уже более полутора столетий, исключительное разнообразие их структур и свойств до сих пор обеспечивает актуальность различных исследований в этой области. ГПС обладают уникальными свойствами: они являются весьма прочными, термически устойчивыми соединениями, обладают большой поверхностью при относительно небольшом отрицательном заряде. ГПС имеют разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники.

В настоящей работе методом ЯМР с вращением под магическим углом на ядрах ^1H , ^2H , ^{15}N , ^{31}P изучены структурные особенности двух аммонийных солей ГПС: $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot m\text{H}_2\text{O}$. Было обнаружено, что для обеих солей на спектрах ЯМР ^1H наблюдается 2 сигнала протонов аммонийных групп. При этом химический сдвиг одного из сигналов изменялся при изменении количества молекул сорбированной воды, а второй – нет. На основании полученных данных было предположено, что в структуре есть «поверхностные» и «объемные» аммонийные группы. «Объемные» образуют кристаллическую структуру микрокристаллитов и, находясь в жестких позициях решетки, не обмениваются с молекулами воды, тогда как протоны «поверхностных» аммонийных групп находятся в обмене с молекулами воды. Для подтверждения этого был проведен опыт с изотопным обменом, атомов водорода на дейтерий. В результате было показано, что на спектре ^1H сигнал от протонов «поверхностных» аммонийных групп уменьшаются по интенсивности значительно быстрее, чем от «объемных». А на спектрах дейтерия наблюдается, соответственно, обратная ситуация. Наличие двух типов аммонийных групп также подтверждается на спектрах ^{15}N ЯМР. В результате работы также были измерены константы спин-спинового взаимодействия $^1\text{J}(^{14}\text{N}-^1\text{H})=54-57$ Гц и $^1\text{J}(^{14}\text{N}-^2\text{H})=8$ Гц, $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})=75-79$ Гц, $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^2\text{H})=11-12$ Гц, которые фактически определяют высокосимметричное окружение NH_4^+ и ND_4^+ катионов в изучаемых солях.

СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ Fe-30,2%Ni И Fe-36%Ni

Иванов В.П., Трухан С.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,
vpivanov@catalysis.ru*

Железоникелевые инварные сплавы являются предметом многочисленных исследований из-за их аномальных магнитных и дилатометрических свойств. О природе инварных аномалий нет единого мнения [1]. Наиболее распространённое мнение – такие свойства обусловлены наличием 2γ – фаз железа с высоким и низким магнитным моментом [2], менее распространённое – имеет место магнитный фазовый переход 1 рода [3]. Эти факты представляет большой интерес для изучения адсорбционных свойств таких сплавов. Из литературных данных следует, что структура и свойства инваров существенно зависят от условий обработки и наличия примесей, особенно углерода. Для проведения адсорбционных исследований на таких сплавах необходимо иметь наиболее полную информацию о состояниях изучаемых сплавов.

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) весьма чувствителен к химическому составу и структурным состояниям поверхностных слоёв и поэтому является удобным методом для изучения указанных проблем [4].

В данной работе для сплавов Fe-30,2%Ni и Fe-36%Ni методом ВИМС изучены температурные зависимости вторичной эмиссии ионов Fe^+ , Ni^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+} , $NiFe^+$, а также ионов примесей C^+ , Al^+ и Si^+ от комнатной температуры до 800 К. В этой же области температур измерены кривые намагничивания методом Фарадея. Для этой цели была создана установка, позволяющая проводить измерения намагниченности материалов в вакууме.

Образцы сплавов инвара с 30,2% Ni получали путём плавления порошков железа и никеля в корундовых цилиндрических тиглях в высоковакуумной установке. Образцы сплавов инвара с 36% Ni были приготовлены из заводского бруска.

Исследования показали, что температурные кривые намагничивания образцов имеют аномалию характерную для нанокристаллических структур в стандартном инваре (36% Ni) [5]. Из анализа температурных зависимостей

УД-1-13

ионных токов Fe^+ , Ni^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+} , $NiFe^+$, сделан вывод, что фазовый переход ферро – парамагнетик можно отнести к фазовому переходу 1 рода. Найдено, что оксид углерода адсорбируется с частичным разложением преимущественно на атомах железа, а температурный отжиг образцов в вакууме при 800-1000 К приводит к накоплению углерода в объёме из-за наличия СО в газовой фазе. При температурах 520-600 К наблюдается увеличение эмиссии ионов Fe^+ и FeC^+ , что связано с ускорением диффузии углерода на поверхность. Объяснить этот эффект можно протеканием неравновесного фазового перехода $Fe_xNi_yC_z \rightarrow Fe_xNi_yC_{z-\delta} + C$. Углерод играет также активную роль в магнитных состояниях на поверхности сплавов, так как увеличение концентрации углерода приводит к изменению эмиссии ионов никеля и железа.

Литература

- [1] Хоменко А.И., Физика металлов и металловедение, 2007, 104, 155.
- [2] Weiss R.J., Proc.Phys.Soc., 1963, 82, 281.
- [3] Crisan V., Entel P., Ebert H. et al., Phys.Rev., 2002, 66, 014116.
- [4] Юрасова В.Е., Черепин В.Т., Рыжов Ю.А., Поверхность, 2011, №5, 63-83.
- [5] Мулюков Р.Р., Биткулов И.Х., Букреева К.А., Письма о материалах, 2011, 1, 70.

КОНТРОЛЬ СОСТАВА В НАНОСТРУКТУРАХ HgCdTe ПО СПЕКТРАМ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ

Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Ремесник В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13
Тел/факс: (383) 330-4967, e-mail: mikhailov@isp.nsc.ru

Наноструктуры теллурида кадмия и ртути (КРТ, HgCdTe) являются перспективным материалом для приемников и источников инфракрасного излучения, в том числе и оптоэлектронных пар. Прецизионный контроль состава и толщины при изготовлении этих наноструктур КРТ позволяет создавать приборы с заданным спектральным диапазоном.

Нами проведено выращивание наноструктур в виде одиночных и множественных квантовых ям $Cd_yHg_{1-y}Te/Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yHg_{1-y}Te$ на подложках CdTe/ZnTe/GaAs(013) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Молярное содержание X_{CdTe} изменялось в интервале от 0,2 до 0,45. Толщина ям в наноструктурах варьировалась в интервале от единиц до сотен нанометров. Широкозонные обкладки имели состав Y_{CdTe} от 0,66 до 0,8 и толщину от 30 нм до сотен нанометров.

Прецизионный контроль толщины и состава при выращивании наноструктур HgCdTe проводился *in-situ* эллипсометрическим методом. При этом эллипсометрические параметры Ψ и Δ в плоскости Ψ - Δ описываются кусочно-спиральными кривыми. Положение точек изломов и характер изменения параметров на кривой позволяют с хорошей точностью определить толщину и ориентировочно состав слоя. Точность определения толщины и состава составили $\Delta d=0.1$ нм и $\Delta X_{CdTe}=0.05$ соответственно.

Нами предложена оригинальная методика *ex-situ* определения состава тонких слоев наноструктур HgCdTe, основанная на анализе зависимости спектра оптической плотности слоя $D=\lg(1/(T+R))$ от волнового числа ν , где T и R – коэффициенты пропускания и отражения. На рис. 1 приведены спектры пропускания T (1), отражения R (2) и оптической плотности (3) от волнового числа квантовой ямы толщиной ямы 10 нм и составом 0,37, определенным из

УД-1-14

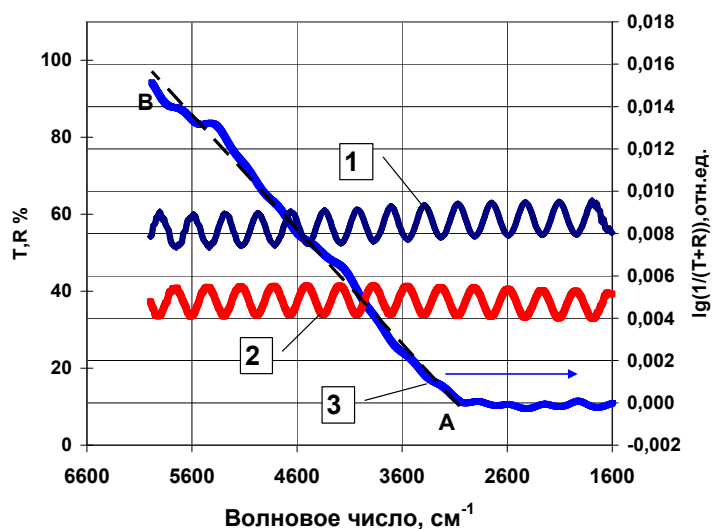


Рис. 1. Спектр пропускания (Т) – кривая 1. Спектр отражения (R) – кривая 2. Кривая 3 – зависимость оптической плотности $D = \lg(1/(T+R))$ от волнового числа ν .

калибровочной зависимости по измерениям *in-situ* эллипсометрическим параметрам. Видно, что кривые пропускания (1) и отражения (2) описывают интерференцию в буферном слое CdTe и не дают информации о положении края поглощения. Из зависимости $D = \lg(1/(T+R))$ (3) от волнового числа определяем ширину

запрещенной зоны E_g . При коэффициенте поглощения $\alpha = 500 \text{ см}^{-1}$ и толщине КЯ 10 нм – положение E_g соответствует величине оптической плотности равной 0,0002 (практически положение точки А на рис. 1 – кривая 3). Состав определяем по известной зависимости $E_g(X, T)$ [1]. Расчетное значение состава $X_{\text{CdTe}} = 0,365$. Точность определения состава зависит от толщины и точности определения линейного участка АВ кривой 3 и для 10 нм составляет $\pm 0,005$. В случае увеличения толщины КЯ – точность определения состава увеличивается. Получено хорошее соответствие результатов измерения состава в наноструктурах при *in-situ* и *ex-situ* измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российско – Украинского проекта №18 и программ РАН “Фундаментальные исследования в нанотехнологии и наноматериалах” и “Квантовая физика конденсированных материалов”.

Литература

[1] Finkman E., Schacham S.E. // J. Appl. Phys., 1984, v. 56, N10, p. 2896-2900.

НАНОПОРОШКИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЯ С GaIn ЭВТЕКТИКОЙ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ НА СИ, РФЭС, РЭМ

**Низовский А.И.^{1,3}, Калинин А.В.¹, Велигжанин А.А.², Зубавичус Я.В.²,
Новиков А.А.³, Тренихин М.В.⁴, Чернышов А.А.², Хлебников А.С.²,
Сенин Р.А.², Бухтияров В.И.¹**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5, alex niz@inbox.ru*

²*НИЦ «Курчатовский институт», Москва*

³*Омский государственный технический университет, Омск*

⁴*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

В последнее время получило технологическое развитие направление, связанное с созданием компактных источников энергии (~10 Вт), базирующихся на использовании водородных топливных элементов. Использование реакции окисления алюминия водой с выделением водорода позволяет принципиально упростить вопросы, связанные с транспортировкой и использованием водорода в качестве потенциального энергоносителя, поскольку водород при этом получается в необходимом количестве непосредственно в месте производства с его помощью электроэнергии в топливном элементе. Одним из распространенных способов получения водорода с использованием алюминия является окисление высокодисперсных порошков, полученных по разным технологиям.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных активированию алюминия жидкими эвтектическими сплавами, в настоящее время нет модели, которая бы объясняла, что представляет собой «активное состояние алюминия».

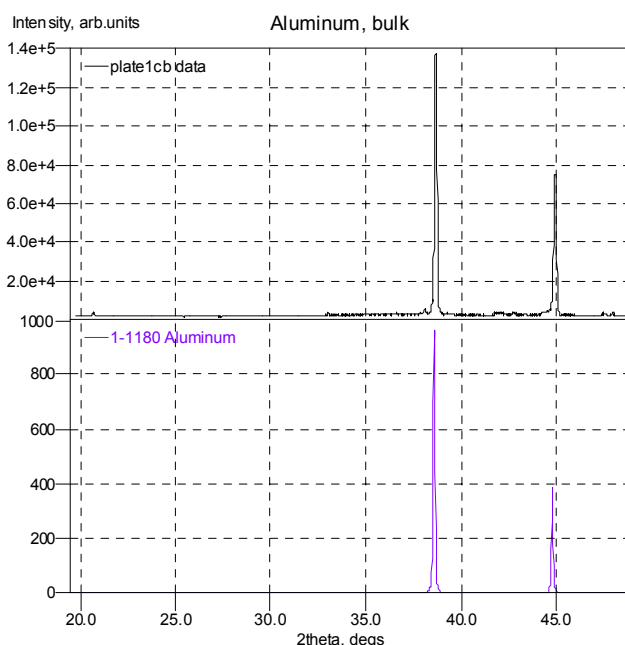


Рис. 1. Дифрактограмма алюминия после взаимодействия с эвтектическим сплавом GaIn.

УД-1-15

Как оказалось, для проведения таких исследований основная масса физико-химических методов малопригодна по разным причинам. В данной работе наряду с традиционными методами применялись методы, основанные на использовании синхротронного излучения (СИ). По данным, полученным с использованием рентгеновских методов на СИ, растровой электронной микроскопии и РФЭС, установлено, что активирование связано с быстрой объемной диффузией эвтектики по межзеренным границам и микротрещинам поликристаллического алюминия, активированный алюминий представляет собой наноструктурированный материал, в котором эвтектический сплав Ga-In распределен по границам зерен исходного алюминиевого образца [1].

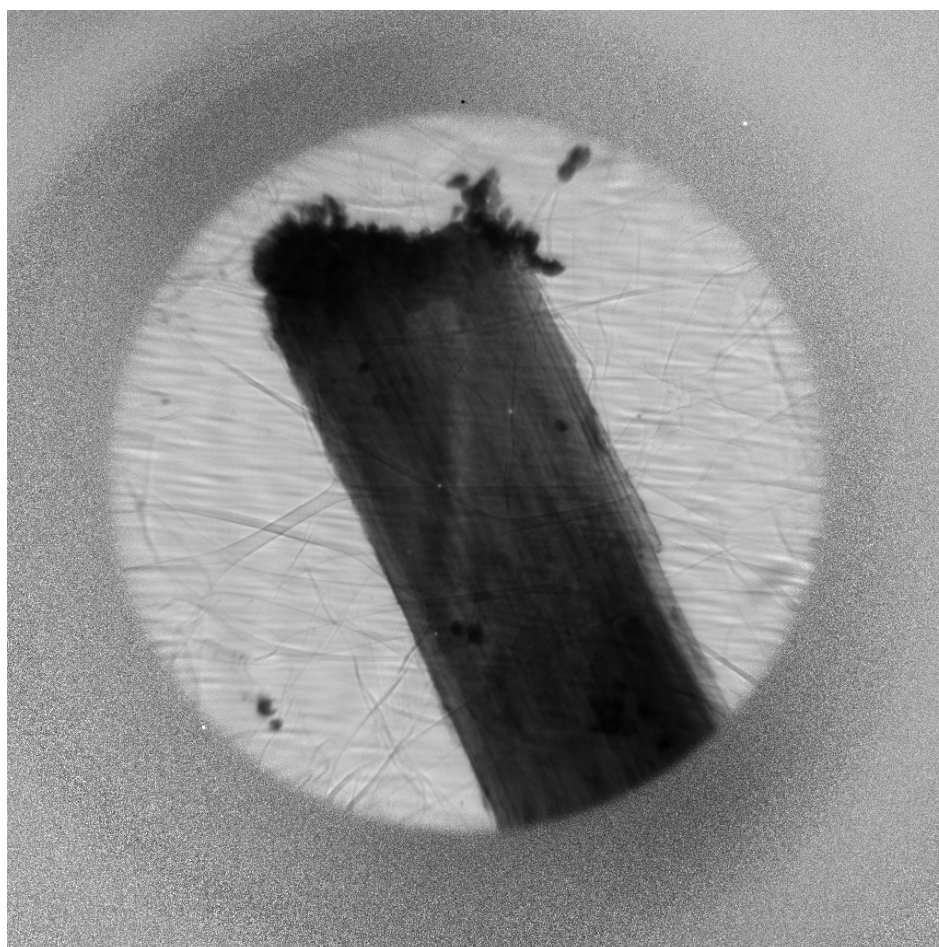


Рис. 2. Рентгеномикроскопическое изображение активированного Al.

Литература

- [1] А.И. Низовский, В.И. Бухтияров, А.А. Велигжанин, Я.В. Зубавичус, В.Ю. Мурзин, А.А. Чернышов, А.С. Хлебников, Р.А. Сенин, И.В. Казаков, А.А. Воробьев, *Кристаллография*, 2012, **57**, №5, 779.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 2.

**Методы определения химического состава
твердых неорганических и органических
функциональных материалов
на макро-, микро- и наноуровне**

**CHEMICAL AND PHYSICAL REACTIONS IN THE NANO-LAYERED
SYSTEM BC_xN_y/Ni/Si,
PRODUCED BY CVD AT HIGH TEMPERATURE**

**Hoffmann P.S.^{1*}, Kosinova M.I.², Flege S.¹, Brötz J.¹, Baake O.¹,
Pollakowski B.³, Trunova V.A.², Klein A.¹, J. Türck¹, C. Dietz¹,
Beckhoff B.³, Kuznetsov F.A.², Ensinger W.¹**

¹*Technische Universität Darmstadt, Materials Science, Petersenstr. 23, D-64287
Darmstadt, Germany*

²*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Acad. Lavrentyev Pr. 3,
Novosibirsk 630090, Russia*

³*Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2-12, D-10587 Berlin, Germany*
* dg7j@ca.tu-darmstadt.de

Metal-insulator-semiconductor field effect transistors (MIS-FET) play an important role in electronic devices. For sustainable applications of such nanolayered systems the chemical and physical interactions between the films should be known qualitatively and quantitatively. Hence, an exact analytical characterization is essential. The fundamental problem is, to determine the elemental composition and the structure of each layer and to characterize the interfaces, as well. The same situation can be described for solar cells, which are composed of a p-Si region and a n-Si region with the space charge zone in between. These systems are placed between a metallic reverse side and an antireflective cover. All the interfaces are important for a reliable and sustainable functioning.

Layered stacks of the structure Si/Ni/BCN were produced by physical (Ni) and chemical (BCN) vapor deposition. The BCN layers were deposited at the temperatures 200 °C, 300 °C, 400 °C, and 500 °C. The resulting samples were characterized by ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), grazing-incidence X-ray fluorescence combined with near-edge X-ray absorption fine structure (GIXF-NEXAFS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), atomic force microscopy (AFM), and X-ray reflectometry (XRR). Applying these methods various parameters of the stack were determined: the thickness of each individual layer, the roughness of each individual layer, the elemental composition of each layer, the chemical bonds in each layer and in the interfaces. For the lower temperatures Ni-C bonds and for 500 °C Ni-Si bonds were identified in the corresponding interfaces.

The results described in this contribution, using various complementary analytical methods, will be discussed for the samples produced at 200 °C and at 500 °C, separately.

In the sample, for which the BCN layer was produced at 200 °C, the cover film is composed mainly of BC_xN_y with small fractions of B-O, C-C (graphitic), and C-H bonds (determined by XPS), and has a roughness of 1.2 – 1.9 nm (AFM). Between this layer and the Ni film, a very thin interface of Ni-C was formed (SIMS, GIXRS-NEXAFS (1, 2)). In the layer of metallic Ni a fraction of Ni-O bonds was determined (XPS). On the Si substrate – as usual – a native oxide layer was confirmed, with a very low roughness of 0.63 nm and 0.85 nm (XRR), respectively.

In case of the sample, for which the BCN layer was produced at 500 °C, the cover film is composed mainly of h-BN with fractions of C-C (graphitic), and C-H bonds (determined by XPS), and has a roughness of 4.7 – 5.2 nm (AFM). In the Ni layer dominantly Ni-O was found with a negligible fraction of metallic Ni (XPS). The Ni-C bond was not observed, as this bond is not stable at the higher temperature (3). The very thin native Si-O layer of the Si substrate cannot be distinguished from a compound of Ni-Si bonds, the roughness of which increased drastically (higher roughness in comparison to that of the surface) to a value of 6.1 nm (XRR). The roughness of the Si substrate itself is furthermore very low at 0.4 nm (XRR). The SIMS measurements reveal that the elements B, C, N, and Ni moved deeply into the Si substrate. The observation of elemental Si and of Si-O bonds in the XPS measurements for the sample produced at 500 °C originate not from a movement of these compounds but by partly thinner BCN and Ni layers as a consequence of their high roughness.

References

- [1] Pollakowski B, Hoffmann P, Kosinova M, Baake O, Trunova V, Unterumsberger R, Ensinger W, Beckhoff B (2013) Non-destructive and non-preparative chemical nanometrology of internal material interfaces at tunable high information depths. *Anal Chem* 85:193-200.
- [2] Hoffmann PS, Kosinova MI, Flege S, Baake O, Pollakowski B, Trunova VA, Klein A, Beckhoff B, Kuznetsov FA, Ensinger W (2012) Chemical interactions in the layered system $BC_xN_y/Ni(Cu)/Si$, produced by CVD at high temperature. *Anal Bioanal Chem* 404:479-487.
- [3] Krassovskii P, Grigorovitch K (2002) Thermodynamic properties of Ni alloys with carbon. *Metals (russ)* 1:26-29.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Довлитова Л.С., Малахов В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: dsl@catalysis.ru

Углеродные нанотрубки становятся важнейшим компонентом для создания разнообразных композитных материалов. Результативность их синтеза каталитическими методами, в том числе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), существенно зависит от химического состава и структуры используемых катализаторов. Высокой каталитической активностью, термостабильностью и дисперсностью – размеры их частиц составляют от 3 до 20 нм – отличаются катализаторы, приготовленные методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини).

Если количественный валовой элементный состав таких катализаторов может быть определен без затруднений, то определение фазового состава, проводимого методами РФА, ЭДС и др. оказывается возможным лишь на качественном уровне, со многими допущениями и предположительными выводами.

В докладе сообщается о применении стехиографического метода дифференцирующего растворения (метода ДР) для обнаружения, идентификации и количественного определения твердых фаз в составе катализаторов Пекини, содержащих в качестве активных компонентов Fe и Co, распределенных на носителях – Al_2O_3 , MgO, $CaCO_3$.

Установлено, что такие многокомпонентные катализаторы представляют собой сложную смесь высокодисперсных оксидных фаз, состоящих как из простых, так и фаз смешанных оксидов с пространственно неоднородным переменным составом. В составе катализаторов Fe-Co/ Al_2O_3 и Fe-Co/MgO железо находится в двух валентных формах – Fe^{+2} и Fe^{+3} . В катализаторе состава Fe-Co/MgO 90 % кобальта и 20 % железа образуют с носителем твердый раствор. На рисунке и в таблице приведены результаты анализа катализаторов синтеза МУНТ стехиографическим методом ДР. Такие результаты невозможно получить иными методами, известными в современной науке.

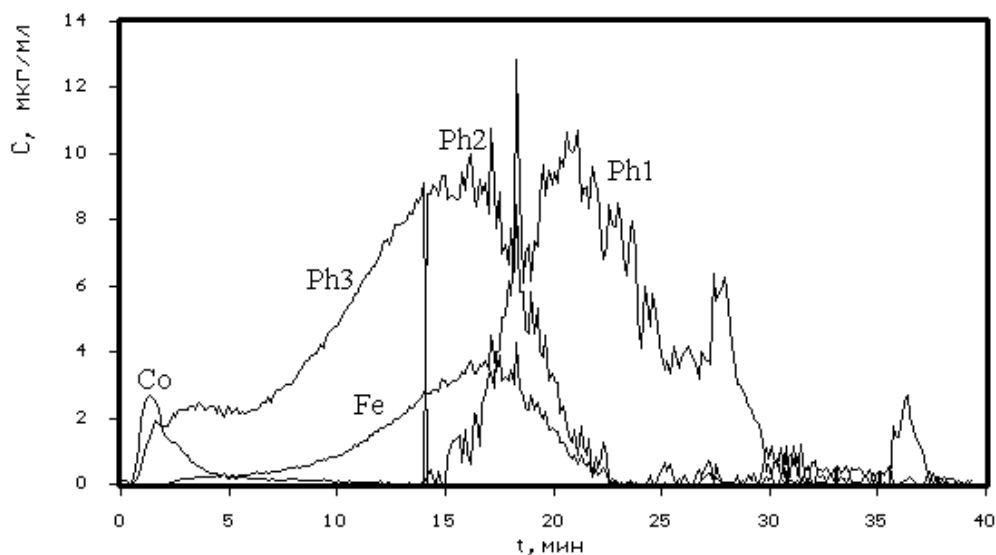


Рис. 1. Кинетические зависимости растворения фаз в составе катализатора Fe-Co/Al₂O₃: Fe₁, Co₁, Fe_{0.69}Co_{0.32}Al₁ (Ph1), Co_{0.25}Fe_{0.26}Al₁ (Ph2+ Ph3).

Таблица. Фазовый состав катализаторов синтеза МУНТ, установленный методом ДР.

Катализатор	Формулы фаз (фрагментарные, без кислорода)	Отн. %	Форма Fe в составе фаз
Fe-Co/Al ₂ O ₃	Co _{0.32} Fe _{0.69} Al ₁	38.3	Fe ³⁺
	Co _{0.25} Fe _{0.26} Al ₁	46.5	Fe ²⁺
	Co ₁	2.8	
	Fe ₁	12.4	
Fe-Co/MgO	Co _{0.14} Fe _{0.025} Mg ₁	67.6	Fe ²⁺
	Co _{0.07} Fe ₁	20.3	Fe ²⁺ + Fe ³⁺
	Mg ₁	5.8	
	Fe ₁	6.2	Fe ³⁺
Fe-Co/CaCO ₃	Co _{0.5} Fe ₁	73.7	Fe ³⁺
	Co ₁	0.1	
	Ca ₁	19.2	
	Fe ₁	7.0	Fe ³⁺

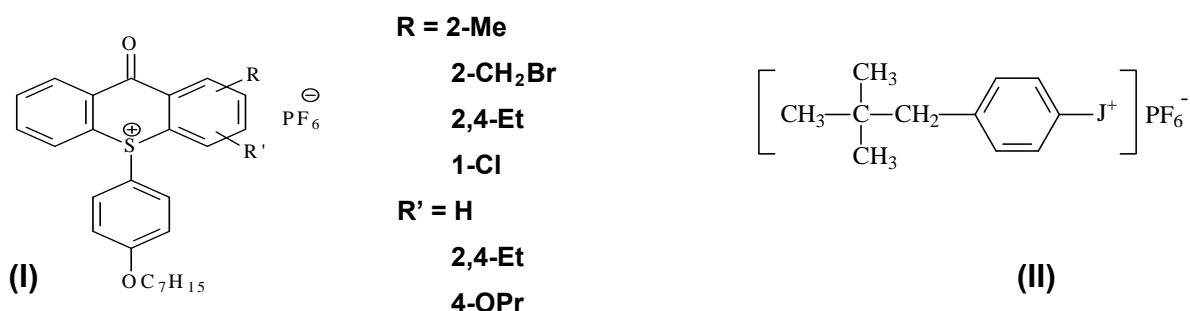
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Фадеева В.П., Тихова В.Д., Дерябина Ю.М., Никуличева О.Н.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 9, fadeeva@nioch.nsc.ru

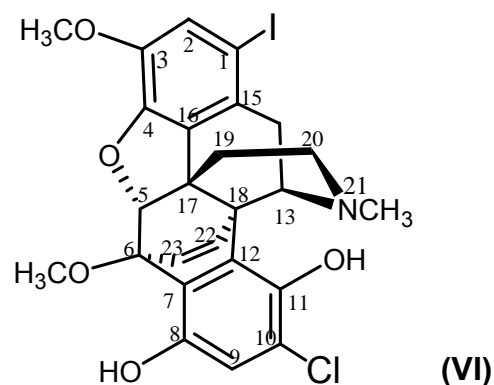
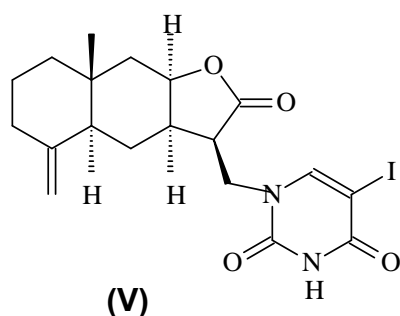
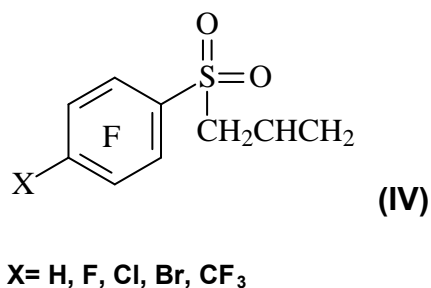
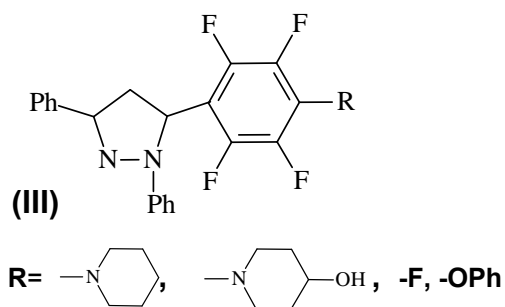
Роль органических веществ в создании новых функциональных материалов может быть разнообразной. С одной стороны, органические соединения, синтезируемые или выделяемые из природных объектов, сами по себе могут быть функциональными материалами или исходными для получения таковых. А с другой стороны, они могут как придавать материалам новые, необычайно важные свойства, так и выступать в роли нежелательных примесей, от которых очень трудно избавиться. В любом из этих случаев необходимо знать точное содержание органо- (кислорода, углерода, водорода и азота) и микро-элементов (серы, фосфора, хлора, йода, фтора, брома, селена и др.)

В данной работе показаны возможности методов органического элементного анализа (C,H,N,S,O,F,Cl,Br,I,P), используемых в лаборатории микроанализа НИОХ СОРАН для определения состава разнообразных функциональных материалов. Как правило, большинство синтезируемых в настоящее время органических веществ, обладающих различными функциональными свойствами, имеют сложный элементный состав и строение, и требуется комплекс методов для их анализа.



Проведены анализы таких соединений как арилзамещенные и конденсированные гетероциклические сульфониевые (I) и иодониевые соли (II), являющиеся эффективными фотоинициаторами катионной полимеризации; триарилпиразолинов – флуорофоров для органических светодиодов (III); парамагнитных хелатообразующих агентов для синтеза молекулярных

магнетиков; многочисленных полифторароматических соединений, в их числе компонентов для создания спецаучуков с содержанием фтора более 60%; аллилпентафторфенилсульфонов – потенциальных мономеров (IV); новых противовирусных агентов на основе растительного сексвитерпенового лактона (V), новых анальгетических агентов на основе бензо(i)изоморфинанов (VI) и др.



В составе этих соединений содержатся одновременно с углеродом, водородом, азотом и кислородом такие элементы как фтор, фосфор, сера, хлор, бром, йод, что значительно усложняет проведение анализа и получение удовлетворительных результатов. Только использование комплекса методов и разработанных в лаборатории модифицированных методик позволяет выполнять анализ подобных веществ с требуемой IUPAC точностью (0.3% абс.).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3,
E-mail: ludm@niic.nsc.ru*

Координационные соединения металлов первого переходного ряда с электронной конфигурацией d^4-d^7 , имеющие октаэдрическое или псевдооктаэдрическое строение координационного полиэдра, могут существовать в двух спиновых состояниях – низкоспиновом и высокоспиновом. Переход из одного состояния в другое – спин-кроссовер, спиновый переход – осуществляется под воздействием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны.

Особый интерес вызывают соединения, которые могут существовать в двух спиновых состояниях с достаточно большим временем жизни, т.е. обладающие свойством «бистабильности». Такие вещества могут найти применение в качестве элементной базы в устройствах молекулярной электроники. К данному классу веществ относятся комплексы железа(II), имеющие октаэдрическое строение координационного узла. При определенной силе поля лигандов такие комплексы могут претерпевать спин-кроссовер. Наиболее ярко этот эффект проявляется в комплексах железа(II) с азотсодержащими лигандами, имеющих координационный узел FeN_6 . В данных комплексах наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, который в ряде случаев сопровождается термохромизмом. Термохромные соединения имеют самостоятельное научное значение и практическое применение. Они могут использоваться в различных технологических процессах, для защиты культурных ценностей, ценных бумаг и т.д. В олиго- и полиядерных комплексах кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими лигандами наблюдаются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера, а при определенных условиях – магнитное упорядочение.

Нами проводится работа по синтезу и исследованию нескольких групп магнитно-активных соединений 3d-металлов, в качестве лигандов выбраны полиазотсодержащие гетероциклические соединения, производные 1,2,4-

триазола и пиразола. Получены и исследованы представительные ряды комплексов различных солей железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными, *tris*(пиразол-1-ил)метанами и другими производными пиразола. Найдено, что в комплексах железа(II) наблюдается термоиндуцированный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Основными характеристиками спин-кроссовера являются его резкость, температуры прямого, при нагревании, ($T_c \uparrow$) и обратного, при охлаждении, ($T_c \downarrow$) переходов. В зависимости от природы лиганда и аниона, заместителя в лиганде, присутствия и числа молекул воды температура перехода может изменяться в пределах 150-400 К. Для ряда соединений на кривых зависимости $\mu_{эфф}$ (Т) наблюдается гистерезис. Спин-кроссовер в данных комплексах сопровождается термохромизмом, при нагревании и охлаждении они обратимо изменяют цвет от розового или малинового (низкоспиновая форма) до белого (высокоспиновая форма).

Нами синтезированы соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом. Изучение зависимости $\mu_{эфф}$ (Т) показало, что в комплексах между парамагнитными ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II) наблюдаются обменные взаимодействия преимущественно ферромагнитного характера.

В докладе будут представлены результаты исследования полученных соединений с использованием представительного ряда физико-химических методов. Были привлечены, в частности, данные электронной, ИК-, мессбауэровской, атомно-абсорбционной и EXAFS-спектроскопии, кулонометрии, РФА, РСА, статической магнитной восприимчивости, ДСК и вакуумной адиабатической калориметрии.

Исследования частично проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СТЕХИОГРАФИИ

Почтарь А.А., Малахов В.В.

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

Смеси твердых фаз неорганической природы всегда неоднородны по своему составу. Неоднородность отражает пространственное представление о химическом составе различных веществ и материалов. При валовом элементном анализе неоднородность стараются нивелировать, используя усредненные представительные пробы. Однако при исследовании свойств различных функциональных материалов, в том числе катализаторов, определение пространственной неоднородности состава приобретает первостепенное значение. При определении проявлений пространственной неоднородности состава функциональных материалов и других твердых веществ эффективным является применение стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР). Этот метод характеризуется уникальными качествами: не требуются эталонные образцы определяемых твердых соединений, подбор условий разделения проходит *in situ* – по ходу процесса анализа. Метод ДР позволяет проводить обнаружение и идентификацию фазового состава многоэлементных многофазовых твердых веществ и количественное определение обнаруженных фаз. Объектами анализа могут быть как кристаллические, так и аморфные вещества в виде их гранул, дисперсных порошков, тонких пленок и нанодисперсных структур.

В докладе рассмотрены физико-химические факторы, приводящие к изменчивости всех свойств твердых фаз неорганической природы с одинаковой стехиометрией их элементного состава, но с различной реальной структурой. Эти факторы приводят к пространственной неоднородности состава и структуры твердых фаз и определяют временной профиль стехиограмм и кинетических зависимостей процессов растворения этих веществ в динамическом режиме ДР. Приведены результаты математического моделирования динамических процессов растворения смесей твердых фаз,

отражающие зависимость селективности и эффективности разделения смесей фаз от их дисперсности. Рассмотрены условия применения метода ДР при определении проявлений пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов. Учитывается фазовый состав (фазы постоянного и переменного состава), состав внешней поверхности многоэлементных многофазовых твердых веществ и состав внутренних межфазных областей контактирующих фаз, а также экранированных и капсулированных форм фаз в объеме пористой структуры гетерофазных веществ. Приведены примеры анализа методом ДР подобных объектов.

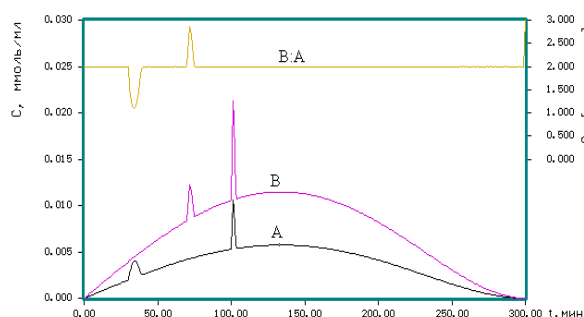


Рис. 1. Кинетические кривые ДР элементов А и В и стехиограмма В:А. Модель продукта неполного взаимодействия $A+2B=AB_2$: в объеме фазы AB_2 содержатся остатки не прореагировавших А и В. Фаза AB_2 не однородна по дисперсности.

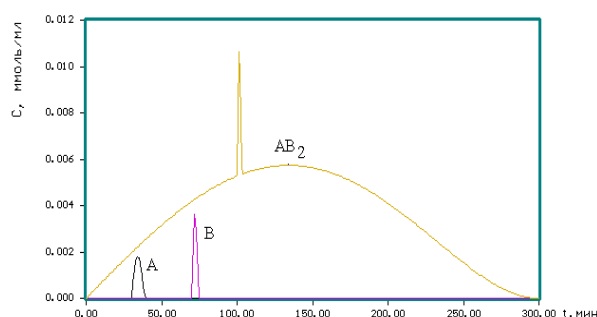


Рис. 2. Кинетические кривые растворения фаз AB_2 , А и В, реконструированные из рис. 1.

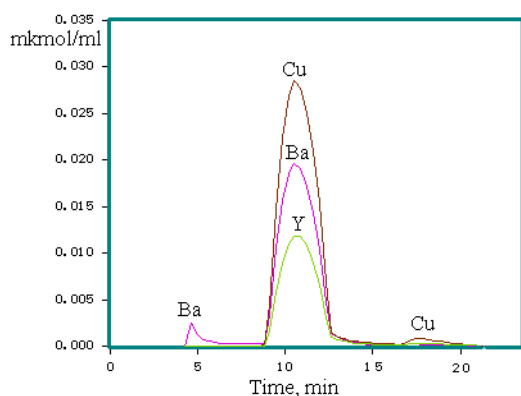


Рис. 3. Кинетические кривые ДР Y, Ba и Cu. Тонкая пленка ВТСП 123 (500 Å).

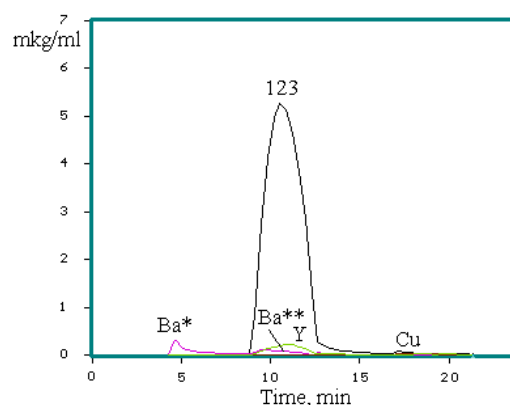


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фазы 123 и примесных оксидных фаз Y, Ba и Cu, реконструированные из рис.3. Ba^* – на поверхности пленки, Ba^{**} и Y – в объеме пленки, Cu – под пленкой на подложке.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект No. 8.1) и РФФИ (проект 11-03-00093).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II) И Cu(II) С ПРОИЗВОДНЫМ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Лидер Е.В.^{1,2}, Лавренова Л.Г.^{1,2}, Шелудякова Л.А.¹, Кочубей Д.И.³, Смоленцев А.И.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3, E-mail: lisalider@ngs.ru

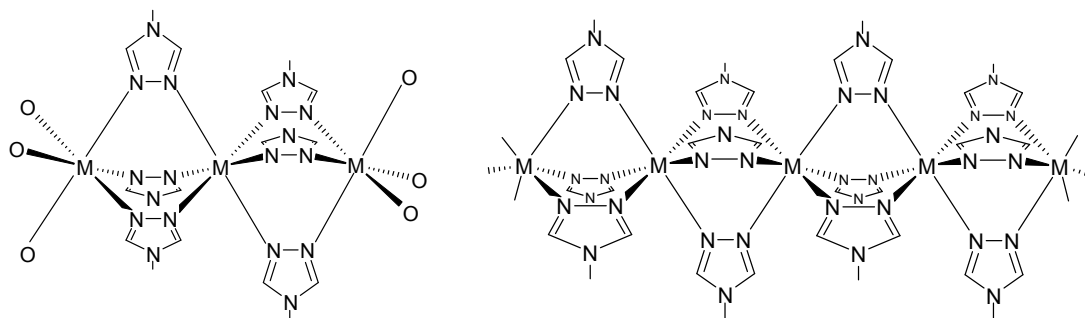
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Координационная химия 1,2,4-триазолов активно развивается [1]. 1,2,4-триазол и его производные, не имеющие заместителей у атомов N(1), N(2) гетероцикла, координируются к металлу преимущественно по бидентатно-мостиковому типу с образованием полиядерных соединений. Вследствие этого часто возникают трудности с получением монокристаллов комплексов и данных РСА. Для установления состава и строения соединений исследователи используют различные косвенные физико-химические методы.

Данная работа посвящена синтезу и изучению комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(1-амино-1-этилиден)амино-1,2,4-триазолом (L). С помощью элементного и термогравиметрического анализа, электронной, ИК-, КР- и EXAFS-спектроскопии, а также с привлечением литературных данных установлен состав и сделаны предположения о строении полученных соединений. Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура 4-(1-амино-1-этилиден)амино-1,2,4-триазола.

Получены новые трехъядерные комплексные соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) с L состава: $[M_3L_6(H_2O)_6]A_6$ ($M=Co^{2+}, Ni^{2+}$; $A=NO_3^-, Cl^-$), $[M_3L_6(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot solv$ ($M=Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$; $solv=H_2O, C_2H_5OH$), и полиядерные комплексы Cu(II) состава: $\{[CuL_2(H_2O)_2]A_2\}_n$ ($A=NO_3^-, Cl^-$). Показано, что L координируется к ионам металлов по бидентатно-мостиковому типу атомами N(1), N(2) гетероцикла. Координационный полиэдр во всех соединениях – искаженный октаэдр. Строение полученных комплексов схематично представлено на рисунке:



С помощью EXAFS-спектроскопии определено ближайшее окружение атомов металлов и проведено сравнение с реперными соединениями – комплексами с другими производными 1,2,4-триазола, для которых методом РСА установлена структура.

Таким образом, авторам удалось однозначно определить состав и строение полученных соединений, основываясь на широком спектре физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31343 мол_а).

Литература

- [1] G. Aromí, L.A. Barrios, O. Roubeau and P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1. 5-6, 485.

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ВИСМУТА И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3
petrova@niic.nsc.ru*

Высокоочищенный оксид висмута (Bi_2O_3) используется для синтеза сцинтилляционных монокристаллов ортогерманата висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), применяющихся в медицине и в физике высоких энергий в качестве детекторов. Примесный состав кристаллов, от которого в значительной степени зависят их электрооптические свойства и радиационная стойкость, в основном определяет чистота используемого оксида висмута, получение которого обусловлено наличием высокоочищенного металла. Для развития технологий глубокой очистки висмута и синтеза его оксида необходим контроль качества этих материалов, что определяет необходимость разработки и совершенствования методик анализа висмута и его оксида на примесный состав.

Известные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа висмута и его оксида с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (АЭС-ДПТ) без отделения основы характеризуются относительно высокими пределами обнаружения примесей (10^{-5} – $10^{-2}\%$ мас.).

Цель настоящей работы – разработка методик прямого атомно-абсорбционного спектрального с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) анализа высокоочищенного висмута, его оксида для оперативного аналитического сопровождения технологии глубокой очистки висмута и с отделением основы – для характеристики оксида висмута по ряду примесей с пределами обнаружения на уровне $\sim n \cdot 10^{-8} \%$ мас. Отделение висмута и концентрирование примесей проводили реакционной отгонкой висмута в виде трихлорида.

В работе исследованы условия кислотного разложения проб висмута, его оксида и концентрата примесей, полученного после отгонки основы оксида висмута. Изучено влияние висмута на аналитические сигналы элементов-примесей, что позволило проводить анализ металла и его оксида прямым ААС-ЭТА методом по растворам сравнения, не содержащим основу. Выбраны условия, оптимизированы температурно-временные программы и степень

разбавления анализируемых растворов для прямого ААС-ЭТА анализа висмута, его оксида и ААС-ЭТА анализа оксида висмута с реакционной отгонкой основы в виде BiCl_3 .

На основании проведенных исследований разработаны:

- методика ААС-ЭТА определения примесей Ag, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Te в висмуте и его оксиде (без отделения основы) с пределами обнаружения – $2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ % мас.;
- методика ААС-ЭТА определения примесей Ag, Al, Co, Cu, Mn, Ni, Pb в оксиде висмута (с отделением основы и концентрированием примесей) с пределами обнаружения – $6 \cdot 10^{-9}$ – $6 \cdot 10^{-8}$ % мас.

Правильность результатов, полученных по разработанным методикам, проверена методом «введено – найдено» и сопоставлением с данными независимых АЭС-ДПТ методик анализа.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 3.

Методы определения параметров кристаллической структуры

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: МЕХАНИЗМЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ МЕХАНИКО- ВОЛНОВОЙ КОНЦЕПЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3; borisov@niic.nsc.ru*

Основанный на представлении, что кристаллическое состояние вещества возникает в результате упорядочения позиций атомов семействами параллельных равноудаленных плоскостей разных направлений, кристаллографический анализ включает в себя нахождение в структуре всех значимых проявлений упорядочения (псевдотрансляционные подрешетки разных групп атомов) и их взаимных сопряжений, приводящих к конечной симметрии и результирующей трансляционной ячейке [1]. Двадцатилетняя практика работы с самыми разными классами соединений обнаружила ряд интересных закономерностей. Так в структурах фторидов и оксидов разные наборы катионов образуют единые подрешетки с близкими значениями параметров. Около 40% кристаллических структур оказались с катионными подрешетками, которые можно представить как *F*-кубические, а около 30% – как *I*-кубические.

Анализ структур природных и синтетических сульфидов с разными наборами катионов подтвердил унифицированность псевдотрансляционных катионных подрешеток с параметрами 3.5-4.5 Å и с псевдогексагональной геометрией подъячеек, которую можно трактовать как реликт высокосимметричных структурных архетипов (PbS, ZnS-сфалерит и др.). Особенностью здесь стали независимые упорядочения позиций анионов (псевдотрансляционные подрешетки в анионных матрицах) и проблемы их сопряжений с катионными [1]. Присутствие в структурах атомных подрешеток унифицированных размеров и форм свидетельствует об их высокой стабильности. Иначе говоря, они представляют "силовые скелеты" структур, возникающие, возможно, на первых стадиях кристаллизации вещества. Обнаружить упорядочение любых групп атомов структуры можно, если рассчитать только для них интенсивности дифракционных отражений F^2_{hkl} , имея в виду, что чем выше степень

УД-3-1

упорядочения позиций атомов данной кристаллографической плоскостью, тем сильнее ее отражение.

В структурах с кластерными группировками атомов имеют место как упорядочения центров атомных групп – в области d_{hkl} , сравнимых с размерами групп – так и "когерентные" упорядочения позиций атомов из разных кластеров кристаллографическими плоскостями в рамках всего кристалла. Например: для структуры $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ ($P6_3/mmc$, $Z=2$, $a=23.56$, $c=26.91$ Å [2]) с кластерным полианионом, выделенным в квадратных скобках, интенсивное отражение (002) катионной матрицы (Mo+V) означает тривиальный факт, что центры полианионов разделены вдоль c -оси расстоянием $c/2$. Интенсивные плоскости (0.0.16) и ($\bar{4}80$) (а также ее симметричные аналоги (440), ($8\bar{4}0$)) свидетельствуют о том, что в основе кристаллической структуры есть катионный "скелет" из атомов Mo и V, а именно катионная подрешетка, приближенная к точкам пересечения этих плоскостей. Полианионы со своей структурой существуют уже в предкристаллизационной фазе, т.е. начальная стадия локальных упорядочений позиций атомов в них уже произошла. Процесс же образования дальнего порядка требует, чтобы "внутренние" подрешетки атомов отдельных полианионов образовали единую для всего кристалла подрешетку, чтобы позиции всех атомов данных сортов стали когерентны. Этот вид кристаллизации, следовательно, можно определить как когерентную самосборку структуры из готовых блоков.

Для практических следствий важно, что в плотноупакованных ("скелетных") атомных плоскостях сосредоточены и наиболее сильные межатомные связи. При вариациях структуры они будут сохранять свое строение с минимальными изменениями, например, при твердофазных преобразованиях и вариациях составов. Анализ расположения атомов в них необходим также для объяснений и предсказаний эпитаксиальных контактов структур, которые нельзя сделать по их формальным характеристикам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-05-00030.

Литература

- [1] С.В. Борисов, С.А. Маргарилл, Н.В. Первухина, ЖСХ 2012, **53**, S58.
- [2] H.D. Lutz et al., *J. Sol. St. Chem.* 2002, **165**, 199.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЭВТЕКТИКИ Ga-In СО СПЛАВАМИ Al-Cu

**Арбузов А.Б.¹, Дроздов В.А.^{1,2}, Тренихин М.В.¹, Леонтьева Н.Н.¹,
Шилова А.В.¹, Киреева Т.В.¹, Лавренов А.В.¹, Лихолобов В.А.^{1,2}**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: arbuzov1410@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский
научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

Ранее была показана перспективность использования металлического алюминия, активированного жидкометаллическим сплавом (ЖМС) Ga-In, в качестве каталитического материала для формирования *in situ* алюмохлоридных комплексов, активных в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами [1,2].

Известно, что небольшие добавки хлорида меди (I) к алюмохлоридным комплексам способствуют увеличению выхода целевых продуктов реакции – триметилпентанов [3]. В этой связи научный интерес представляет получение *in situ* смешанных комплексов Al-Cu-Cl из разных по составу и структуре Al-Cu сплавов, активированных ЖМС Ga-In, а затем обработанных хлорорганическими соединениями.

Целью данной работы было исследование взаимодействия ЖМС Ga-In с синтезированными сплавами Al-Cu для их активирования по отношению к хлоралканам.

Была получена серия Al-Cu сплавов в широком диапазоне концентраций компонентов. Рентгенофазовым анализом установлено, что при сплавлении образуются интерметаллиды $Al_9Cu_{11.5}$, Al_2Cu и твердые растворы замещения состава $CuAl_{0.005}$, $CuAl_{0.14}$ и $AlCu_{0.004}$.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) показано, что в течение 24 ч взаимодействие ЖМС Ga-In с интерметаллидом $Al_9Cu_{11.5}$ и твердыми растворами замещения состава $CuAl_{0.005}$, $CuAl_{0.14}$ протекает без существенного изменения морфологии поверхности как жидкой эвтектики Ga-In, так и упомянутых выше сплавов Al-Cu.

УД-3-2

Образец сплава Al-Cu, содержащий в своем составе интерметаллид Al_2Cu и твердый раствор замещения меди в алюминии состава $AlCu_{0.004}$ подвергается активированию. Так, по данным СЭМ первоначально гладкая поверхность эвтектики Ga-In становилась шероховатой уже через 3 часа после контакта сплавов (рис. 1). Методом ЭДС дополнительно регистрировались сигналы от O, Al и следов Cu. В тоже время на твердой поверхности данного сплава вблизи от капли ЖМС Ga-In появляются, как более темные, так и более светлые по контрасту участки в сравнении с исходной морфологией поверхности образца, что, соответственно, указывает на протекание структурно-химических изменений в приповерхностном слое сплава.

Таким образом, для получения смешанных комплексов Al-Cu-Cl *in situ* из исследованных сплавов Al-Cu предпочтительным является сплав, содержащий интерметаллид Al_2Cu с дополнительной фазой твердого раствора замещения состава $AlCu_{0.004}$, который эффективно активируется ЖМС системы Ga-In.

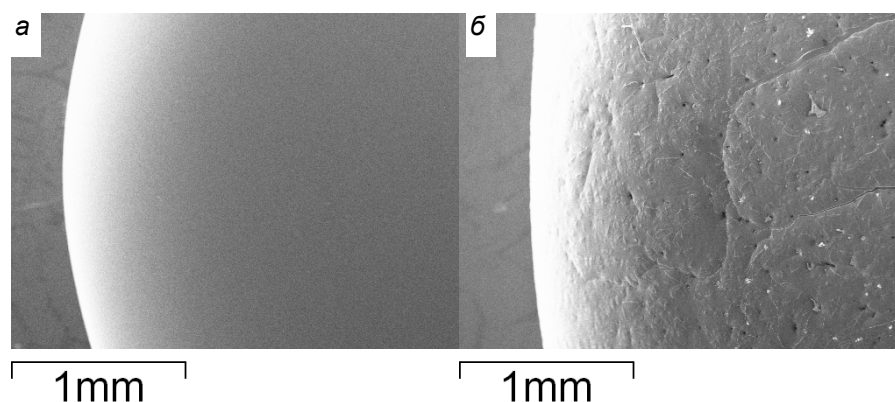


Рис. 1. а и б – Электронно-микроскопические снимки капли эвтектики Ga-In, нанесённой на образец сплава Al-Cu, содержащий интерметаллид Al_2Cu и твердый раствор замещения меди в алюминии состава $AlCu_{0.004}$ (время активирования 0.17 и 3 часа соответственно): светлая область – участок капли эвтектики Ga-In; тёмная область – участок образца сплава Al-Cu.

Литература

- [1] В.А. Дроздов, А.Б. Арбузов, М.В. Тренихин, А.В. Лавренов, М.О. Казаков, В.А. Лихолобов, *Химия в интересах устойчивого развития* 2011, **19**, 51.
- [2] А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, М.О. Казаков, А.В. Лавренов, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов, *Кинетика и катализ* 2012, **53**, 372.
- [3] Zh. Liu, R. Zhang, Ch. Xu, R. Xia, *Oil and Gas J.* 2006, **104**, 52.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-CeO₂

Кардаш Т.Ю.^{1,2}, Гуляев Р.В.¹, Стонкус О.А.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5, kardash@catalysis.ru
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Структура материалов на основе диоксида церия вызывает большой интерес исследователей. Их уникальной особенностью является высокая кислородная ёмкость, что делает их незаменимыми для широкого круга гетерогенных катализаторов, например, Pd/CeO₂ катализаторов низкотемпературного окисления СО. Одной из интересных особенностей подобных систем является сильное взаимодействие палладия с оксидом церия. В ряде работ высказывается предположение об образовании твёрдого раствора Pd в решётке CeO₂, однако структура подобных растворов остаётся дискуссионной: ионы Pd²⁺ характеризуются плоскоквадратным окружением, которое является нетипичным для флюоритной структуры.

В настоящей работе с целью изучения деталей строения Pd-CeO₂ твёрдых растворов применялся рентгеновский метод радиального распределения (PDF – pair distribution function), который является эффективным для исследования локальной структуры наноматериалов. Кроме того, современные подходы к моделированию, учитывающие как структурные, так и инструментальные параметры рентген-дифракционного эксперимента, позволяют детально изучать и уточнять структурные модели.

Были приготовлены модельные образцы состава Pd_{0.08}Ce_{0.92}O₂ методом соосаждения и последующей прокалкой при температурах 450 и 600 °С. Экспериментальные кривые рассеяния рентгеновских лучей получены на станции «Аномальное рассеяние» в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ им. Будкера СО РАН). Использовалось монохроматизированное излучение с длиной волны $\lambda=0.7071$ Å. Уточнение длины волны проведено по стандартному образцу – корунду (NIST стандарт SRM676). Исследование состава поверхности и электронного состояния элементов использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

УД-3-3

Получено, что все наблюдаемые на экспериментальных кривых PDF максимумы соответствуют межатомным расстояниям в структуре типа флюорита. Это указывает на однофазность материала на локальном уровне и подтверждает гипотезу о том, что в данном случае образуется твёрдый раствор палладия в CeO_2 .

Были рассмотрены и уточнены следующие модели строения твёрдых растворов.

- 1) Атомы Pd занимают места в позициях катионов церия, при этом палладий находится в степени окисления Pd^{4+} и кислородных вакансий нет.
- 2) Атомы Pd занимают места в позициях катионов церия, часть палладия находится в частично восстановленном состоянии и для компенсации заряда образуются кислородные вакансии: на 1 атом палладия приходится 1 кислородная вакансия.
- 3) Атомы Pd сдвинуты из исходных позиций, которые занимали атомы церия в сторону одной из граней. При этом координация палладия становится близкой к плоско-квадратной. Кроме того, во второй координационной сфере палладия вводилась одна кислородная вакансия.

Наименьший R-фактор получен для модели со сдвигом катионов палладия, причём качественно отличие описания эксперимента состоит в том, что именно эта модель наиболее правильно описывает интенсивность максимумов, относящихся к расстояниям катион-катион. Кроме того, данные о размере и структуре частиц согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ

Голованова О.А., Измайлов Р.Р., Панова Т.В., Доронин Д.О.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
Омск, пр-т Мира, 55а, e-mail: golovanoa2000@mail.ru*

Поиск и создание материалов для искусственных органов и тканей, является актуальной проблемой в настоящее время. Материалы, из которых изготавливают имплантаты, должны быть способны выдерживать значительные механические нагрузки, прикладываемые к костному сегменту в процессе жизнедеятельности организма и обладать высокой биосовместимостью для уменьшения вероятности отторжения. Однако длительное время пребывания имплантата, в частности металлического, вызывает его отторжение, связано это с тем, что продукты коррозии проникают в прилегающие биоструктуры и вызывают металлоз и воспаление.

Повысить биосовместимость удалось с помощью гидроксилапатита (ГА), который является основной минеральной составляющей костной ткани, зубной эмали. Он не вызывает реакции отторжения, обладает способностью активно связываться со здоровой костной тканью, без каких-либо нежелательных последствий. Имплантат, покрытый гидроксилапатитом, срастается с костной тканью, что обеспечивает его надежное закрепление с минимальным риском отторжения. Это позволяет значительно сократить срок вживления, обеспечивает надежную связь с костью и увеличивает срок службы имплантатов вследствие образования на их поверхности слоя, который точно воспроизводит состав и структуру кости, что придает биосовместимые свойства металлическим имплантатам.

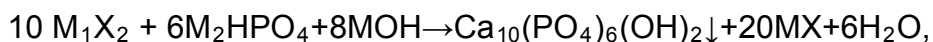
Имплантаты на основе различных металлов, таких как сплавы титана и стали широко применяются в медицине для протезирования.

В работе для исследования использовались сплавы титана ВТ6 и ВТ1-0, а так же сплав стали марки 12Х18Н10Т. Эти материалы имеют высокий предел прочности, обладают высокой биосовместимостью, не токсичны, имеют хорошую коррозионную стойкость, имеют характеристики, близкие к механическим характеристикам костной ткани. Поверхность образцов была

УД-3-4

подготовлена с различной шероховатостью. Для облучения поверхности образцов использовалась установка «Темп».

Синтез гидроксилapatита осуществлялся из модельной среды приближенной по ионно-электролитному составу, pH, ионной силы к синовиальной жидкости человека. В основе получения апатитов лежит следующая химическая реакция:



где $M = Na^+, K^+$; $M_1 = Ca^{2+}, Mg^{2+}$; $X = Cl^-$.

Для изучения морфологии поверхности использовались оптическая (Neophot 2 и МБС-9) и сканирующая электронная микроскопия (JEOL JSM-6610LV). Для определения фазового состава получаемых покрытий использовался дифрактометр «Дрон-3М».

В результате проведенных исследований было:

- установлено, что после облучения МИП поверхности образцов с нанесенной суспензией гидроксилapatита, происходит перемешивание ГА с подложкой. Это способствует прочному закреплению слоя ГА на поверхности и формированию центров кристаллизации для последующего роста кристаллов ГА;
- обнаружено, что наиболее активно кристаллизация ГА происходит на полированной поверхности титанового сплава ВТ-6 после облучения МИП, что, по-видимому, связано с более равномерным заплывлением суспензии при облучении;
- показано, что наиболее благоприятной для кристаллизации твердой фазы ГА является точеная поверхность, поскольку на ней формируется большее количество центров кристаллизации, что способствуют равномерному росту слоя ГПА. При этом, из трех исследуемых марок сплавов, применяемых для изготовления имплантатов наиболее биоактивным оказался титановый сплав ВТ1-0;
- морфология поверхности оказывает влияние на равномерность покрытия и скорость роста кристаллов ГА. Чем больше развитая морфология поверхности, тем активнее идет рост кристаллов ГА.

Работа выполнена при финансовой поддержке при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-98011-р_сибирь_a и № 13-05-90432-Укр_ф_a).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ВОДЫ В ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ $MNdTa_2O_7$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Зверева И.А., Числов М.В., Изатулина А.Р.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетский пр., 26, irina.zvereva@spbu.ru

Оксиды $MNdTa_2O_7$ (M – щелочной метал) интенсивно изучаются благодаря высокой фотокаталитической активности в реакциях разложения воды под действием УФ-света с целью получения экологически чистого водородного топлива. Повышенная активность в реакции разложения воды может быть связана с интеркаляцией молекул воды в структуру этих соединений.

Соединения $MNdTa_2O_7$ относятся к слоистым перовскитоподобным фазам Диона-Якобсона, в структуре которых имеет место чередование слоев, заселенных ионами щелочных металлов, и фрагментов со структурой перовскита, состоящих из двух слоев октаэдров TaO_6 и ионов неодима в 12-координированном окружении кислорода. Отсутствие ковалентных связей между соседними блоками перовскита приводит к возможности интеркаляции различных молекул в межслоевое пространство.

В докладе представлены результаты исследования явления интеркаляции воды в ряду танталатов $MNdTa_2O_7$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, H), включая определение структуры и состава интеркалятов, энергии взаимодействия. Исследование проведено методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического и синхронного термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрическим анализом, дифференциально-сканирующей калориметрией и сканирующей электронной микроскопии.

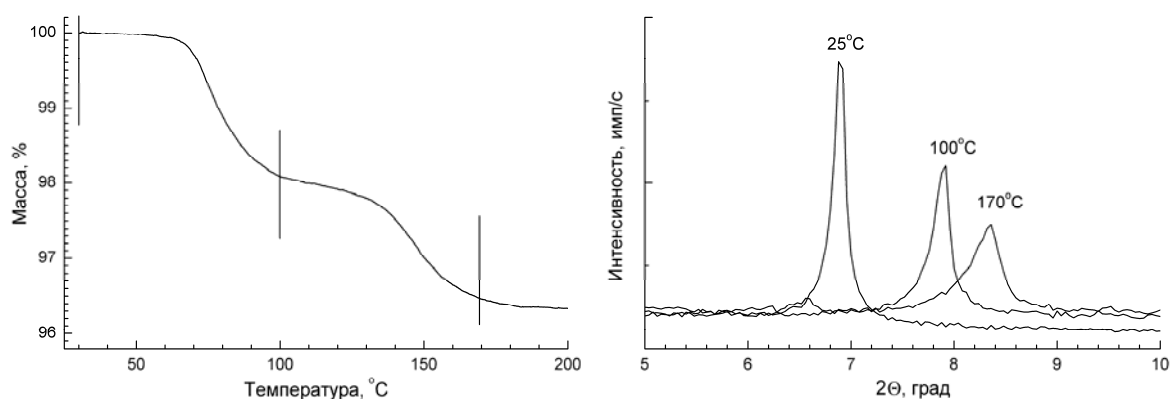


Рис. 1. Результаты ТГА и РФА интеркаляции воды в структуру $NaNdTa_2O_7$

УД-3-5

Установлено, что среди оксидов ряда $MNdTa_2O_7$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, H$) только соединения $HNdTa_2O_7$ и $NaNdTa_2O_7$ способны интеркалировать воду в межслоевое пространство с образованием двух гидратированных форм $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$, $NaNdTa_2O_7 \cdot 0.6H_2O$, $HNdTa_2O_7 \cdot 0.84H_2O$, $HNdTa_2O_7 \cdot 0.4H_2O$, для них определены параметры элементарной ячейки, термические интервалы устойчивости. Соединение $HNdTa_2O_7 \cdot 0.84H_2O$ подвергается деинтеркаляции при более высоких температурах, чем $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$, что связано с различным характером взаимодействия воды с межслоевым катионом. Определены энтальпии двухстадийного процесса деинтеркаляции воды из соединения $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$ (-58,3 / -52,1 кДж/моль H_2O), которые на всех этапах превышают энтальпии деинтеркаляции протонированной формы $HNdTa_2O_7 \cdot 0.84H_2O$ (-13,8/-9,2 кДж/моль H_2O).

По результатам рентгеноструктурного анализа уточнена структура интеркалята с максимальным содержанием воды $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$.

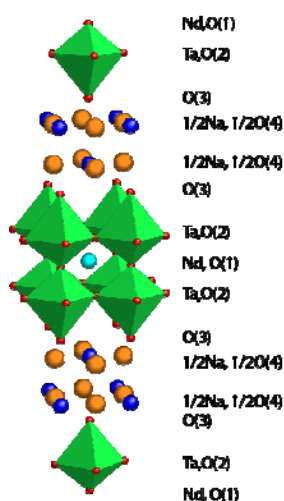


Рис. 2. Структура интеркалята $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$.

Установлено, что катионы натрия координированы восемью атомами кислорода: (по четыре от перовскитного слоя и от интеркалированной воды). Межатомные расстояния Na–O принимают значения 3,05Å (кислород в слое перовскита) и 2,94Å (кислород интеркалированной воды). Расстояние O–O между атомами кислорода интеркалированной воды составляет 2,73Å, что соответствует расстоянию в структуре льда Ih и Ic.

Показано, что увеличение координационного числа катиона натрия с 4 в $NaNdTa_2O_7$ до 8 в $NaNdTa_2O_7 \cdot 1.35H_2O$ оказывает решающее влияние на возможность интеркаляции воды в межслоевое пространство $NaNdTa_2O_7$. На примере изоструктурных соединений $LiNdTa_2O_7$ и $NaNdTa_2O_7$ с близкими значениями ширины запрещенной зоны и площади удельной поверхности показан существенный вклад процесса интеркаляции в увеличение скорости фотокаталитических реакций в водной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00761).

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Громилов С.А.^{1,2}, Панченко А.В.^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск*
²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

На практике достаточно часто возникает ситуация, когда либо качество монокристалла, либо количество поликристаллического образца не позволяют провести полноценное рентгенодифракционное исследование. Если образец уникален (это может быть минерал или случайно выросший несовершенный кристалл, сросток и пр.), то для его идентификации с помощью современных баз рентгенографических данных PDF, ICSD и CSDB [1-3] крайне желательно получить максимально надежные рентгенографические данные – углы дифракции (d) и относительные интенсивности отражений (I/I_0). Такая информация позволяет не только идентифицировать известную фазу, но и провести индентификацию, уточнение параметров элементарной ячейки и пр.

В работах [4-7] представлен ряд примеров исследования микроколичеств поликристаллов в схеме Дебая-Шеррера, реализованной на базе современного четырехкружного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором. В настоящей работе этот подход развит для исследования практически любых кристаллических образцов.

На первом этапе проводим съемку неподвижного образца и по полученной дифракционной картине делаем вывод о степени кристалличности. Если образец поликристаллический (полные дуги на дебаеграмме), то затруднений не возникает. Если в образце имеется значительная монокристаллическая составляющая, о чем свидетельствуют локальные рефлексии на фоне дуг (см. рис. 1), то выполняем следующую процедуру (второй этап). Детектор устанавливаем в положение, позволяющее захватить наибольшую область углов дифракции, например $45^\circ 2\theta$. Затем по специально разработанной программе в автоматическом режиме проводим серию съемок, при разных ориентациях образца относительно первичного пучка (на гониометре это углы χ и ω). При накоплении каждой дифракционной картины образец совершает

УД-3-6

полный оборот вокруг своей оси (угол φ). По окончании этого этапа полученные снимки (фрэймы) суммируем. Для этого нами разработана специальная программа. Как показала практика, для получения качественной суммарной дебаеграммы достаточно исследовать $1/8$ часть дифракционного пространства с шагом 10° по углам χ и ω . При этом выполняется около 100 снимков с экспозицией 1 мин. Таким образом, общее время съемки (с учетом времени на установки углов) составляет около 2 час. С учетом того, что речь идет об образцах размером около 0,2 мм, это вполне приемлемо. При слабой интенсивности дифракционных отражений можно увеличить время экспозиции, но более правильно увеличить число снимков за счет уменьшения шага сканирования по углам χ и ω , а также расширения интервалов их значений. Предлагаемый метод был опробован на ряде эталонов и образцов, имеющих практическое значение.

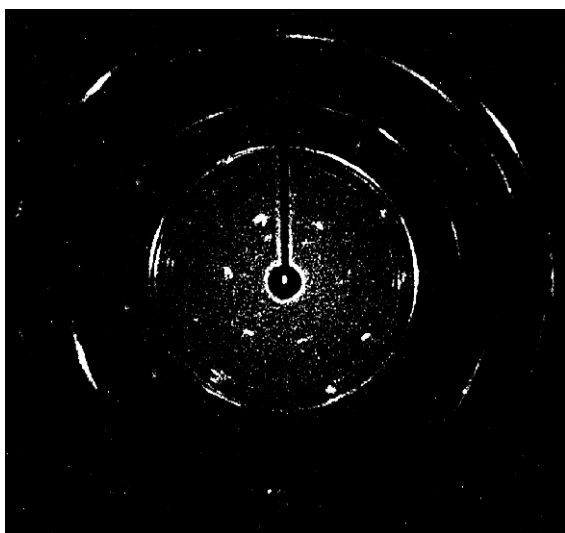


Рис. 1. Снимок неподвижного образца

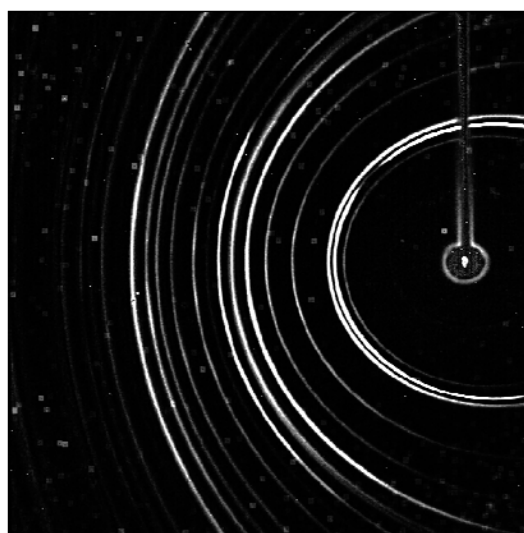


Рис. 2. Суммарная дебаеграмма

Литература

- [1] Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2010. International Centre for Diffraction Data. USA. 2010.
- [2] Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2012.
- [3] Allen F.H. // Acta Crystallogr. 2002. **B58**. N3-1. 380.
- [4] Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии 2010. **51**. №1. 162.
- [5] Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии 2010. **51**. №4. 772.
- [6] Панченко А.В., Алексеев А.В., Громилов С.А. // Вестник НГУ. Серия: Физика 2012. **7**. №2. 92.
- [7] Алексеев А.В., Даниленко А.М., Черепанова С.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии 2012. **53**. Приложение. S50.

СИММЕТРИЙНО-СТРУКТУРНЫЕ ПРИЗНАКИ ВНЕДРЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОГО КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЫ И КЕРАМИКУ YBaCo_4O_7

Подберезская Н.В., Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Смоленцев А.И.,
Козеева Л.П., Лавров А.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3;
podberez@niic.nsc.ru*

Последние 10 лет возник и не угасает интерес к исследованию сложных оксидов кобальта состава $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R114$, $R = \text{Y}$ и Ln), относящихся к структурному типу сведенборгита. При комнатной температуре кобальтиты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ с разными R характеризуются гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) ячейкой с параметрами, изменяющимися по данным разных авторов в пределах: $a_{\text{hex}} \approx 6.26 - 6.31$, $c_{\text{hex}} \approx 10.22 - 10.24$ Å. Соединения этого нового для многокомпонентных оксидов класса привлекают внимание целым рядом необычных физических свойств, среди которых особый интерес вызывает их уникальная способность поглощать и отдавать до $x=1.5$ формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (300-400 °C). Структурные и термогравиметрические исследования керамических образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Y}$) показали, что изменение содержания кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ сопровождается существенной перестройкой кристаллической структуры и имеет характер фазового перехода первого рода между двумя фазами – родительской гексагональной и насыщенной кислородом [1, 2]. Обсуждается несколько моделей возможных структурных изменений. В результате определения структуры $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ насыщенного кислородом до $x=1.1$ по данным нейтронного и высокоэнергетического синхротронного излучения предложена модель структуры с ромбической ячейкой, связанной с исходной гексагональной по матрице 200/210/001: $a_r = 12.790$, $b_r = 10.845$, $c_r = 10.149$ Å (пр.гр. $Pbc2_1$,) [1]. Уточнение усредненной структурной информации, полученной от порошкового образца YBaCo_4O_8 , предпринятые с помощью метода электронной дифракции, показало, что в насыщенных кислородом образцах существуют отдельные микрокристаллиты разной симметрии - как без нарушения гексагональной симметрии родительской структуры, так и с понижением симметрии. Структурные модуляции появляются вдоль одного из

УД-3-7

периодов гексагональной ячейки [100] или [010] решетки и осуществляются с разными периодами: $q_A = (1/3)g_{210}$, $q_B = (1/6)g_{210}$ и $q_C = (1/10)g_{210}$ [3, 4]. Разница в частоте модуляции может, по мнению авторов, быть индикатором переменного содержания экстра-кислорода. Ниггли-ячейка [4] для насыщенной кислородом гексагональной структуры была ячейка определена как $a=10.90(4)$ и $c=10.02(6)$ Å, а для ромбической – $a=18.90(4)$, $b=10.90(5)$ и $c=10.05(0)$ Å, что соответствует связи с гексагональной родительской ячейкой по соотношениям параметров – $\sqrt{3}x\sqrt{3}x1$ и $3x\sqrt{3}x1$, соответственно.

Методом рентгеноструктурного анализа для двух кристаллов нами найдены сходные варианты метрики элементарной ячейки $a = 10.14$ и 10.08 , $b = 10.99$ и 10.87 , $c = 31.82$ и 31.93 Å, $V = 3546$ и 3498 Å³. Преобразованные по матрице $0\ 1\ 0 / 0\ 0\ 1 / 1\ 0\ 0$ ($a = 10.99$ и 10.87 , $b = 31.82$ и 31.93 , $c = 10.14$ и 10.08 Å) они показывают связь с параметрами исходного гексагонального кристалла по матрице $1\ 2\ 0 / 5\ 0\ 0 / 0\ 0\ 1$. Проведены анализ и реконструкция обратного пространства кристаллов, показавшие, что кроме отдельно стоящих рефлексов имеются перекрывающиеся полностью или частично, что свидетельствует о немероздрическом характере двойникования. Распределение острых максимумов объясняется только двумя компонентами ромбической решетки, повернутыми друг относительно друга на 120° . Выявлены диффузные отражения, располагающиеся между положениями бреговских отражений. Качественный визуальный анализ говорит о том, что диффузная составляющая имеет ту же симметрию, что и бреговская компонента, т.е. ромбическую.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ, № 10-02-00-532а и 10-02-1005а, и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 53.

Литература

- [1] O. Chmaissem, H. Zheng, A. Hug et al. // *J. Sol St. Chem.* 2008, **181**, 664.
- [2] А.В. Алексеев, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров, Н.В. Подберезская, А.И. Смоленцев, А.Н. Шмаков // *Известия РАН. сер. физ.*, 2013, **77**, 173.
- [3] Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapää, H. Yamauchi, M. Karppinen, E.I. Kauppinen // *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 4880.
- [4] Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapää, R. Da, H. Yamauchi, M. Karppinen, E.I. Kauppinen *Sol. St. Ionics* 2011, **204-205**, 7.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА БАЗЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Якимов И.С.¹, Залого А.Н.¹, Дубинин П.С.¹, Кирик С.Д.¹, Якимов Я.И.¹,
Бураков С.В.², Соловьев Л.А.³

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск

²Сибирский государственный аэрокосмический университет, Красноярск

³Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Для значительной части веществ, получаемых в поликристаллической форме, структура определяется методами порошковой дифракции. Одним из перспективных направлений являются стохастические методы поиска в прямом пространстве (методы глобальной оптимизации), моделирующие порошковую дифрактограмму вещества. К таковым относятся варианты метода имитации отжига – Монте Карло (в программах FOX, DASH, TOPAS) и эволюционные генетические алгоритмы (в программах EAGER, GEST). Методы глобальной оптимизации хорошо автоматизируются и не требуют высокой квалификации исследователя в области структурного анализа. С ростом вычислительной мощности компьютеров методы глобальной оптимизации становятся все более эффективными, о чем свидетельствует рост числа определенных с их помощью структур. В отличие от метода имитации отжига генетические алгоритмы (ГА) генерируют сразу множество (популяцию) тестовых структурных моделей и осуществляют ее эволюцию путем рекомбинации структурных фрагментов в случайно выбранных парах моделей, мутаций и селекции моделей по критериям минимума R-фактора или χ^2 . Таким образом ГА моделирует биологические эволюционные генетические операции.

В [1] нами предложен гибридный двухуровневый генетический алгоритм для *ab initio* определения атомной кристаллической структуры химических соединений из данных порошковой дифракции, интегрирующий генетический алгоритм глобальной оптимизации и метод полнопрофильного анализа минимизации производной разности (МПР) [2] для периодического локального уточнения избранных структурных моделей. В [3] показано, что при сходимости в глобальный минимум для определения структур с 5-10 независимыми атомами гибридный генетический алгоритм генерирует и тестирует всего 10^3 - 10^4 вариантов структуры, т.е. примерно в 10^3 - 10^4 раз меньше, чем в методах имитации отжига – Монте Карло, и рассмотрен механизм этого явления. Однако, основным недостатком всех стохастических методов глобальной оптимизации, в т.ч. и двухуровневого ГА, является частая стагнация процесса

УД-3-8

сходимости в локальных минимумах на гиперповерхности R-фактора, ограничивающая поиск сложных структур.

В данной работе предлагается мультипопуляционный метод параллельного эволюционного структурного моделирования на базе гибридного двухуровневого ГА с организацией независимой эволюции разных популяций структурных моделей на различных узлах вычислительного кластера и обменом лучшими структурными моделями для предотвращения стагнации. Суть идеи в том, что независимые стохастические процессы ГА на разных узлах попадают в различные минимумы. Поэтому периодическое «разбавление» каждой популяции элитными (лучшими в смысле R-фактора) структурами из других популяций должно приводить к «конкуренции локальных минимумов», обеспечивающей выходы из них, и ускорять общую сходимость метода. Для этой цели лучшие структуры из независимых популяций структурных моделей с рабочих узлов кластера накапливаются на выделенном управляющем узле. Оттуда структурные модели, выбираемые вероятностным способом, высылаются обратно на рабочие узлы, с частотой, обратно пропорциональной скорости сходимости ГА в популяции на конкретном узле.

Для исследований разработана бета-версия программы мультипопуляционного ГА на суперкомпьютерном кластере IBM Blade HS21 СФУ. Кластер содержит 224 вычислительных узла, каждый из которых включает 16 Gb оперативной памяти и два четырехузловых процессора 2.33 GHz, и обеспечивает эксплуатацию параллельных программ в стандарте MPI. В докладе приводятся результаты тестирования бета-версии мультипопуляционного ГА на тестовых модельных структурных задачах средней степени сложности (с 16-21 независимыми атомами в общих позициях, для тестирования использовано 24 вычислительных узла). Показано, что мультипопуляционный метод параллельного эволюционного структурного моделирования имеет существенно лучшую сходимость относительно исходного гибридного ГА (для ПК) и является весьма перспективным для определения неизвестных структур повышенной степени сложности.

Литература

- [1] Yakimov Y.I., Semenkin E.S., Yakimov I.S. Two-level genetic algorithm for a fullprofile fitting of X-ray powder patterns // *Z. Kristallogr.* 2009. Suppl.30. P. 21-26.
- [2] Solovyov L.A. The Derivative Difference Minimization Method / Chapter 10. Powder Diffraction Theory and Practice, ed. R.E. Dinnebier and S.J.L. Billinge // Royal Society of Chemistry, 2008. - 507p.
- [3] Я.И. Якимов, С.Д. Кирик, Е.С.Семенкин, Л.А. Соловьев, И.С. Якимов. Эволюционный метод моделирования кристаллической структуры вещества по данным порошковой дифракции // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Химия»*, №2, 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ NaNdTiO_4 И $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Санкович А.М., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26,
annasankovich@yandex.ru, irina.zvereva@spbu.ru*

Интерес к слоистым перовскитоподобным оксидам вызван широким диапазоном их свойств (электрических, оптических, каталитических), что делает эти соединения перспективными для создания функциональных материалов. Вместе с тем, термическая устойчивость и процессы распада сложных оксидов до настоящего времени остаются недостаточно изученными, хотя без этих данных невозможно их успешное применение.

Оксиды NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ относятся к фазам Раддлсдена-Поппера и построены по блочному принципу путем чередования фрагментов структуры перовскита и слоев со структурой каменной соли. Различие структуры соединений NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ заключается в толщине перовскитового слоя, образованного двумерным каркасом октаэдров TiO_6 , которая в $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в три раза больше, чем в NaNdTiO_4 . Особенностью структуры этих соединений является полное упорядочение катионов щелочного Na^+ и редкоземельного Nd^{+3} элементов по структурным позициям в чередующихся слоях. Именно упорядочение катионов и влечет за собой неустойчивость слоистой структуры.

Процесс термического распада исследован методом изотермического отжига и закалки с последующим рентгенофазовым анализом. Изучение проводилось в интервале 780–1400 °С. Выявлен структурно-химический механизм разложения слоистых структур (рис. 1) и температурные интервалы фазовых превращений. Установлено, что разложение NaNdTiO_4 начинается при 950 °С, полный распад достигается при 1100 °С. Оксид $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с утроенной толщиной перовскитового слоя более устойчив к высокотемпературному воздействию, и этот оксид является продуктом разложения NaNdTiO_4 наряду с титанатами Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Оксид $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ претерпевает распад в интервале 1200–1400 °С на $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

УД-3-9

Причина различного термического поведения однослойных и трехслойных оксидов заключается в различной степени анизотропии их структуры. Важными факторами, влияющими на устойчивость данных соединений, являются различная степень искажения координационных полиэдров TiO_6 и различное координационное число катионов Nd^{+3} . Кроме того, различия в длине мостиковой связи $\text{Na}-\text{O}$, соединяющей слои перовскита и каменной соли, при одинаковом координационном окружении катионов щелочного металла Na^+ (КЧ = 9) также приводят к большей устойчивости слоистой структуры $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

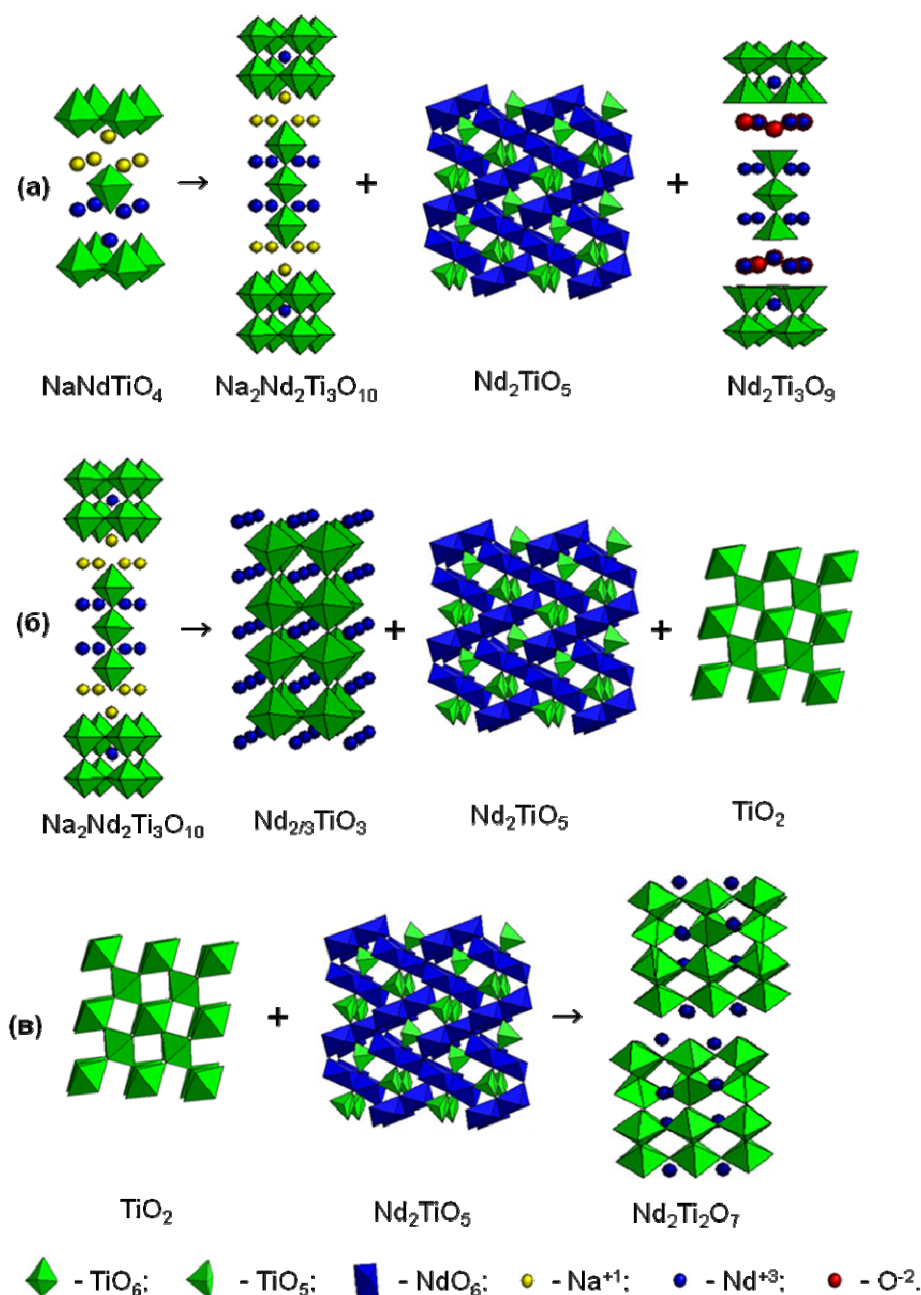


Рис. 1. Структурно-химические уравнения реакций: а – разложение NaNdTiO_4 , б – разложение $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, в – образование $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из продуктов разложения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ *IN SITU* МОНОКРИСТАЛЬНЫМИ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Дребуцак Т.Н.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, e-mail: tanya@xray.nsu.ru

²Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Известно, что разные полиморфные модификации лекарственных препаратов могут различаться по некоторым свойствам, важным для фармации и фармакологии. Для решения задач контролируемого получения нужных кристаллических форм лекарственных препаратов с улучшенными свойствами необходимо понимание механизмов полиморфных.

Изучение полиморфных превращений монокристалльными рентгеновскими методами *in situ* может дать информацию не только о кристаллических структурах до и после перехода, но и о некоторых других пространственных характеристиках переходов. В докладе рассматриваются некоторые типы полиморфных превращений в лекарственных препаратах и возможность их изучения монокристалльными методами, преимущества использования двухкоординатного детектора. Приводятся конкретные примеры изучения фазовых переходов в глицине ($\beta \Rightarrow \alpha$ при хранении в условиях увеличения влажности), хлорпропамиде ($\varepsilon \Rightarrow \varepsilon'$, $\beta \Rightarrow \beta^{II} \Rightarrow \beta^{III}$ при охлаждении, $\alpha \Rightarrow \alpha'$ при гидростатическом сжатии), толбутамиде ($III \Rightarrow III'$ при охлаждении, $I^L \Rightarrow I^H$ при нагревании).

В случае с глицином удалось определить изменение матрицы ориентации новой формы относительно старой и показать, что переход идет с разрывом водородных связей. На примере хлорпропамида и толбутамида разбираются различные варианты конформационных полиморфных превращений (изменение конформации всех молекул одновременно или изменение конформации только части молекул). Рассматриваются переходы с двойникованием при понижении симметрии и возникающие при этом проблемы расшифровки структур.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке интеграционного проекта №108, проекта 14.В37.21.1093 по программе ФЦП Минобрнауки РФ, программы "Фундаментальные науки медицине", проекта NSh-221.2012.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ И КОБАЛЬТИТОВ СТРОНЦИЯ

Анчарова У.В.¹, Черепанова С.В.², Ляхов Н.З.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,
630128, Кутателадзе, 18, ancharova@gmail.com*

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

Методами дифракции синхротронного излучения показано, что дифрактограммы сильно нестехиометрических составов $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{2.66}$, $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.64}$, $\text{Sr}(\text{Co}_{0.75}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.45}$, $\text{Sr}(\text{Co}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.47}$, $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})(\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.54}$ с кислородной стехиометрией близкой к браунмиллеритной $\text{ABO}_{2.5}$, содержат узкие интенсивные линии кубического перовскита и очень слабые и более широкие сверхструктурные пики. Все пики могут быть проиндексированы в удвоенной ячейке перовскита $a_{\text{per}} \times 2a_{\text{per}} \times a_{\text{per}}$ или в искаженной ячейке браунмиллерита $2^{1/2}a_{\text{per}} \times 4a_{\text{per}} \times 2^{1/2}a_{\text{per}}$. Однако, уточнение структуры методом Ритвельда показало, что расчетная дифракционная картина не соответствует экспериментальной по интенсивностям и ширинам сверхструктурных пиков.

Поэтому было произведено моделирование структуры сильно нестехиометрических нано-структурированных оксидов методом Монте-Карло и показано, что экспериментальные дифракционные картины соответствуют микродоменной структуре, где в матрице со структурой кубического перовскита распределены домены со структурой ромбического браунмиллерита, что подтверждается данными ПЭМ ВР. Расчет дифракционных картин производился по формуле Дебая.

Проведен систематический анализ влияния различных типов разупорядочения в сильно нестехиометрических оксидах на дифракционные картины. Показано, что одновременное присутствие в матрице перовскита трех типов доменов со структурой браунмиллерита $\{(abc), (bca), (cab)\}$ приводит к уширению слабых сверхструктурных пиков, а также к уширению основания интенсивных рефлексов. При этом ширина основных рефлексов практически не меняется. Эффект, проявляющийся на основных рефлексах, напоминает эффект теплового движения атомов в кристаллической решетке. Показано, что возникновение и уширение сверхструктурных рефлексов связано со слабыми

смещениями ионов B^{3+} и O^{2-} в тетраэдрических позициях относительно положений ионов матрицы и неполным (дискретным) разупорядочением их положений при вращении осей домена на 90° в 24 эквивалентных позиции.

Релаксация ромбического искажения решетки браунмиллерита в вакансионно-упорядоченной плоскости, производилась для каждого типа доменов $\{(abc), (bca), (cab)\}$ введением равновероятного расположения осей a , c относительно b $\{(abc), (-abc), (ab-c), (-ab-c)$, и т.д.}, что соответствует повороту цепочек тетраэдров на 90° . Показано, что для группы симметрии $Icmm$ наличие одновременно двух установок $\{(abc), (-ab-c)\}$ приводит к погасанию рефлексов (110), (130), (190), (211) и (213) браунмиллерита. Показано, что интенсивности сверхструктурных рефлексов увеличивается от заданной кислородной стехиометрии (количества браунмиллеритной компоненты) системы или с увеличением размера доменов (степени дальнего порядка). Ширины сверхструктурных рефлексов и подножия основных изменяются со степенью ромбического искажения структуры, а также связаны со степенью неоднородности катионного состава.

Анализ дифрактограмм $SrFeO_{2.82}$ показал, что состав $SrFeO_{2.75+x}$ имеет структуру ромбического ортоперовскита. Однако наличие широких сверхструктурных рефлексов и узких симметричных основных позволяет предположить микродоменную структуру по аналогии с описанными ранее случаями. В данном случае в матрице перовскита расположены домены ортоперовскита, развернутые на 90° относительно друг друга, что подтверждается данными ПЭМ ВР.

Показано, что при нагревании модифицированных ферритов и кобальтитов стронция структурные изменения связаны с фазовыми переходами входящих в структуру вакансионно-упорядоченных фаз. Для $SrFeO_{2.75+x}$ и $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.5+x}$ показано, что переход микродоменной структуры в структуру перовскита $ABO_{3-\delta}$ с разупорядоченными кислородными вакансиями происходит при температурах выше $350^\circ C$ и $700^\circ C$ соответственно.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Куприянов М.Ф., Рудская А.Г., Назаренко А.В., Тесленко П.Ю.

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5,
kupriyanovmf@sfedu.ru*

В качестве основных (исходных) подходов к структурному анализу современных функциональных материалов используются следующие положения:

1) Академик Н.В. Белов [1]: «Монокристалльные методы очень хороши как помощь порошковым методам в первые моменты расшифровки, но далее они уступают порошковым в смысле максимальной точности результатов и в возможности увидеть не только рефлекс, но и то, что имеет место как вокруг него, так и внутри путем изучения профиля линии»;

2) А. Гинье [2]: «Кристаллические несовершенства часто являются фактором 1-го порядка в определении физических свойств твердых тел, и в то же время, к большому огорчению физика, изучающего твердое тело, эти несовершенства являются фактором только 2-го порядка в явлениях дифракции. Рентгеновские лучи увеличивают до некоторой степени совершенства кристаллов, и с их помощью обычно бывает трудно обнаружить несовершенства и еще труднее их измерить. Эта фундаментальная особенность оказалась весьма благоприятной для кристаллохимии, так как давала возможность установить идеальную структуру кристаллов, исходя из реальных несовершенных кристаллов, но она стала тяжелым препятствием для физики твердого тела, выводы которой в настоящее время должны все еще основываться на структурах, не полностью выявленных экспериментально».

Разработка новых материалов различного назначения в настоящее время все более опирается на изучение фундаментальных взаимосвязей структурных характеристик и других физико-химических свойств этих веществ. Круг таких объектов (неорганических и органических) чрезвычайно разнообразен: от металлов и сплавов до белковых веществ, а фазовые состояния могут быть жидкими, газообразными, аморфными и кристаллическими.

Широкий круг проблем определений и уточнений структур современных функциональных материалов включает следующее:

1. Поликристаллические формы функциональных материалов, как правило, отличаются тем, что в зависимости от видов и концентраций различных дефектов параметры их структур варьируются. Поэтому на соответствующих рентгенограммах имеет место наложение дифракционных картин разных кристаллитов. Как правило, это не учитывается при уточнениях структурных параметров.
2. В методах рентгеноструктурного анализа поликристаллов все проблемы структурного анализа монокристаллов сохраняются: 1) корректное определение пространственных групп симметрии; 2) анализ формы дифракционных максимумов; 3) различные вклады атомных параметров в разные структурные амплитуды; 4) различные рассеивающие способности легких и тяжелых атомов; 5) модельные представления факторов Дебая-Валлера и др.

В докладе будет представлен анализ различных ограничений методов определения структур по порошковым рентгенодифракционным данным и оценены возможности их преодоления [3].

Работа проведена в рамках реализации госконтракта Министерства образования и науки № 14.А 18.21.0740.

Литература

- [1] Г. Липсон, Г. Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир. – 1972. – С. 285. (Из предисловия).
- [2] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М.: Физматлит. 1961. – 604 с.
- [3] Куприянов М.Ф., Рудская А.Г., Кофанова Н.Б., Кабиров Ю.В., Разумная А.Г. Современные методы структурного анализа веществ: учебник. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 288 с.

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННОГО
КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ PdAu/C**

**Зюзин Д.А., Пыряев П.А., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П.,
Мороз Б.Л., Бухтияров В.И.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, zyuzin@catalysis.ru*

Палладий-золотые катализаторы перспективны для использования в анодах водородных топливных элементов, поскольку они показывают более высокую каталитическую активность в реакции электроокисления водорода и стойкость к отравлению монооксидом углерода, чем известные Pt и PtRu катализаторы этой реакции [1]. В Институте катализа СО РАН разработан способ приготовления анодных катализаторов PdAu/C (C = синтетический мезопористый углеродный носитель Сибунит), который включает нанесение Pd(NO₃)₂ на композит, содержащий наночастицы Au⁰, и термообработку образца при 250 °С [2]. В настоящей работе методом рентгеновского дифракционного фазового анализа (РФА) изучены приготовленные этим способом катализаторы PdAu/C с различным соотношением мольных содержаний Pd:Au от 1 до 4 (по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА)), которое изменяли увеличивая количество внесенного Pd и оставляя количество Au постоянным.

РФА показал, что катализаторы содержат наночастицы твердого раствора Pd–Au с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) около 3 нм и примесь грубодисперсных частиц металлического золота с размером ОКР ~30 нм. С увеличением количества внесенного Pd параметр элементарной ячейки твердого раствора Pd–Au уменьшается. В соответствии с правилом Вегарда это означает, что мольная доля Pd в составе твердого раствора увеличивается. При этом, однако, для всех катализаторов соотношение мольных содержаний Pd и Au в фазе Pd–Au, найденное с помощью РФА, ниже соотношения Pd:Au во всем образце, определенного посредством РФЛА. Наблюдаемое расхождение позволяет заключить, что в исследуемых катализаторах, особенно в тех, в которых относительное содержание Pd высокое, значительная часть этого металла (до 2/3) находится в рентгеноаморфном состоянии.

Для объяснения полученных данных предложены две модели. Первая из них заключается в том, что биметаллические частицы в катализаторах PdAu/C имеют структуру типа «ядро-оболочка»: ядро частиц размером около 3 нм, представляющее собой твердый раствор Pd–Au, покрыто рентгеноаморфным слоем Pd толщиной до 1 нм. Альтернативная модель предполагает сосуществование на поверхности носителя частиц твердого раствора Pd–Au и рентгеноаморфных частиц металлического Pd с размером ОКР менее 2.5 нм. Для выявления характера локализации рентгеноаморфного Pd исследовали катализаторы PdAu/C (Pd:Au = 3.4), дополнительно прокаленные при более высоких, чем исходная, температурах (400–475 °С) в токе Ar. Было обнаружено, что дополнительная термообработка вызывает увеличение интенсивности дифракционных пиков твердого раствора Pd–Au, при этом средний размер ОКР частиц твердого раствора увеличивается с 3 до 3.5 нм, а параметр элементарной ячейки уменьшается, то есть мольное соотношение Pd:Au в фазе Pd–Au приближается к мольному соотношению Pd:Au во всем образце, определенному с помощью РФЛА. При этом по данным ПЭМ среднемассовый размер металлических частиц остается неизменным ($d_m = 4$ нм).

Отсюда сделан вывод, что катализаторы PdAu/C в исходном состоянии содержат биметаллические частицы со структурой типа «ядро-оболочка» (твердый раствор Pd–Au, покрытый слоем Pd). В результате прокаливания при 400–475 °С происходит миграция палладия из оболочки в твердый раствор с увеличением размера ОКР ядра, но без изменения размера биметаллических частиц. Сделанные выводы хорошо согласуются с результатами исследования катализаторов PdAu/C другими методами (электрохимическое определение поверхности нанесенных металлов, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и EXAFS).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 13-03-01003 А).

Литература

- [1] A.N. Simonov, P.A. Pyryaev, B.L. Moroz, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, *Electrocatalysis* 2012, **3**, 119.
- [2] П.А. Пыряев, А.Н. Симонов, Б.Л. Мороз, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон, *Патент РФ № 2428769*, опубликован 10.09.2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕГИДРАТИРОВАННОЙ, ОКСИДНОЙ И ГИДРАТИРОВАННОЙ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ Mg-Al И Mg-Ga ГИДРОТАЛЬКИТОВ

Леонтьева Н.Н.¹, Черепанова С.В.², Бельская О.Б.¹,
Дроздов В.А.¹, Талзи В.П.¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
Омск, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: n_n_leonteva@list.ru

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

В течение нескольких десятилетий большое внимание ученых из разных стран мира уделено исследованию слоистых двойных гидроксидов (СДГ), известных также как анионные глины или гидроталькиты. Это связано, в большей степени, с уникальными свойствами получаемых из них в интервале температур 450-700 °С оксидных фаз. К наиболее важным свойствам можно отнести «memo effect» («эффект памяти»), суть которого для определенных катионных составов заключается в способности к восстановлению слоистой структуры из оксида при контакте с водой. Этот эффект раскрывает большие возможности в применении СДГ как анионообменников [1], адсорбентов, нанокompозитов, функциональных материалов для различных приложений [2], в том числе и при синтезе носителей для катализаторов переработки углеводородов [3, 4].

В общем случае, класс слоистых двойных гидроксидов можно описать формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, где M^{2+} и M^{3+} двух- и трехвалентные катионы металлов, A^{n-} – межслоевой анион. К настоящему времени синтезированы гидроталькиты с разными катионными составами и межслоевыми анионами [5], исследованы их структурные характеристики, а также процессы термического разложения, однако, в литературе встречаются противоречивые данные, которые требуют детального изучения. Так, для Mg-Al и Mg-Ga гидроталькитов до сих пор не ясным остается вопрос о структуре дегидратированной фазы, образующейся при 200 °С. Кроме того, предметом дискуссий является структура оксидов, полученных при 550-600 °С, а также нет данных о влиянии соотношения Mg:Al и Mg:Ga на продукты гидратации соответствующих оксидов в воде.

В работе показано, что удаление молекул воды из межслоевых пространств (200-350 °С) приводит к трансформации исходного трехслойного политипа $3R_1$,

что на рентгенограммах выражается в изменении положения базальных рефлексов, а также в изменении соотношения интенсивностей пиков в области средних углов дифракции. Моделирование рентгеновской дифракционной картины в приближении одномерного разупорядочения показало, что в образовавшейся дегидратированной фазе с равными вероятностями присутствуют все возможные последовательности чередования слоев с небольшой долей турбостратного беспорядка. Охлаждение от 200 °С до комнатной температуры для Mg-Al гидроталькита приводит к обратимому восстановлению исходной структуры гидроталькита, для Mg-Ga подобной реконструкции не наблюдается. Прокалка до 600 °С приводит к разрушению слоистой структуры с образованием фаз Mg(Al)O_x и Mg(Ga)O_x оксидов, близких к структуре периклаза. Уточнение Ритвельда, выполненное в пространственной группе Fm3m не дало удовлетворительных результатов, так как не описывался дополнительный диффузный пик на 2θ=35.5°. Поэтому было выполнено уточнение Ритвельда при рассмотрении оксидов как шпинелеподобных в пространственной группе Fd3m со случайным заполнением октаэдрических (16c и 16d) и тетраэдрических (8a) пустот катионами. Для Mg(Al)O_x наблюдалось лучшее соответствие уточненного профиля по сравнению с Mg(Ga)O_x оксидом. Тем не менее, рассчитанная одномерная модель слоистой дефектной шпинели для Mg(Al)O_x, с упорядоченным расположением катионов в октаэдрических и смешанных октаэдро-тетраэдрических шпинельных слоях показала наилучшее соответствие экспериментальным данным. Гидратация оксидов в воде привела к полному восстановлению слоистой структуры Mg-Al и Mg-Ga гидроталькитов при максимальном содержании трехвалентного катиона (x=0.33). Уменьшение доли Al(Ga) привело к образованию дополнительной смешаннослойной фазы, состоящей из слоев гидроталькита и брусита, что было подтверждено моделированием рентгенограмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-90812-мол_рф_нр.

Литература

- [1] F.L. Theiss, S.J.P., G.A. Ayoko, R.L. Frost, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, **107**, 1123.
- [2] Li F., D.X., In X. Duan, in *Structure and bonding*, D.G. Evans, Editor. 2006, Springer, New York, USA, 193.
- [3] Palomares, A.E., A. Uzcátegui, and A. Corma, *Catalysis Today*, 2008, **137**(2–4), 261.
- [4] Sychev, M., et al., *Applied Clay Science*, 2001, **18**(1–2), 103.
- [5] D.G. Evance, R.T.S., Springer-Verlag Heidelberg: Berlin, Germany, 2006, 87.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ С ИЗМЕРЕНИЕМ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕГРАЛЬНЫМИ И ЛОКАЛЬНЫМИ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Лукина Е.А., Алексеев А.А., Журавлева П.Л.

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ») ул. Радио, 17, 107005, Москва, admin@viam.ru

При разработке новых наноструктурированных кристаллических материалов возникает необходимость исследования и расшифровки фазовых структур с локальностью до 1 нм. В данной работе предлагается ряд электронномикроскопических методик с применением сходящегося пучка [1]: прецизионное измерение периодов решеток методом построения карт псевдо-Кикучи линий с выбором геометрических мотивов для расчетов, локальное измерение толщины фольги с использованием эффекта визуализации экстинкционных полос в центральном дифракционном диске для расчета объемных долей мелкодисперсных включений фаз (рис. 1).

Традиционные методы измерения периодов решеток и областей когерентного рассеяния методом рентгеноструктурного анализа (РСА) дополнены измерением размеров ультрадисперсных выделений на малых брэгговских углах.

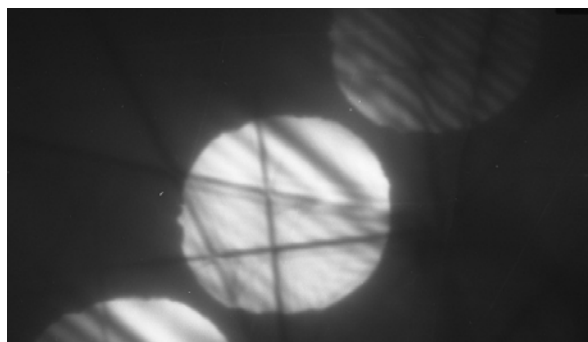


Рис. 1. Изображение псевдо-Кикучи линий в дифракционном диске в режиме сходящегося пучка.

Показано, что сочетание темнопольных методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), измерения размеров упрочняющих наноразмерных выделений с малоугловыми измерениями рассеяния рентгеновских лучей позволяет получить дополнительную информацию о строении переходной области частица-матрица [2].

Литература

- [1] R.C. Ecob, M.P. Shaw, A.J. Porter, B. Ralph «The application of convergent-beam electron diffraction to the detection of small symmetry changes accompanying phase transformations», *Philosophical Magazine A*, 1981, Vol. 44, No.5, 1117-1133
- [2] Лукина Е.А., Алексеев А.А., Антипов В.В. и др. «Фазовые превращения в процессе длительных низкотемпературных выдержек для сплавов 1424, В-1469 и 1441». *Физика металлов и металловедение*, 2011, том 112, №3, С. 253-261.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НОВОГО НАНОСТРУКТУРНОГО ОБЪЕКТА - ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ИЗ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Елисеев А.П.¹, Афанасьев В.П.¹, Пустоваров В.А.², Исакова А.А.¹,
Похиленко Н.П.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, E-mail: eliseev.ap@mail.ru

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Импактные алмазы (ИА) образуются при экстремально-высоких P-T параметрах (Т до 4000 °С, Р до 140 ГПа) из материнского графита или угля в результате твердофазных фазовых переходов при ударе метеорита. Попигайская астроблема на Севере Сибири (п/о Таймыр) является одним из наиболее крупных в мире кратеров диаметром около 100 км. Особенностью этого кратера является высокое содержание графита в породах: в результате импактного события 35 млн. лет назад здесь образовалось огромное количество импактных алмазов, которое в несколько раз превышает все известные запасы кимберлитовых алмазов. Основной интерес к месторождению базируется на высокой износоустойчивости ИА, которая превышает в 2-3 раза значения для кубического алмаза (фаза 3С). Предполагается, что это – результат присутствия в структуре гексагонального алмаза (лонсдейлита, 2Н) и наноразмерного поликристаллического 3С алмаза. Представляет интерес использование ИА в фотонике.

Установлено, что импактные алмазы (ИА) из Попигайской астроблемы, состоят из наноразмерных углеродных фаз: алмазной (3С, 2Н) с sp^3 гибридизацией (по данным РСА), а также графита (sp^2) в различном состоянии (комбинационное рассеяние света, КРС) при характерных размерах блоков в диапазоне от 10 до 100 нм. Край фундаментального поглощения для прозрачных ИА расположен около 5 эВ, что на 0.5 эВ меньше E_g для 3С алмаза типа IIa (5.47 эВ), что связывается с вкладом (~30%) фазы 2Н. Экспериментально определяемое положение края пропускания ИА хорошо согласуется с результатами *ab initio* расчетов E_g . Желтоватая окраска прозрачных ИА объясняется Рэлеевским рассеянием света на структурных дефектах, тогда как включения графита ответственны за серый до черного цвет некоторых образцов. В среднем ИК

УД-3-16

фиксируется собственное поглощение 3С фазы в диапазоне 1800-2800 см^{-1} в присутствии неидентифицируемых полос около 969, 1102, 1225, 1330 см^{-1} в однофононной области. Группы линий в диапазонах 658-645 см^{-1} и 2406-2362 см^{-1} обусловлены колебаниями во включениях твердого CO_2 в фазе 3С. В спектрах КРС прозрачных ИА доминирует группа уширенных линий около 1332 см^{-1} (трижды вырожденное колебание T_{2g} для фазы 3С, которое расщеплено на компоненты $A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$ для 2Н). В темных ИА фиксируются интенсивные полосы 1585, 1355 и 1460 см^{-1} от кристаллического, разупорядоченного и аморфного графита. Из неуглеродных минералов КРС фиксирует $\alpha\text{-SiO}_2$ (кварц), гематит, магнетит. Остаточные давления для магнетита и гематита они составляют 10 и 20 ГПа. Значительно меньшие значения для кварца (0.6 ГПа) связываются с произошедшими в структуре SiO_2 фазовыми переходами. Люминесцентные исследования с использованием синхротронного излучения (DESY, HASYLAB, Hamburg) показывают свечение в широких полосах 2.1, 2.38, и 2.84 эВ. В большинстве случаев тонкая структура в оптических спектрах теряется вследствие напряжений в структуре. Поведение формы электронно-колебательных систем в оптических спектрах для случая слабого электрон-фононного взаимодействия (алмаз) экспериментально промоделировано на примере азотно-вакансионных дефектов NV в кимберлитовых 3С алмазах с различной степенью деформации. Показана возможность аппроксимации оптических спектров набором гауссианов. В некоторых образцах ИА наблюдались бесфононные линии, хотя и значительно уширенные, а также следы характерной колебательной структуры в системах N3 и 638 нм, обусловленных азотно-вакансионными центрами N_3V и NV^- , соответственно. Одновременное присутствие различных по сложности азотных центров с существенно различной степенью агрегирования примесного азота в фазе 3С в ИА из Попигайской астроблемы отражает значительные вариации в P, T-параметрах и других условий при образовании импактных алмазов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-05-00568а).

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Цыбуля С.В.^{1,2}, Винокуров З.С.¹, Исупова Л.А.¹,
Куликовская Н.А.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Сложные оксиды состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) со структурой типа перовскита интенсивно исследуются на протяжении многих лет, благодаря комбинации магнитных и электронных свойств. В частности, в катализе соединения данного класса используются в высокотемпературных окислительных процессах. Каталитические свойства этих растворов зависят от методов приготовления и степени замещения катионов Ca. Увеличение содержания Ca^{2+} повышает подвижность анионов O^{2-} в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но в некоторых случаях ограничивает область формирования твердых растворов и может приводить к расслоению твердых растворов при участии в высокотемпературных процессах.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей формирования микроструктуры перовскитоподобных оксидов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, методами РФА и ПЭМВР, а также сравнению микроструктуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, с ранее изученными сериями $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$).

Методом полимерно-солевых композиций (метод Pechini) был синтезирован ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.5$). По данным РФА, в серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ зафиксировано наличие морфотропного перехода R-3c ($0 \leq x \leq 0.2$) \rightarrow Pm3m ($0.3 \leq x \leq 0.4$), связанного с постепенным увеличением содержания катионов Ca. Образцы с $x \geq 0.5$ являлись неоднородными, основной составляющей в которых являлась перовскитная фаза на основе $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$.

Участие образцов в каталитических реакциях окисления CO и CH_4 приводит к частичному расслоению твердых растворов и формированию планарных вакансий в структуре перовскита в направлении плоскостей (101). Стоит отметить, что характер расслоения твердых растворов различен для каждой из каталитических реакций, а степень расслоения увеличивается с ростом x.

УД-3-17

Для изучения термической стабильности твердых растворов проводилось *in situ* исследование образцов в высокотемпературной камере с использованием синхротронного излучения. Прокаливание образцов в воздушной среде практически не влияет на структуру и микроструктуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. Нагрев перовскитоподобных оксидов в вакууме, наоборот, приводит к частичному расслоению твердых растворов. Например, в $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ происходит выделение оксидов Co_3O_4 и CaO на поверхность $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, при этом частицы образованных фаз имеют размеры порядка 50 – 100 нм. Кроме того, часть поверхности $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ и La_2CoO_4 покрыта слоем CaO .

В результате проведенных исследований показано, что в сложных оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) формирование гетерогенных состояний или частичное расслоение в твердых растворах на основе перовскитоподобных оксидов происходит вследствие удаления кислорода из структуры образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_а № 12-03-31733.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ПОРОШКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Яценко Д.А., Цыбуля С.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,
yatsenko@catalysis.ru
Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

Рентгеновская дифракция является одним из основных физических методов, дающих информацию о фазовом составе, атомной структуре и наноструктуре исследуемых систем. Однако высокая дисперсность объектов часто затрудняет интерпретацию дифракционных картин традиционными методами рентгеноструктурного анализа. Проблемы с интерпретацией данных появляются, когда частицы имеют очень малые размеры – менее 3-4 нм. Такие образцы часто называют «рентгеноаморфными» и обычно для них только параметры ближнего порядка.

Альтернативным подходом является моделирование всего профиля рентгенограммы на основе атомной модели структуры наночастиц с учетом их формы и размеров. В последние годы такой подход активно развивается на основе использования формулы Дебая (Debye Function Analysis - DFA) [1, 2], связывающей межатомные расстояния объекта и дифракционную картину.

На конкретных примерах моделирования дифракционных картин нанокристаллических образцов гидроксида магния $Mg(OH)_2$, дигидрата оксида вольфрама $WO_3 \cdot 2H_2O$, оксида никеля NiO , диоксида кремния SiO_2 , псевдобемита $AlOOH \cdot 0.35H_2O$ и оксидов железа [3] показаны возможности метода DFA для решения задач определения и уточнения атомной структуры наноразмерных объектов, определения формы и размеров наночастиц [4].

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429.

Литература

- [1] P. Debye. Ann. Physik. 1915, **46**, 809.
- [2] С.В. Цыбуля, Д.А. Яценко. Журн. струк. химии 2012, **53**, S155.
- [3] Д.А. Яценко, В.П. Пахарукова, С.В. Цыбуля, и др. Журн. струк. химии. 2012, **53**, 554.
- [4] Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля. Известия РАН. Серия физическая. 2012, **76**, 472.

СОСТАВ И СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИРОДНЫХ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВОГО РЯДА

Солотчина Э.П., Солотчин П.А.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, просп. Коптюга, 3, E-mail: solot@igm.nsc.ru*

Среди карбонатов кальцит-доломитового ряда наименее изучены низкотемпературные магнезиальные кальциты, которые принято было считать твердыми растворами $MgCO_3$ в $CaCO_3$ [1]. Детальные структурные исследования Mg-кальцитов затруднены из-за отсутствия монокристаллов необходимого качества и размера. По химическому составу, положению основных аналитических пиков на рентгенограммах и ряда полос поглощения в ИК-спектрах Mg-кальциты располагаются между кальцитом $CaCO_3$ и доломитом ($CaMg[CO_3]_2$). Из значительного различия ионных радиусов Mg^{2+} (0,72Å) и Ca^{2+} (1,00Å) в шестерной координации следует, что твердые растворы системы $CaCO_3$ - $MgCO_3$ должны существовать лишь в ограниченном интервале содержания в них магния. Это означает, что Mg-кальциты, содержащие в структуре более чем несколько мол.% $MgCO_3$, должны быть метастабильны. Тем не менее, они широко распространены в природе и содержание $MgCO_3$ в Mg-кальцитах может достигать 43 мол.%, вплоть до состава Ca-избыточного доломита [2]. В настоящее время, исходя из кристаллохимических соображений, Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы, структура которых меняется в ряду кальцит–доломит от истинных твердых растворов до смешанослойных структур, определяя их устойчивость. Эти структуры представляют собой последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, образуя домены нанометрической размерности [3].

Количество магния в природных низкотемпературных Mg-кальцитах является важнейшим индикатором физических и химических условий среды их образования [1]. Хемогенные Mg-кальциты преобладают в донных осадках соленых озер с интенсивным карбонатонакоплением. Известно, что осаждение карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется рядом факторов: Mg^{2+}/Ca^{2+} -отношением в воде, её общей карбонатной щелочностью (концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3), соленостью, величиной pH,

температурой, органической продуктивностью озера [4]. Эти факторы контролируются водным балансом, зависящим от климатических условий в водосборном бассейне озера, что позволяет использовать Mg-кальциты для палеоклиматических реконструкций.

Детальная карбонатная минералогия озера Намши-Нур (Прибайкалье) рассмотрена нами по положению на дифрактограммах отражения $hkl=104$, величина которого служит мерой магниальности безводных карбонатов кальцит-доломитового ряда [5]. Для выявления всего спектра присутствующих в образцах карбонатных минералов использовалось разложение их сложных XRD-профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII (рис. 1). Определение содержания $MgCO_3$ в каждой из фаз проводилось по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания мол.% $MgCO_3$. Показано, что присутствие в осадках малых соленых озер низко-Mg кальцитов является индикатором гумидного климата, его аридизация приводит к осаждению серии высоко-Mg кальцитов.

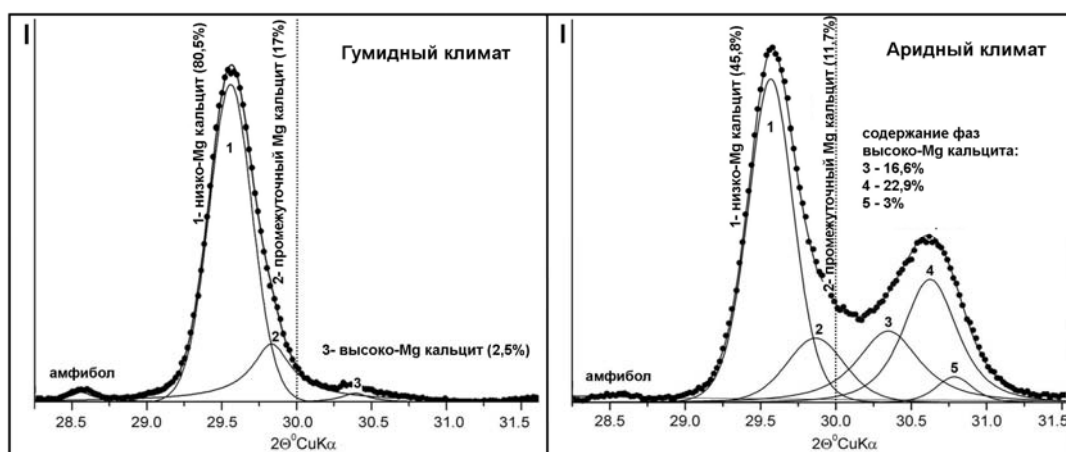


Рис. 1. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов в области проявления d_{104} пиков оз. Намши-Нур (Прибайкалье).
Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-00816а.

Литература

- [1] F.T. Mackenzie, *Carbonates: mineralogy and chemistry*. Ed. R. J. Reeder. Rev. Miner. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, U.S.A., 1983, **11**, 97.
- [2] V.A. Drits et al., *Canadian Miner.* 2005, **43**, 1255.
- [3] J.C. Deelman, *Low-temperature formation of dolomite and magnesite*. Open-access e-book, 2011, 512, <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>.
- [4] Г.О. Нечипоренко, Г.П. Бондаренко. *Условия образования морских карбонатов*. М.: Наука, 1988, 132.
- [5] W.D. Bischoff, S.K. Sharma, F.T. Mackenzie, *Amer. Miner.* 1985, **70**, 581.

**РАСШИФРОВКА СЛОЖНЫХ КАРТИН ДИФРАКЦИИ С
ПРИМЕНЕНИЕМ 3D МОДЕЛИ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

Зайцев Д.В., Алексеев А.А.

*Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ»)
105005, Москва, ул. Радио, 17, admin@viam.ru*

При дифракционных исследованиях многофазных сплавов возникает необходимость расшифровки картин дифракции, содержащих множество фазовых рефлексов, сформированных кристаллографически эквивалентно ориентированными в матрице выделениями фаз [1]. Подобные задачи позволяют решать построение в трехмерном пространстве модели узлов обратной решетки матрицы и фазы с учетом всех кристаллографически эквивалентных ориентаций фазы в матрице. Центральное сечение такой модели соответствует электронограмме, получаемой в просвечивающем электронном микроскопе. При соответствующих поворотах модели в обратном пространстве можно получить любую ось зоны в сечении. Возможность управления отображением в модели любых кристаллографически эквивалентных вариантов фазы в матрице позволяет разделить рефлексы различных фаз и их кристаллографически эквивалентных ориентаций на любых осях зон.

Литература

- [1] Алексеев А.А., Ананьев В.Н., Бер Л.Б., Капуткин Е.Я., Структура упрочняющих выделений, образующихся при высокотемпературном старении в сплавах системы Al-Cu-Mg, ФММ, 1993, т.75, вып.3, с.81-90.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 4.

Методы определения электронных характеристик вещества

ПРИМЕНЕНИЕ ЭСДО ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ PdO_x НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Данилова И.Г., Худорожков А.К., Зайковский В.И., Просвирин И.П.,
Паукштис Е.А., Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 5. E-mail: danig@catalysis.ru*

Известно множество факторов, способных повлиять на активность нанесенных катализаторов, наиболее важными из которых являются размер частиц, состояние и структура активного компонента, регулируемые процедурой приготовления катализатора. Разработка методов синтеза Pd-содержащих гетерогенных катализаторов требует неразрушающего экспресс-метода для характеристики геометрических и электронных свойств активного компонента.

В данной работе на примере серии безхлоридных 1% Pd катализаторов, различающихся природой предшественника и методом приготовления, изучено влияние размеров частиц на электронные спектры диффузного отражения оксида палладия, нанесенного на SiO₂, γ-Al₂O₃ и TiO₂. Средний размер частиц PdO_x оценен методом ПЭМВР. Изменение электронных свойств активного компонента сопоставлено с температурой восстановления PdO_x (ТПВ H₂) и с соотношением различных форм окисленного палладия на поверхности катализаторов (РФЭС и ИКС адсорбированного СО).

Оксид палладия относится к р-типу полупроводников. Ширина запрещенной зоны (E_g) массивного тетрагонального PdO, определенная оптическим методом, составляет 1.9 eV, что согласуется с литературными данными (0.8-2.2 eV [1]). Установлено, что при уменьшении среднего размера нанесенных частиц PdO от 20 до ~1 нм наблюдается голубой сдвиг края собственного поглощения в спектрах ЭСДО независимо от используемого оксидного носителя. С помощью методов XRD, EXAFS и XANES показано, что палладий во всех исследованных образцах катализаторов является двухвалентным и находится в кислородном окружении преимущественно в составе палладинита. Температура восстановления оксида палладия в PdO/Al₂O₃ катализаторах возрастает от 11 до 80 °С при уменьшении размера частиц от 10 до 1 нм. Зависимость E_g нанесенного PdO от среднего размера частиц имеет

отчетливый размерный характер (Рис. 1) и может быть использована для экспресс оценки среднего размера наночастиц в гетерогенных катализаторах.

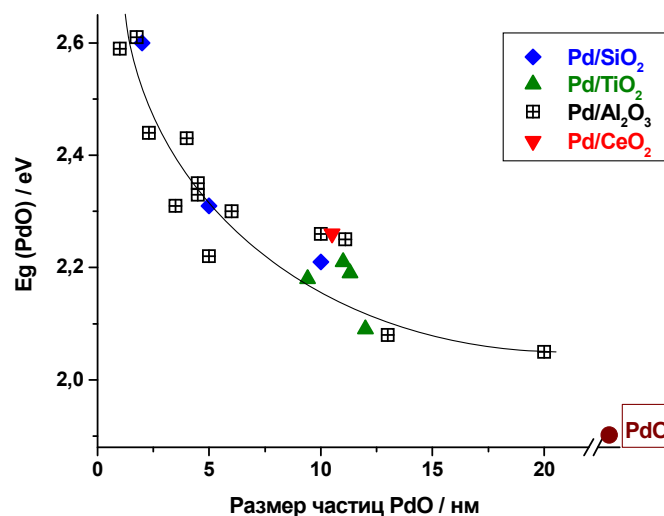


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны (E_g) нанесенного оксида палладия (определенной по краю собственного поглощения) от среднего размера частиц PdO.

Показано, что ЭСДО позволяет хорошо различить электронное состояние и координационное окружение атомов палладия в нанесенных катализаторах. Переход от сформировавшейся зонной структуры к дискретным электронным уровням при уменьшении размера наночастиц приводит к трансформации края полосы поглощения в пик поглощения. Наблюдение в спектре ЭСДО узкого симметричного пика в области $22000\text{--}23500\text{ см}^{-1}$ и интенсивной п.п. $38000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$ (d-d переход и полоса переноса заряда $L\rightarrow M\text{ Pd}^{2+}$ в D_{4h} симметрии) позволяет дискриминировать ионно-диспергированный и фазовый оксид палладия на поверхности носителей даже в высокодисперсных катализаторах. В случае сильного взаимодействия металл-носитель, например для малых частиц PdO на TiO_2 и CeO_2 , в ЭСДО спектре не наблюдается п.п. в длинноволновой области ниже края собственного поглощения носителя.

Использование выявленных закономерностей позволит применять ЭСДО как неразрушающий экспресс-метод для оценки дисперсности и электронного состояния палладия в нанесенных гетерогенных катализаторах, а также их перспективности в качестве катализаторов окисления CO и углеводородов.

Литература

[1] P.O. Nilsson, M.S. Shivaraman, *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1979, **12**, 1423.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА IN SITU МАГНИТОЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ДЛЯ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

Варнаков С.Н.^{1,2}, Косырев Н.Н.¹, Лященко С.А.¹, Тарасов И.А.¹,
Швец В.А.^{3,4}, Шевцов Д.В.^{1,2}, Овчинников С.Г.¹,
Заблуда В.Н.², Рыхлицкий С.В.³

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск,
Академгородок, 50, строение 38, vsn@iph.krasn.ru

²Сибирский государственный аэрокосмический университет
имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

⁴Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Магнитооптические методы достаточно широко для исследований магнитных и оптических свойств тонких магнитных пленок и наноструктур. Однако до сих пор процесс получения структуры и ее исследования были разделены во времени и пространстве, что не позволяло контролировать процесс *in situ*, т.е. непосредственно в процессе синтеза и в реальном масштабе времени.

В докладе будут представлены результаты разработки сверхвысоковакуумного технологического комплекса для синтеза низкоразмерных систем и покрытий, включающего в себя возможности неразрушающей *in situ* магнитной спектральной эллипсометрической диагностики, которая позволяет контролировать оптические, структурные и магнитные характеристики выращиваемых наноструктур с непрерывным магнитоэллипсометрическим мониторингом технологического процесса.

Возможности разработанного комплекса и предварительные результаты проведенных исследований будут показаны на примере тонких пленок железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН № 2.4, программы Президиума РАН № 24.34, интеграционного проекта СО РАН – ДВО РАН № 85, гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2), проекта РФФИ № 13-02-01265-а, гранта президента России (НШ-1044.2012.2) и при поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.В37.21.1276 и Гос. контракт № 14.513.11.0016.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ EXAFS Pd/Ga₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Смирнова Н.С.¹, Шляпин Д.А.¹, Аношкина Е.А.¹, Леонтьева Н.Н.¹,
Гуляева Т.И.¹, Шитова Н.Б.¹, Кочубей Д.И.², Цырульников П.Г.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54; E-mail: everinflame@gmail.com

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

Известно, что интерметаллические палладий-галлиевые соединения являются активными и высокоселективными катализаторами гидрирования ацетилена в этилен в газовой фазе [1]. Эти фазы могут быть получены как сплавлением металлов, так и при восстановлении нанесенных катализаторов Pd/Ga₂O₃ в токе водорода при повышенной температуре [2,3]. Нами предположено, что интерметаллические соединения Pd₂Ga, PdGa, образующиеся при восстановлении [3], могут быть эффективными катализаторами процесса жидкофазного гидрирования C₂H₂ в C₂H₄. В связи с этим целью работы было исследование состава, структуры и каталитических свойств восстановленных Pd/Ga₂O₃ катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена.

Катализаторы были получены пропиткой β-Ga₂O₃ (S_{БЭТ} = 14 м²/г) раствором нитрата палладия. Нанесенные образцы сушили 2 часа при 120 °С и затем восстанавливали в токе водорода при различных температурах (100, 200, 300, 350, 400 или 500 °С) в течение 3 ч. Полученные образцы были испытаны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена (4 об. % ацетилена, 90 об. % водорода, 6 об. % гелия, температура реакции 40 °С), а также исследованы методами РФА, EXAFS, хемосорбции СО.

Согласно данным, полученным с помощью EXAFS, в спектре образца Pd/Ga₂O₃, восстановленного в водороде при 200 °С, присутствуют пики, один из которых относится к расстоянию Pd-Pd 2.75 Å, соответствующему первой координационной сфере ГЦК палладия, а второй пик моделируется расстоянием Pd-Ga 2.57 Å. Это означает, что часть палладия находится в виде металла, а другая его часть образует сплав с галлием. В спектре EXAFS катализатора Pd/Ga₂O₃, восстановленного при 500 °С, расстояние Pd-Pd увеличено по сравнению с расстоянием Pd-Pd в металлическом палладии (2.75 Å) и составляет 2.84 Å, т.е. активный компонент в данном случае

УД-4-3

полностью находится в виде интерметаллического соединения (Pd_2Ga или PdGa [3]). Показано, что атомная каталитическая активность (АКА) катализатора, восстановленного при $500\text{ }^\circ\text{C}$, выше, чем АКА образца, восстановленного при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Авторы выражают благодарность Т. В. Киреевой, к.х.н. А. В. Шиловой за определение элементного состава образцов.

Литература

- [1] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, U. Wild, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal* 2008, **258**, 219.
- [2] J. Osswald, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal* 2008, **258**, 210.
- [3] A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, G. Rupprechter, *J. Catal* 2012, **286**, 13.

МАЛОУГЛОВЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GaAsSe ПРИ ЭНЕРГИЯХ ВБЛИЗИ КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ As И Se

Шарков М.Д., Бойко М.Е., Бойко А.М., Бобыль А.В., Конников С.Г.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26, mischar@mail.ioffe.ru*

Методика малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) позволяет оценивать размеры и форму однородных фрагментов образца (доменов, зерен, кластеров, пор, и т.д.). Также методом МУРР можно определять в образце пространственные характеристики сверхструктур (межплоскостные расстояния сверхрешеток, толщины слоев, высоту и ширину зерен в регулярной доменной сетке) [1]. Отдельную роль в МУРР-исследованиях играет методика, когда кривые качания МУРР регистрируются при величинах длины волны анализирующих пучков, близких к краям поглощения атомов вещества. В этом случае из сравнения спектров МУРР, полученных при разных величинах длины волны, можно установить связь между пространственными свойствами компонент образца определенного типа и их химическим составом.

Были измерены спектры МУРР в режиме отражения на образце многослойной пленки GaAs-GaSe при трех разных значениях длины волны: 1.54 Å (Cu K_α-линия), 1.043 Å (немного короче К-края As), 0.979 Å (незначительно короче К-края Se). На Рис. 1 приведена кривая качания МУРР, полученная при применении Cu K_α-излучения.

Как показывает Рис. 1, спектр МУРР, полученный при длине волны пучка Cu K_α, содержит широкий брэгговский пик, отвечающий набору значений толщины слоя пленки, параллельного поверхности образца, от 15 нм до 30 нм. При этом кривая МУРР, полученная с помощью пучка незначительно жестче К-края As, включает в себя брэгговский пик, соответствующий определенному значению толщины пленок – около 15 нм. Таким образом, эта величина – 15 нм – может быть связана с толщиной слоев, не содержащих атомов As (например, слои или параллельные поверхности доменные сети GaSe).

Аналогично оказывается, что спектр МУРР, полученный при пучке с энергией чуть выше К-края Se, содержит брэгговский пик, соответствующий толщине

УД-4-4

слоев около 25 нм. Отсюда следует, что этот пик отвечает пространственным параметрам компонент образца, не содержащим атомов Se (т.е. толщине слоев GaAs).

Показано, таким образом, что пленка твердого раствора GaAsSe состоит из слоев GaAs и GaSe. Показано, что толщины этих слоев составляют около 25 нм для GaAs, 15 нм для GaSe.

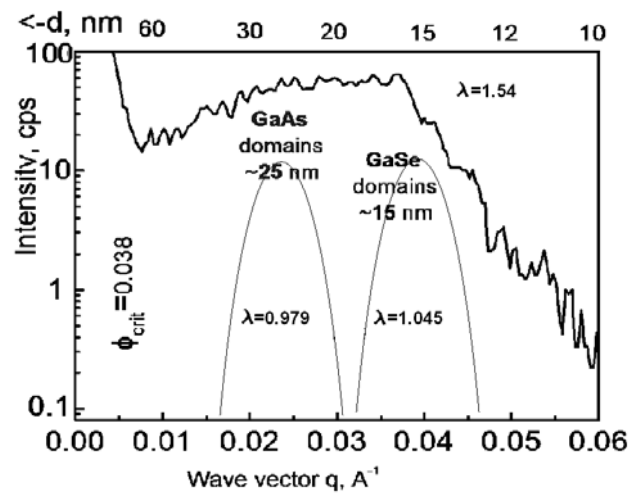


Рис. 1. Данные МУРР, полученные для пленки GaAsSe при длине волны $\text{Cu K}\alpha$.

Литература

- [1] М.Е. Воико, А.М. Воико, *Key Engineering Materials* 2010, **437**, 641.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ NSR КАТАЛИЗАТОРОВ Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ с NO_x

Смирнов М.Ю.¹, Калинин А.В.¹, Назимов Д.А.^{1,2},
Бухтияров В.И.^{1,2}, Ozensoy E.³

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, smirnov@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Bilkent University, 06800 Bilkent, Ankara, Turkey

Очистка выхлопных газов автомобилей от вредных примесей является важной практической задачей, для решения которой применяют сложные каталитические системы. В составе этих систем NSR (NO_x storage-reduction) катализаторы служат для нейтрализации оксидов азота. Они выполняют две функции: (1) окисление оксидов азота с фиксацией их в форме нитратов и (2) последующее восстановление нитратов до молекулярного азота. NSR катализаторы сами по себе являются сложными многокомпонентными системами, в состав которых входят активный компонент (металл платиновой группы), поглотитель NO_x (соединение щелочного или щелочноземельного металла) и носитель (Al₂O₃). Функционирование NSR катализаторов сталкивается с серьезной проблемой, связанной с присутствием в выхлопных газах оксидов серы, образующих при взаимодействии с компонентом-поглотителем устойчивые сульфаты, что препятствует образованию нитратов. Сообщалось, что подходящей заменой традиционного материала носителя Al₂O₃ на другой оксид можно повысить сероустойчивость NSR катализатора [1]. В работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано взаимодействие NO_x с модельными катализаторами Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂. Образцы катализаторов получали напылением в вакууме бария на тонкие пленки оксидов титана и циркония (толщина пленки < 100 Å), выращенные на подложке из сплава FeCrAlloy. Приготовленные таким образом модельные катализаторы обрабатывали в смеси NO₂ и кислорода, которую получали термическим разложением нитрата свинца в вакууме. РФЭ спектры записывали на спектрометре SPECS (Германия), используя излучение AlKα. В работе установлена природа поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии модельных катализаторов Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ с NO_x, и

УД-4-5

исследована их термическая стабильность. Изучено влияние предварительной термической обработки катализаторов, а также эффект обработки в смеси SO_2+O_2 на характер взаимодействия модельных катализаторов с NO_x . Исследована роль нанесенной платины на процессы образования нитратов в окислительной среде и превращения нитратов в N_2 в восстановительной среде. Обсуждаются перспективы использования TiO_2 и ZrO_2 в промышленных NSR катализаторах нейтрализации NO_x .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 12-03-91373-СТ).

Литература

- [1] H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, S. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B* 2009, **86**, 63.

ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ЕГО ИНТЕРКАЛАТОВ

Козлова С.Г.^{1,2}, Коротаев Е.В.¹, Мазалов Л.Н.^{1,2}, Бердинский А.С.³,
Лаврухина С.А.¹, Федоренко А.Д.¹, Перегудова Н.Н.¹, Соколов В.В.¹,
Филатова И.Ю.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
630090, просп. Академика Лаврентьева, 3. E-mail: korotaev@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

В настоящее время слоистый дисульфид молибдена MoS₂ и интеркалаты на его основе MMoS₂ (M=Ni, Cu, Ag и др.) привлекают внимание в связи с перспективностью их использования в качестве новых материалов твердотельной электроники, композиционных материалов, гетерофазных систем различного назначения, катализаторов в нефтяной промышленности [1-4].

В настоящей работе методом высокоэнергетической рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии с привлечением топологических методов квантовой химии (метод Бейдера и ELF) исследован характер распределения электронной плотности в дисульфиде молибдена и его интеркалатах. Получены данные об энергетическом спектре занятых и свободных состояний изучаемых соединений, характере электронных взаимодействий интеркалированных атомов с матрицей дисульфида MoS₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-00158-а.

Литература

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nature nanotechnology* 2011, **6**, 147-150.
- [2] A.S. Berdinsky, L.T. Chadderton, J.B. Yoo, A.K. Gutakovsky, V.E. Fedorov, L.N. Mazalov, D. Fink, *Applied Physics A* 2004, **00**, 1-7.
- [3] Л.Н. Мазалов, Г.К. Парыгина, С.В. Трубина, А.С. Голубь, Ю.Н. Новиков, С.В. Фоменко, *Известия Академии наук. Серия химическая* 2008, №12, 1-7.
- [4] А.С. Голубь, Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов, Ю.Н. Новиков, *Успехи химии* 2003, **72**, 138-158.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ Ni-Co-Mn-O СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Фролов Д.Д.¹, Гончаров В.Б.², Садовская Е.М.², Фёдорова А.А.¹,
Морозов И.В.¹, Аликина Г.М.², Садыков В.А.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

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

e-mail: gvb@catalysis.ru

Шпинели на основе переходных металлов (Me_3O_4) применяются, как в качестве электродных материалов [1], материалов для терморезисторов [2], так и в качестве катализаторов. Известно, что Co_3O_4 один из самых активных оксидных катализаторов окисления. В последние годы возрос интерес к многокомпонентным шпинелям, которые могут проявлять необычные свойства, по сравнению с исходными одинарными системами. Так, в работе [3] показано, что при частичном замещении Co на Mn ($Mn_xCo_{3-x}O_4$) электропроводность возрастает более чем на порядок вследствие образования пар катионов Co^{2+}/Co^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} . Предполагая, что образование таких пар влияет на подвижность кислорода в решетке оксида и на его каталитические свойства, мы провели исследование изотопного обмена кислорода на образцах многокомпонентных шпинелей на основе Co-Mn-Ni и протестировали эти образцы в реакциях паровой конверсии этана.

Экспериментальная часть. Синтез образцов производился методом термического разложения нитратов. Фазовый состав контролировался методом РФА. Строение определялось методом XAS-спектроскопии. Подвижность кислорода оксида изучалось методом изотопного обмена кислорода по методике SSITKA ($T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1\text{ атм}$, концентрации кислорода в потоке 1%).

Результаты и обсуждение. Были синтезированы образцы одно-, двух- и трехкомпонентных шпинелей, химический состав которых указан в таблице 1. Там же приведены данные XAS по катионному распределению. Исследование изотопного обмена кислорода показало, что скорость обмена возрастает при переходе от одинарных к многокомпонентным шпинелям. На основе численного моделирования динамики замещения ^{16}O на ^{18}O в образцах определены эффективные коэффициенты самодиффузии атомов кислорода решетки.

Таблица 1. Химический состав образцов, катионное распределение и эффективные коэффициенты диффузии кислорода в образцах.

Образец	Катионное распределение	Mn ⁴⁺ / Mn ³⁺	Mn ⁴⁺ / Co ²⁺	D _{eff} , 1/мин
Co ₃ O ₄	[Co ²⁺] _T [Co ³⁺] _O O ₄	-	-	0.7
Co _{1.8} Mn _{1.2} O ₄	[Co ²⁺] _T [Co ³⁺ _{0.8} Mn ³⁺ _{1.2}] _O O ₄	0	0	5
Ni _{0.33} Co _{1.33} Mn _{1.33} O ₄	[Co ²⁺] _T [Co ³⁺ _{0.33} Ni ²⁺ _{0.33} Mn ³⁺ _{0.33} Mn ⁴⁺ _{0.33}] _O O ₄	0.33	0.33	9
Ni _{0.6} Co _{1.2} Mn _{1.2} O ₄	[Co ²⁺] _T [Co ³⁺ _{0.2} Ni ²⁺ _{0.6} Mn ³⁺ _{0.6} Mn ⁴⁺ _{0.6}] _O O ₄	1	0.6	20
Ni _{0.9} Co _{0.6} Mn _{1.5} O ₄	[Co ²⁺ _{0.6} Mn ²⁺ _{0.4}] _T [Ni ²⁺ _{0.9} Mn ³⁺ _{0.2} Mn ⁴⁺ _{0.9}] _O O ₄	4.5	1.5	40

Наблюдаемые закономерности в изменении подвижности кислорода решетки можно объяснить с точки зрения строения образцов. Так, при переходе от Co₃O₄ к Co_{1.8}Mn_{1.2}O₄ часть Co³⁺ замещается на Ян-Теллеровский катион Mn³⁺. По данным РФА искажения структуры при этом не происходит, однако введение такого катиона в решётку ослабляет «жесткую» структуру Co₃O₄. При введении в структуру третьего металла – Ni, стабильного в степени окисления 2+ и занимающего часть октаэдрических пустот в решётке, для сохранения общего заряда начинается перераспределение Mn по степеням окисления 3+ и 4+. Подобное перераспределение приводит к образованию окислительно-восстановительных пар катионов (Co²⁺-Mn⁴⁺), внутри которых возможен перенос электрона. Образование катионов с высокими степенями окисления могут способствовать протеканию окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода, которые можно записать в виде квазихимического уравнения: 4Mn⁴⁺ + 2O²⁻ ↔ 4Mn³⁺ + O₂ + 2V_O.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00584-а).

Литература

- [1] A.C. Tavares et al. // *J. Electroanal. Chem.*, 1998, V. 449, Pp 91–100.
- [2] И.Т. Шефтель. Терморезисторы. М.: Наука. 1973.
- [3] H. Bordeneuve et al. // *Solid State Sciences*, 2010, V. 12, Pp. 379–386.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РФЭС ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каичев В.В.

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

В докладе рассматриваются методические особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для изучения химического состава, электронного и атомного строения тонких пленок и высокодисперсных катализаторов. Особое внимание уделяется технике послойного анализа, основанной на последовательном травлении поверхности исследуемых образцов с помощью пучка ионов Ar^+ и записи РФЭС спектров, а также определения энергии возбуждения плазмонных колебаний и ширины запрещенной зоны в диэлектриках и полупроводниках.

На примере исследования тонких пленок HfO_2/Si демонстрируются возможности послойного анализа для исследования химического состава как собственно оксидной пленки, так и интерфейсного слоя на границе пленка-подложка [1]. Показано, что толщина оксидного слоя SiO_2 на поверхности кремниевой подложки влияет на химический состав интерфейсного слоя. При толщине слоя SiO_2 около 20 нм в процессе синтеза пленки происходит образование на интерфейсной границе слоя силиката гафния; при толщине слоя SiO_2 равной 5 нм – слоя силицида гафния.

Установлено, что в ходе ионного травления оксидных пленок при высокой энергии ионов Ar^+ (>2 эВ), используемых для послойного анализа, в ряде случаев наблюдается частичное восстановление катионов металлов (Ta, Hf, и т.д. [1-3]), что затрудняет анализ химического состава пленок. В тоже время данный эффект может быть использован как способ генерации большого количества дефектов (поликвансий кислорода) в структуре оксидных пленок. Исследование спектральных свойств данных дефектов, играющих роль ловушек для дырок и электронов в структуре диэлектрических слоев, позволяет получать детальную информацию об электронном строении окисных пленок [2,3].

На примере исследования пленок $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ показано, что дополнительную информацию об электронном строении полупроводников и диэлектриков можно получать из анализа спектров валентной зоны, а также из спектров потерь, содержащих информацию об энергии возбуждения плазмонов и о ширине запрещенной зоны.

На примере исследований пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ и $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$, выращенных методом ALD [4], показано, что метод РФЭС позволяет однозначно доказать образование твердых растворов в данных системах. Для систем $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ установлено, что увеличение концентрации Al приводит к заметному изменению разницы энергий связи уровней $\text{O}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$. Следует отметить, что параметр Δ , равный разницы энергий связи уровней $\text{O}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$, не зависит от эффекта зарядки, приводящего к сдвигу линий в РФЭС спектрах, и действительно отражает распределение катионов Al и Hf в исследуемой пленке. Для стехиометрического оксида HfO_2 параметр $\Delta = 513.4 \pm 0.1$ эВ. Для твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ при увеличении атомного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ в пределах от 0.2 до 34 параметр Δ монотонно растет от 513.5 до 513.9 эВ. Образование твердых растворов в данной системе подтверждается также плавным увеличением величины щели запрещенной зоны с ростом концентрации Al. Для систем $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ параметр Δ меняется незначительно. Однако, наблюдаемое монотонное увеличение ширины щели (в пределах от 4.4 до 6.0 эВ) при увеличении концентрации Sc также указывает на образование твердого раствора в данной системе. Данный подход может быть использован для исследования различных систем на основе бинарных оксидов. В заключении рассматривается ряд примеров, демонстрирующих возможность применения послойного анализа для изучения высокодисперсных катализаторов. В частности приведен пример изучения распределения Zr в структуре стеклотканых носителей [5].

Литература

- [1] Т.П. Смирнова, В.В. Каичев, Л.В. Яковкина, В.И. Косяков, С.А. Белошапкин, Ф.А. Кузнецов, М.С. Лебедев, В.А. Гриценко, *Неорг. Матер.* **2008**, 44, 1086.
- [2] М.В. Иванов, Т.В. Перевалов, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, В.В. Каичев, *ЖЭТФ* **2011**, 139, 1182.
- [3] Т.П. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Gritsenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, *Microelectronic Eng.* **2013** (in press).
- [4] Каичев В.В., Дубинин Ю.В., Смирнова Т.П., Лебедев М.С. // *ЖСХ* **2011**, 52, 495.
- [5] T.S. Glazneva, V.V. Kaichev, E.A. Paukshtis et al. *J. Non-crystal. Solids* **2012**, 358, 1053.

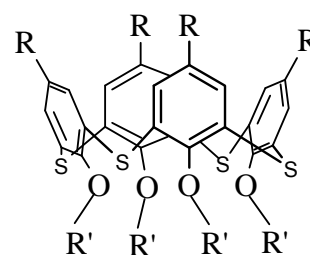
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТИАКАЛИКСАРЕНОВ ПО ДАННЫМ РФЭС, РЭС И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Торгов В.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия
E-mail: knatali@ngs.ru*

Разнообразие объектов супрамолекулярной химии и их способность проявлять свойства, характерные для высокоорганизованных биомолекул, такие как молекулярное распознавание, катализ, активный и селективный транспорт, привели к бурному развитию химии синтетических рецепторов. Работы последних лет позволяют говорить об исключительной перспективности использования в качестве молекул-«хозяев» каликсаренов – метациклофанов, в которых фенольные фрагменты связаны метиленовыми группами или мостиками, содержащими гетероатом (серу, кислород или азот). Наиболее широкие исследования связаны с «классическими» каликсаренами (мостик CH_2), тогда как тиакаликсарены изучены в гораздо меньшей степени.

В данной работе проведено комплексное рентгеноэлектронное, рентгеноспектральное и квантовохимическое изучение характера распределения электронной плотности ряда тиакаликсаренов в различной конформации и их ациклических аналогов.



Рентгеновские фотоэлектронные $\text{O}1s$, $\text{S}2p_{3/2,1/2}$, $\text{P}2p_{3/2,1/2}$ спектры атомов, входящих в состав изучаемых соединений были получены на электронном спектрометре ESCA-Specs. На рентгеновском ультрамягком спектрометре «Стеарат» были получены рентгеновские эмиссионные (K_α)-спектры атомов кислорода, (K_β)-спектры атомов серы и (K_β)-спектры атомов фосфора, входящих в состав изучаемых соединений. Квантовохимические расчеты электронной структуры модельных соединений были проведены в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP (базис M6-31G(TM)+*), программный комплекс Jaguar 7.5, Schrodinger Inc. На основании полученных результатов были построены теоретические рентгеновские K_β -спектры атомов серы и фосфора и K_α -спектры атомов кислорода,

позволяющие определить энергии связи ВЗМО и степень участия валентных АО атомов комплексов в соответствующие МО.

С применением рентгеновской спектроскопии и квантово-химических методов показано, что влияние заместителей в верхнем или нижнем ободке тиакаликсаренов на электронные характеристики мостиковых атомов серы существенно меньше, чем влияние конформационных изменений и находится в пределах погрешности рентгеноспектральных методов. При окислении мостиковых группировок до сульфоновых происходит закономерное снижение электронной плотности на атоме серы, что отражается в смещении полос в РЭС и РФЭС спектрах. Сопоставление ТКА и их ациклических аналогов показывает, что особенности РЭС спектров ТКА обусловлены образованием единой циклической π -системы с участием АО серы, что приводит к понижению энергии орбиталей, включающих p - π взаимодействия мостиковых атомов серы и ароматических фрагментов.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ

Коротаев Е.В.¹, Перегудова Н.Н.¹, Мазалов Л.Н.^{1,2}, Соколов В.В.¹,
Калинкин А.В.³, Диков Ю.П.⁴, Кучумов Б.М.¹, Топякова М.В.⁵,
Бердинский А.С.⁵, Величко А.А.⁵, Пичугин А.Ю.¹, Филатова И.Ю.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3. E-mail: korotaev@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

⁵Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Дисульфиды хрома-меди являются представителями класса слоистых дихалькогенидов, для которых основным элементом кристаллической структуры является слой S-M-S, состоящий из плоскости атомов металла, расположенной между двумя плоскостями, образованными атомами серы. Такие слои слабо связаны друг с другом, и соответствующие Ван-дер-Ваальсовы промежутки могут быть заполнены атомами или ионами других металлов, что позволяет создать различные нестехиометрические или интеркалированные соединения. Наличие анизотропных электрических, магнитных и оптических свойств, антиферромагнитной упорядоченности, магнитных фазовых переходов и фазовых переходов металл-диэлектрик позволяет рассматривать соответствующие соединения как перспективные материалы для создания приборов твердотельной электроники, магнитоэлектроники, устройств магнитной памяти и твердотельных источников тока и т.д.

В настоящей работе с использованием комплекса методов высокоэнергетической спектроскопии изучаются особенности строения слоистых дисульфидов хрома-меди, допированных атомами переходных металлов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ (M=V, Fe; $x=0-0.4$), полученных методами высокотемпературной химии. Было проведено комплексное изучение состава и электронного строения порошковых, керамических и кристаллических материалов на основе синтезированных интеркалированных дисульфидов хрома-меди.

Состав и строение исследуемых образцов были изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, сканирующей оже-спектроскопии. Электронное строение изучаемых объектов исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), рентгеновской эмиссионной (XES) и абсорбционной спектроскопии (XANES).

Показано, что синтезированные порошковые дисульфиды хрома-меди и созданные на их основе компактированные и керамические материалы соответствуют заданному стехиометрическому составу и строению.

В случае кристаллических образцов, выращенных из расплавов имеются области различного состава и строения. Наиболее интересной особенностью, наблюдающейся в соответствующих образцах, является наличие выделенных параллельных линейных медных включений, разделяющих области стехиометрического дисульфида хрома-меди.

Для изучения особенностей электронного и пространственного строения исследуемых образцов были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Совместное применение этих методов позволило определить строение валентной зоны и зоны проводимости, магнитное состояние атомов, входящих в состав изучаемых соединений, характер ближайшего окружения атомов, локализованных в Ван-дер-Ваальсовых промежутках и тройных слоях S-Cr-S. Проведенные исследования показали наличие в порошковых и керамических образцах различных зарядовых состояний меди (Cu^+ , Cu^{2+}) и атомов хрома (Cr^{3+} , Cr^{2+}). В случае кристаллических образцов CuCrS_2 атомы меди находятся в состоянии Cu^+ . Соотношение между числом атомов Cu(I), Cu(II) и Cr(III), Cr(II) меняется в зависимости от количества внедряемых атомов ванадия и железа. При допировании матрицы CuCrS_2 атомами ванадия, атомы ванадия замещают атомы хрома. Определено спиновое состояние атомов металлов в допированных дисульфидах хрома-меди. Рассмотрено влияние допирования на строение дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, а также ширины запрещенной зоны. Проанализирована природа адсорбированных примесей на поверхности порошковых, керамических и кристаллических образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-02-31589 мол_а.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Костюков А.И., Баронский М.Г., Расторгуев А.А., Снытников В.Н.,
Зайцева Н.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,
E-mail: ant.kostyukov@mail.ru*

Одним из наиболее чувствительных методов исследований электронной структуры является фотолюминесцентный (ФЛ) метод. Обычно этот метод применяется для малых концентраций люминесцирующих примесей, когда выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера. Известно, что оксидные алюмохромовые катализаторы, с концентрацией Cr_2O_3 от 1 до 25 масс.% имеют сложный элементный и фазовый состав [1]. Такие среды являются дисперсными, при распространении в них излучения происходит многократное рассеяние и перепоглощение, что приводит к искажению спектров ФЛ. Возможно, по этой причине алюмохромовые катализаторы с высокими концентрациями Cr_2O_3 методом ФЛ ранее не исследовались. ФЛ исследования модельных систем алюмохромовых катализаторов (МСК) с содержанием Cr_2O_3 до 11.3 масс.% позволили обнаружить люминесценцию Cr^{3+} в γ -, θ -, α - Al_2O_3 и показали возможность использования идеологии Cr^{3+} -зондирования.

Целью работы является изучение электронной структуры и определение фазового состава промышленных алюмохромовых катализаторов методом ФЛ. В качестве объекта исследования был выбран оксидный катализатор ИМ-2201, который представляет мелкодисперсный порошок серо-зеленого цвета с составом (масс.%) [2]: SiO_2 (11%) – Al_2O_3 (72%) – Cr_2O_3 (13%) – K_2O_3 (2,8%). Фазовый состав ИМ-2201 представлен α - Cr_2O_3 , а также γ - и α -модификациями Al_2O_3 .

Измерения спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ) катализатора ИМ-2201 проводили на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian) и спектральном комплексе открытой архитектуры УФ-видимого диапазона [3]. Для отнесения были записаны спектры ФЛ и ВФЛ $\text{Cr}^{3+}:\alpha$ - Al_2O_3 – монокристалла рубина с концентрацией Cr равной 0,01 масс.% и промышленного носителя Al_2O_3 ,

который по данным рентгенофазового анализа является γ -фазой. Концентрация Cr в носителе 0,004 масс.% – неконтролируемая примесь.

Обнаружено, что ИМ-2201 обладает ФЛ при комнатной температуре в области 650-850 нм с выраженным узким максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм. В спектрах ФЛ рубина и $\text{Cr}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются максимумы при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм и $\lambda_{\text{макс.}} = 696$ нм, соответственно. Спектр ФЛ ИМ-2201 имеет выраженное длинноволновое плечо в области 700-850 нм, в отличие от узкой полосы ФЛ рубина. Известно, что ФЛ рубина обусловлена резонансным d-d переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в $\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Этот же переход в спектре ФЛ носителя имеет максимум при $\lambda_{\text{макс.}} = 696$ нм. Выявление в спектре ФЛ ИМ-2201 полос с максимумами $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм и $\lambda_{\text{макс.}} = 696$ нм указывает на присутствие в этом катализаторе γ - и α -фаз Al_2O_3 . ФЛ исследования образцов МСК подтверждают такое отнесение. Плечо в области (700-850) нм может быть объяснено наличием в составе катализатора промоторов K^+ .

В спектрах ВФЛ ИМ-2201, рубина, $\text{Cr}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отчетливо проявляются две полосы (350-450) нм и (500-600) нм с максимумами при значениях: $\lambda_1 \sim 410$ нм и $\lambda_2 \sim 555$ нм; $\lambda_1 \sim 400$ нм и $\lambda_2 \sim 560$ нм; $\lambda_1 \sim 430$ нм и $\lambda_2 \sim 580$ нм, соответственно. Анализ спектров ВФЛ ИМ-2201, рубина, $\text{Cr}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и сопоставление со спектрами ВФЛ МСК показывает, что полосу (350-450) нм следует отнести с ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, а полосу (500-600) нм с ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ электронно-колебательным переходам в $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]. Такое отнесение переходов доказывает, что в спектре ФЛ ИМ-2201 доминирующая роль принадлежит Cr^{3+} в α - и γ -фазах Al_2O_3 .

Проведенные исследования показали возможность использования ФЛ методик для изучения высококонцентрированных алюмохромовых катализаторов. Доминирующая роль в ФЛ ИМ-2201 принадлежит Cr^{3+} в α - и γ -фазах Al_2O_3 . Продемонстрирована возможность определения фазового состава с использованием Cr^{3+} - зонда.

Литература

- [1] Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, *Кинетика и Катализ* 2010, Т. 51, **6**, 929.
- [2] И.Р. Сагбиев, И.Ш. Абдуллин, *Перспективные материалы* 2007, **5**, 93.
- [3] А.А. Rastorguev, V.I. Belyi, *Physical Review B* 2007, **23**, 235315.
- [4] В.Н. Снытников, В.О. Стояновский, *Кинетика и Катализ* 2008, Т. 49, **2**, 307.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РФЭС, ЭЛЕКТРОХИМИИ, ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Михлин Ю.Л.¹, Вишнякова Е.В.¹, Романченко А.С.¹, Сайкова С.В.²,
Лихацкий М.Н.¹, Ларичев Ю.В.³, Тузиков Ф.В.³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск,
yumikh@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Наночастицы серебра (Ag НЧ) являются важным компонентом функциональных наноматериалов, применение которых в значительной мере определяется особенностями НЧ и зависят от состава, размера, формы, агрегации, подложки и т.д. Реакции, например, окисления наноразмерного серебра интенсивно изучались в гетерогенном катализе, но в водных средах исследованы гораздо меньше. Целью работы было установление промежуточных и конечных продуктов и факторов, влияющих на особенности поведения Ag НЧ, в основном, иммобилизованных, при окислении и в других реакциях при контакте с водными растворами, а также на антибактериальную активность.

Несколько типов НЧ, в частности, безоболочечные квазисферические частицы диаметром 3-5 нм и около 10 нм, и частицы таких же размеров с оболочками из L-глюкозы и цитрат-ионов, соответственно, а также золи высокой концентрации с цитратом и желатозой в качестве стабилизаторов. синтезированы химическим восстановлением в водных растворах. Для характеристики частиц был использован комплекс методов *in situ* (SAXS, оптическая спектроскопия) и *ex situ* (РФЭС, XANES, ПЭМ, АСМ, СТМ/СТС).

Для малых безоболочечных частиц, полученных восстановлением борогидридом натрия и иммобилизованных на высокоориентированном пирографите (ВОПГ), в туннельных спектрах, измеренных на воздухе, обнаружен эффект резистивного переключения, обусловленный редокс-реакциями и переносом серебра между НЧ и зондом. Электрохимическое поведение в 1 М NaOH частиц, осажденных на ВОПГ, изучено с помощью циклической вольтамперометрии и РФЭС. Необычно, что на более крупных, 10-12 нм безоболочечных частицах подавлено формирование 3D Ag₂O (тогда как 3-5 нм частицы окисляются почти целиком), а последующее образование AgO

происходит при меньшем перенапряжении, чем на объемном металле и наночастицах других типов. Наличие органической оболочки увеличивает количество окисленного серебра вблизи поверхности частиц, снижает содержание ОН-групп, атомарного электрофильного и нуклеофильного кислорода, и замедляет анодное окисление НЧ. Антибактериальная активность Ag НЧ к *E. Coli* выше для малых НЧ. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что важным фактором, определяющим механизмы реакций и нетривиальное поведение наночастиц серебра в контакте с водной средой, является мобильность Ag, высвобождаемого наночастицами, которая, в свою очередь, зависит от размера, оболочки и других характеристик частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 8580.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПИРАЗОЛИЛПИРИМИДИНАМИ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Бушуев М.Б.¹, Далецкий В.А.¹, Пищур Д.П.¹, Корольков И.В.¹,
Гатилов Ю.В.², Николаенкова Е.Б.², Кривопапов В.П.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090, bushuev@niic.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090

Важной задачей науки о материалах является синтез соединений Fe(II), демонстрирующих кооперативный спиновый переход из низкоспинового (S=0, HS) в высокоспиновое (S=2, BS) состояние при комнатной или более высоких температурах [1]. Предпринимаются попытки создания наноструктур на основе таких комплексов [2]. Для практического применения этих соединений необходимо наличие гистерезиса на зависимостях $\chi_m T(T)$ (бистабильность).

Недавно наша группа начала работу по синтезу комплексов Fe(II) с пиразолилпиримидинами с целью получения соединений, обладающих высокотемпературным кооперативным спиновым переходом. Первые результаты показали, что 2,4-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидины являются лигандами сравнительно слабого поля. Это приводит к получению BS комплексов, либо комплексов, обладающих низкотемпературным спиновым переходом. Комплекс $Fe(L^1)_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ($L^1 = 2,4$ -бис(1H-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин) был получен в виде двух полиморфных модификаций. Одна из них обладает постепенным спиновым переходом без гистерезиса, $T_c \sim 150$ K, $\Delta H = 5.50$ кДж/моль, $\Delta S = 42.0$ Дж/(моль·K). По данным метода РФА переход не сопровождается изменением структуры фазы. Вторая модификация находится в BS состоянии в интервале температур 80 – 300 K.

Для усиления поля лигандов мы заменили одну пиразолильную группу в 2,4-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновом остове и получили серию новых гибридных соединений, 2-(пиридин-2-ил)-4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинов. При 300 K комплексы Fe(II) с этими лигандами находятся в HS состоянии и переходят в BS состояние при нагревании. Детальное исследование комплекса $Fe(L^2)_2(BF_4)_2 \cdot xH_2O$ ($L^2 = 4$ -(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиримидин) выявило необычную взаимосвязь магнитных и фазовых

превращений: исходная фаза может быть превращена в одну из трех фаз, – A^{HC} , B^{HC} и C^{HC} – проявляющих различный характер спинового перехода. Отмечена возможность взаимопревращения фаз в данной системе. По данным метода магнитной восприимчивости фазы B^{HC} и C^{HC} демонстрируют при нагревании постепенный переход без гистерезиса, $T_c \sim 320$ К, фаза A^{HC} – резкий переход с гистерезисом ($T_{c\uparrow} = 490$ К, $T_{c\downarrow} = 360$ К) и беспрецедентно большой областью бистабильности. Гистерезисные эффекты наблюдаются также для тепловых эффектов, полученных методом ДСК. Температуры прямого и обратного перехода хорошо согласуются с температурами, полученными из магнетохимических данных. Энтальпия и энтропия перехода $A^{HC} \rightarrow A^{BC}$ оцениваются как 27.2 кДж/моль и 56.2 Дж/(моль·К), соответственно.

Количественная оценка кооперативных эффектов для перехода $A^{HC} \leftrightarrow A^{BC}$ проведена с использованием модели регулярных растворов Шлихтера-Дрикамера [3] и доменной модели Сораи-Секи [4]. Феноменологический параметр кооперативного взаимодействия Γ , рассчитанный в рамках модели регулярных растворов, составляет 8.8 кДж/моль. Таким образом, $\Gamma > 2RT_c$. Данное неравенство выполняется для систем, обладающих резким спиновым переходом, сопровождающимся гистерезисом, что согласуется с экспериментальными данными для перехода $A^{HC} \leftrightarrow A^{BC}$. В рамках модели Сораи-Секи проведен расчёт параметра n – числа молекул комплекса в домене, одновременно переходящих из HC в BC состояние. Эта величина составляет 45.9. Значения параметров Γ и n являются значительными по абсолютной величине и превышают таковые для большинства известных комплексов железа(II) [5]. Таким образом, обе модели описывают переход $A^{HC} \leftrightarrow A^{BC}$ как кооперативный.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-31032 мол-а).

Литература

- [1] P. Gutlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 585.
- [2] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3313.
- [3] C.P. Slichter, H.G. Drikamer, *J. Chem. Phys.* 1972, **56**, 2142.
- [4] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 1974, **35**, 555.
- [5] O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 3003.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 5.

Методы определения дисперсности и текстурных характеристик

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ РЕФЛЕКСОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДУБЛЕТНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Пугачев В.М.^{1,2}, Карпушкина Ю.В.¹, Додонов В.Г.¹, Захаров Ю.А.^{1,2}

¹Кемеровский госуниверситет, Кемерово, ул. Красная, 6, vm@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Проблема анализа размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) включает в себя два аспекта: 1) выявление профиля т.н. функции уширения (УФ) и адекватное определение ширины этого профиля; 2) интерпретация полученной информации (расчет или оценка размеров). Настоящая работа посвящена первому, основные проблемы при этом: получение инструментальной функции (ИФ) – профиля дифракционно преломленного первичного рентгеновского пучка; исключение ИФ из экспериментального профиля (ЭФ); учет дублетности излучения и возможных наложений с другими рефлексамми (особенно в много фазных системах). Разрабатываемая методика включает в себя два основных этапа: 1) получение качественного дублетного профиля ИФ в заданном месте дифрактограммы; 2) свертка ИФ с УФ и сравнение полученного модельного профиля (МП) с профилем ЭФ.

Первый этап заключается в следующем. Сначала подробно измеряется профиль самого дальнего рефлекса эталонного вещества на достаточно узких щелях. Разумеется, в этой области обычно наблюдается полное разрешение α -дублета, но это не так важно. Затем производится перенос этого профиля к любому заданному углу путем уменьшения синусов брэгговских углов во всех точках с соответствующим коэффициентом. Таким способом в заданном месте получается дифракционный отклик первичного пучка с высоким разрешением, как при использовании перед детектором сверхтонкой щели. Далее этот профиль размывается П-образной функцией, соответствующей реальному размеру этой щели, и специально подбираемой корректирующей функцией (КФ), которая нивелирует иные факторы (рис. 1). Подбор параметров КФ производится на основе сопоставления получаемых МП и ЭФ эталона во всей дифракционной области. Необходимость в использовании КФ сходит на нет в больших углах.

Вся эта сложная процедура требует времени, но производится один раз. Далее используются найденные в результате этой подготовительной работы

УД-5-1

параметры, и получение инструментального профиля в заданном месте – мгновенный компьютерный расчет.

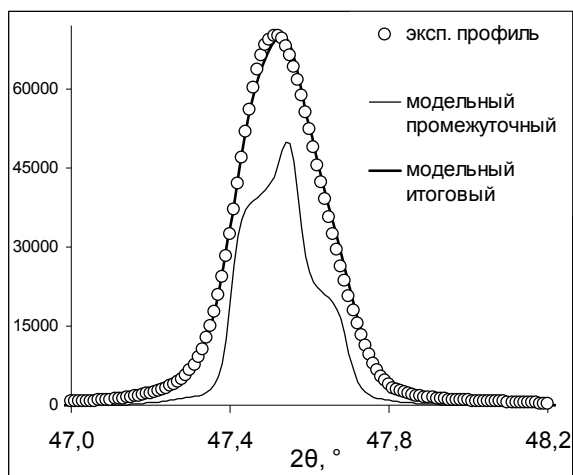


Рис. 1. Моделирование ИФ на примере рефлекса 102 ZnO (эталон)

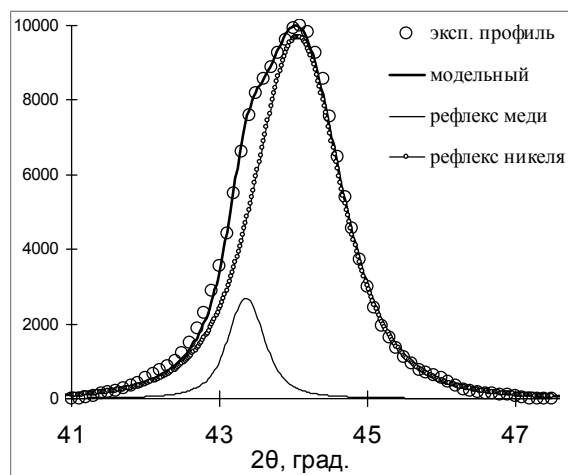


Рис. 2. Моделирование суммарного профиля ЭФ рефлексов 111 ГЦК меди и никеля

На втором этапе вычисляется свертка полученной ИФ с УФ. В качестве УФ (а также и КФ) хорошо подходит (как мы ее назвали) модифицированная функция

Коши (МКФ) $\frac{1}{(1+ax^2)^b} - c$, для которой подбирается не только параметр

ширины a , но и параметр формы – степень b . Дополнительное понижение постаментов на величину c необходимо для принудительного зануления УФ в области 3-5° от максимума, поскольку при малой степени b сама функция Коши убывает слишком медленно. В окончательном виде МКФ лучше нормировать по максимуму. Профиль МКФ при больших степенях b приближается к экспоненциальному, таким образом, эта функция является некой удобной комбинацией этих двух типов функций, обычно и используемых для аппроксимации ИФ и УФ.

Далее можно уже просто складывать МП двух и более перекрывающихся рефлексов, сопоставляя результат (МНК и иные варианты) со сложным экспериментальным профилем, и получать вполне адекватную информацию как об их угловом положении, так и о величине уширения (рис. 2). При помощи описанного алгоритма исследован широкий ряд образцов в двойных и тройных системах металлов железной группы и меди, получены данные о размере ОКР, построены зависимости параметров решетки от состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт 14.В.37.21.0081).

ПРИМЕНЕНИЕ X-RAY КАРТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Саланов А.Н., Супрун Е.А., Никулин В.В., Тихов С.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5, Россия,
E-mail: salanov@catalysis.ru*

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) с рентгеновским микроанализом (РМА) широко применяются как для исследования морфологии и химического состава материалов [1], так и для получения карт распределения химических элементов по поверхности срезов (шлифов) образцов, которые используются для анализа строения сложных гетерофазных материалов [2]. Карты распределения элементов по поверхности срезов получают в ходе накопления спектров характеристического рентгеновского излучения в каждой точке поверхности при сканировании электронного зонда по исследуемому образцу. Для изучения строения керамометаллов (керметов), полученных на основе порошков металлов Co (~80 wt.%) и Al (~20 wt.%) были получены и проанализированы карты распределения Co, Al и O по поверхности срезов монолита образцов кермета [3]. Содержание кобальта выделялось зеленым цветом, алюминия – красным, кислорода – синим. Отдельные карты для Co, Al и O указывают на неоднородное распределение этих элементов по объему образца кермета. Для определения состава фаз и их распределения по поверхности среза образца получали изображение кермета путем смешивания карт для Co, Al и O и последующим наложением смешанной карты элементов на микроскопическое изображение среза кермета. Для смешивания цветов применили RGB (Red, Green, Blue) модель, в которой смешивание основных цветов R и G дает желтый цвет, G и B – голубой, а B и R – пурпурный цвет. В ходе процедуры смешивания карт элементов, интенсивности соответствующих цветов в каждой точке поверхности для всех трех элементов складывались, а полученное суммарное значение цвета наносилось на соответствующую точку микроскопического изображения. На изображении поверхности участка кермета, полученном в результате действия этой процедуры, четко видны проявившиеся области с близкими цветовыми оттенками, при этом они

УД-5-2

совпадают с областями с близкой микроструктурой. Цветовые оттенки соответствуют определенному химическому составу, а области поверхности, заполненные этими цветовыми оттенками, относятся к фазам соответствующего состава. Области, представляющие собой ядра кермета, в основном окрашены в зеленый цвет, что свидетельствует о значительной доле металлического кобальта в составе ядер кермета. Кроме того в ядрах кермета наблюдаются вкрапления желтого цвета, указывающие на содержание фазы интерметаллида CoAl в составе ядер. Внешняя поверхность ядер покрыта оболочкой толщиной ~1 мкм, которая имеет фиолетовый оттенок. Этот оттенок указывает на химический состав оболочки, включающий оксидную фазу Al₂O₃. При сопоставлении микроскопического изображения и смешанной карты для Co, Al и O можно установить химический состав микроструктурных фрагментов, образующих ядра керметов. В основном ядра состоят из светлых полос, состоящих из металлического Co. Темные прослойки между слоями кобальта представляют собой фазу интерметаллида CoAl, а слой, покрывающий внешнюю поверхность ядер, состоит из оксидной фазы типа Al₂O₃. Область кермета, обозначенная материнской средой окрашена оттенками голубого цвета, что указывает на оксидную природу матрицы, окружающей металлические ядра кермета. Получение и анализ карт распределения Co, Al и O на поверхности срезов образцов позволило установить строение сложных гетерофазных керметов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429 и Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-08-00704.

Литература

- [1] J. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and x-Ray Microanalysis. Springer, 2007.
- [2] D.S. Bright. Analytical Chemistry, 1991, V. 63, № 4, 243 A.
- [3] A. Andreev, A. Salanov, S. Tikhov, S. Cherepanova, V. Zaikovskii, V. Usoltsev, V. Sadykov, O. Lapina, Journal of Materials Science and Engineering A2(2) (2012) 121-136.

ПОЗИТРОННАЯ ДИАГНОСТИКА СВОБОДНЫХ ОБЪЁМОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И АМОРФИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Батурин А.А.^{1,2}, Кузнецов П.В.², Лидер А.М.², Лаптев Р.С.²,
Бордулёв Ю.С.², Рахматулина Т.В.¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, пр. Академический, 2/4, abat@ispms.tsc.ru

²Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30

Функциональные металлические наноматериалы, полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД) обладают неравновесной структурой границ зёрен, характеристикой которой является избыточный свободный объём. Для выявления свободных объёмов в наноматериалах и аморфизированных материалах хорошо зарекомендовал себя метод позитронной спектроскопии, который обладает высокой локальной чувствительностью к вакансионным дефектам и их комплексам. В работе на основе литературных данных и собственных результатов, полученных на цифровом спектрометрическом комплексе, разработанном на базе кафедры общей физики Физико-технического института ТПУ, обобщены результаты исследований наноструктурированных и аморфизированных металлических материалов (TiNi, Ni, Ti, Cu и др.) после ИПД методами позитронной спектроскопии.

Разработанный комплекс объединяет методы спектрометрии времени жизни позитронов (СВЖП) и доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Данные методы могут реализовываться как в одном эксперименте, на одном образце, так и по отдельности. Применение этих экспериментальных методик одновременно позволяет получить временное и импульсное распределения аннигиляционных γ -квантов, т.е. наиболее полные качественные и количественные данные об электронной структуре исследуемого вещества. В качестве источника позитронов используется радиоактивный изотоп $^{44}\text{Ti}(p, \gamma)$. Источник позитронов располагается между двумя образцами материала, образуя, так называемую, «сэндвич-геометрию», что позволяет проводить измерения на воздухе.

Технология СВЖП заключается в измерении промежутка времени между реперным и аннигиляционным γ -квантами. Временной спектр состоит из

УД-5-3

вкладов различных компонент и соответствующих им интенсивностей. Эти компоненты несут информацию об объемных дефектах в твердом теле и их концентрациях [1].

В спектрометрии ДУАЛ проводятся измерения энергетического сдвига аннигиляционных γ -квантов от значения 0,511 МэВ. Этот сдвиг образуется вследствие ненулевого момента аннигилирующей электрон-позитронной пары и используется для исследования импульсного распределения электронов в исследуемом материале. В рамках метода ДУАЛ также реализована схема совпадений, позволяющая на три порядка уменьшить фон, что позволяет наблюдать высоко-импульсную часть спектра от аннигиляции позитронов с электронами глубоких оболочек атомов. Анализ этой части спектра позволяет определять химический состав элементов в месте аннигиляции позитронов.

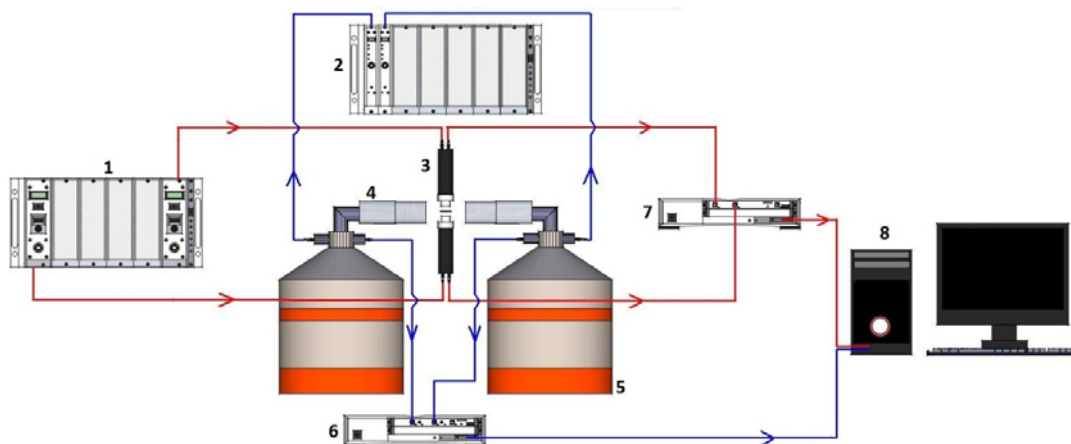


Рис. 1. Разработанный спектрометрический комплекс: 1 – блок питания сцинтиляционных детекторов; 2-блок питания полупроводниковых детекторов; 3 – сцинтиляционные детекторы с фотоумножителями; 4 – полупроводниковый детектор; 6 – дигитайзер для измерения СВЖП; 7 – дигитайзер для измерения ДУАЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований СО РАН: проекты III.23.1.1 и III.23.2.2, а также проекта №27 Программы фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН и проекта №8.21 Программы Президиума РАН.

Литература

- [1] Лотков А.И., Батурин А.А. Позитронная спектроскопия В2-соединений титана. Электронная структура. Точечные дефекты. Мартенситные превращения. Томск: изд-во НТЛ. 2004. 232с.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Полуянов С.А., Тузиков Ф.В., Коскин А.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: ylarichev@gmail.com*

Высокозольные углеродные материалы представляют интерес для различных сфер применения, таких, как катализаторы и их носители, адсорбенты, суперконденсаторы. Данные материалы представляют собой оксидную матрицу с нанесенной на нее углеродной фазой. Известно достаточно большое количество способов приготовления таких материалов, которое со временем возрастает, но проблема эффективного исследования данных систем остается нерешенной.

Как правило, наиболее интересные образцы таких материалов представляют собой высокодисперсные разупорядоченные объекты, что затрудняет применение метода традиционной рентгеновской дифрактометрии. Использование в качестве матриц легких оксидов (например, SiO_2) зачастую не позволяет эффективно использовать электронную микроскопию, по всей вероятности, из-за невысокого контраста между оксидной и углеродной фазами. Адсорбционные методы позволяют определить удельную поверхность углерод-минерального композита, однако из этих данных сложно сделать какие-либо выводы о размерах частиц оксидной матрицы и о возможном ее спекании в случае процессе эксплуатации такого материала при высоких температурах.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет получать структурно-дисперсную информацию обо всех частицах (неоднородностях электронной плотности) в образцах. Ранее нами была предложена методика отдельного получения структурной информации от различных фаз в нанесенных катализаторах. На основе разработанной методики был исследован ряд углерод-минеральных композитов, проанализированы структурные особенности оксидной и углеродной фаз, проведено сравнение данных метода МУРР с традиционными методами исследования данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РАН № 70 (на 2010-2012 гг).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(III) И Pt(IV) СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПОСЛЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ОКСИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Лихацкий М.Н.¹, Карачаров А.А.¹, Подлипская Т.Ю.², Михлин Ю.Л.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, lixmax@icct.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3, niic@niic.nsc.ru

Наночастицы благородных металлов (НБМ) и их соединений являются широко исследуемыми модельными объектами нанонауки и находят применение в катализе, сенсорных, биомедицинских и пр. приложениях. При этом механизмы предкристаллизационных стадий, нуклеации и роста НБМ в растворах поняты недостаточно и практически не используются для управления параметрами наночастиц. Системы Au-S и Pt-S изучались в основном с точки зрения стабильности гидросульфидных комплексов применительно к геохимическим приложениям, хотя замедленная нуклеация в процессах восстановления хлоридных комплексов Au(III) и Pt(IV) сульфидом натрия при комнатной температуре делает удобным изучение кристаллизации. Классическая модель [1] предполагает одновременную нуклеацию зародышей твердой фазы, их увеличение до размеров критических и последующий рост при присоединении ионов (атомов, молекул) из пересыщенного раствора и далее за счет оствальдовского созревания; другие модели предполагают коалесценцию кластеров или коллоидных частиц на различных стадиях кристаллизации. Векилов с сотр. [2] предложили двухстадийный механизм, согласно которому нуклеация происходит путём формирования пересыщенных «плотных» жидких капель, внутри которых и появляются зародыши. Ранее нами показано, что промежуточные продукты восстановления Au(III) и Pt(IV) сульфидом натрия могут быть неустойчивы на воздухе при высушивании, в условиях сверхвысокого вакуума и могут подвергаться радиационному повреждению рентгеновским излучением и электронным пучком, что вызывает необходимость применения методов *in situ* и приемов, исключающих восстановление окисленных форм металлов при использовании синхротронного излучения. Целью настоящей работы было изучение образования и превращения *in situ* промежуточных структур, образующихся при восстановлении HAuCl_4 и H_2PtCl_6 сульфидом натрия в водных растворах, а также их превращений *ex situ*, в т.ч. после осаждения на оксидные подложки.

Системы $\text{HAuCl}_4\text{-Na}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-Na}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$ были изучены при молярном отношении [металл]/[S] 1:3 методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в жидкостной ячейке, динамического рассеяния света (DLS), малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), EXAFS в режиме измерения спектров «на пропускание» и др. При смешивании реагентов как при восстановлении Au(III), так и Pt(IV) образовывались светло-коричневые растворы с экспоненциально затухающими с увеличением длины волны оптическими спектрами поглощения и шириной оптической запрещенной зоны около 1,5 эВ. Методы, примененные *ex situ*, малоинформативны: на изображениях ПЭМ в обоих случаях обнаруживаются «наносети», которые с увеличением экспозиции плавятся до наночастиц металла, а в спектрах РФЭС Au 4f и Pt 4f доминируют компоненты, отвечающие, соответственно, Au^0 и Pt^0 , хотя плазмонные пики в оптических спектрах поглощения отсутствовали. По данным EXAFS (спектры Au L_{II,III}-края) в системе $\text{HAuCl}_4\text{-Na}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$ получаются малые кластеры $\text{Au}_{2n}\text{S}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с координационным числом $N_{\text{Au-S}}=1.1$ и длиной связи $R_{\text{Au-S}}=2.32\pm 0,02 \text{ \AA}$. Данные DLS, подтвержденные наблюдениями с помощью АСМ в жидкости, указывают на возникновение численно доминирующих в растворе и легко деформируемых иглой кантилевера «квазизидких капель» диаметром до ≈ 20 нм, и крупных, растущих в течение нескольких часов до ≈ 200 нм глобул. Кривые SAXS, демонстрирующие наклон графика Порода в диапазоне $0,8 < q < 2,0 \text{ нм}^{-1}$ $-2.7\pm 0,4$, указывают на отсутствие резкой межфазной границы квазизидкий кластер-растворитель.

С помощью ПЭМ показано, что при осаждении промежуточных продуктов на поверхности оксидов (SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , ZrO(OH)_2 , TiO_2 , CuO) образуются мелкие, размером 2-5 нм, наночастицы, за исключением оксида меди, на котором максимум распределения находится при 10,8 нм. Укрупнение частиц в последнем случае сопровождается, как следует из анализа энергодисперсионных спектров и данных РФЭС, образованием Cu_2S , т.е. восстановлением оксида меди (II). Отметим, что такие системы могут быть перспективны для фотокатализа.

В работе сформулирована модель предкристаллизации, учитывающая концентрирование растворенных кластеров внутри квазизидких капель, которые находятся в равновесии с более крупными глобулами, представляющими собой компартаменты, в которых в дальнейшем происходит нуклеация и рост кристаллов.

Литература

- [1] LaMer, V.K., Dinegar, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, **72**, 4847-4854.
 [2] Vekilov *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012, **24**, 193101.

ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ ХЕМОСОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Яковина О.А., Лисицын А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5,
yakovina@catalysis.ru; gorgi@mail.ru*

Хемосорбция H_2 и O_2 (НС и ОС, соответственно), а также титрование адсорбированных H_2 и O_2 (НТ и ОТ) позволяют определить дисперсность наночастиц Pt (долю поверхностных атомов, Pt_s/Pt_t) и проследить за ее изменением при варьировании условий синтеза катализатора или дополнительных обработках. Мы попытались выяснить, могут ли данные методы быть чувствительны к изменению состояния *ультрадисперсных* частиц, то есть частиц, все атомы которых уже доступны для адсорбата ($D=100\%$). Основные эксперименты проведены с образцами Pt/ γ - Al_2O_3 , учитывая возможность получения в данном случае кластеров, состоящих из нескольких атомов платины [1,2]. Хемосорбционные измерения были выполнены в комплексе с экспериментами по температурному программированию (ТПВ и ТПД- H_2). Характер кривых ТПВ подтверждал сильное взаимодействие γ - Al_2O_3 с предшественником металла, особенно если последний содержал хлор ($T_{\text{макс}} \sim 260^\circ\text{C}$, рис. 1а). В области от 50 до -50°C удельный объем быстро адсорбировавшегося H_2 (импульсная методика) почти не зависел от температуры и соответствовал, в зависимости от катализатора, значениям H/Pt 0.8-1.2, указывая, тем самым, на высокую дисперсность образцов Pt/ γ - Al_2O_3 . Обработка водородом при более высоких температурах вызывала значительные изменения в профилях ТПД- H_2 (увеличение объема $H_{2,\text{дес}}$ и сдвиг десорбции в высокотемпературную область; рис. 1б), что известно для систем Pt/ γ - Al_2O_3 и может свидетельствовать о структурных изменениях в нанесенных кластерах [3]. Значения ОС составляли примерно половину от НС, что типично для высокодисперсных Pt катализаторов, а значения НТ и ОТ при первом титровании были близки к ожидаемым из соотношений $НТ=НС+2(ОС)$ и $ОТ=ОС+0.5(НС)$. Вместе с тем, адсорбционная емкость (АЕ) могла существенно снижаться в процессе многократного титрования ($ОТ1-НТ1-ОТ2-...-НТn-ОТn$), тогда как для Pt катализаторов обычно сообщается о постоянстве или постепенном увеличении

АЕ (для Pt на восстанавливаемых оксидах известно о резком падении ОТ ко второму циклу). Снижение АЕ образцов Pt/ γ -Al₂O₃ сопровождалось уменьшением объема водорода, детектируемого при ТПД-H₂, что указывало на понижение способности H₂ к адсорбции или титрованию адсорбированного кислорода. Причиной, по-видимому, является накопление воды, образующейся при титровании и остающейся прочно адсорбированной на атомах/кластерах платины, как предполагается в ряде работ [4], или на близлежащих центрах носителя. Повторное восстановление катализатора полностью восстанавливало адсорбционную емкость. Наиболее интересным результатом является то, что характер изменения АЕ и предельные значения ОТ_n и НТ_n зависели от использованного предшественника металла, поверхностной концентрации Pt и тех обработок, которые проводились с образцами (некоторые примеры – на рис. 1в). При этом изменения в состоянии нанесенного компонента, проявлявшиеся в значениях ОТ₁/ОТ_n или НТ₁/НТ_n, отражались и на каталитических свойствах образцов.

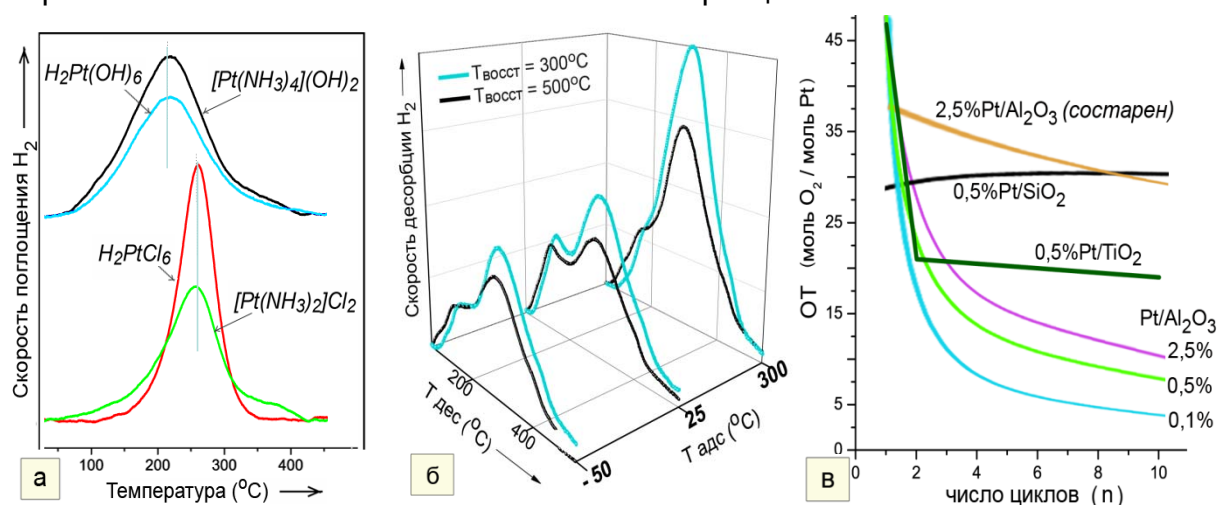


Рис. 1. (а) Типичные профили ТПВ для образцов Pt/Al₂O₃, полученных разложением различных комплексов платины (O₂ при 500°C). (б) Десорбция H₂ с образцов 0,5%Pt/Al₂O₃ (адсорбция в токе H₂/Ar при указанной температуре (с последующим охлаждением при T_{адс}>25°C); нагрев при ТПД до 500°C, 50°/мин). (в) Примеры изменения адсорбционной емкости в ходе многократного титрования.

Литература

- [1] J.H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C.-W. Yi, D. H. Kim et al., *Science* 2009, **325**, 1670.
- [2] S.A. Bradley, W. Sinkler, D.A. Blom, W. Bigelow, et al., *Catal. Lett.* 2012, **142**, 176.
- [3] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, et al., *ChemCatChem* 2011, **3**, 200.
- [4] A.S. Belyi, M.D. Smolikov, D.I. Kir'yanov, et al., *Russ. J. Gen. Chem.* 2007, **77**, 2243.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ

Семенова О.И., Девятова С.Ф., Могильников К.П.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, E-mail: oisem@isp.nsc.ru*

Слои низкотемпературного нитрида кремния ($\text{SiN}_x\text{:H}$) нашли применение в микроэлектронике при изготовлении интегральных схем, охлаждаемых и неохлаждаемых фотоприёмных устройств ИК-диапазона, антиотражающих и пассивирующих покрытий для солнечных элементов. В последние годы интерес к пленкам $\text{SiN}_x\text{:H}$ существенно возрос ввиду их использования в структурах кремниевой фотоники, занимающейся разработкой современных систем оптической передачи информации [1].

Плѐнки $\text{SiN}_x\text{:H}$ синтезировали по реакции аммонолиза моносилана при пониженном давлении (0.15 - 0,8 Торр) в интервале температур от 140 до 200 °С в плазме ВЧ - разряда (13.56 МГц). Низкие температуры синтеза делают этот способ пригодным для получения требуемых структур, но условия осаждения способствуют формированию пористой структуры слоев. Главной задачей исследования являлось определение влияния основных параметров процесса осаждения (температура и мощность ВЧ разряда) на пористую структуру пленок.

Для изучения пористости тонких слоев использовался разработанный нами новый метод определения основных структурных параметров нанопористых материалов, основанный на исследовании адсорбции в тонких пористых слоях [2]. Особенностью разработанной методики является использование эллипсометрических измерений для определения количества адсорбата в порах в зависимости от относительного давления паров адсорбата. Из изотермы адсорбции рассчитывалось распределение пор по размерам.

Литература

- [1] D. Lockwood, L. Ravesi, Silicon Photonics II (Topics in Appl.Phys. V.119, Springer, 2011).
- [2] К.П. Могильников, О.И. Семенова, Журн. Стр. Химии 2011, **52**, 914.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И ХАРАКТЕРА ПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОНЦЕНТРАТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Максимовский Е.А., Ткачев Е.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, pavel-chem@yandex.ru*

Перспективной областью применения органоzeлей наночастиц металлов является их использование в качестве чернил на металлической основе (metal-based inkjet inks) для принтерной печати микросхем [1]. Нами разработан метод электрофоретического выделения стабильных жидких концентратов наночастиц золота и серебра с концентрацией металла 1-2 моль/л (10-40% масс.; органоzeли с таким содержанием металла невозможно получить исключительно синтетическим путем) из обратномиецеллярных растворов бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) [2]. Электронные спектры поглощения пленок, полученных нанесением капли концентрата на подложку (стекло, кремний) и высушиванием на воздухе, идентичны спектрам исходных органоzeлей, что свидетельствует об отсутствии коагуляции наночастиц в процессе высыхания. Для формирования коагуляционных контактов между наночастицами использовался этанол – реагент, часто применяющийся для выделения наночастиц их мицелл [3]. Обработка концентрата этанолом и 30%-ным раствором воды в этаноле и последующее высушивание при комнатной температуре привели к формированию на поверхности подложки блестящих зеркальных пленок. Сильный сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область свидетельствовал о коагуляции наночастиц (рис. 1).

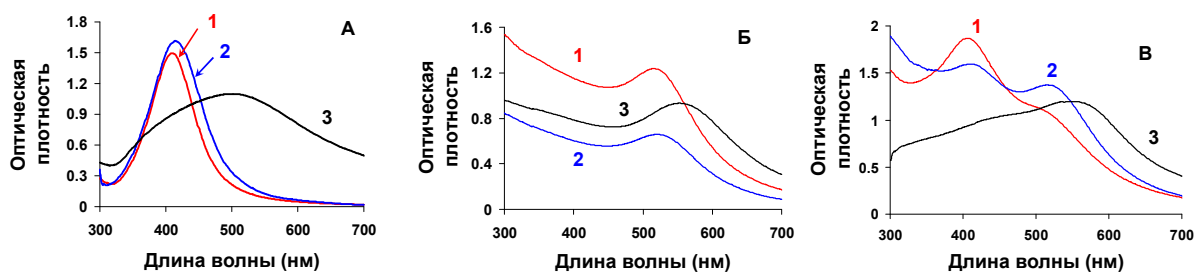


Рис. 1. Спектры исходных растворов (1), высушенных пленок до обработки (2) и пленок после обработки спиртом (3) для серебра (А), золота (Б) и их смеси (В).

Состав и морфология полученных пленок исследовались методами энергодисперсионного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Пленки, полученные обработкой этанолом, содержат порядка 70% металла,

УД-5-8

имеют структуру кораллов (рис. 2, фото 1) и не проводят электрический ток. Пленки, полученные обработкой 30%-ным раствором воды в этаноле, имеют более плотную структуру с меньшим количеством полостей (рис. 2, фото 2), содержание металла составляет 80-90% массовых в зависимости от времени обработки (1-5 минут). После дополнительной температурной обработки в течение 2 часов при температуре 200 °С образуются пленки с поликристаллической зернистой структурой (аналогичной шлифу металла).

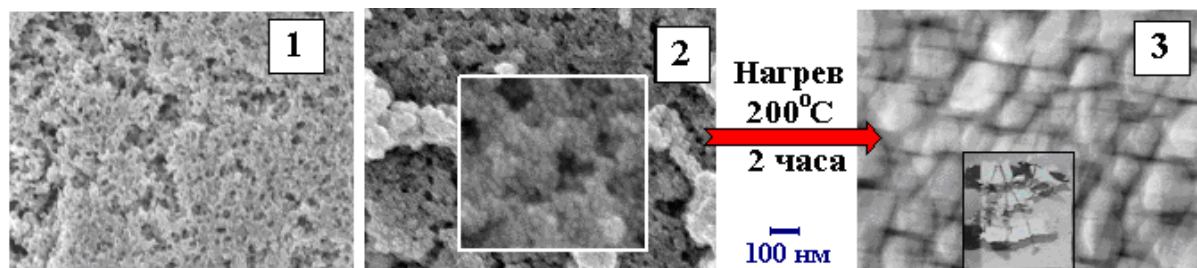


Рис. 2. СЭМ-изображения пленок, полученных обработкой высушенного концентрата наночастиц золота этанолом (1) высушенного концентрата наночастиц серебра 30% об. раствором воды в этаноле (2, 3). Образец, приведенный на фото 3, дополнительно подвергся термической обработке в течение 2 часов при температуре 200 °С. На врезке - буква «Z» в натуральную величину, нарисованная серебряным концентратом на стекле.

В зависимости от содержания металла пленки, полученные водно-спиртовой обработкой, обладают полуметаллическим или металлическим характером зависимости электрического сопротивления от температуры (рис. 3).

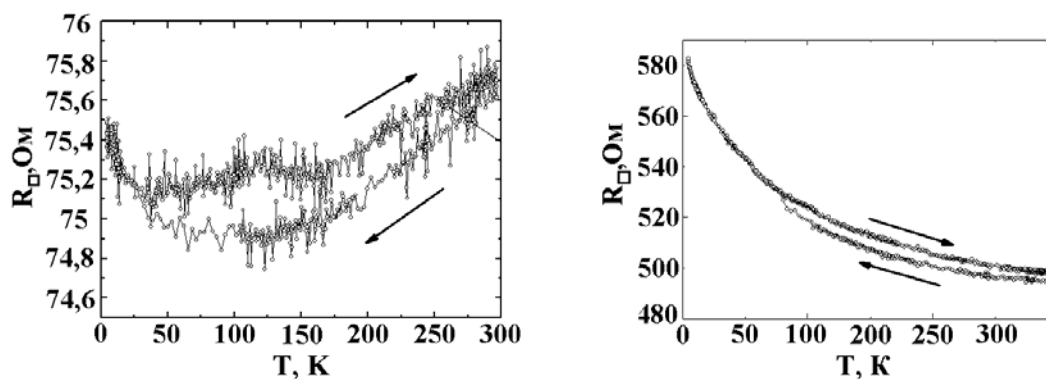


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления золотых пленок в интервале 4.2-300 К. Слева – образец с металлическим сопротивлением, справа – с полуметаллическим.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00092) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственное соглашение № 8472 от 31 августа 2012 г.)

Литература

- [1] M. Blosi, S. Albonetti, F. Gatti, et al, *Dyes and Pigments* 2012, **94**, 355.
- [2] A.I. Bulavchenko, P.S. Popovetskiy, *Langmuir* 2010, **26**, 736.
- [3] В.Ю. Гак, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов, *Химия высоких энергий* 2010, **44**, 560.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 6.

Термоаналитические методы

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМОРФИЗМА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ (IV)

Троицкая И.Б.¹, Васильева И.Г.²

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, troitskaia@isp.nsc.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, kamarz@niic.nsc.ru

Высший оксид германия существует в виде нескольких полиморфных модификаций, где термодинамически стабильными являются рутил- и β -GeO₂ фазы, а метастабильная тригональная α -GeO₂ со структурой α -кварца, на Т-х диаграмме расположена в высокотемпературном поле рутил-фазы. Фазовые превращения α -GeO₂ могут идти разными маршрутами, так переход $\alpha \rightarrow$ рутил происходит при температурах от 190 до 700°C, а переход $\alpha \rightarrow \beta$ идет выше 1000°C, и часто реализуется образованием другой метастабильной фазы β' -GeO₂. Поскольку маршруты и характеристики этих фазовых превращений значимо зависят от исходного состояния α -GeO₂, то исследования, направленные на выяснения тонких различий состояний получаемых в разных условиях кристаллов, вызывают повышенный интерес. В докладе представлены результаты эксперимента, выполненные на фазово-чистых и качественных субмикронных кристаллах α -GeO₂, полученных нами кислотным химическим осаждением из водных аммиачных растворов с заданным составом химических форм германия. Основной состав кристаллов определен комплексом аналитических методов, а термогравиметрия и изотермические выдержки в комбинации с ИК и КР спектроскопией были эффективны в определении примесного состава. Установлено, что α -GeO₂ кристаллы содержат структурно-связанные ОН-группы на уровне 10⁻¹-10⁻² масс.% и они несут основную ответственность за фазовые превращения этой модификации. Спектроскопическими методами установлены локальные структурные изменения, возникающие при удалении ОН-групп при нагреве α -GeO₂ кристаллов и последующие их превращения в β' -GeO₂ либо в β -GeO₂ фазы. Демонстрируются перспективные функциональные свойства кристаллов α -GeO₂ и ее высокотемпературных модификаций: β - и β' -GeO₂, определяющие области их применения. Найдены условия образования каждой из фаз, показаны структурные дефекты, отличающие эти полиморфные модификации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДСК

Дребущак В.А.^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Коптюга, 3, dva@igm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Необходимость исследования растворов полиморфных модификаций молекулярных кристаллов обусловлена её важностью для фармацевтической промышленности. Недавние исследования показали, что кроме традиционных (химическая чистота, степень измельчения, наполнители) параметров, характеризующих активное вещество, эффект лекарственного препарата может сильно зависеть от полиморфной модификации, в которой кристаллизовано активное вещество.

Различная биологическая активность растворов различных полиморфных модификаций кристаллических активных веществ связана с проблемой «старения» растворов, которая, в свою очередь, выходит на различия в свойствах растворов, приготовленных из исходных компонентов, кристаллизовавшихся в различных полиморфных модификациях. При объяснении некоторых экспериментальных результатов оказалось невозможно обойтись без использования концепции «полиморфизма» растворов. В настоящее время накопилось достаточное количество экзотических и разрозненных фактов, достоверно связанных с полиморфизмом растворяемого кристалла, которые не вписываются в устоявшиеся модели и теории.

Традиционные структурные методы исследования полиморфизма оказались мало пригодны для таких веществ, и в литературе, посвящённой этой проблеме, широко распространены результаты, полученные с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В докладе даётся краткий обзор факторов, на основании которых следует планировать эксперименты по исследованию эвтектического плавления полиморфных модификаций молекулярных кристаллов:

- технические характеристики ДСК;
- теория пика плавления в ДСК;
- выбор растворителя;

УД-6-2

- эффекты неравновесности в растворе (расплаве);
- различия для составов с избытком растворителя и избытком растворяемой полиморфной модификации.

В качестве примера успешного применения ДСК для исследования эвтектического плавления приведены результаты измерений смесей льда и трёх полиморфных модификаций глицина. Впервые выявлены тонкие эффекты плавления эвтектических составов, которые могут быть интерпретированы как проявление полиморфизма растворов. Подтверждаются опубликованные ранее результаты, свидетельствующие о возможном существовании четвёртой полиморфной модификации глицина.

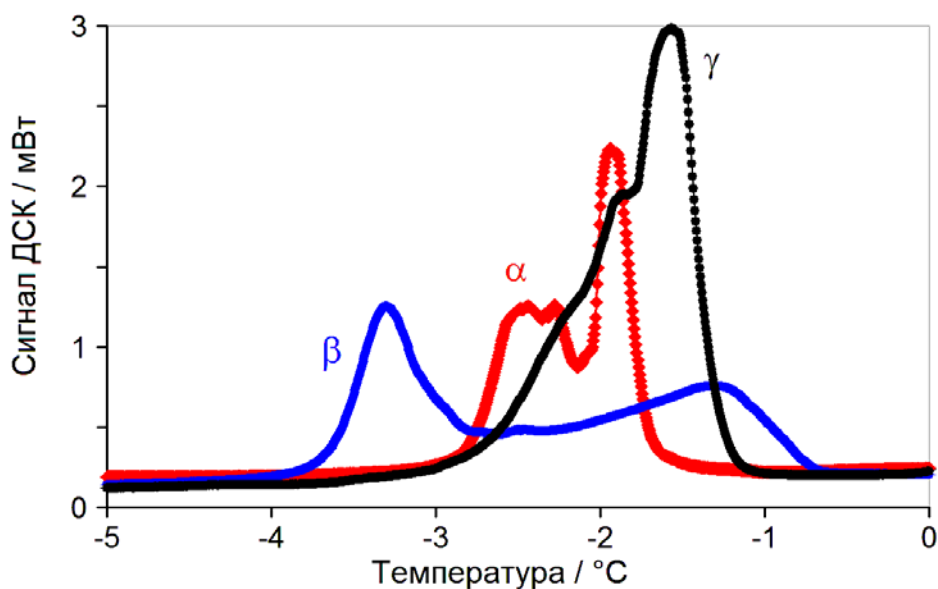


Рис. 1. Результаты ДСК измерений эвтектического плавления трёх полиморфных модификаций глицина со льдом.

ВИБРАЦИОННЫЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА – ПРЕЦИЗИОННЫЙ МЕТОД ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ – ПЛАВЛЕНИЯ

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

*Институт теплофизики им.С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 1,
E-mail: kaplun@itp.nsc.ru*

Вибрационные методы исследования развиваются в Институте теплофизики СО РАН в течение нескольких десятилетий, Принцип действия этих методов основан на определении параметров низкочастотных колебаний пластинки (зонда) или иного тела, погруженного в исследуемую среду. Гидродинамическое сопротивление движению тела зависит от вязкости, плотности и других характеристик среды, которые влияют на параметры колебаний.

Вначале это направление развивалось как вибрационная вискозиметрия. Развита теория вибрационного метода измерения вязкости растворов и расплавов [1]. Созданы высокочувствительные первичные измерительные преобразователи механических колебаний в электрические. Разработаны конструкции вибрационных вискозиметров, позволяющие проводить измерения вязкости жидких металлов и сплавов при высоких температурах. Получены высокоточные данные по вязкости различных металлов и сплавов при высоких температурах (до 2000 °С) и вязкости окисно-солевых расплавов (до 1300 °С). Принцип действия вибрационного метода фазового анализа (ВФА) основан на том, что при образовании в жидкости твердой фазы (например, при кристаллизации) гидродинамическое сопротивление пластины резко возрастает, а амплитуда вынужденных колебаний уменьшается. При плавлении кристаллов амплитуда колебаний пластины возрастает до номинальной, обусловленной вязкостью и плотностью исследуемой среды. Чувствительность к обнаружению твердой фазы в 100-1000 раз превосходит чувствительность термических методов анализа. К числу основных достоинств ВФА относится возможность проводить исследования как в динамическом, так и статическом температурных режимах, а также возможность извлекать образовавшиеся в процессе охлаждения расплавов кристаллы при температуре их образования.

УД-6-3

По чувствительности и точности измерений вибрационные методы в ряде случаев многократно превосходят достигнутый мировой уровень.

Точность определения температуры ликвидуса в высоковязких оксидных системах (2...5 °С на уровне температур 1000 °С) в десятки раз превосходит точность, достигнутую другими методами. Вибрационный метод фазового анализа позволяет в одном опыте определять до 15 характеристик расплавов и параметров процессов кристаллизации и плавления, как в статическом, так и в динамическом температурных режимах [2]. К их числу, кроме прецизионных данных о температуре ликвидуса и вязкости расплава, относятся: определение температуры начала кристаллизации и окончания плавления твердой фазы, возможность изучения ликвационных эффектов, определение характера (типа) затвердевания и плавления, оценка времени установления равновесия в процессах кристаллизации и плавления и ряд других характеристик.

С помощью созданных нами методов и аппаратуры проведены комплексные систематические исследования физических характеристик и фазовых превращений в металлических и оксидных бинарных и тройных системах. Изучены фазовые равновесия в металлических легкоплавких системах на основе галлия, олова и свинца, в щелочно-боратных и щелочно-силикатных бинарных системах, в вольфраматных и молибдатных бинарных системах, а также в ряде других двойных и тройных систем. Получены прецизионные данные о температуре ликвидуса этих соединений. Установлено, что линии ликвидуса аналитически продолжают как выше, так и ниже инвариантных точек. Показано, что перитектически плавящиеся соединения в определенных условиях могут быть расплавлены конгруэнтно. В изученных оксидных системах обнаружено свыше 20 неизвестных ранее фаз и соединений.

Литература

- [1] А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск, "Наука", 1970. – 140 с.
- [2] А.Б. Мешалкин, А.Б. Каплун. Фазообразование и физико-химические характеристики оксидных систем. Saarbrücken, Germany, "LAMBERT Academic Publishing", 2011. – 314 с.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция научной молодежи

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИРОДЫ ПОЯВЛЕНИЯ НЕРЕЗОНАНСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЧ ЭНЕРГИИ В $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$

Берёзин А.С., Надолинный В.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, spectr@niic.nsc.ru*

Исследование веществ, способных эффективно поглощать СВЧ излучение, представляется весьма актуальным, в связи с их использованием в качестве радиопоглощающих покрытий, в СВЧ технике (коммутаторы, фильтры и т.д.) [1]. Кроме того, вещества с такими свойствами могут быть использованы для создания нового поколения элементов памяти на основе магнитных взаимодействий.

В данной работе приведены результаты исследования причин появления нерезонансного поглощения СВЧ порошкообразным образцом $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$. Спектры ЭПР снимались на спектрометре E-109 фирмы Varian в диапазоне частот 9.5 ГГц при температурах 77 и 300 К.

Спектр ЭПР замороженного раствора $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$ в этаноле представлен на рис. 1. Спектр имеет аксиальную симметрию с g фактором $g_{\perp}=2,067$ и $g_{\parallel}=2,343$ и описывается спин-гамильтонианом с константами СТВ от одного атома азота $A(\text{N})_{xx}=A(\text{N})_{yy}=16$ Гс, двух эквивалентных атомов брома $A(\text{Br})_{xx}=A(\text{Br})_{yy}=16$ Гс и одного атома меди $A(\text{Cu})_{zz}=135$ Гс.

Спектр ЭПР исходного порошкообразного образца представляет собой одиночную линию с g-фактором $g = 2.155$ и полушириной линии $\Delta H = 830$ Гс (Рис. 2а).

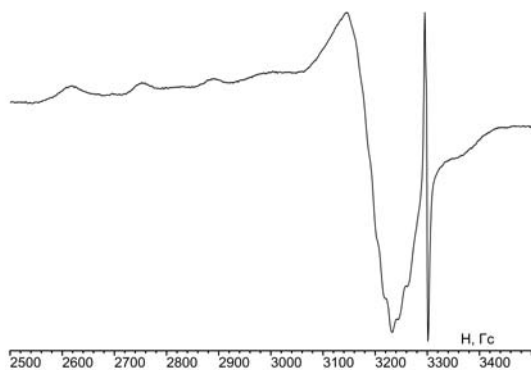


Рис. 1. Спектр ЭПР замороженного раствора $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$ в этаноле при $T=77\text{K}$.

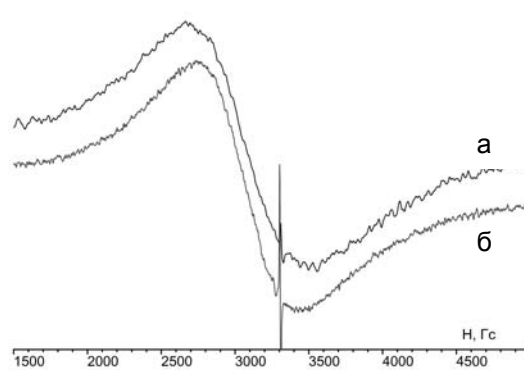


Рис. 2. Спектры ЭПР исходного $T=300\text{K}$ (а) и замороженного $T=77\text{K}$ (б) порошкообразного образца $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$.

При понижении температуры образца до $T=77\text{K}$ происходит уменьшение полуширины линии до $\Delta H = 720$ Гс (Рис. 2б). При последующем нагреве образца до температуры $T=300\text{K}$ спектр ЭПР изменяется: появляется линия нерезонансного поглощения СВЧ в области малых магнитных полей (Рис. 3б) без изменения полуширины линии от ионов меди ($\Delta H = 720$ Гс).

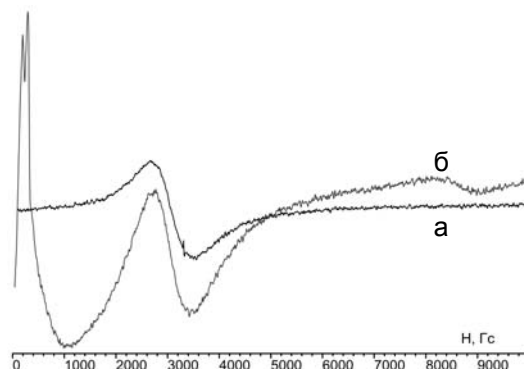


Рис. 3. Спектры ЭПР при $T=300\text{K}$ исходного образца (а) и после его охлаждения до $T=77\text{K}$ и последующей выдержки на атмосфере при $T=300\text{K}$, (б).

При вакуумировании образца ($P=10^{-5}$ torr) нерезонансное поглощение исчезает, и полуширина линии восстанавливается до $\Delta H = 830$ Гс (Рис. 4б).

Предполагается, что наряду с обменным взаимодействием между ионами меди внутри слоя имеется более слабое обменное взаимодействие между ионами меди, находящимися в разных слоях. Наблюдаемые особенности в спектрах ЭПР объясняются тем, что при понижении температуры образца происходит фазовый переход, образец расслаивается и исчезает слабое обменное взаимодействие между слоями. Это проявляется исчезновением более широкой составляющей линии спектра ЭПР. На атмосфере при комнатной температуре между слоями внедряется кислород, который, как мы предполагаем, и приводит к появлению интенсивной линии в слабых полях. Повторный цикл обработки образца вакуумированием, низкой температурой и выдержкой на атмосфере повторяет особенности, наблюдаемые в спектрах ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 66 по Программе Президиума РАН №24.

Литература

- [1] Е.Н. Сидоренко и др., *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* 2007, 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КИСЛОРОДНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗАХ, ВЫРАЩЕННЫХ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Комаровских А.Ю.¹, Надолинный В.А.¹, Пальянов Ю.Н.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, komarr@ngs.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

Вопрос вхождения кислорода в структуру алмаза до сих пор остаётся открытым [1, 2, 3]. Для изучения возможности образования кислородных дефектов были выращены алмазы по «БАРС» технологии в карбонатной среде без катализаторов (Co, Fe и Ni) как на затравку, так и без неё. Спектры ЭПР исследуемых кристаллов обусловлены проявлением спектра ЭПР замещающих атомов азота и трёх новых анизотропных спектров ЭПР. Исследование угловой зависимости одного из них – OX1, показало, что спектр обусловлен центром с электронным спином $S=1/2$ и анизотропным g-фактором со следующими значениями: $g_1=g_2=2.0032$, $g_3=2.0038$. Направления главных значений g-тензора соответствуют следующим направлениям: g_1 отклонён на 44° от [100], g_2 направлен вдоль [011], g_3 отклонён на 44° от [0-11]. Также для центра OX1 было обнаружено сверхтонкое расщепление на ^{13}C : $A(\text{C})_1=328.7$ Гс, $A(\text{C})_2=260.3$ Гс, $A(\text{C})_3=206.3$ Гс. Расчёт показал, что основная спиновая плотность локализована на одном атоме углерода. Второй парамагнитный центр - OX2, характеризуется спином $S=1/2$ и анизотропным g-фактором: $g_1=2.0098$, $g_2=1.9991$, $g_3=2.0113$. Направления главных значений g-тензора соответствуют следующим направлениям: g_1 отклонён на 9° от [100], g_2 отклонён на 9° от [011], g_3 направлен вдоль [0-11]. Третий парамагнитный центр – OX3, характеризуется спином $S=1/2$ и анизотропным g-фактором: $g_1=2.0064$, $g_2=2.0008$, $g_3=2.0052$. Направления главных значений g-тензора соответствуют следующим направлениям: g_1 отклонён на 15° от [100], g_2 отклонён на 15° от [0-11], g_3 направлен вдоль [0-1-1].

Высокая анизотропия g-факторов исследуемых центров при отсутствии ионов переходных металлов в кристаллах алмаза, выращенных в кислородсодержащей среде, дает основание предположить, что в структуру исследуемых центров входят атомы кислорода. На основании данных по электронному состоянию центров и их симметрии для центров OX1 и OX2

предложены структурные модели в виде отрицательно заряженного замещающего кислорода (для ОХ1 центра) и расщепленной по $\langle 100 \rangle$ межузельной конфигурации (для ОХ2 центра). Для ОХ3 центра предложена структура двойной расщеплённой по $\langle 100 \rangle$ межузельной конфигурации, в которую входит примесный атом кислорода (Рис. 1). Донором электронов для исследуемых центров является примесный азот, состояние N^+ которого проявляется в ИК спектрах системой полос 1332, 1046, 950 см^{-1} .

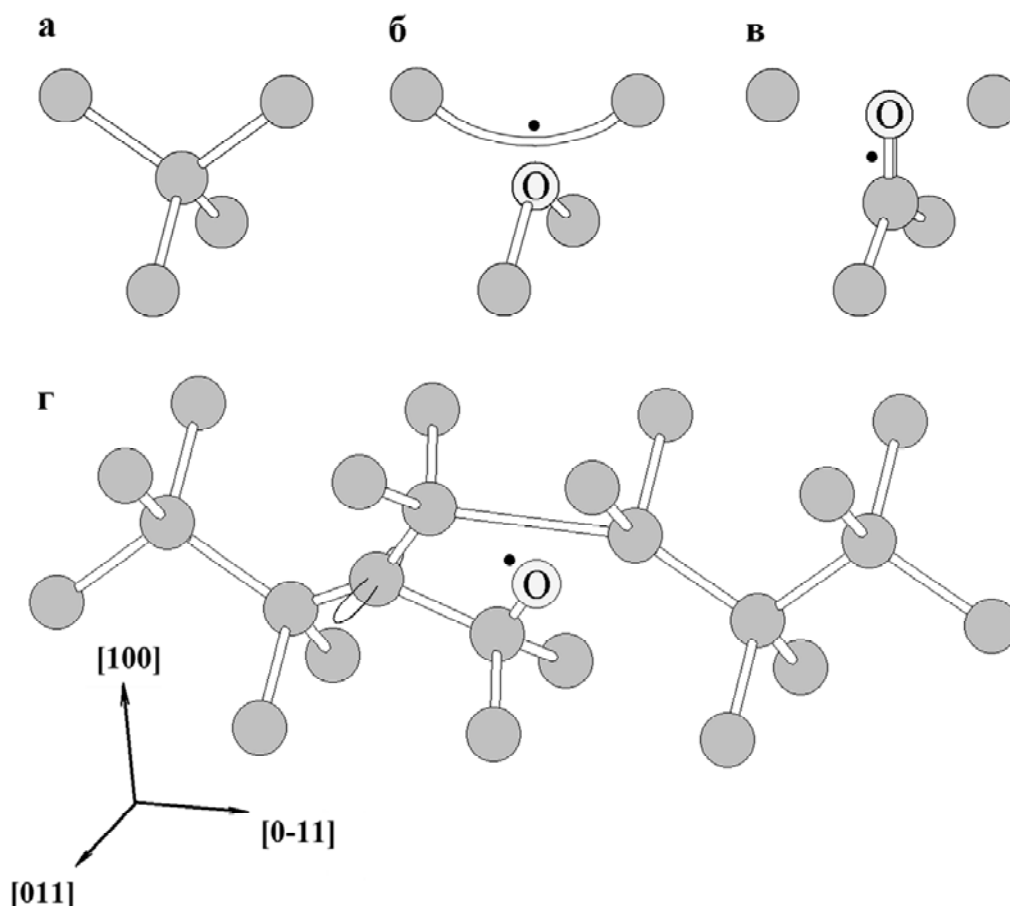


Рис. 1. Модели новых кислород содержащих центров в алмазе.
а) Элементарная ячейка алмаза. б) Центр ОХ1. в) Центр ОХ2. г) Центр ОХ3.

Литература

- [1] M.E. Newton, J.M. Baker, *J. Phys.: Condens. Matter* 1989, **1**, 10549.
- [2] J.A. Van Wyk, G.H.N. Loubser, M.E. Newton, J.M. Baker, *J. Phys.: Condens. Matter* 1992, **4**, 2651.
- [3] V.A. Nadolinny, Yu.N. Pal'yanov, A.A. Kalinin, I.N. Kupriyanov, S.L. Veber, M.J. Newton, *Appl. Magn. Reson.* 2009, **36**, 97.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА GIPAW ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЯМР-ПАРАМЕТРОВ ЯДРА ^{93}Nb В ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Папуловский Е.С.¹, Шубин А.А.^{1,2}, Лапина О.Б.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, e@papulovskiy.ru
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Ниобий находит разнообразное применение в катализе в качестве активного компонента, промотора, носителя. Он может образовывать полиоксометаллаты – гигантские ионы, проявляющие уникальные химические свойства и обладающие потенциалом в таких областях как катализ, молекулярная сборка и функционализация поверхностей [1-2]. ЯМР-спектроскопия твёрдых тел – один из информативных методов исследования катализаторов, однако, для исследования ниобийсодержащих катализаторов ^{93}Nb ЯМР-спектроскопия не применялась из-за значительной анизотропии химического сдвига и большой квадрупольной константы – взаимодействия, существенно затрудняющего извлечение параметров спектра. Тем не менее, с развитием квантовой химии появился дополнительный инструмент для их более точного определения.

GIPAW является квантово-химическим методом, который долгое время был одним из немногих эффективных методов для расчёта ЯМР-параметров ядер в периодических системах [3]. Его преимуществом является использование псевдопотенциалов и базиса из плоских волн – это минимизирует время расчёта без значительного ущерба его точности. В ряде сложных для ЯМР-спектроскопии случаев, таких как наличие нескольких центров или доминирование одного из взаимодействий, использование расчётных методов является необходимым.

В качестве примера применения метода GIPAW, мы приводим спектры $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ (Рисунок 1). В этом соединении присутствуют 3 ниобиевых центра. С помощью метода GIPAW были просчитаны ЯМР-параметры каждого центра, основываясь на структурных данных, и, отталкиваясь от них, как от начального приближения, оптимизировался экспериментальный спектр. Тем самым нам удалось извлечь наилучший набор параметров для этого соединения [4].

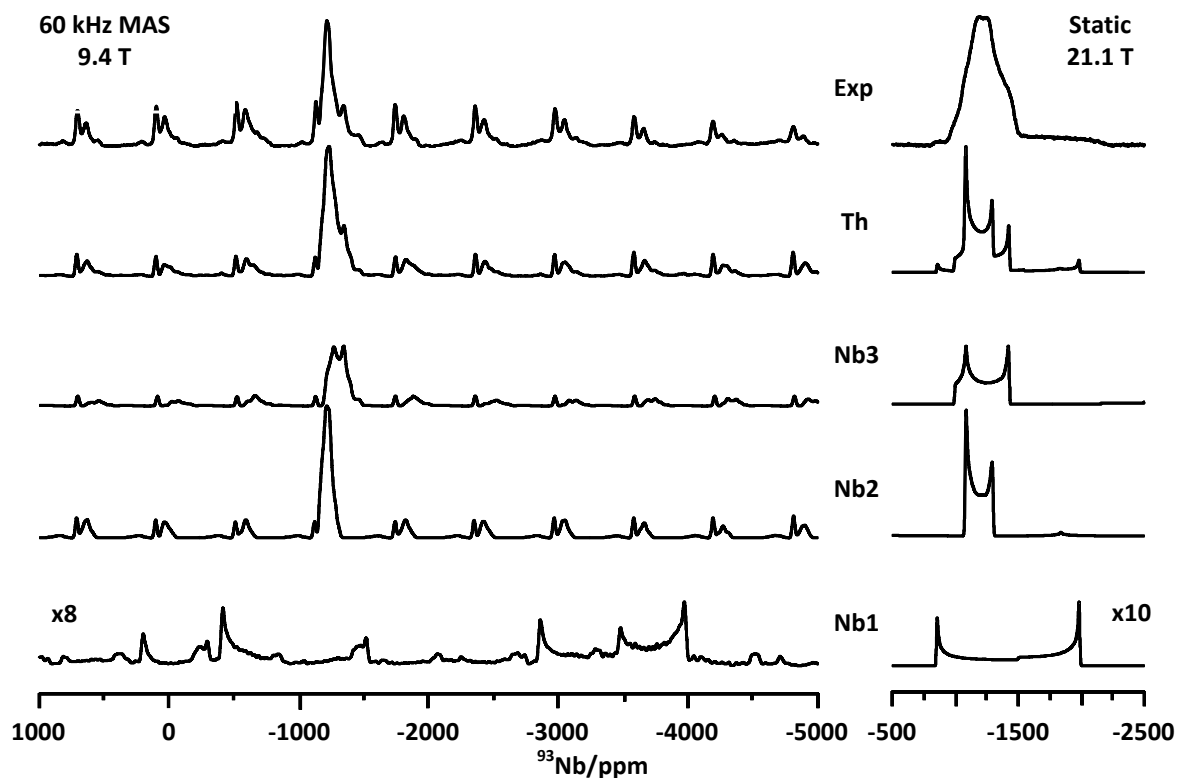


Рисунок 1. ^{93}Nb ЯМР-спектры $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, MAS на скорости 60 kHz в поле 9.4 Т (слева) и статические в 21.1 Т. Nb1, Nb2, Nb3 – симулированные спектры центров, Th – суммарные спектры Nb1, Nb2 и Nb3, Exp – экспериментальные спектры.

В докладе демонстрируется возможность применения расчётных методов в таких сложных случаях, как множественность ниобиевых центров и существенное преобладание одного взаимодействия над остальными.

Исследования выполнены при частичной поддержке грантов 10-03-00667а и 13-03-00482, а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429.

Литература

- [1] 7th International Symposium on Group Five Elements, 2011.
- [2] M. Nyman, Dalton Trans., 2011, **40**, 8049.
- [3] C.J. Pickard, Phys. Rev. B, 2001, **63**, 245101.
- [4] E. Papulovskiy, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, **15**, 5115-5131.

СТРАТЕГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ

Архипов С.Г.^{1,2}, Болдырева Е.В.^{1,2}

¹*Институт химии твердого тела и механохимии,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, E-mail: root@solid.nsc.ru*

²*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск*

Одной из основных задач химии твердого тела является получение материалов с заданными свойствами. Одним из подходов, применяемых для достижения этой задачи, является получение смешанных кристаллов, поскольку создавая смешанный кристалл можно влиять на определенные физические свойства. Для многих приложений образцы требуются в виде монокристаллов, однако получение смешанных кристаллов в виде монокристаллов сопряжено с большими трудностями и сдерживает развитие этого направления, поскольку обычно при равновесной кристаллизации из многокомпонентных растворов и расплавов происходит, напротив, разделение компонентов в составе образующихся твердых фаз. Смешанные кристаллы получают в неравновесных условиях при совместной механической обработке порошков реагентов либо высаливанием или распылительной сушкой, которые также дают дисперсные порошки. Обычно, во время получения смешанных кристаллов осуществляется большое количество экспериментов по перебору пар сокристаллизуемых компонентов. Естественным образом встает вопрос диагностики состава и, если удалось получить монокристаллы, то и структуры образующих продуктов. Результатом представленной работы является базовая стратегия, позволяющая в короткие сроки осуществить большой перебор компонентов, проанализировать полученные продукты. Следуя этой стратегии, было получено более десяти ранее неизвестных фаз, расшифровано и задепонировано 4 новые структуры смешанных кристаллов аминокислот с дикарбоновыми кислотами.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ No. 12-03-31541 mol_a, МОН (ГК 14.В37.21.1093), Президиума РАН (проект 24.38) и ОХНМ РАН (проект 5.6.4).

Литература

[1] Arkhipov, S.G., Zakharov, B.A., Boldyreva, E.V., *Acta Crys.* 2013. **69**, P. o517-o521.

МЕТОД IN SITU МАГНИТОЭЛЛИПСОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЛОЕВ ЖЕЛЕЗА

Лященко С.А.^{1,2}, Овчинников С.Г.^{1,2}, Варнаков С.Н.^{1,2}, Шевцов Д.В.^{1,2}

¹*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38, E-mail: lsa@iph.krasn.ru*

²*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Академика М.Ф. Решетнева, Красноярск*

Отражательная спектральная эллипсометрия, как оптический метод исследования, позволяет с высокой точностью измерять характеристики различных поверхностей [1] и допускает полную автоматизацию измерений. Также данный метод контроля хорошо зарекомендовал себя в процессе создания наноструктур, где требуется непрерывный мониторинг процессов формирования [2-5]. При приложении внешнего магнитного поля к образцу, методом эллипсометрии возможно получить информацию и о магнитооптических свойствах поверхности.

В то же время, исследования процессов формирования гетероструктур на основе железа и кремния обусловлены актуальностью создания магнитных полупроводников, используя развитую кремниевую технологию. Для получения качественной гетероструктуры необходимо иметь информацию обо всех возможных химических взаимодействиях на границе раздела материалов. На сегодняшний день проведено большое количество исследований для системы Fe/Si, построены различные варианты фазовых диаграмм для субнанометровых толщин [6-8]. Однако по-прежнему малоизучены магнитные и магнитооптические свойства соединений Si и Fe непосредственно в процессе их формирования, так как имеются значительные технологические трудности по созданию магнитооптической системы непосредственно в сверхвысоковакуумной ростовой камере. Ранее была показана возможность проведения магнитооптических исследований отражательной эллипсометрией при незначительной модификации схемы измерения [9].

В данной работе было проведено исследование оптических, магнитооптических и магнитных свойств тонкой пленки Fe на поверхности Si(100)/SiO₂ методами эллипсометрии до, во время и после напыления структуры непосредственно в измерительно-ростовом комплексе [10].

СНМ-5

Были измерены значения коэрцитивной силы пленки Fe, построены петля перемагничивания и энергетическая зависимость экваториального эффекта Керра. Показана эффективность метода магнитоэллипсометрии для *in situ* анализа геометрических и магнитооптических свойств тонких слоев ферромагнетиков. При анализе измеренной энергетической зависимости экваториального эффекта Керра было обнаружено влияние плотности электронных состояний атомов железа. Проведены оценки пиков плотности электронных состояний и найдено обменное расщепление зон со спином вверх и вниз. Найденная величина расщепления близка к значениям, полученным методом обратной фотоэмиссионной спектроскопии для объемного железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН № 2.4, программы Президиума РАН № 24.34, интеграционного проекта СО РАН – ДВО РАН № 85, гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2), проекта РФФИ № 13-02-01265-а, гранта президента России (NSh-1044.2012.2) и при поддержке Министерства образования и науки РФ, Гос. контракт № 14.513.11.0016, Соглашения № 14.В37.21.1276 и № 14.132.21.1709.

Литература

- [1] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. New York: North Holland Publishing Company 1977, 583 p.
- [2] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Application*. Wiley 2007, 369 p.
- [3] С.Н. Варнаков, С.В. Комогорцев и др., *Физика металлов и металловедение* 2008, **106**, 54.
- [4] W.M. Duncan, S.A. Henck et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1994, **12**, 27.
- [5] D.E. Aspnes, *Thin. Sol. Films* 1993, **233**, 1.
- [6] Диаграмма состояния двойных металлических систем: справочник: В 3 т.: Т. 2 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: *Машиностроение* 1997, 1024 с.
- [7] M. Fanciulli, *Thin Sol. Films* 1996, **275**, 8.
- [8] М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин, *ФТТ* 2006, **48**, 1898.
- [9] Н.Н. Косырев, С.Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* 2008, **88**, 152.
- [10] С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец и др., *ПТЭ* 2012, **2**, 165.

***IN SITU* РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМ $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ
ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ДИАПАЗОНЕ
ТЕМПЕРАТУР 450-600 °С**

Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Садыков В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, vinzux@mail.ru*

Оксиды со структурой типа K_2NiF_4 являются перспективными материалами для использования в качестве катодов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) из-за высокой кислородной подвижности [1]. В частности, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ демонстрирует хорошие показатели кислородной проводимости и удовлетворяет другим требованиям для катодов СТ ТОТЭ, таким как термическая стабильность, химическая и механическая совместимость с распространенными электролитами и др. [2].

Потери на катоде в области средних температур (500-700 °С) составляют существенную часть внутренних потерь топливного элемента. Поэтому важными характеристиками катода являются скорости каталитической реакции восстановления кислорода и переноса ионов кислорода к электролиту. Диффузия кислорода из объема катодного материала сопровождается структурными изменениями, которые могут быть зарегистрированы рентгенографически. Таким образом можно установить корреляцию между структурой материала и процессом диффузии. Основное отличие такого метода от других релаксационных методов, таких как, например, метод релаксации проводимости [3], термогравиметрический [4] или манометрический [5], заключается в том, что этот метод позволяет наблюдать структурные изменения в образце непосредственно в процессе диффузии кислорода (пример релаксационной зависимости, Рис. 1). Проведение таких *In Situ* исследований обеспечивается применением синхротронного излучения и соответствующей аппаратуры для создания требуемых внешних условий на образце и одновременной регистрации рентгенограмм в достаточном диапазоне углов дифракции.

В настоящей работе представлены результаты исследования образцов состава $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) со структурой типа K_2NiF_4 , синтезированных

СНМ-6

модифицированным методом Пекини в лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа. Методами дифрактометрии *In Situ* проведены исследования зависимости структуры образцов от парциального давления кислорода при различных температурах. Также в работе приводится сравнение результатов с методами релаксации массы и релаксации электропроводности.

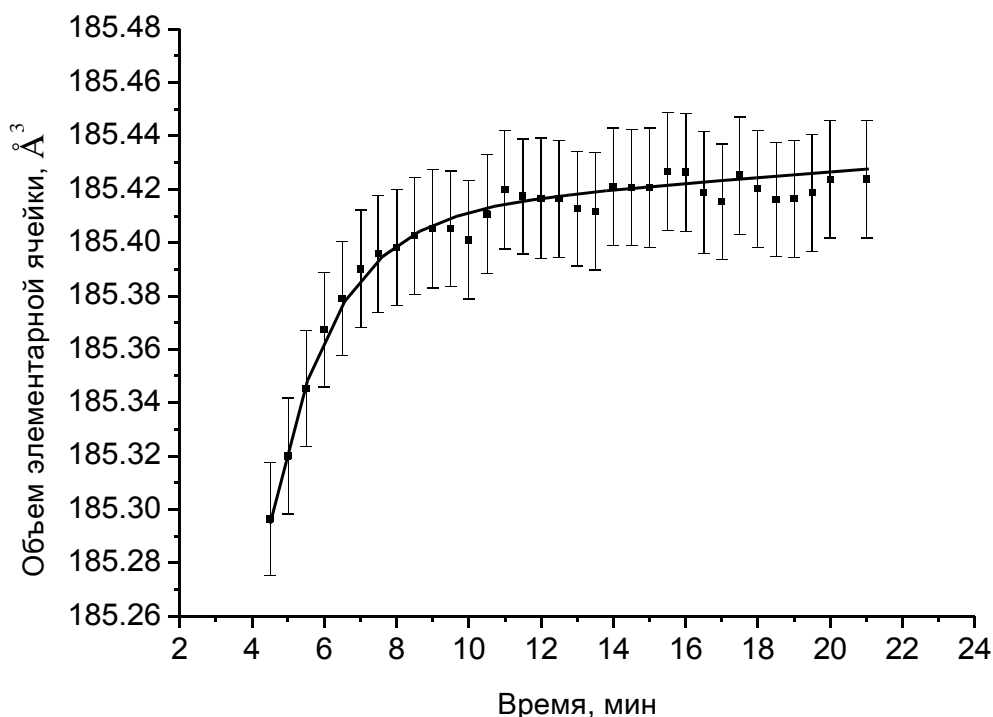


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки образца $\text{Pr}_{1.8}\text{NiO}_4$ от времени при изменении парциального давления кислорода с 0.3 атм на 0.01 атм при температуре 470 °С. Сплошной линией показана аппроксимация данных двойной экспоненциальной зависимостью.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Литература

- [1] Adler S.B. , *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4791.
- [2] E. Boehm, J.M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.C. Grenier and Ph. Stevens, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 2717.
- [3] Jian Ying Chen, Rebello J., Vashook V. et al., *Solid State Ionics*, 2011, **192**, 424.
- [4] Masatoshi K., Shaorong W., Masayuki D. et al., *Solid State Ionics*, 2003, **159**, 453.
- [5] Bak T., Nowotny J., Rekas M. et al., *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 557.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ НА ПАРНЫЙ ПУТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Барский Д.А.^{1,2}, Сальников О.Г.^{1,2}, Ковтунов К.В.^{1,2},
Худорожков А.К.³, Бухтияров В.И.³, Коптюг И.В.^{1,2}

¹Международный томографический центр СО РАН,
Новосибирск, Институтская, 3А, barskiy@tomo.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Пирогова, 2

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

Принято считать, что каталитическое гидрирование на металлических катализаторах (Pt, Pd, Rh) протекает по механизму Хориути-Поляни: водород диссоциативно хемосорбируется на поверхности металлической частицы, и образовавшиеся атомы могут свободно мигрировать по поверхности и проникать вглубь металла. В этих условиях вероятность того, что два атома из одной молекулы водорода окажутся в одной молекуле продукта реакции, мала. Однако не так давно было показано, что в спектрах ¹H ЯМР продуктов реакции гидрирования параводородом (полный ядерный спин I=0) ненасыщенных соединений на гетерогенных катализаторах различного типа наблюдается эффект индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) [1]. Наличие данного эффекта однозначно свидетельствует пользу того, что помимо диссоциативного существует стадия парного присоединения водорода – при этом два атома из одной молекулы водорода оказываются в одной и той же молекуле продукта реакции, – что приводит к сохранению корреляции ядерных спинов в продукте гидрирования. Использование ИППЯ открывает новые горизонты в исследовании механизмов гетерогенных каталитических реакций гидрирования: наблюдение за процессами селективного гидрирования ненасыщенных тройных и сопряженных связей (пропин, пропен, 1,3-бутадиен, 1-, 2-бутин, тиофен), гидрирования соединений с бифункциональными группами (акролеин, кротоновый альдегид), процессами изомеризации [2]. Использование параводорода в качестве особого рода спиновой метки позволяет указать, в каких положениях молекулы продукта реакции расположены атомы, поступившие из одной молекулы водорода, что невозможно с помощью других физико-химических методов.

СНМ-7

Нами было показано, что вероятность парного пути присоединения водорода в реакциях гидрирования на нанесенных металлических катализаторах зависит от многих факторов, в том числе размера нанесенных частиц металла, природы носителя и способа приготовления катализаторов. Был исследован эффект сильного взаимодействия металл-носитель в системе платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 . Было показано, что сильное взаимодействие металл-носитель отчетливо проявляется для палладиевых катализаторов, что приводит к изменениям в маршруте реакций гидрирования. Также было показано, что для реакции гидрирования 1,3-бутадиена на платиновых и палладиевых катализаторах зависимость каталитической активности TOF (turnover frequency) реакции от размера частиц носит фрактальный характер. Данное обстоятельство позволяет делать выводы о структуре активных центров катализаторов гидрирования. Так, размерность реакции парного присоединения отличается для платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на различные оксидные носители, что свидетельствует о различии активных центров, ответственных за гидрирование, на данных катализаторах. Последние результаты, полученные в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН говорят о том, что ИППЯ может наблюдаться не только на нанесенных металлических катализаторах, но и на чистых металлах, а так же их оксидных формах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-00248-а, 12-03-00403-а, РАН (5.1.1), СО РАН (#60, 61, 57, 122), программы поддержки ведущих научных школ (НШ-2429.2012.3), МК-4391.2013.3 и Мегагранта российского правительства (11.G34.31.0045).

Литература

- [1] Kovtunov, K.; Beck, I.; Bukhtiyarov, V.; Koptuyug, I., Observation of parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenation on supported metal catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47 (8), 1492-1495.
- [2] Kirill V. Kovtunov; Vladimir V. Zhivonitko; Ivan V. Skovpin; Danila A. Barskiy; Koptuyug, I. V., Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes. *Topics in Current Chemistry*, Springer: 2012, DOI: 10.1007/128_2012_371.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ПЕРОВСКИТОВ

Артимонова Е.В.^{1,2}, Савинская О.А.¹, Немудрый А.П.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, artimonovalena@yandex.ru
²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Нестехиометрические кобальтиты со структурой перовскита ABO_{3-z} обладают высокой смешанной кислород/электронной проводимостью. Благодаря этим свойствам, они являются перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран используемых при сепарации кислорода воздуха или частичного окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах, а также электродов для твердо-оксидных топливных элементов. Однако в среде с низким парциальным давлением кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий и образование структуры браунмиллерита. Это в свою очередь негативно сказывается как на стабильности мембраны, так и на кислородной проницаемости. В связи с этим, предполагается допирование кобальтита стронция высокозарядными ионами, в целях подавления фазового перехода и повышения стабильности мембран [1].

Целью работы является изучение влияния допирования W^{+6} на структуру и структурное поведение $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$) при различном парциальном давлении кислорода.

В работе изучены образцы состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$) синтезированные стандартным керамическим методом. Показано, что замещение ионов $\text{Co}^{+3/+4}$ высокозарядными катионами W^{+6} приводит к формированию гетерофазной системы (кубический $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ перовскит и Sr_2CoWO_6 двойной перовскит).

Отжиг и закалка в вакууме приводит к понижению содержания кислорода в образцах и возникновению структурного перехода, связанного с упорядочением кислородных вакансий и возникновению ромбической структуры браунмиллерита. На рис. 1 представлены дифрактограммы закаленных в вакууме образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$). Дифрактограммы для $x > 0,05$ характеризуются наличием основных интенсивных рефлексов, которые индицируются в кубической ячейке перовскита, а также размытыми

СНМ-8

диффузными максимумами, причем все рефлексы могут быть проиндцированы в ромбической ячейке. Подобное поведение, согласно работе [2], происходит в результате образование браунмиллеритных доменов. Катионы допанта провоцируют систему на расслоение, причем, внутри нанодоменов кислородные вакансии образуют браунмиллеритную структуру, а на междоменных стенках аккумулируются избыточные ионы кислорода. Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают наличие доменов со структурой браунмиллерита.

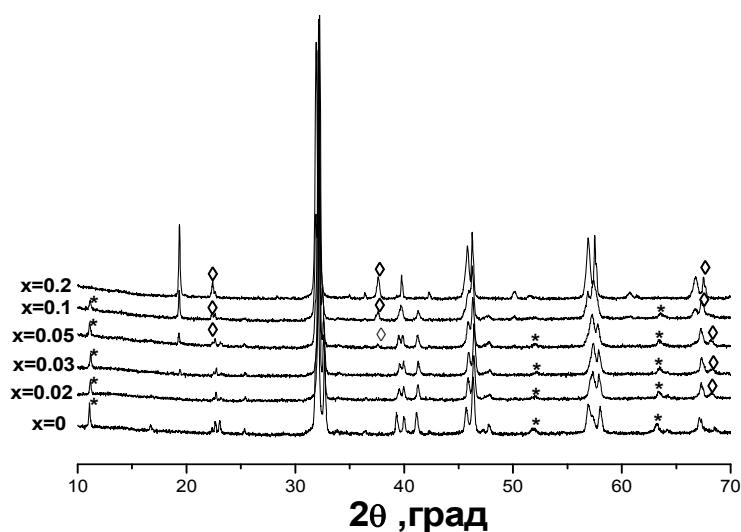


Рис. 1. Диффрактограммы закаленных в вакууме образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$).

Для изучения структурных превращений исследуемых соединений были проведены высокотемпературные дифракционные исследования *in situ* для образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$). Данные исследования показали, что для нестехиометрических оксидов перовскита в области температур 400-700 °С система характеризуется наличием основных перовскитных рефлексов, а также слабых сверхструктурных рефлексов браунмиллерита. С дальнейшим повышением температуры наблюдается исчезновение рефлексов браунмиллерита и образование высокотемпературной кубической фазы, температура образования которой уменьшается с увеличением количества допанта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-31892.

Литература

- [1] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation// Journal of Membrane Science 320. 2008.
- [2] O. Savinskaya, A. Nemudry. Oxygen transport properties of nanostructured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ ($0 < x < 0.1$) perovskites // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – V. 15. – P. 269-275.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРОЕНИЯ
КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{2.5+y}$
($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.2$)**

Беленькая И.В., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, vesnina.i@gmail.com*

Нестехиометрические оксиды со структурой перовскита на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными материалами для таких применений, как сепарация кислорода из воздуха, хранение и транспортировка кислорода, очистка газов от примесей кислорода, а также создание электродов для твердотельных оксидных топливных элементов. Функциональные свойства таких материалов обусловлены, в первую очередь, способностью материала отклоняться от стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий. Значительные изменения в кислородной стехиометрии сопровождаются не только изменением структуры, но и образованием специфичной микроструктуры в некоторых случаях [1, 2]. Целью данной работы является комплексное исследование строения кислород-дефицитных материалов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{2.5+y}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.2$) как при низких, так и при высоких температурах.

Для понижения кислородной стехиометрии исследуемые образцы предварительно отжигались в динамическом вакууме ($P \sim 10^{-5}$ атм.) при 950°C с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Дальнейшее варьирование содержания кислорода в образцах осуществлялось с помощью высокотемпературного отжига и электрохимического окисления. Содержание кислорода в образцах определялось с помощью йодометрического титрования. Полученные соединения исследовались с помощью рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

В ходе исследования микроструктуры в кислород-дефицитном $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.48}$ при комнатной температуре обнаружены 90° -двойники микронного размера со структурой браунмиллерита. При допировании кислород-дефицитного $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5+y}$ высокозарядными катионами Ta^{5+} и Nb^{5+} в соединении сохраняются 90° -двойники со структурой браунмиллерита, однако с

СНМ-9

увеличением концентрации допантов наблюдается уменьшение размеров доменов до 10-20 нм (рис. 1), сопровождающееся снятием ромбических искажений, характерных для $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.48}$.

Кроме того, повышение и понижение кислородной стехиометрии в кислород-дефицитном $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{2.51}$ со структурой браунмиллерита также приводит к формированию наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита. В случае повышения кислородной стехиометрии избыточные

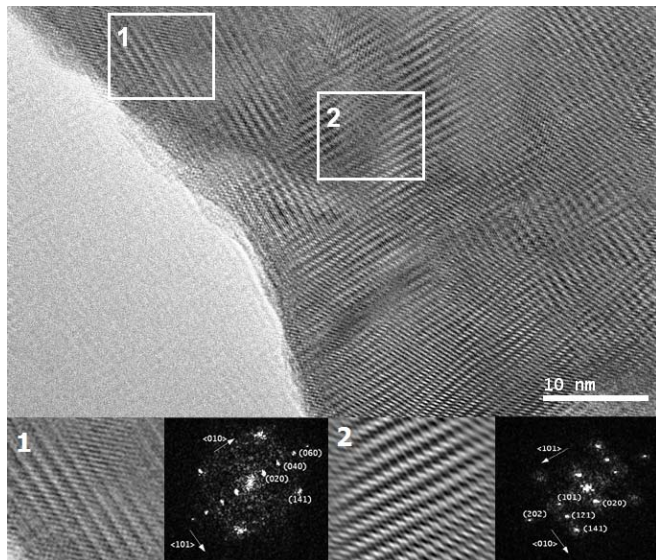


Рис. 1. Изображение решетки и Фурье преобразования выделенных областей для соединения $\text{SrCo}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_{2.58}$.

ионы кислорода вытесняются на границы доменов, а в случае понижения на границы вытесняются кислородные вакансии.

Для изучения структуры соединений $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.2$) при высоких температурах использовались *in-situ* высокотемпературная рентгенография и Мессбауэровская спектроскопия. Установлено, что увеличение концентрации допантов

приводит к снижению температуры фазового перехода: браунмиллерит – высокотемпературный кубический перовскит, что позволило изучить строение высокотемпературной кубической фазы. Кроме того, с помощью длительного отжига в восстановительной атмосфере с последующим резким охлаждением удалось получить при комнатной температуре высокотемпературную кубическую фазу, строение которой также было изучено с помощью различных физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (ГК 16.518.11.7091), РФФИ (№ проекта: 12-03-31892).

Литература

- [1] M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet, J. M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grinier, A. Wattiaux, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 1983, **46**, 23.
- [2] Y. Ito, R.F. Klie, N. D. Browning, *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, **85** [4], 969.

ВЛИЯНИЕ ФТОРА И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ОКСИД/InAs(111)A

Хандархаева С.Е.¹, Гутаковский А.К.², Черков А.Г.²,
Левцова Т.А.², Валишева Н.А.²

¹Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2, khandarkhaeva@gmail.com

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

Нерешенная до настоящего времени проблема формирования границы раздела диэлектрик (SiO_2 , Si_3N_4 , h -key)/InAs с низкой плотностью поверхностных состояний (ПС) неразрывно связана с выяснением природы ПС и центров захвата в переходном слое на границе раздела, состоящем из оксидов элементов полупроводника. В [1] показано, что пассивация поверхности InAs фторсодержащим анодным оксидным слоем (ФАОС), формирует границу раздела ФАОС/InAs с плотностью состояний, сравнимой с плотностью ПС на идеальной границе раздела SiO_2/Si ($<5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$), не зависимо от состава (рН электролита). Граница раздела с анодными оксидными слоями (АОС), выращенными в электролитах без фторирующего реагента (NH_4F) имеет плотность ПС на два порядка выше ($\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$). Для установления корреляции между электронными свойствами границы раздела АОС/InAs и ее строением в данной работе методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) изучены структурно-морфологические особенности гетеросистемы АОС/InAs, сформированной в электролитах различного состава.

Анодные слои различной толщины, выращенные на InAs с ориентацией (111)A в щелочном и кислотном электролитах без NH_4F и содержащих 24 и 15 г/л NH_4F , соответственно, исследовали с помощью микроскопов JEM-4000EX и JEM-2200FS в конфигурации поперечного среза. Обработку ВРЭМ изображений проводили по программе Gatan Digital Micrograph с дополнительными модулями для калибровки изображения по их Фурье-образу.

По данным ВРЭМ АОС, сформированные в электролитах без фтора и во фторсодержащем щелочном электролите, однородны по всей толщине пленки и имеют гладкую границу раздела с InAs (рис. 1а). Исключением является анодный оксидный слой, выращенный во фторсодержащем кислотном

СНМ-10

электролите (рис. 1б). Этот слой неоднороден по толщине: более плотный в приповерхностной области и у границы с InAs. И, кроме этого, для него наблюдается наибольшая шероховатость гетерограницы.

Сопоставление полученных данных с химическим составом слоев, изученным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [2], показывает, что изменение морфологии слоев определяется соотношением в них количества фтора и кислорода. Однородную структуру имеют слои, сформированные во

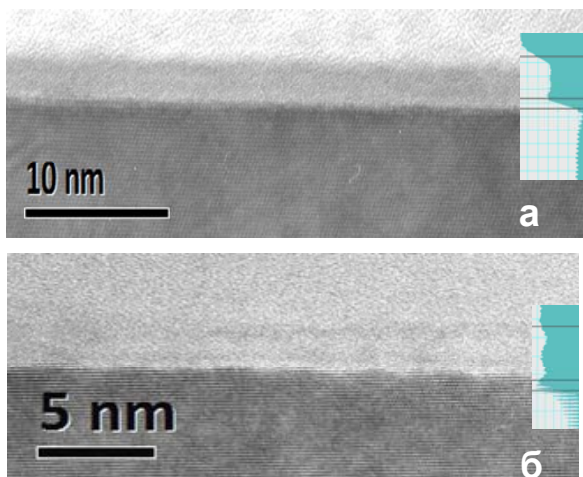


Рис. 1. ВРЭМ изображение АОС ($d \sim 5$ нм), выращенных в кислотном электролите без NH_4F (а) и содержащем 15 г/л NH_4F (б). На вставках показано изменение оптической плотности изображения.

фторсодержащем щелочном электролите, которые состоят из оксифторидов мышьяка и индия с соотношением $\text{F}/\text{O} \leq 1$ по всей толщине, также как слои, выращенные в электролитах без NH_4F и состоящие из In_2O_3 и As_2O_3 . При окислении InAs в кислотном электролите с высокой концентрацией NH_4F формируются ФАОС с соотношением $\text{F}/\text{O} \gg 1$, увеличивающемся по глубине.

Поэтому эти слои имеют

неоднородный состав и структуру. Образование у поверхности InAs фторида индия изменяет структуру переходного слоя. Полученные результаты показывают, что низкие значения плотности ПС имеют и гладкая ($\text{In}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_y\text{F}_z/\text{InAs}$) и шероховатая (InF_x/InAs) границы раздела. Тогда определяющим фактором, приводящим к снижению плотности состояний на границе раздела ФАОС/InAs, является изменение природы химических связей (зарядового состояния индия и мышьяка) в слое ФАОС у поверхности полупроводника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (ГК 6.518.11.7091).

Литература

- [1] Н.А. Валишева., А.А. Гузев, А.П. Ковчавцев и др., *Микроэлектроника*, 2009, **38**, 99.
- [2] Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, И.П. Просвирин. и др., *ФТП*, 2012, **46**, 569.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛОВ Ir-Os-Ru

Панченко А.В.^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, E-mail: anton.physnsu@gmail.com

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

При изучении минералов часто возникает проблема, что образцы представлены в микроколичестве и при этом являются несовершенными монокристаллами или сростками нескольких кристаллов. Для их исследования нельзя применить стандартные методики исследования моно- и поликристаллов. Если имеется возможность истереть образец, то можно использовать методику, описанную в работе [1]. Эта методика основана на использовании схемы Дебая-Шеррера, реализованной на монокристалльном дифрактометре, оснащенный четырехкружным гониометром и двухкоординатным CCD-детектором. Более сложная ситуация возникает при невозможности измельчения образца. Для получения дифракционной картины (дебаеграммы) в таком случае было предложено множество подходов и сконструировано множество рентгеновских камер. В простейшем случае использовали вращение образца вокруг одной оси (камера Дебая-Шеррера), в более сложном вокруг двух осей (камера Гандольфи). Оба подхода не позволяли получить все возможные ориентации образца относительно первичного пучка, что приводило к искажению истинных интенсивностей отражений. Для достижения большего числа ориентаций идеально подходит современный четырехкружный гониометр. Например, такие гониометры, установленные на дифрактометрах Bruker APEX X8 и APEX DUO, позволяют с точностью 5 мкм удерживать центр образца при поворотах вокруг трех осей ω , χ и φ . При этом точность установки этих углов составляет $0,01^\circ$. Стандартная процедура позволяет проводить съемку образца при двух заданных углах (ω и χ) и полном обороте вокруг оси φ . Таким образом, прибор используется в режиме камеры Дебая-Шеррера и получение качественной дебаеграммы может быть успешным только в случае поликристаллического образца. Для обработки полученной дебаеграммы имеется специальная программа. При съемке

СНМ-11

несовершенного монокристалла требуется получить серию снимков при множестве других положений образца и провести суммирование. В настоящей работе разработана стратегия съемки и обработки полученных данных.

Методика протестирована на идеальном монокристалле Si, дебаеграмма, полученная при вращении вокруг оси φ и произвольных углах χ и φ показана на рис. 1. Согласно описанной ранее стратегии получены 90 дифракционных снимков, которые далее просуммированы. Хорошее заполнение колец на результирующей дебаеграмме (рис. 2) свидетельствует о достаточном количестве ориентаций образца относительно первичного пучка.

Исследована серия несовершенных микрокристаллов (линейные размеры до 0,5 мм) минералов системы Ir-Os-Ru. Соотношение металлов в образцах изучено на электронном микроскопе Hitachi TM-3000. Рентгенографические измерения проведены на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, четырехкружный гониометр, двухкоординатный CCD-детектор, внешний эталон Au, температура 25°C, область углов 2θ 0–90°, время накопления 1 мин.). В работе проведен рентгенофазовый анализ и уточнены параметры элементарных ячеек изученных минералов.

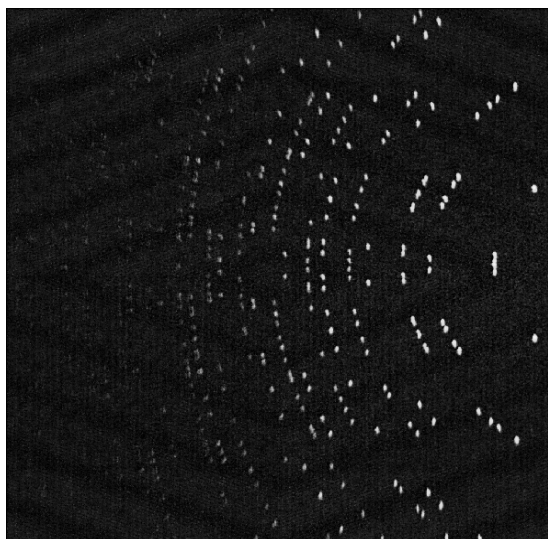


Рис. 1. Снимок монокристалла Si с полным оборотом вокруг оси φ во время съемки.

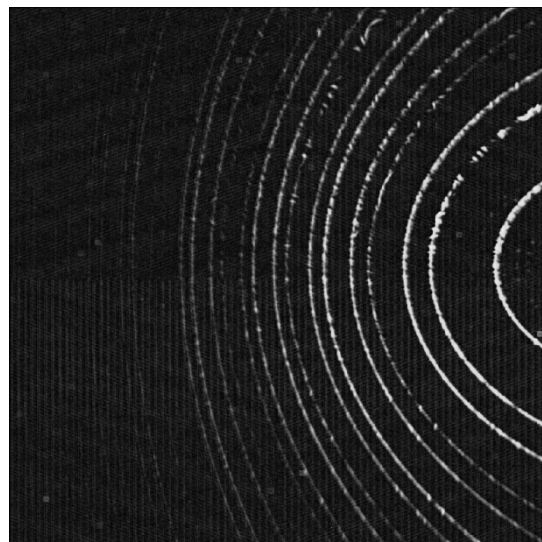


Рис. 2. Суммарная дебаеграмма монокристалла Si.

Автор благодарит д.г.-м.н. Н.Д. Толстых за любезно предоставленные образцы минералов и д.ф.-м.н. С.А. Громилова за общее руководство этой работой.

Литература

[1] А.В. Алексеев, С.А. Громилов, Журнал структурной химии, 2010, **51**, №4, 772.

ГЕНЕЗИС ФАЗОВОГО СОСТАВА Mn-Ga ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Никулина О.С.^{1,2}, Булавченко О.А.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.^{1,2},
Яценко Д.А.^{1,2}, Цыбуля С.В.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: Nikulina_Olga_Sergeevna@mail.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Сложные марганецсодержащие оксиды представляют интерес как катализаторы для дожигания (полного окисления) углеводородов и СО. В частности, Mn-Al-O катализаторы хорошо изучены и имеют широкое применение в промышленности. Галлий с химической точки зрения является аналогом алюминия со схожими свойствами. Предполагается, что Mn-Ga-O катализаторы подобны Mn-Al-O, но ранее Mn-Ga-O широко не исследовались, также отсутствует их фазовая диаграмма. Именно поэтому представляет интерес исследование Ga-Mn систем и сравнение с Al-Mn системами.

Рассматривалось 2 серии образцов (12%MnO₂/Ga₂O₃ и 48%MnO₂/Ga₂O₃), полученные при температурах прокаливания 600-1000 °С. Образцы получены методом соосаждения растворов нитратов Ga и Mn.

Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл.1.

Таблица 1. Изменение фазового состава образцов с различным содержанием марганца в зависимости от температуры прокаливания.

(Mn:Ga)	Фазовый состав в зависимости от температуры прокаливания образцов					
	Без прокаливания	600 °С	700 °С	800 °С	900 °С	1000 °С
(1:7)	_____	γ-Ga ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃	β-Ga ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ Mn _{3-x} Ga _x O ₄ (следы)	β-Ga ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ Mn _{3-x} Ga _x O ₄ (следы)	β-Ga ₂ O ₃ Mn _{1.53} Ga _{1.47} O ₄	_____
(1:1)	γ-Ga ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃	Ga(Mn)O* α-Ga ₂ O ₃ Mn _{3-x} Ga _x O ₄	_____	β-Ga ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ Mn _{1.54} Ga _{1.46} O ₄	_____	β-Ga ₂ O ₃ β-Mn ₃ O ₄ Mn _{1.05} Ga _{1.95} O ₄

* – твёрдый раствор со структурой γ-Al₂O₃.

Из таблицы видно, что при Mn:Ga=1:7 в интервале температур 600-800 °С фаза Mn₂O₃, остаётся стабильной. При 700 °С образуется смешанное Ga-Mn оксидное соединение, со структурой шпинели, которое при 900 °С меняет свой

СНМ-12

состав. Для оксида галлия (Ga_2O_3) с увеличением температуры наблюдается переход из γ - в β -модификацию.

При $\text{Mn}:\text{Ga}=1:1$ с ростом температуры наблюдается переход Mn_2O_3 в $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и переход из γ - в α -модификацию оксида галлия, затем при увеличении температуры до $800\text{ }^\circ\text{C}$ образуется термодинамически стабильная фаза $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. При температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование, предположительно, твёрдого раствора $\text{Ga}(\text{Mn})\text{O}$, дифракционная картина которого похожа на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Структура метастабильной фазы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ мало изучена, но предполагают, что она подобна $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Низкотемпературная модификация оксида алюминия является важным наноразмерным материалом, который интенсивно изучен, начиная от способов получения, свойств и заканчивая применением [2].

В работе было проведено моделирование структуры низкотемпературной фазы оксида галлия ($\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

Использовался ряд программ, для уточнения структурных параметров использовались программы ПОЛИКРИСТАЛЛ и DIANNA, разработанные в ИК СО РАН. Программа DIANNA позволяет проводить моделирование дифракционных картин от ансамбля наночастиц заданной структуры, размера и формы, с расчетом интенсивности в каждой точке профиля методом Дебая.

В результате теоретически рассчитана структура нанокристаллической фазы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ методом моделирования полного профиля рентгенограммы с использованием функции Дебая. Моделирование на основе структуры шпинели показало наличие катионных вакансий (8a, 16d) и дополнительных атомов в нехарактерных для шпинели позициях (8b, 16c, 48f). Показано, что размеры частиц $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ равны 1-2 нм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-31733.

Литература

[1] Roy R., Hill V.G., Osborn E.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, (1952), 719-722.

[2] Sohlberg K., Pennycook S.J., Pantelides S.T., *Chem. Eng. Comm.*, 181, (2000), 107-135.

ОКИСЛЕНИЕ Pd(poly) И Pt(poly) ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Никулин В.В., Саланов А.Н.

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5, nikulin@catalysis.ru*

Металлы платиновой группы – палладий и платина широко используются в качестве катализаторов в различных промышленно важных процессах и нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта [1]. Высокой активностью обладает не только сами металлы, но и их оксиды. Поэтому крайне важно исследовать процессы образования и разложения оксидов данных металлов под действием каталитической реакции. Известно, что любая каталитическая реакция протекает не равномерно по всей поверхности катализатора, а на определённых её участках. Данная работа направлена на исследование микроструктуры и химического состава Pd(poly) и Pt(poly) с целью установления неравномерного характера протекания на их поверхности каталитической реакции окисления СО.

В качестве образцов использовались фрагменты фольги Pd(poly) и Pt(poly) площадью 50 мм², обработанные в смеси, содержащей 10% O₂, 2% СО и 88% He и в смеси с 10 % O₂ и 90 % He, при температурах 500 – 1400 К в течение 3 часов, при давлении каждой смеси 1 атм. Для анализа микроструктуры поверхности образцов использовался метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), а для определения их химического состава – метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). С целью выявления на поверхности образцов областей с различной микроструктурой была разработана методика по выделению на микроснимках РЭМ участков поверхности определённого диапазона яркости. Участки каждого диапазона яркости имели определённые микроструктуру поверхности и химический состав.

В результате проведённых исследований получены зависимости концентраций кислорода, а также долей поверхности с различной микроструктурой от температуры обработки образцов в кислороде и среде СО+O₂. Из анализа этих зависимостей были выделены два температурных интервала – 600 – 900 К и 1000 – 1400 К. В первом происходят процессы окисления и коррозии палладия и платины, во втором – их рекристаллизация.

СНМ-13

На поверхности Pd(poly), обработанного в кислороде, при $T = 600 - 900$ К методом РЭМ наблюдаются 3 области, различающиеся уровнем сигнала во вторичных электронах: светлые, серые и тёмные (исходная поверхность). На серой и светлой областях, вследствие диссоциативной хемосорбции кислорода и его растворения в решётке палладия, при $T = 800 - 900$ К наблюдаются частицы PdO размерами $\sim 100 - 400$ нм. На образцах Pd(poly), обработанных в среде $\text{CO} + \text{O}_2$, при $T = 600 - 900$ К выделены светлая и тёмная области. На светлой при $T = 700$ К появляются частицы PdO размерами ~ 50 нм, а при 800 К – кристаллы PdO размерами ~ 300 нм. При $T = 900$ К на поверхности, в ходе реакции CO с кислородом в составе кристаллов оксида PdO по механизму Redox, формируются металлические палладиевые волокна диаметром ~ 50 нм, растущие на кристаллах PdO. При $T = 1000 - 1400$ К на всех образцах Pd(poly) происходит фасетирование поверхности – области различной яркости отличаются формой и ориентацией постепенно растущих на них кристаллических фасеток.

На Pt(poly) также наблюдаются светлая и тёмная области. На светлых участках при $T = 700 - 900$ К появляются частицы оксида платины размерами $\sim 200 - 400$ нм. При $T = 1000 - 1400$ К также происходит фасетирование образцов.

Таким образом, установлено, что на Pd(poly) в атмосфере кислорода при $T = 600 - 900$ К, в результате диссоциативной хемосорбции кислорода и растворении его в решётке Pd(poly), на поверхности образуются области из частиц и микрокристаллов PdO размерами $\sim 100 - 400$ нм. На Pd(poly) под действием каталитической реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ при $T = 800 - 900$ К наблюдается формирование областей с крупными кристаллами PdO размерами $\sim 300 - 700$ нм. При $T = 900$ К на кристаллах PdO образуются металлические волокна Pd диаметром ~ 50 нм, вследствие реакции CO с кислородом в составе данных кристаллов по механизму Redox. При $T = 1000 - 1400$ К происходит рекристаллизация поверхности. На Pt(poly) при $T = 700 - 900$ К формируются области с частицами оксида платины размерами $\sim 200 - 400$ нм, а при $T = 1000 - 1400$ К также происходит фасетирование поверхности.

Литература

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

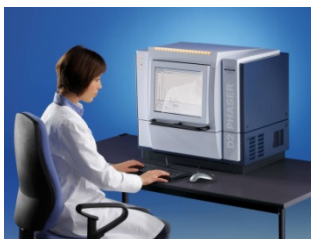
ПРЕЗЕНТАЦИИ КОМПАНИЙ

СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ BRUKER AXS ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Захваев С.Г.

ООО «Брукер», Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1,
zsq@bruker.ru

Основной задачей современного материаловедения является описание макросвойств через исследование микро структуры веществ. Рентгеновская дифрактометрия, в этом вопросе, является во многом универсальным и незаменимым инструментом.



Качественное и количественное определение фазового состава, параметров кристаллических решеток – есть рутинная задача для порошковых дифрактометров предлагаемых компанией **Bruker AXS**. Самый простой, и в то же время точный и надёжный, настольный порошковый дифрактометр **D2 PHASER** позволит получить необходимый результат.



На дифрактометрах серии **D8 ADVANCE** становится доступен профессиональный уровень исследований. Различные геометрии пучка рентгеновского излучения, оптимальный тип детектора, необходимая температурная приставка (от 10 К до 2000 К) позволят проводить исследования в режиме *in situ*. На данном дифрактометре возможно осуществить более 10000 конфигураций варьируя такие элементы, как рентгеновская трубка, детектор, оптические блоки, прободержатели. Программная среда **DAVINCI design** и оптика **push-plug** позволит максимально быстро и понятно переходить от одной конфигурации к другой.

NANOSTAR – исследование структуры, размеров, распределений наноразмерных частиц (доменов) в жидких, порошковых, твёрдых и плёночных образцах методами малоуглового рентгеновского рассеивания – **SAXS**. Двумерный детектор **VANTEC-2000** позволит проводить измерения с максимально возможным угловым разрешением, низким фоном и в широком динамическом диапазоне. Размер исследуемых включений может быть от 1 до

100 нм (исследуемые величины – размеры, радиус, объём, площадь поверхности и форма наночастиц). У исследователя есть возможность



наблюдать динамику процесса в изменяющихся измеряемых параметрах без всякой дополнительной подготовки образца.

Анализ элементного (химического) состава стал тривиальной задачей с рентген-флуоресцентными спектрометрами **Bruker AXS**. Настольный энерго-дисперсионный спектрометр **S2 RANGER** даёт

возможность анализировать пробы в элементном диапазоне от Na до U, и диапазоне концентраций от ppm до 100%.



Волнодисперсионный спектрометр **S8 TIGER** – широкий спектр элементов от Be до U, широкий динамический диапазон от долей ppm до 100%. Возможность без стандартного анализа и создания методики на основе стандартных образцов, высокая производительность и стабильность работы, характеризуют данный прибор, как незаменимый для рутинных анализов элементного состава.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ФИРМЫ NETZSCH-Gerätebau GmbH – НЕКОТОРЫЕ НОВЕЙШИЕ РЕШЕНИЯ

Вяткин В.П.

*Российский Филиал NETZSCH-Gerätebau GmbH,
Москва, Ленинский проспект, 95 а, оф. 641
E-mail: v.vyatkin@nikel.akadem.ru*

Интенсивная разработка новых материалов с заданными или оптимальными физико-химическими свойствами требует применения высокоточного современного оборудования, в том числе для термического анализа. Создание и производство подобного оборудования представляет сложную технологическую задачу, где необходимо применение самых современных технических решений. Этим требованиям в полной мере соответствуют приборы фирмы NETZSCH Gerätebau GmbH (ФРГ) – признанного лидера в разработке и производстве оборудования для термического анализа.

Фирма NETZSCH-Gerätebau GmbH производит полную программу приборов для термического анализа:

DSC	Дифференциальная сканирующая калориметрия (в том числе высокого давления – до 15 МПа).	-180...2400°C
TGA	Термогравиметрический анализ	комн...2400°C
STA	Синхронный термический анализ	-150...2400°C
DIL	Дилатометрия	-260...2800°C
TMA	Термомеханический анализ	-150...1550°C
DMA	Динамический механический анализ	-170... 600°C
DEA	Диэлектрический анализ	-150... 375°C
TCT	Термическая проводимость	-180...1500°C
LFA	Метод лазерной вспышки	-170...2800°C

Адиабатические и реакционные калориметры.

Комбинированные системы для анализа выделяющихся газов:
TG/STA-MS-Pulse TA[®], TG/STA-FTIR-Pulse TA[®], TG/STA-GC-MS.

Программное обеспечение для термического анализа:
Оборудование для тестирования огнеупоров и керамики.

Фирмой ежегодно выпускаются новые модификации приборов, регулярно появляются новые технические решения для различных научно-производственных задач. Среди новых разработок фирмы: новейший прибор

DMA 242 E Artemis для динамического механического анализа с увеличенными нагрузкой и разрешением; термомикровесы TG 209 F1 Libra; прибор для Диэлектрического Анализа DEA 288 Epsilon с модульным исполнением от 2-х до 16-ти каналов. Для анализа выделяющихся при нагревании образца веществ разработано подключение СТА и ТГА приборов к ГХ-МС. ГХ-МС может работать в различных автоматических режимах: либо по сигналу потери массы образцом или квази-непрерывно, через определенные промежутки времени, задаваемые пользователем.

Показано инновационное и недорогое техническое решение для газового анализа: Perseus STA 449 F1/F3 – сопряжение Фурье-ИК спектрометра «Alpha» фирмы Bruker Optics с прибором STA 449 серии F. Фурье-ИК спектрометр устанавливается непосредственно на верхней поверхности печи прибора STA (возможна установка на печи с температурным диапазоном до 2000 °С), благодаря чему не нужна линия транспортировки газов. Температура газовой ячейки составляет 200 °С (макс.). Все уже установленные приборы STA 449 серии F могут быть модернизированы до Perseus STA 449 F1/F3.

Приборы фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH сертифицированы в Российской Федерации.

Российский Филиал фирмы NETZSCH Gerätebau GmbH обеспечивает всестороннюю консультативную и техническую поддержку и готов предоставить полную информацию по приборам.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

**Секция 1. Общие вопросы диагностики
состава и структуры**

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdS В СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛАХ Brij-30+АОТ В ДЕКАНЕ

Сапьяник А.А.¹, Булавченко А.И.², Демидова М.Г.²

¹Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2, E-mail: misterhipsteryorik@gmail.com

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Возросший интерес к органозолям металлов и халькогенидов металлов («квантовым» точкам) обусловлен интенсивным развитием новых технологий, альтернативных дорогостоящим вакуумным (CVD, MOCVD и проч.). Поверхностные пленки металлов и полупроводников в электрохимических преобразователях солнечной энергии предлагается формировать из дешевых органозолой и суспензий [1]. Популярность наночастиц CdS обусловлена наличием уникальных полупроводниковых и люминесцентных свойств и легкостью их регулирования посредством изменения размера наночастицы и структуры её поверхностного слоя [2]. Отличительные черты известных методик получения органозолой наночастиц в обратных мицеллах: 1) предпочтительное использование АОТ в качестве ПАВ; 2) получение органозолой с довольно низкой (не более 0.004 М) концентрацией CdS.

Целью данной работы является получение обратномицеллярных растворов CdS высокой концентрации и адаптация разработанной ранее электрофоретической методики для получения стабильных концентратов CdS.

Получены следующие оптимальные условия синтеза: 0.25 М концентрация Brij-30 в декане; введение реагентов последовательным инъецированием; солюбилизационная емкость $V_s/V_o = 1$ об.%; соотношение молярных концентраций кадмий- и сульфид-ионов 1:1.

Жидкие концентраты сульфида кадмия (0,5–0,1 моль/л) получали в трехэлектродных ячейках с вертикальной ориентацией электродов при периодической смене полярности, затем в двухэлектродной вертикальной ячейке меньшего объема. Степень извлечения 65%, а коэффициент концентрирования 50.

Люминесцентные свойства концентрата были изучены на растворе $1.3 \cdot 10^{-4}$ М CdS в гептане. В спектрах люминесценции (рис. 1) присутствует широкая полоса с максимумом в области 680–700 нм, положение и форма которой не

СД-1-1

изменяется с варьированием возбуждения в диапазоне 300–450 нм. Коротковолновая экситонная полоса люминесценции не наблюдается.

Для определения размеров наночастиц методом ПЭМ и оценки их состава EDAX-анализом провели два цикла электрофоретического концентрирования. Средний диаметр частиц CdS $d \pm s_d$ составляет (5.3 ± 0.5) нм (рис. 2). Согласно данным EDAX анализа содержание CdS в образце составляет 85-90 % масс.

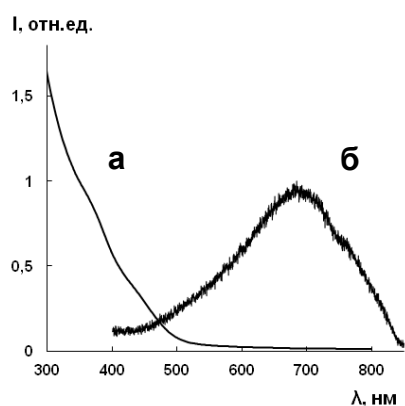


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б).

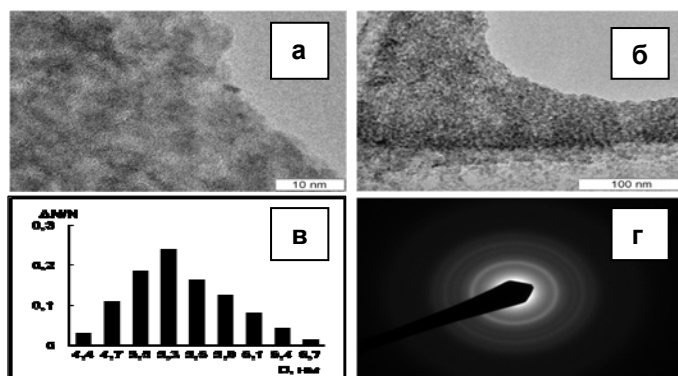


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц (а, б) и диаграмма их распределения по размерам (в); дифрактограмма наночастиц CdS (г).

Таким образом, в работе на примере CdS показана возможность получения концентрированных органоколлоидов малорастворимых солей методом неводного электрофореза. Новизна подхода заключается в проведении синтеза наночастиц халькогенида металла в простых мицеллах неионного ПАВ, а электрофореза – в смешанных мицеллах. Такой прием значительно расширяет возможности электрофоретического концентрирования. На основе полученных концентратов сформированы электростатически связанные агрегаты CdS-SiO₂ и поверхностные пленки, в том числе с наночастицами золота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00092) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 8472 от 31 августа 2012 г.

Литература

- [1] Genovese M.P., Lightcap I.V., Kamat P.V. // *ACS Nano* 2012. V. 6. № 1. P. 865.
- [2] Tian J., Gao R., Zhang Q., Zhang S., Li Y., Lan J., Qu X., Cao G. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 18655.

МЕЗОПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ C/Al₂O₃ С ТОНКИМ И РАВНОМЕРНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Ильинич Г.Н., Квон Р.И., Аюпов А.Б., Романенко А.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, ig@catalysis.ru*

Мезопористые композитные материалы C/Al₂O₃ с тонким, но полным углеродным покрытием представляют собой новый тип носителей для катализаторов с улучшенными свойствами, в которых матрица Al₂O₃ обеспечивает высокую механическую прочность и мезопористую текстуру композита, а углеродный слой, экранирующий оксид алюминия, нейтральную поверхность и слабое взаимодействие композитного материала с нанесенным металлом. В этой работе мы сообщаем об успешном синтезе мезопористого композита C/γ-Al₂O₃, в котором внешняя поверхность и стенки пор Al₂O₃ покрыты очень тонким, но полным слоем пиролитического углерода.

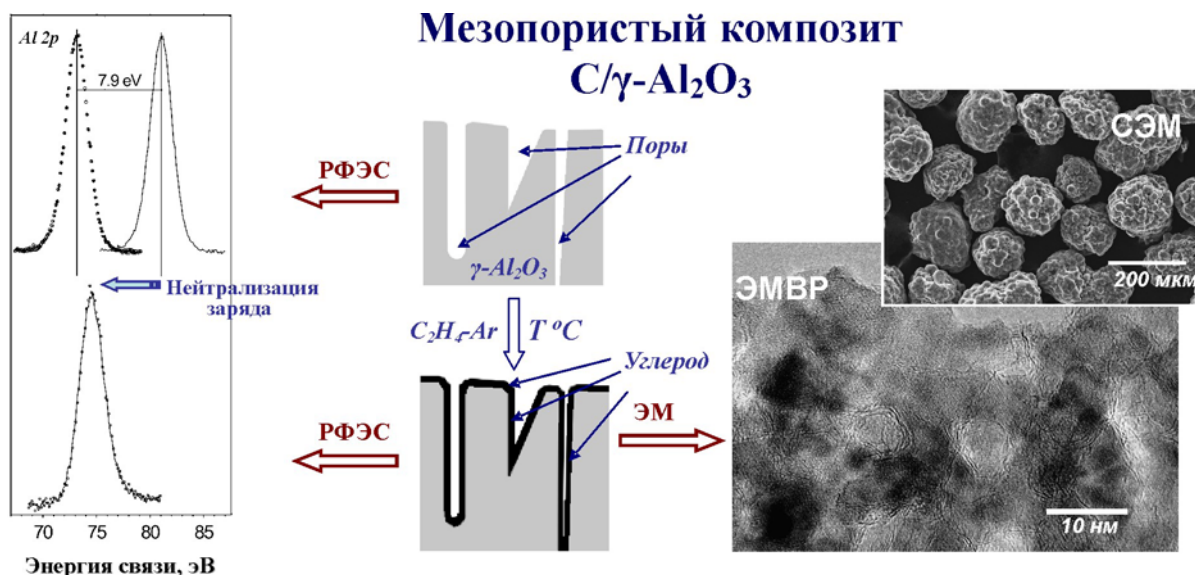
C/γ-Al₂O₃ синтезировали разложением этилена (5 или 15 об.% C₂H₄ в аргоне) в вертикальном проточном реакторе с виброоживленным слоем Al₂O₃, гранулы 0.1-0.2 мм, при 750-800 °С (“chemical vapor infiltration” или CVI процесс [1]). Для определения условий, необходимых для формирования тонкого, но полного и однородного углеродного покрытия на поверхности Al₂O₃ (S_{БЭТ} = 140 м²/г, V_Σ=0.305 см³/г), было изучено влияние параметров процесса синтеза C/Al₂O₃ на качество углеродных покрытий [2]. Для быстрого и достоверного тестирования полноты и однородности углеродных покрытий на поверхности гранул C/γ-Al₂O₃ использовали метод РФЭС с аппаратной компенсацией поверхностного заряда (Flood Gun). Релевантная оценка толщины, однородности углеродных слоев, а также отсутствия непокрытых углеродом участков на внешней поверхности и в порах композитов получена из сравнительного анализа данных РФЭС, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции N₂ и тестирования устойчивости C/Al₂O₃ в растворах HCl.

Показано, что варьирование условий CVI процесса позволяет контролировать эффективность осаждения углерода несколькими путями:

СД-1-2

- вариация концентрации этилена в реакционной смеси, температуры разложения, времени контакта реакционной смеси с поверхностью Al_2O_3 определяет скорость осаждения углерода на поверхность Al_2O_3 ;
- осаждение углерода в пористый Al_2O_3 является диффузионно зависимым процессом. Для преодоления диффузионных ограничений в качестве матрицы может быть использован оксид алюминия с достаточно большими размерами пор, или контролируемое увеличение размера пор может быть достигнуто предварительным прокаливанием Al_2O_3 на воздухе;
- низкая скорость осаждения углерода в матрицу Al_2O_3 с большим размером пор является важным условием, способствующим равномерному распределению углерода на внешней поверхности и в порах Al_2O_3 . Толщину углеродного покрытия может контролировать длительность процесса разложения этилена.

Как результат этого подхода, разложением этилена на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно прокаленном на воздухе при $T=750\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$, приготовлен мезопористый композит $\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с очень тонким (~ 1.5 графеновых слоя) и полным углеродным покрытием, хорошей электрической проводимостью и высокой устойчивостью в кислой среде.



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госконтракта № 9411.1003702.13.017 шифр «Мезопора» в рамках ФЦП «Национальная технологическая база».

Литература

- [1] D.P. Delhaes. *Carbon* 2002; **40**, 641.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИКСДО И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ В 5-НОНАНОН В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Панченко В.Н., Зайцева Ю.А., Симонов М.Н., Симакова И.Л.*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск*

**E-mail: simakova@catalysis.ru*

Реакция каталитической кетонизации карбоновых кислот является одним из надежных и удобных способов получения кетонов, которые могут быть использованы в дальнейших превращениях, например, для получения компонентов топлива, производства чернил [1], моющих средств [2] и косметической продукции [3]. Несмотря на то, что реакция кетонизации карбоновых кислот известна давно, единой точки зрения относительно механизма данного процесса до сих пор не существует. Согласно литературным данным механизм кетонизации может протекать через образование различных интермедиатов, например, кислотный ангидрид [4], β -кетокислота [5] и кетеноподобное соединение [6] при адсорбции кислоты в форме карбоксилата и/или ацила.

В данной работе был исследован механизм реакции кетонизации на примере валериановой кислоты в присутствии катализатора ZrO_2 с применением методов инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) и электронной спектроскопии.

Активацию катализатора проводили при температуре 350 °С, в атмосфере водорода. Затем в ИКДО или UV-vis кювету напускали пары валериановой кислоты и прогревали в течение 1 часа при 150 °С.

Для более точной интерпретации ИКДО и UV-vis спектров образовавшихся соединений, была изучена адсорбция 5-нонанона на ZrO_2 , восстановленного при тех же условиях, и SiO_2 содержащего только ОН-группы. Кроме того изучена адсорбция валериановой кислоты на SiO_2 .

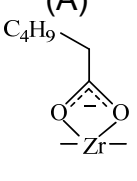
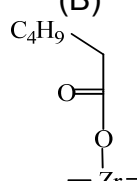
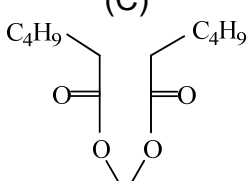
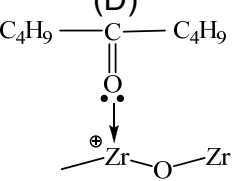
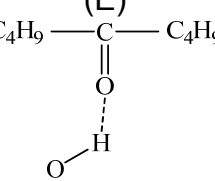
На основании проведенных исследований методом ИКС ДО было показано образование монодентатной (А), бидентатной (В) форм валерата и адсорбция двух монодентатных валератов на одном кислотном центре Льюиса (С) (Табл. 1).

СД-1-3

Установлено, что образующийся в ходе реакции 5-нонанон может адсорбироваться как на кислотных центрах Льюиса (D), так и посредством водородных связей на гидроксильных группах поверхности ZrO_2 (E) (Табл.1).

На основании полученных данных нами был предложен механизм кетонизации карбоновых кислот на оксидных катализаторах.

Таблица 1. Взаимодействие валериановой кислоты и 5-нонанона с поверхностью ZrO_2 .

Валериановая кислота			5-нонанон	
(A) 	(B) 	(C) 	(D) 	(E) 
$\nu_{COO} = 1565 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$		$\nu_{CO} = 1670 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{CO} = 1638 \text{ cm}^{-1}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-94001, программы Минобрнауки России гранта № 2012-1.5-12-000-1013-002.

Литература

- [1] S. Malhotra, R. Wong, M. Breton, 2002, US6461417.
- [2] A. Tomlinson, 2001, WO 2001094522.
- [3] W. Seipel, H. Hensen, N. Boyxen, 2001, DE 19958521.
- [4] E. Bamberger, Berichte 1910, **43**, 3517.
- [5] O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, **227**, 231.
- [6] R. Pestman, R. Koster, A. van Duijne, J. Pieterse, V. Pone, J. Cat. 1997, **168**, 265.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Троицкий Д.Ю., Сысоев В.И., Сапрыкин А.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3,
E-mail: dmitroitsk@ngs.ru*

Пленки карбонитрида кремния – перспективные функциональные материалы для получения диэлектрических слоев высокой твердости, теплопроводности и низкого термического расширения для МДП-структур. Вариация основного состава пленок SiC_xN_y позволяет в широком диапазоне регулировать удельную проводимость, диэлектрическую плотность и механическую прочность, поэтому определение содержания основных компонентов является важной задачей.

В работе представлена методика лазерного масс-спектрометрического (ЛМС) определения основного состава пленок SiC_xN_y на приборе ЭМАЛ-2. Источником лазерного излучения служит YAG:Nd лазер, работающий в режиме модулированной добротности. Поскольку легкие газообразующие элементы (Н, С, N, О) подвержены сильному влиянию рассеянного поля от магнитного анализатора, его воздействие устраняли введением защитного экрана вдоль магнитного анализатора и установкой компенсирующего электромагнита на выходе из электростатического анализатора. Подбором тока компенсирующего электромагнита удалось устранить аппаратные дискриминации, связанные с воздействием рассеянного магнитного поля, и выполнить юстировку прибора.

Для анализа пленок толщиной от 0,1 до 1 мкм, выбраны условия лазерного пробоотбора: мощность излучения лазера, частота повторения импульсов, скорость сканирования образца. Для количественного определения концентрации газообразующих примесей были определены значения коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) С, N, О относительно кремния. В качестве образцов сравнения для расчета КОЧ использовали монокристаллы карбида кремния (SiC), нитрида кремния (Si_3N_4) и оксида кремния (порошок) SiO_2 (см. таблицу).

СД-1-4

Таблица. Значения КОЧ для углерода, азота и кислорода относительно кремния.

Элемент	C	N	O	Si
Среднее значение КОЧ	0,22	0,064	0,63	1,0
s_r (P=95, n=4), %	24	19	9	-

С применением методики исследованы образцы пленок карбонитрида кремния, синтезированных методом плазмохимического осаждения (PECVD) при разной температуре подложки (арсенид галлия) из смеси гексаметиладисилазана и гелия (ГМДС) и метилтрис(диэтиламино)силана и азота (МТДЭАС). Установлено, что в зависимости от химической формы прекурсора и условий синтеза, содержание основных компонентов пленок меняется от 17 до 43 ат.% по углероду, от 6 до 25 ат.% по азоту, от 1 до 7 ат.% по кислороду и от 9 до 43 ат.% по кремнию.

Для оценки содержания водорода в пленках использовали методику, предложенную в [1], выполняя регистрацию масс-спектров каждой пробы при двух разных значениях тока магнитного анализатора. При токе магнита 1,0 А регистрировали и рассчитывали отношение интенсивностей ионов $^1\text{H}^+$ и $^{12}\text{C}^+$, а при токе 3,8 А: $^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$ и $^{28}\text{Si}^+$. Сопоставление данных ЛМС и ИК-спектроскопии для одних и тех же образцов показало сходную динамику изменения концентрации водорода в зависимости от температуры. При этом содержание водорода в пленках SiC_xN_y может достигать нескольких десятков процентов и понижается с ростом температуры синтеза пленок.

Авторы выражают благодарность Е.М. Максимовскому за помощь в исследовании микрорельефа и Н.И. Файнер за предоставление образцов пленок карбонитрида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

[1] И.М. Арефьев, Н.Е. Беняев, А.А. Комлева, *Журн. аналит. химии* 1986, **41**, 50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРТ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Швец В.А., Сидоров Ю.Г.

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, shvets@isp.nsc.ru*

Эксперименты показывают, что КРТ при хранении на воздухе окисляется с образованием неупорядоченного слоя окислов кадмия и теллура. На дифракционных картинах, полученных дифракцией быстрых электронов на отражение от поверхности КРТ, по мере окисления пропадают рефлексы, соответствующие кристаллической решетке и появляется диффузный фон, указывающий при длительном окислении на значительную толщину слоя окисла, составляющую величину порядка 100 Å. Отклонение от стехиометрии КРТ может приводить к появлению электрически активных центров, поскольку собственные точечные дефекты в КРТ являются электрически активными. Следовательно изменение состава поверхности КРТ при окислении может приводить к появлению поверхностных состояний и электрически активных центров в приповерхностном слое. В связи с этим исследование поверхностных процессов при различных способах окисления КРТ представляют практический интерес.

Эллипсометрические исследования проводились на плёнках КРТ состава $x=0.45$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Плёнки подвергались травлению в буферном травителе в течение 2-х минут с последующей отмывкой в деионизированной воде. Также исследовали образцы, выдержанные в дистиллированной воде в течение 2-х часов. В процессе экспозиции образцов на воздухе при комнатной температуре проводили периодические измерения спектров эллипсометрических параметров в течение нескольких суток.

Эллипсометрические измерения выявили немонотонное и разнонаправленное изменение спектров в течение всего периода наблюдения. На рис. 1а показаны спектры, измеренные в течение первых 45 минут после травления в буферном травителе. Эта стадия характеризуется монотонным возрастанием параметра Δ в видимой области спектра, что соответствует образованию поверхностного слоя с высоким показателем преломления (больше, чем

СД-1-5

показатель преломления исследуемого слоя КРТ). Предположительно это может быть теллур или КРТ с составом близким к HgTe. Расчёты показывают, что толщина такого слоя составляет 1-1.4 нм.

На втором этапе окисления направленность изменения параметров Ψ и Δ меняется на противоположную (рис. 1б). Это можно интерпретировать как рост слоя с малым показателем преломления (меньше, чем показатель преломления КРТ). Моделирование этого процесса оксидной плёнкой со слабой дисперсией и показателем преломления $n=2.2$ позволяет получить качественное совпадение расчётных и измеренных спектров. Оценки, полученные в результате такого моделирования, дают толщину оксидного слоя порядка 2 нм. Более детальный количественный анализ измеренных спектров показывает, что оба процесса – образование слоя с высокой рефракцией (1) и рост плёнки окисла (2) – происходят одновременно, но на первом этапе преобладает процесс (1), а на втором процесс (2).

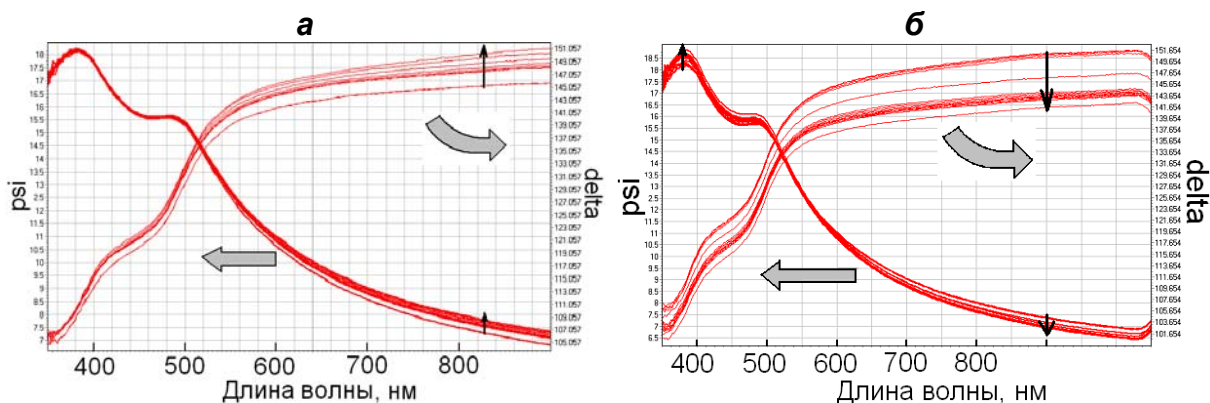


Рис. 1. Спектры эллипсометрических параметров, измеренные после обработки в буферном травителе в течение первых 45 минут экспозиции (а) и в течение последующих нескольких суток (б). Вертикальные стрелки показывают направленность изменения спектров.

Выдержка образцов КРТ в дистиллированной воде в течение 2-х часов также приводит к удалению оксидного слоя, что хорошо видно по характеру изменений в эллипсометрических спектрах. Но, в отличие от обработки в буферном травителе, последующее окисление на воздухе не сопровождается образованием слоя с высоким показателем преломления, а сразу наблюдается рост оксидного слоя. Активная фаза окисления происходит в течение полутора часов, при этом вырастает слой порядка 1 нм. Затем скорость окисления резко падает, и через несколько суток толщина практически стабилизируется.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАТИЧЕСКОЙ ТЕНЗИМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФАЗ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{AgGaGeS}_4\text{-GeS}_2$

Николаев Р.Е., Васильева И.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
r.nikolaev@ngs.ru*

Фазовый состав образцов в системах с легколетучим компонентом может быть изучен с применением метода статической тензиметрии. В основе метода лежит термодинамический подход к изучению гетерогенных равновесий в системах, который основан на прецизионном измерении давления пара, находящегося в равновесии с конденсированными фазами. Методология измерения в системе общего давления статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром хорошо известна: измеряется общее давление пара системы и определяется количественно брутто-состав пара при переходе из насыщенного состояния в ненасыщенное [1]. Движение $p(T)$ зависимостей образцов разного состава по одной линии в координатах $\lg p-(1/T)$ указывает на идентичность гетерофазного состояния в системе. Изменение наклона зависимости $\lg p-(1/T)$ указывает на изменение фазового состояния системы. Для интерпретации $\lg p-(1/T)$ зависимостей, полученных для образцов в системе, привлекают данные по $\lg p-(1/T)$ зависимостям индивидуальных соединений.

Функциональные свойства кристаллов AgGaGeS_4 как материала для нелинейной оптики [2-5] целиком зависят от реального химического и фазового состава. Однако в большинстве случаев для определения этих характеристик в системе $\text{AgGaGeS}_4\text{-GeS}_2$ исследователи применяют методы РФА и ДТА, чья точность и чувствительность в определении искомым характеристик ниже, чем это необходимо.

Объектами исследования были образцы системы $\text{AgGaGeS}_4\text{-}n\text{GeS}_2$ ($n = 0-4$), полученные направленной кристаллизацией из собственного расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера из элементов полупроводниковой чистоты. Перед началом кристаллизации для гомогенизации расплав выдерживали при температуре 1170 К, что на 30-50 К выше температуры плавления AgGaGeS_4 . Градиент температуры на фронте кристаллизации составлял 20 К/см при

СД-1-6

скорости роста 5 мм/сутки. Для исследования были отобраны образцы (~ 1 г) без видимых пор и каверн.

В докладе представлены результаты фазовой характеристики образцов, полученные методами традиционными для физико-химического анализа в сравнении с результатами тензиметрического статического метода. С применением метода статической тензиметрии было показано, что таким образом полученные образцы являются гетерофазными. Гетерофазность образцов обусловлена присутствием двух изоструктурных фаз (AgGaGeS_4 (Cryst.)) и $\beta\text{-GeS}_2$ (Cryst.) и фазы в стеклообразном состоянии (GeS_2 (l)).

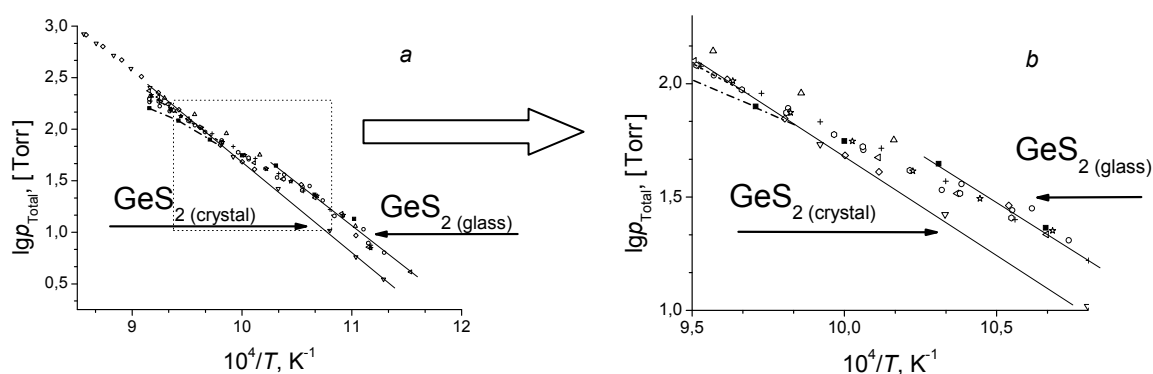


Рис. 1. *a* – $\lg p$ - $1/T$ зависимости, полученные для образцов системы $\text{AgGaGeS}_4\text{-}n\text{GeS}_2$ ($n = 1\text{--}4$). *b* – участок перехода от равновесия с участием стеклообразного дисульфида германия к равновесию с участием кристаллического дисульфида германия показан в увеличенном масштабе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, проект 8.1.

Литература

- [1] Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. – 1970. – С. 208.
- [2] Yu.M. Andreev, L.G. Geiko, P.P. Geiko, V.V. Badikov, S.G. Grechin, Applied Physics 2002, **2**, 102.
- [3] P.G. Schunemann, K.T. Zawilski, T.M. Pollak, J. Cryst. Growth. 2006, **287**, 248.
- [4] C. Lin, H. Tao, R. Pan, X. Zheng, G. Dong, H. Zang, X. Zhao, Chem. Phys. Lett. 2008, **460**, 125–128.
- [5] G.Ye. Davydyuk, G.L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, O.V. Yakymchuk, A.H. Reshak, Wojciechowski, P. Pakus, N. ALZayed, M. Chmiel, I.V. Kityk, O.V. Parasyuk, J.Phys. Chem. Solids 2012, **73**, 439.

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРОЦЕССЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Крысин А.П., Фадеева В.П., Никуличева О.Н.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия; e-mail: fadeeva@nioch.nsc.ru*

Одним из известных свойств полимеров является использование их в качестве надёжных покрытий функциональных материалов от действия физических и химических внешних воздействий. За рубежом широко используется такой подход: каждому воздействию – своя защищающая добавка, что в наших условиях создаёт проблему необходимости синтеза каждой из пяти – шести добавок, поиска условий совместимости их друг с другом, а также с взаимодействующими материалами.

Обычно изучают поведение полимеров с новыми добавками в процессе термической переработки получаемой композиции в изделия. Этот кропотливый труд в ряде случаев приводил к практическому результату, оставляя нерешенными ключевые теоретические вопросы: «В чём уникальность фенозанов?» или «Почему производные дифенилфенола, являясь очень слабыми антиоксидантами, стабилизируют полиамиды?» Очевидно, что эти и другие вопросы были связаны с поведением самих добавок в процессе их термолиза.

Всю сложность этой проблемы показали математические расчеты по определению кинетических параметров процессов деструкции фенольных антиоксидантов. Приближенные методы решения уравнения, описывающего скорость изменения массы органического вещества при равномерном повышении ее температуры, имеют вид:

$$F(W) = -(ZRT^2/\beta E)\exp(-E/RT)$$

Решение этого уравнения удалось достичь методом идентификации параметров, который состоит в подборе значений, обеспечивающих совпадение расчетной кривой с экспериментально найденной (в нашем случае кривые найдены методом термической деструкции с использованием термографа).

СД-1-7

Совпадение рассчитанных кривых с экспериментальными достигнуто с использованием пакета программ TERMOGRAF. В построенной зависимости $\ln(Z)$ от энергии активации E для большой группы фенольных антиоксидантов, выявлены две близкие к параллельным кривым зависимости, свидетельствующие о различии механизма процесса разложения соединений, объединенных одной прямой.

В первую малочисленную зависимость входят фенольные антиоксиданты, которые содержат в структуре термически нестабильную связь. Установлено, что они распадаются в процессе термолиза на два фрагмента, каждый из которых является радикалом, способным на химическое взаимодействие с окружающей средой. Это явление можно рассматривать как окислительный взрыв фенольного антиоксиданта, содержащего в своей структуре термически «взрывающуюся» связь. Если окружающая среда – полимер, то образующиеся радикалы реагируют с ним, модифицируя его физико-механические свойства. Они стабилизируют полимерные материалы по иному механизму, чем многочисленные антиоксиданты, образующие другую зависимость. Так были раскрыты указанные выше две проблемы теории антиоксидантов.

В настоящее время нам известны три группы антиоксидантов-модификаторов: ди- и полисульфиды фенолов; продукты окислительного сдвигания феноланов; производные 2,6-дифенилфенола. Чем ниже их температура распада, тем шире ареал использования рассматриваемого модификатора, включая полимеры, перерабатываемые при самых высоких температурах.

Практическое применение найденная нами группа модификаторов полимеров нашла в стабилизации и модификации свойств резин, эпоксидных смол, полиэтилена, стеклонаполненного полиамида. Созданные композиции стойки к воздействию воды и органических растворителей. Это относится, прежде всего, к таким «чутким» к воде полимерам, как эпоксидные смолы и сэвилен. Резко возросла надёжность изделий в процессе их эксплуатации в экстремальных условиях, срок их службы увеличился в 2-3 раза. С использованием модификатора дисульфида 2-*трет*-бутилфенола было создано покрытие, надёжно защищающее микроэлектронику от внешних воздействий, включая рентгеновское излучение.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ Cu-Fe-Cr-O КАТАЛИЗАТОРА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

Плясова Л.М., Довлитова Л.С., Кузнецова А.В., Кустова Г.Н.,
Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Юрьева Т.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.5
e-mail: pls@catalysis.ru*

Знание генезиса оксидных каталитических систем и характера структурных превращений в условиях приготовления, активации и каталитической реакции дает возможность выявлять активные фазы и роль каждого компонента в сложных оксидных катализаторах, обоснованно выбирать фазовый и химический состав, условия активации, пассивации и эксплуатации катализатора.

В настоящей работе исследована динамика структурных превращений совместных гидроксосоединений переходных металлов (на примере Cu, Fe, Cr-содержащей системы) при термообработках и восстановительной активации, и влияние условий активации на каталитические свойства в реакции паровой конверсии СО. Образцы катионного состава $\text{CuFe}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($x=0, 0,5, 1$) получены методом соосаждения из растворов нитратов металлов раствором карбоната натрия или аммония.

В работе использован комплекс современных физико-химических методов – ДТА (дифференциальный термический анализ), XPD (рентгеновская порошковая дифрактометрия ex и in situ), ПЭМВР, ИК-спектроскопия, ДР (дифференцирующее растворение) в сочетании с исследованием каталитических свойств в реакции среднетемпературной паровой конверсии СО.

Выявлены условия приготовления, обеспечивающие получение активного состояния катализатора, получены данные о стабильности восстановленных структур в условиях эксплуатации и хранения катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 13-03-00469 и программы Президиума РАН № 8.11.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ОН-ГРУПП В КРИСТАЛЛАХ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**Троицкая И.Б.**

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, troitskaia@isp.nsc.ru*

Оксидные кристаллы – многочисленный класс функциональных материалов самого разнообразного применения, который постоянно пополняется новыми сложными составами. Синтезированные различными методами, как растворными, так и высокотемпературными, кристаллы могут содержать воду и ОН-группы, поступающие в состав непосредственно при синтезе, либо в последующем, из атмосферы. Содержание этих примесей может достигать, в случае высоко-дисперсных форм, десятка массовых процентов, но даже низкое их количество часто существенно влияет на физико-химические характеристики кристаллов, что обуславливает актуальность и значимость их надежного определения. В зависимости от типа связывания и локализации, воду в кристаллах различают как: гигроскопическую; адсорбированную поверхностью; межслоевую, туннельную (размещенную внутри структурных пустот); кристаллизационную с позициями в узлах кристаллической решетки, ее удаление сопровождается фазовыми переходами. В свою очередь, ОН-группы могут быть поверхностными (адсорбированными центрами Льюиса и Брэнстеда) и структурно-связанными либо по принципу замещения кислорода двумя ОН-группами, либо размещенные в мостиковых позициях с компенсацией зарядов вакансиями. Удаление последних происходит при высоких температурах в вакууме и сопровождается изменениями локальной структуры кристаллов и даже фазовыми переходами. Перечисленные выше позиции отличаются на ИК спектрах положениями полос поглощений, что позволяет разделять их по типу. В настоящей работе, на основании обзора литературных данных, составлены карты полос поглощений ОН-групп и воды в ИК спектрах кристаллов простых и сложных оксидов с указанием авторской интерпретации способа их связывания с матрицей. Карты могут быть полезны в первоначальной оценке спектров с последующим выбором наиболее эффективных методов из числа: ЭПР, ЯМР, ЭОС, РФС, Мёссбауэровская и ИК спектроскопия в сочетании с ТГА и аналитическими методами, для решения конкретных задач в прецизионном исследовании природы воды и ОН-групп в кристаллах.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Винс В.Г.¹, Елисеев А.П.²

¹ООО «ВинсДиам», Новосибирск, 630058, ул. Русская, 43; vgvins@gmail.com

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследована большая коллекция природных и НРНТ синтетических алмазов, облученных быстрыми электронами и нейтронами.

При облучении алмазов электронами ($3\text{МэВ}/10^{18}\text{см}^{-2}$) образуются простейшие радиационные дефекты – изолированные вакансии и интерстиции, а также, возможно, вакансионно-интерстиционные пары. При этом [1]: а) только каждая третья падающая частица генерируют одно первичное смещение атома; б) в кристаллах типа Ib, с концентрацией донорного азота (N_C) менее 12 ppm, образуется около 9 ppm изолированных вакансий, среди которых доля отрицательно заряженных возрастает с 6 (при $N_C = 0,5$ ppm) до 67% (при $N_C = 12$ ppm); в) при возрастании N_C , возрастает и скорость образования изолированных вакансий: большее количество вакансий образуется в кристаллах с большими внутренними напряжениями, причиной которых является сам донорный азот. Последующий за облучением отжиг (900–1100 °С/120 мин.) приводит: а) в случае кристаллов типа Ib к образованию NV-дефектов, чье зарядовое состояние зависит от $[N_C]$: при $[N_C]$ менее 3 ppm – доминируют дефекты $(NV)^0$, при $[N_C] \geq 3$ ppm происходит лавинообразное нарастание содержания дефектов $(NV)^-$; б) в алмазах псевдо типа IaAB1+Ib к образованию, наряду с $(NV)^0/(NV)^-$, и H3/H2 – дефектами, H4/H5 – дефектов, где H5-дефект (система с линией 805,2 нм/1,539 эВ) связывается с H4-дефектом, захватившим пятый валентный электрон атома донорного азота: $H5 = H4 + e^-$.

При облучении нейтронами с $E_n \geq 0,5$ МэВ в алмазе возникают так называемые кластеры или «клинья смещения» – частично аморфизированные области, содержащие до 10^4 атомов: приосевая, внутренняя часть этих клиньев обогащена вакансиями, а наружная – межузельными атомами. Спектральным проявлением кластеров является интенсивное поглощение во всем диапазоне

СД-1-10

длин волн, а также линии 1530 и 1570 см^{-1} . При отжиге [2] происходит разрушение кластеров – первичные радиационные дефекты практически полностью отжигаются к 800 °С, трансформируясь во всех азотсодержащих алмазах в дефекты 594 нм и Н1а, а также в производные от основных азотных С-, А-, и В1-дефектов, дефекты NV, Н3, Н4, соответственно. В алмазах типа Ia увеличение температуры отжига от 800 до 1100 °С приводит к разрушению дефекта 594 нм, при одновременном образовании производных от А-, и В1, дефектов Н1b и Н1с, соответственно. При дальнейшем повышении температуры до 1200-1500 °С в кристаллах с преобладанием А-формы азота, рост Н2-дефектов происходит синхронно с разрушением дефектов Н1а, что связывается с трансформацией азотной интерстиции в С-дефект и последующей перезарядкой части Н3 – дефектов в отрицательное состояние. В кристаллах с преобладанием В1-формы азота, линии 594 нм и Н1с тоже отжигаются, но при этом дефекты Н2 и Н4/Н5 не обнаруживаются. Пороговое значение произведения флюенса «надтепловых» нейтронов на суммарное содержание азота в кристалле, выше которого, при отжиге 1500 °С за счет последовательной трансформации дефектов, в кристаллической решетке появляется около 4 ppm С-дефектов, составляет $380 \cdot 10^{17}$ ppm \times нейтронов/ см^2 . Отметим, что для облученных нейтронами алмазов характерными особенностями являются: дуплет узких линий поглощения (80К) при 638/643 нм и система с линией при 913 нм.

Литература

- [1] В.Г. Винс, А.П. Елисеев, М.Д. Старостенков, *Фунд. Пробл. Соврем. Материаловед.* 2011, **1**, 66.
- [2] V.G. Vins, A.P. Yelisseyev, *Abstracts of 17th European Conference on Diamond.* 2006, [5.3.07].

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР

Максимова О.А.^{1,2}, Косырев Н.Н.^{2,3}, Варнаков С.Н.^{2,3},
Лященко С.А.^{2,3}, Овчинников С.Г.^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет,
Красноярск, пр. Свободный, 79, maximo.a@mail.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

³Сибирский государственный аэрокосмический университет
им. Академика М.Ф. Решетнева, Красноярск

В последнее время метод эллипсометрии развивается в плане его применения для исследования магнитных материалов, что представляется весьма перспективным в связи с тем, что это позволит полностью определить все компоненты тензора диэлектрической проницаемости материала, в котором диагональные компоненты отвечают за традиционные показатели преломления и поглощения, недиагональные связаны с магнитооптическими эффектами.

Подобные эксперименты часто проводятся в конфигурации экваториального магнитооптического эффекта Керра, что связано с конструктивными особенностями высоковакуумных камер и электромагнитов, применяемых для перемагничивания образца, значит, при анализе эллипсометрических данных необходимо использовать следствия решения уравнения Максвелла для случая экваториального эффекта Керра в оптическом диапазоне длин волн.

Интерес представляет анализ не только ферромагнитных тонких пленок, но и многослойных структур, содержащих помимо немагнитных диэлектрических слоев ферромагнитные слои. В этом случае целесообразно применять метод 2×2 матриц рассеяния, описывающих общие свойства отражения и пропускания света слоистой структурой, требующий записи матриц всех отдельных границ раздела и всех слоев, причем важным моментом является наличие влияния экваториального эффекта Керра на эти матрицы [1].

В случае падения электромагнитной волны из немагнитного диэлектрика на ферромагнитный металл получим в обозначениях эллипсометрии обобщенные формулы Френеля:

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - n^* \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + n^* \cos \varphi_1} \quad (1)$$

СД-1-11

$$r_{01p} = \frac{n^* \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{n^* \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} - i \frac{2QN_0 \sin \varphi_0 \cos \varphi_0}{(n^* \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1)^2} \quad (2)$$

Таким образом, оказывается, что намагничивание не влияет на интенсивность отраженной s-компоненты света, т.е. выражение для r_{01s} определяется обычной формулой Френеля [2]. Влияние намагниченности на отражение света, а значит, и на эллипсометрические характеристики материалов для модели однородной полубесконечной среды, выражается вторым слагаемым правой части формулы для r_{01p} . При намагниченности равной нулю, Q также обращается в нуль (поскольку Q пропорционален намагниченности), и мы получаем обычную формулу Френеля.

В случае многослойной структуры, содержащей ферромагнитные слои, наличие эффекта Керра вызывает изменение только соответствующих р-поляризации матриц границ раздела немагнитный диэлектрик – ферромагнетик \hat{I}_{ab} . Эффект Керра проявляется в несимметричности коэффициентов отражения r_{ab} и r_{ba} и коэффициентов пропускания t_{ab} и t_{ba} опять же только для р-поляризации.

$$\hat{I}_{ab} = \begin{bmatrix} 1 & -r_{ba} \\ t_{ab} & t_{ab} \\ r_{ab} & t_{ba}t_{ab} - r_{ab}r_{ba} \\ t_{ab} & t_{ab} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{ab}} \begin{bmatrix} 1 & -r_{ba} \\ r_{ab} & t_{ba}t_{ab} - r_{ab}r_{ba} \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$t_{01p} = \frac{2N_0 \cos \varphi_0}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} + i \frac{2QN_0 \sin \varphi_0 \cos \varphi_0^2}{\cos \varphi_1 (N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1)^2} \quad (4)$$

Таким образом, мы можем записать матрицы соответственно для каждого слоя и каждой границы раздела, учитывая, что для s-поляризации используются стандартные формулы Френеля, а для р-поляризации выбор формулы определяется наличием ферромагнитности материала. Затем, можно получить коэффициенты отражения для всей многослойной структуры, и перейти к исследованию влияния внешнего воздействия на изменения эллипсометрических параметров $\delta\psi$ и $\delta\Delta$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФЦП ИР, ГК 14.513.11.0016, а также Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «У.М.Н.И.К. – 2012 по Красноярскому краю, проект №17132).

Литература

- [1] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981.
- [2] Sokolov, A.V. Optical Properties of Metals / A.V. Sokolov. – М.: GIFML, 1961.

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ МЕДИ В ВОССТАНОВЛЕННЫХ Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Минюкова Т.П.^{1,2}, Хасин А.А.^{1,2}, Давыдова Л.П.¹, Ларина Т.В.¹,
Ануфриенко В.Ф.¹, Юрьева Т.М.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5, min@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

В Cu-содержащих оксидных катализаторах при восстановлении при средних температурах (300-380 °С) образуются наночастицы Cu^0 (3-10 нм) на поверхности устойчивых к восстановлению оксидов (ZnO, шпинель, SiO_2 , цинксит ZS). Одним из методов их характеристики является спектральный, а именно: наночастицы металла характеризуются положением полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Для массивных металлов с электронной конфигурацией атомов s^1 – Au, Ag, Cu – хорошо известны [1] резонансные плазмонные колебания плотности электронов проводимости. Для массивных образцов Cu^0 энергия колебаний составляет $\omega_p^0 = 7,5 \text{ eV}$ ($\sim 60000 \text{ см}^{-1}$). Для изолированных частиц меди размером 3-10 нм в коллоидных системах [2] и для наночастиц Cu^0 не взаимодействующих с носителем [3] показано, что положение этой полосы находится в области энергий 17000-18000 см^{-1} . Сдвиг положения полосы ω_p в низкочастотную сторону обусловлен стабилизацией наночастиц Cu^0 в диэлектрической матрице, характеризующейся определенным значением диэлектрической постоянной.

В настоящей работе Cu-содержащие оксидные катализаторы получены термообработкой совместных гидроксосоединений с последующим восстановлением в водороде. Спектры ЭСДО записаны на спектрофотометре Shimadzu 2501PC в области 11000-54000 см^{-1} . Образцы были восстановлены в ампулах спектрометра по программе, исключающей возможность локального перегрева, отпаяны под водородом, спектры записаны на образцах, не подвергавшихся контакту с воздухом. Положения полос ППР приведены в Таблице 1.

В работе [4] расчетным методом показано, что повышение диэлектрической проницаемости оксидного окружения ϵ_m от 1 до 4 значительно смещает полосу ω_{p1} в низкочастотную область от 17800 см^{-1} до 16630 см^{-1} .

Таблица 1. Положения полос ППР восстановленных образцов Cu-содержащих катализаторов.

Тип меди в восстановленном образце	Положение полосы ППР, см ⁻¹	T _{восстан.} , °C	Средний размер частиц Cu ⁰ , нм (из РФА)
Cu//ZnO	14600	320	3-5
Cu//ZnO	16700	300	3-5
Cu//шпинель Cr	16700	300	5x10x10
Cu//шпинель Al	16500	450	3-5
Cu/SiO ₂	14300	380	3-5
Cu/ZS	16900	300	3-7

Полосы в области 14500-16800 см⁻¹ не могут относиться к d-d переходам электронов невосстановленных ионов меди. Из данных, приведенных в Таблице 1, видно, что все рассматриваемые образцы характеризуются энергией ППР, меньшей энергии невзаимодействующих с оксидом и изолированных частиц Cu⁰. В то же время, положение линий поверхностного плазмонного резонанса отличается для образцов разного состава. Отличие положений полос, вероятно, означает, что (1) диэлектрическая постоянная оксидной матрицы отличается для разных образцов и (2) наночастицы меди частично декорированы оксидными кластерами носителя.

Безусловно, количественного соотношения между каталитическими свойствами частиц Cu⁰ и положением линий поверхностного плазмонного резонанса ожидать нельзя, поскольку очевидно, что положение линий зависит как от природы декорирующего оксида, так и степени декорирования частицы меди.

Литература

- [1] Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М: Наука, 1982. – 360 с.
- [2] Savinova E.R., Chuvilin A.L., Parmon V.N. *J. Molec. Catal.*, – 1988. **48**, № 2-3. P. 217.
- [3] E. Cattaruzza et al, *Mater.Sci. and Eng.: C*. 2006. **26**. N 5-7, 1092.
- [4] Хасин А.А., Рузанкин С.Ф., Ануфриенко С.Ф., Алтынников А.А., и др. *ДАН. Физическая химия*. 2006. **409**, № 2, 207.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Жданов А.А., Шуваева О.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3,
Roamlight@inbox.ru*

Химия полиоксометаллатов (ПОМ) – одна из важных областей современной неорганической химии. Соединения этого класса находят широкое применение во многих областях, начиная от катализа и фотохимии, заканчивая медициной и фармакологией. Классическими методами их исследования являются ЯМР- и масс-спектрометрия, вольтамперометрия и т.п. [1]

Однако в процессе синтеза ПОМ, как правило, образуется смесь продуктов реакции, состав и строение которых практически не изучены из-за сложности их разделения и ограничений, связанных с устойчивостью исследуемых комплексов. По этой причине совершенствование процессов синтеза и развитие методологии исследования химии полиоксометаллатов затруднено из-за практически полного отсутствия информации о применениях для данной цели прямых сепарационных методов анализа, таких, как, например, капиллярный электрофорез (КЭ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В литературе представлено ограниченное число работ, посвященных применению этих методов в химии ПОМ [2, 3].

Цель настоящей работы – оценка возможностей методов КЭ и ион-парной ВЭЖХ для изучения состава продуктов синтеза ПОМ на примере реакций образования гетерополимолибдатов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{3-x}$, изополиванадатов состава $[PV_{12+x}O_{40+x}]^{-15+3x}$ и гетерополивольфраматов с различными гетероатомами в структуре. Данные соединения представляют интерес как объекты, изучение которых важно не только с точки зрения расширения возможностей ВЭЖХ и КЭ, но и с точки зрения развития методологии синтеза ПОМ.

В результате исследований изучены возможности улучшения эффективности разделения методом КЭ реакционной смеси, содержащей исходные реагенты и конечные продукты синтеза за счет модификации поверхности капилляра и введения органических добавок в электролит. Были оптимизированы условия

СД-1-13

разделения гетеровольфраматов, гетеромолибдатов, изованадатов и других ПОМ методом ион-парной ВЭЖХ (состав подвижной фазы, режим элюирования) и капиллярного зонного электрофореза (состав разделительного электролита, pH и т.д.). Показано, что полученные данные хорошо согласуются между собой (Рис. 1), а также с данными ЯМР-спектроскопии.

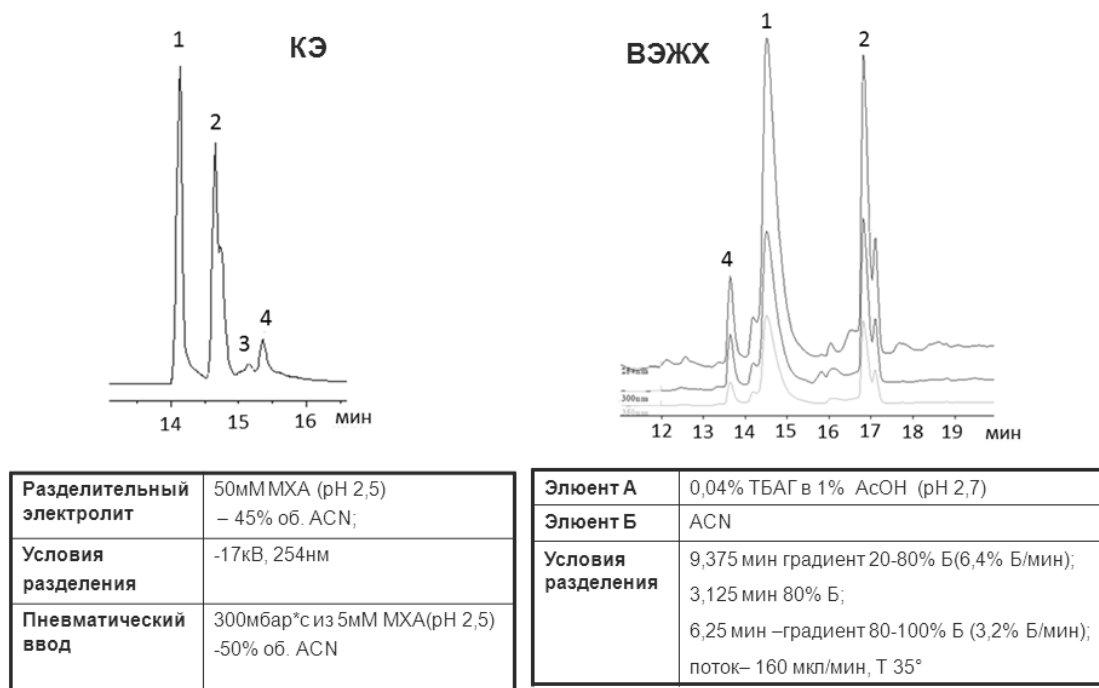


Рис. 1. Разделение смеси ПОМ состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{3-x}$ методами КЭ и ВЭЖХ. 1 – $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, 2 – $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, 4 – $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$, 3 – не идентифицировано.

Таким образом, можно полагать, что применение методов ВЭЖХ и КЭ позволяет получать адекватную информацию о составе продуктов синтеза сложных комплексных соединений.

Литература

- [1] S. Himeno, M. Yoshihara, M. Maekawa. *Inorgю Chimю Acta*, 2000, 298, 165–171.
- [2] A.D. Kirk, W. Riske, D.K. Lyon, B. Rapko, R.G. Finke. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 192-191.
- [3] K. Hettiarachchi, Y. Ha, T. Tran, A.P. Cheung. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 1995, V.13, No.4/5, 515-523.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО СИЛОКСАН-ТИОЛ-АКРИЛАТНОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

Шелковников В.В., Эктова Л.В., Орлова Н.А., Огнева Л.Н.,
Деревянко Д.И., Шундрин И.К.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9, vsh@nioch.nsc.ru*

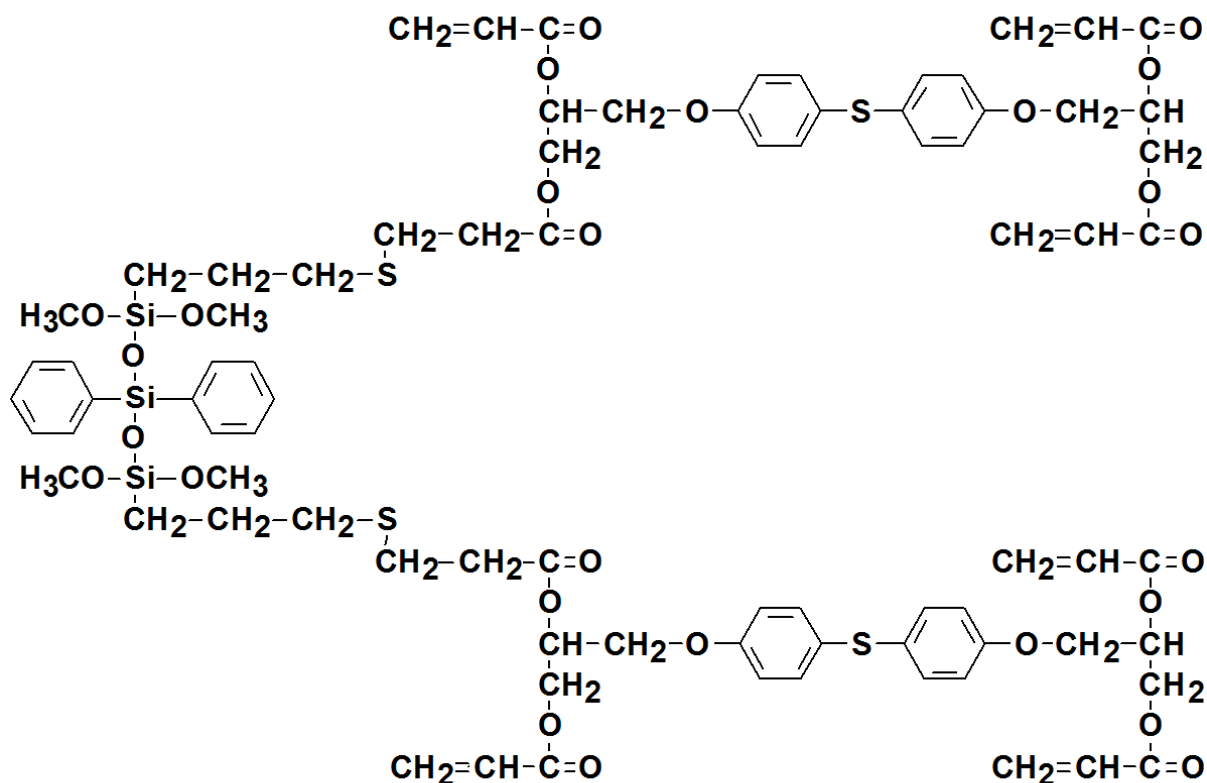
Фотополимерные золь-гель гибридные органически-неорганические пленки активно разрабатываются и исследуются для применения в интегральной оптике и других приложениях [1,2]. Пленки формируются из прекурсоров, содержащих кремний-алкоксидные группы и полимеризующиеся органические группы. В присутствии фотоинициатора органические акрилатные группы фотополимеризуются при действии УФ света, образуя сетку сшитого гибридного полимера. Введение тиольных групп в полимерную композицию позволяет снизить эффект кислородного ингибирования свободно-радикальной фотополимеризации.

В работе проведен синтез гибридных молекул, сочетающих в своей разветвленной структуре группы, несущие различную функцию: силоксановые группы, которые придают повышенную гибкость и термоустойчивость, тиольные группы, которые служат спейсером и защищают от кислородного ингибирования при фотополимеризации, акрилатные группы, которые придают способность полимеризации и получения жесткой сшитой пленки. Создание таких функциональных молекул открывает широкие технологические возможности для формирования структур фотоспособом и возможности изменения физико-химических характеристик образующегося фотополимеризованного материала.

В работе проведено исследование физико-химических характеристик синтезированных соединений, содержащих силоксан-тиольные звенья и акрилатные звенья, с различным соотношением силоксановой и акрилатной частей. Полученные композиции исследованы методами ИК-спектроскопии, ЯМР¹H спектроскопии, масс-спектрометрии, УФ-спектроскопии, рефрактометрии. На основе данных композиций получены фотополимерные сшитые пленки и исследованы их термомеханические свойства в зависимости от качественного и количественного состава исходных ФПК.

СД-1-14

Структура полученного гибридного мономера приведена ниже.



Литература

- [1] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, C. R. Chimie 2010, **13** p.3–39;
- [2] Г.Е. Малашкевич, Е.Н. Подденежный, И.М. Мельниченко, В.Б. Прокопенко, Д.В. Демьяненко, Спектрально-люминесцентные и прочностные свойства родамин-6Ж-содержащих кремнеземных гель пленок, Физика твердого тела, 1998, **40**, №3, с. 466-471.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДОБЭ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПЛЕНОК Fe НА Si(100), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

Яковлев И.А.¹, Балашев В.В.^{2,4}, Варнаков С.Н.^{1,3}, Овчинников С.Г.^{1,3}

¹*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Академгородок, 50, строение 38, via@iph.krasn.ru*

²*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток*

³*Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск*

⁴*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

Активное исследование эпитаксиальных плёнок металла на кремнии вызвано необходимостью повышения быстродействия и энергоэффективности устройств. Силициды железа исследуются как на фундаментальном уровне, так и на прикладном уже несколько десятилетий. Здесь можно выделить три основных направления: FeSi и Fe₃Si – как перспективные магнитные материалы для спинтроники [1]; поликристаллический β-FeSi₂ – как материал для солнечных батарей [2]; и монокристаллические островки β-FeSi₂ как материал для светоизлучателей с длиной волны ~1.5 мкм [3].

В настоящее время проводится множество работ посвященных исследованию уникальных свойств силицидов, в то время как работ, посвященных изучению их стабильности в условиях агрессивной кислородсодержащей среды, не обнаружено.

Все пленки были получены на подложках кремния с поверхностью Si(100) 2x1 в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), подготовленных с помощью химической обработки по методу Ширази [4] и последующим импульсным отжигом при T=1000 °C в СВВ.

Пленки железа были получены методами твердофазной (ТФЭ) и реактивной эпитаксии (РЭ) при эквивалентных температурах – 150, 300, 450 °C, где скорость осаждения железа составляла 0,006±0,007 нм/с, а толщины – 1,5±2,0 нм. Формирование пленок во всех случаях контролировалось методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

После напыления образцы выгружались из камеры на воздух, где выдерживался в течение 1 часа, а после вновь помещались в СВВ камеру для исследования структурных изменений методом ДОБЭ.

СД-1-15

Было установлено, что при напылении пленки Fe в зависимости от технологических параметров на подложке Si(100) 2x1 формируются различные структуры. Так при температурах ниже 300 °С преобладает образование поликристаллической пленки железа. А при температурах выше 300 °С происходит химическое взаимодействие напыляемых атомов Fe и атомов Si из подложки с образованием силицидов.

При исследовании полученных структур после окисления было установлено, что при взаимодействии с открытым воздухом структура пленок трансформируется в аморфную. И лишь пленки, полученные как путем ТФЭ, так и РЭ при температуре 450 °С с образованием силицидов, частично сохраняют свою кристаллическую структуру (рис.1). Из анализа картин ДОБЭ было установлено, что соединение, которое сохраняется после экспозиции в атмосфере воздуха, является силицидом $\alpha\text{-FeSi}_2$ [5].

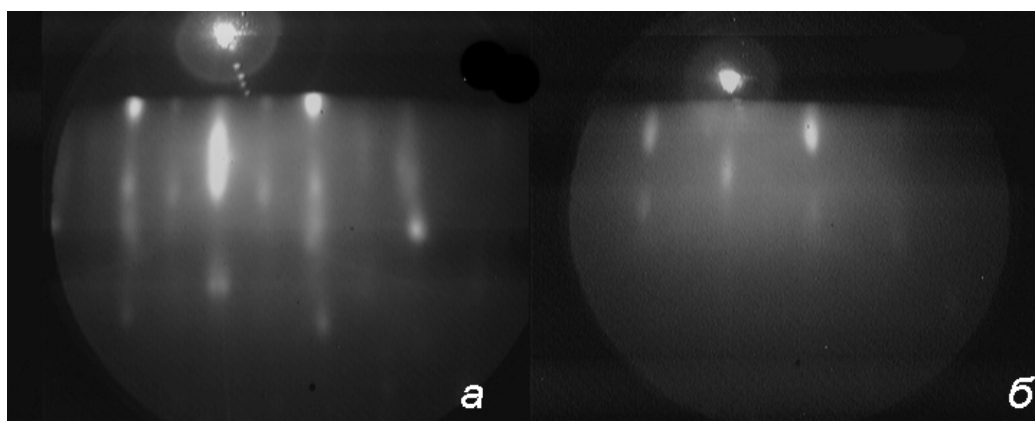


Рис. 1. Картинки ДОБЭ в направлении $[100]_{\text{Si}}$ от пленки Fe, полученной методом РЭ при температуре 450 °С: а – до окисления; б – после окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН № 2.4, программы Президиума РАН № 24.34, интеграционного проекта СО РАН – ДВО РАН № 85, гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2), проектов РФФИ № 12-02-90801-мол_рф_нр и № 13-02-01265-а, «У.М.Н.И.К.» (Красноярск, Россия), гранта президента России (NSH-1044.2012.2) и при поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.В37.21.1276 и Гос. контракт № 14.513.11.0016.

Литература

- [1] G.G. Gumarov, V.Yu. Petukhov, et.al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 272 (2012) 108.
- [2] J. Xu, R. Yao, Y. Liu, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10168.
- [3] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, **39**, L1013.
- [4] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.* 1986, **133**, 666.
- [5] Балашев В.В., Коробцов В.В., Писаренко Т.А., Чусовитин Е.А. *Физ. Тв. Тела* 2009, **51**, 565.

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ В ГЕТЕРОКОМПОЗИЦИЯХ 3C–SiC/SiGeC/Si(100)

Орлов Л.К.^{1,2}, **Вдовин В.И.**⁵, **Дроздов Ю.Н.**¹, **Ивина Н.Л.**^{2,4},
Штейнман Э.А.⁶, **Алябина Н.А.**^{2,3}, **Лукьянова М.Ю.**², **Орлов М.Л.**^{1,2},
Петрова В.Ф.², **Терещенко А.Н.**⁶

¹*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, orlov@ipm.sci-nnov.ru*

²*Нижегородский государственный технический университет, Нижний Новгород*

³*Научно исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

⁴*КИИТ Нижегородского института управления, Нижний Новгород*

⁵*Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск*

⁶*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

В работе обсуждаются проблемы, связанные с особенностями формирования тонкой SiGeC базовой области на границе 3C-SiC/Si(100) гетероперехода, формируемого в процессе низкотемпературной карбидизации поверхности кремния в вакууме с использованием молекулярных пучков гидридов и углеводородов. Возникающие проблемы обусловлены как спецификой растворимости различных компонент состава в растущих слоях, так и особенностями дефектообразования на границах слоев. Несмотря на трудности, стоящие на пути создания подобных гетероструктур с совершенной кристаллической структурой, данные гетерокомпозиции привлекают к себе повышенное внимание вследствие возможности реализации на их основе быстродействующих элементов, перспективных для опто- и наноэлектроники.

Структуры выращивались на кремнии методом химической вакуумной эпитаксии. Ранее при изучении данных систем основное внимание нами уделялось, главным образом, механизму роста, структуре и составу растущих карбидных слоев, а также морфологии их внешней поверхности [1,2]. Данная работа направлена на изучение характеристик внутренней границы, образующей анизотипный гетеропереход между карбидным слоем и кремниевой подложкой. Особенностью применяемого для роста структур технологического процесса являлось использование, наряду с потоками SiH₄ и C₆H₁₂, молекулярного потока GeH₄. При этом в процессе роста нами не наблюдалось ни растворения Ge компоненты в формируемом слое 3C-SiC, ни сегрегационного накопления германия на внешней поверхности. Наоборот, нам впервые удалось наблюдать эффект мембранного проникновения адсорбируемых поверхностью атомов Ge через растущий слой 3C-SiC к его внутренней границе и, соответственно, формирование в окрестности 3C-SiC/Si гетероперехода тонкого слоя SiGeC, переменного состава.

СД-1-16

Диагностика тонкого промежуточного слоя, формируемого под пленкой карбида кремния, нами проводилась методами малоугловой отражательной рентгеновской дифрактометрии, вторичной ионной масс-спектрометрии и инфракрасной (ИК) фотолюминесценции. Данными методами удалось выявить повышенное содержание германия под пленкой карбида кремния, даже для тех случаев, когда напуск германа в реактор технологической установки проводился уже после наращивания на поверхности кремния тонкой карбидной пленки. Фотолюминесцентный и электронно-микроскопический анализы гетерокомпозиций были использованы нами также для изучения природы и структуры дефектов, появляющихся на границе карбидного слоя с кремниевой подложкой. Наблюдаемая структура линий ИК спектров выявила не только практически полное отсутствие в окрестности гетероперехода сетки дислокаций несоответствия [1], но и показала существенные различия этих спектров и спектров краевой фотолюминесценции кремния, указывая на формирование в образующейся тонкой SiGeC пленке локальных центров, связанных с точечными дефектами. Рассматриваемые нами структуры имели хорошо выраженные диодные характеристики даже при комнатной температуре, что позволяет изучать их рекомбинационные свойства электрическими и фотоэлектрическими методами. С целью выявления полезных для электроники свойств нами, для рассматриваемых структур с учетом возможного расплывания параметров системы в окрестности гетерограниц, проведен теоретический анализ их стационарных и импульсных характеристик. Расчет проводился методом конечных разностей путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений. Проанализированы потенциал, структура поля и характер распределения заряда по слоям системы. Особое внимание уделено особенностям накопления и времени рассасывания неравновесного заряда в базовой области изучаемых структур в условиях внешней интенсивной засветки диодов лазерными импульсами.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, заявка «2012-1.2.1-12-000-2013-095».

Литература

- [1] Л.К. Орлов, и др., ФТТ, 2012-2007, 54, 666; 53, 1706; 51, 446, 1018; 49, 596.
- [2] Орлов Л.К., Дроздов Ю.Н., Вдовин В.И и др. Журн. Стр. Химии, 2010, 51, S148.

ИССЛЕДОВАНИЕ IN SITU АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Швец В.А.¹, Кручинин В.Н.¹, Рыхлицкий С.В.¹, Уваров Н.Ф.², Бохонов Б.Б.²

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, shvets@isp.nsc.ru

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Одним из актуальных направлений современных химических нанотехнологий является синтез мезопористых оксидных плёнок методом анодного окисления. Электрохимическое окисление дает возможность получать плёнки с требуемыми значениями толщины и размером пор при изменении условий электролиза. Целью данной работы являлось разработка *in situ* эллипсометрической методики контроля и исследование особенностей роста пористых слоёв анодных плёнок на поверхности алюминия.

Плёнки выращивали на полированной алюминиевой фольге марки А5 в электролите (0.3М водный раствор щавелевой кислоты) при комнатной температуре или при $t=5^{\circ}\text{C}$. Процессы анодирования проводили в режиме постоянного напряжения ($U=5-100$ В) в ячейке, изготовленной из фторопласта и снабжённой окнами для ввода и вывода зондирующего излучения. *In situ* эллипсометрические измерения проводили на лазерном ($\lambda=633$ нм) быстродействующем эллипсометре ЛЭФ-72, при угле падения света 64.5° .

После начала процесса анодного окисления алюминия в течение 1-2 с наблюдалось резкое, почти скачкообразное, изменение эллипсометрических углов, связанное с образованием барьерного слоя, толщина которого зависела от напряжения и составляла по эллипсометрическим данным 15-80 нм. Дальнейший рост оксидной плёнки связан с диффузией электролита и продуктов окисления через образовавшийся барьерный слой. Он сопровождается медленными изменениями эллипсометрических параметров, которые вычерчивают в плоскости Ψ - Δ характерную циклическую или квазициклическую траекторию. Пример такой траектории показан на рис. 1, каждый виток соответствует интерференционному периоду. Моделирование полученных результатов проводили с помощью однослойной модели, в которой оптические постоянные слоя рассчитывали по модели Бругемана с учётом величины пористости (доли пустот в объёме плёнки). Моделирование показало,

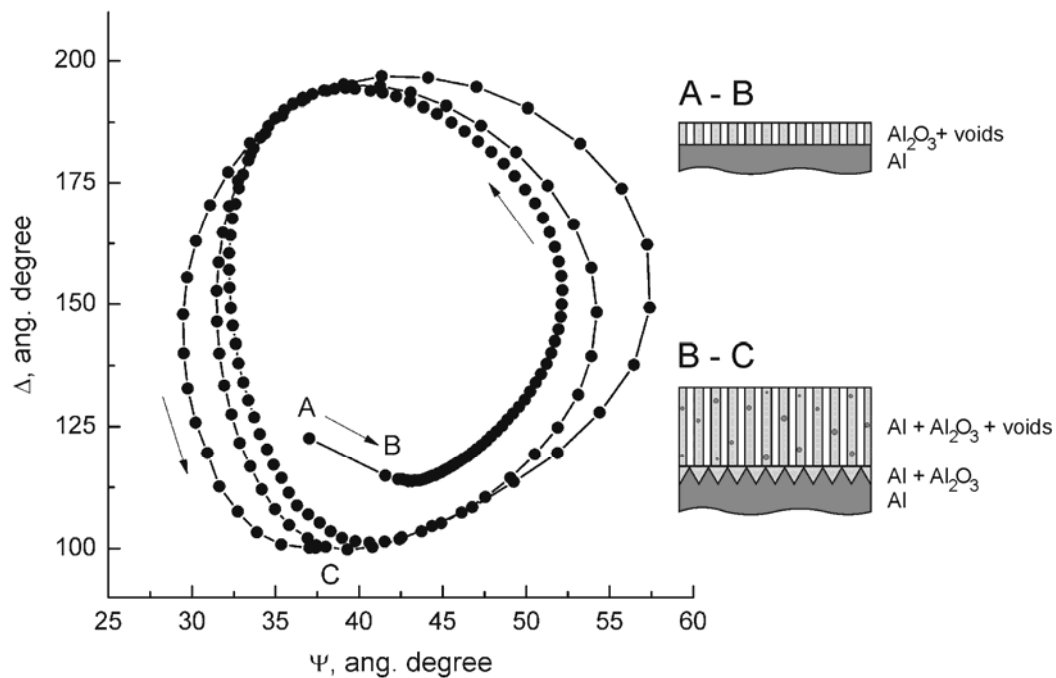


Рис. 1. Траектория эллипсометрических параметров, измеренная в процессе анодного окисления алюминия ($U = 50$ В, $T = 5$ °С). Участок АВ соответствует образованию барьерного слоя. Точки записаны через 2.5 с.

что амплитуда размаха витков зависит от величины пористости, что делает возможным контроль этого параметра в процессе электролиза. Повторяемость траектории свидетельствует о росте однородного и непоглощающего слоя. Наоборот, расхождения между витками на разных интерференционных периодах связано с оптическим поглощением в слое и/или градиентным распределением пористости по толщине.

С использованием эллипсометрического *in situ* контроля были выращены плёнки анодных окислов различной степени пористости. Исследования, выполненные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что при определённых условиях роста поверхность плёнок имеет развитую систему упорядоченных пор, диаметр которых достигают 200 нм.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

**Секция 2. Методы определения химического
состава твердых неорганических
и органических функциональных материалов
на макро-, микро- и наноуровне**

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шашков М.В., Сидельников В.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5,
shashkov@catalysis.ru*

Благодаря своим свойствам ионные жидкости (ИЖ) в виде пленок находят применение в различных областях аналитической химии. Наиболее важными из них являются химическая сенсорика, аналитическая электрохимия, где они проявляют себя в качестве токопроводящих и сорбционных мембран [1], а также газовая хроматография [1, 2], где они применяются в качестве термостабильных неподвижных жидких фаз (НЖФ) высокой полярности.

В работе были исследованы свойства пленок на основе имидазолиевых (1.2) и пиридиниевых (3) ИЖ, представленных на рис. 1. ИЖ были нанесены в виде пленки толщиной 0.2 мкм на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра, то есть были приготовлены капиллярные колонки. Для приготовленных колонок изучали зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости потока газа носителя и загрузочные возможности колонок с пленками ИЖ. С помощью зависимости ВЭТТ получали данные для численной оценки коэффициентов диффузии в толщине пленки жидкости [3]. Зависимости ВЭТТ получены исходя из данных удерживания тестовых веществ различной полярности (нафталин, тридеканон-2, 2,6-диметилфенол) на указанных колонках. Для сравнения использовали колонку с пленкой полиэтиленгликоля марки "Carbowax 20M". Полученные зависимости ВЭТТ показали, что в пленках ИЖ скорость диффузии меньше по сравнению с полиэтиленгликолем, особенно значительны отличия для ИЖ на основе имидазола. Кроме того, было найдено, что наименьшей скоростью диффузии обладает тридеканон-2, а наибольшей 2,6-диметилфенол.

Другой важной характеристикой колонок, характеризующей свойства пленок, является загрузочная емкость. Данная величина показывает предельный размер пробы, который можно ввести в колонку не допуская её перегрузки и свидетельствует о величине растворимости аналита в пленке фазы и позволяет проводить оценку поглотительных способностей мембран. В данной

работе исследованы загрузочные характеристики для ИЖ 1 и 2 (см. рис) и для «Carbowax 20M» по трем тестовым веществам (нафталин, тридеканон-2, 2,6-диметилфенол). Загрузочные характеристики, а значит и растворяющая способность для указанных ИЖ оказались сравнимы с известными материалами (полисилоксан и полиэтиленгликоль).

В работе приведены примеры разделения и показаны возможности ИЖ при их использовании в качестве НЖФ для хроматографического анализа.

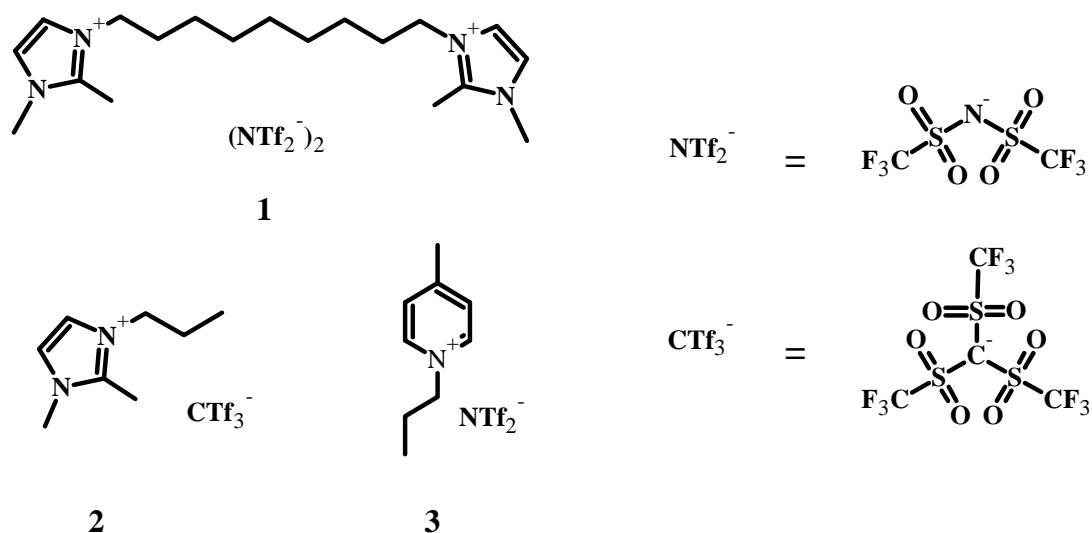


Рис. 1. Ионные жидкости, использованные в работе.

Литература

- [1] S. Pandey, *Analytica Chimica Acta* 2006, 556, 38.
- [2] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, *Anal. Chem.* 2003, 75, 4851.
- [3] В.Г. Березкин, А.А. Королев и др, *Журн. Физ. Химии.* 2003, 77, 1095.

СПОСОБЫ ЭФФЕКТИВНОГО ВВЕДЕНИЯ МИКРОПРОБ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, saprykin@niic.nsc.ru*

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в настоящее время является одним из наиболее информативных методов количественного химического анализа объектов различной природы. Как правило, твердые образцы для ИСП-АЭС анализа переводят в растворы с последующим введением растворов в источник возбуждения спектров: индуктивно связанную плазму (ИСП). Предварительное концентрирование – эффективный способ снижения пределов обнаружения примесей при анализе функциональных материалов и высокочистых соединений. Для концентрирования примесей при анализе твердых проб применяют отгонку основы [1, 2]. При анализе высокочистых реактивов (воды, кислот и т.д.) как правило, используют упаривание. Концентраты микропримесей представляют собой твёрдое вещество с массой остатка не более 1 мг или раствор объёмом не более 10 мкл. Для проведения ИСП-АЭС анализа концентраты переводят в растворы объёмом 2-5 мл, разбавляя в 100-1000 раз, что обусловлено низкой эффективностью (не более 2 %) стандартного способа ввода проб в ИСП – пневматического распыления растворов. Разбавление концентратов приводит к снижению аналитического сигнала определяемых элементов, повышению пределов обнаружения за счет увеличения контрольного опыта, возрастает вероятность неконтролируемого загрязнения проб. В связи с этим актуальной задачей является развитие высокоэффективных способов ввода проб в ИСП, обеспечивающих снижение степени разбавления концентратов. К таким способам относятся устройства рециркуляции растворов и электротермического испарения проб (ЭТИ).

Сущность действия системы рециркуляции заключается в возвращении неиспользованного раствора из распылительной камеры в распылитель. Предложена конструкция системы рециркуляции, позволяющая снизить объём

раствора, необходимого для проведения измерений, с 2 до 0.5 мл. Показана высокая стабильность аналитического сигнала определяемых элементов, проведена оценка аналитических возможностей метода ИСП-АЭС с использованием системы рециркуляции растворов.

Электротермическое испарение является одним из альтернативных способов ввода малых объемов проб в ИСП [3]. Для ЭТИ-ИСП-АЭС анализа требуется всего несколько микролитров раствора, что позволяет исключить стадию разбавления концентратов примесей. Изучено влияние параметров ЭТИ и работы ИСП на величину отношений аналитического и фонового сигнала аналитов. Выполнено сравнение аналитического и фонового сигнала при вводе в ИСП растворов путем пневматического распыления и электротермического испарения. Проведена оценка пределов обнаружения (ПО) при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе высокочистых реактивов с концентрированием примесей выпариванием и сравнение с ПО при ИСП-АЭС анализе с пневматическим распылением растворов. Показано, что результаты ЭТИ-ИСП-АЭС анализа согласуются с результатами, полученными независимыми методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН по Программе 8.

Литература

- [1] Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Цыганкова А.Р. и др. *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. **73**, № 8, 15.
- [2] Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А. и др. *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. **76**, № 9, 3.
- [3] A.M. Gunn, D.L. Millard, G.F. Kirkbright, *Analyst* 1978, **103**, 1066.

АНАЛИЗ ЕВРОПИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Цыганкова А.Р.¹, Лундовская О.В.², Сапрыкин А.И.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, alphiya@niic.nsc.ru

В настоящее время значение получения чистых и высокочистых редкоземельных металлов (РЗМ) возрастает благодаря их использованию в производстве сверхпроводников, лазеров, высокотемпературной керамики, высококачественного оптического стекла и т.д. Функциональные свойства материалов на основе РЗМ во многом зависят от их примесного состава, который влияет на их электрофизические и оптические свойства. Наиболее распространённым методом количественного химического анализа является атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Однако из-за богатого эмиссионного спектра РЗМ использование ИСП-АЭС требует тщательного выбора аналитических линий и оценки влияние основного компонента на уровень и профиль фонового сигнала. Целью работы является выбор условий и оценка метрологических характеристик анализа европия и его соединений методом ИСП-АЭС, обеспечивающей определение максимально возможного числа распространённых примесей с наименьшими пределами обнаружения (ПО).

В работе использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа, спектральный диапазон 156-847 нм. Применяли аксиальный способ регистрации аналитического сигнала. Образцы подавали в ИСП плазму в виде растворов распылителем типа SeaSpray. Процедура пробоподготовки включала в себя растворение исследуемого образца в водном растворе азотной кислоты (1:1) и доведение раствора до определённой концентрации элемента основы.

В результате проведённых исследований были выбрано ~80 аналитических линий, не подвергающихся спектральным наложениям со стороны матричных компонентов, и выбраны оптимальные условия регистрации спектров,

СД-2-3

обеспечивающие наибольшее соотношение сигнал/шум. В ходе оптимизации условий анализа было установлено, что для достижения наименьших ПО, концентрация европия должна быть 500 мкг/мл, при этом градуировочные растворы, приготовленные из многоэлементных стандартов, должны содержать такое же количество европия, что и исследуемый раствор. Оценку ПО проводили по $3s$ -критерию для доверительной вероятности $P=0,95$. Разработанная прямая ИСП-АЭС методика анализа соединений европия позволяет определять 36 примесей с пределами обнаружения в интервалах $1 \cdot 10^{-2}$ – P; $n \cdot 10^{-3}$ – As, Ga, Hf, In, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, W; $n \cdot 10^{-4}$ – Ag, Al, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mo, Nb, Ni, Rb, Re, Si, Ti, Zn, Zr, $n \cdot 10^{-5}$ - 10^{-6} – Ca, Mg, Mn, V, Na. Предложенная методика значительно превосходит действующие методики ГОСТ (ГОСТ 23862.4 – 79*, ГОСТ 23862.5 – 79*, ГОСТ 23862.6 – 79*) по числу определяемых элементов, при этом значительно менее трудоёмка и более экспрессна.

Основной проблемой при анализе европия и его соединений остаётся определение примесей других РЗМ, для решения этой задачи целесообразно использовать метод масс-спектрометрии.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ

Шелудякова Л.А.¹, Богомяков А.С.², Лавренова Л.Г.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3, lshel@niic.nsc.ru

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
Новосибирск, 630090, ул. Институтская, 3

В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) с азотсодержащими пятичленными гетероциклическими лигандами, имеющих олиго- или полиядерное строение, проявляются обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов антиферро- или ферромагнитного характера. Нами синтезированы комплексы 3d-металлов с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L) состава ML_2Cl_2 (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) и CuL_2Br_2 . Соединения исследованы методами РФА, электронной и ИК-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости (диапазон температур 2-300 К). На основании полученных данных сделан вывод о полиядерном строении полученных комплексов за счет мостиковой функции галогенид-ионов и искаженно-октаэдрическом строении координационных полиэдров, КУ $MN_2Г_4$. Магнетохимическое исследование показало, что в комплексах ML_2Cl_2 (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов. В комплексах хлоридов Co(II) и Ni(II) с L при низких температурах наблюдается ферромагнитное упорядочение, $T_c \cong 10-12$ К. Напротив, в комплексе CuL_2Br_2 проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Нами была сделана попытка объяснить изменение знака обменного взаимодействия на противоположный. Известно, что знак обменного взаимодействия зависит от особенностей структуры соединений. Были проведены температурные измерения ИК-спектров CuL_2Cl_2 и CuL_2Br_2 в области колебаний металл-лиганд $500-80$ см⁻¹ (диапазон температур 300-70 К). Обнаружено отличие спектров данных комплексов в области колебаний Cu-N и Cu-Hal (Hal=CГ⁻, Br⁻), которое становится особенно заметным при понижении температуры.

ИСП-АЭС АНАЛИЗ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИХ ОКСИДОВ

Шаверина А.В., Цыганкова А.Р. Сапрыкин А.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3,
anastasia.shaverina@yandex.ru*

Требования к методикам анализа веществ и материалов по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения определяются его функциональным назначением. Наиболее высокие требования предъявляются к кремнию, германию и их оксидам, используемым в микроэлектронике (суммарное содержание примесей менее 10^{-5} % мас.). Наиболее эффективные методы анализа для таких задач: нейтронно-активационный и масс-спектрометрический. Однако, в настоящее время остро стоит вопрос о получении материалов для солнечной энергетики (суммарное содержание примесей на уровне 10^{-3} % мас.).

Для характеристики и контроля качества кремния и германия солнечного и металлургического качества были разработаны прямые экспрессные методики атомно-эмиссионного анализа с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС). Навески образцов массой ~ 1 г. растворяли в микроволновой печи MARS-5 (CEM) в автоклавах XP-1500 в растворе HF и HNO₃ (для Si, SiO₂), кислоте HCl (GeO₂), растворе HCl и HNO₃ (Ge). Было изучено влияние основы (кремния и германия) в растворе на аналитический сигнал элементов-примесей, подобраны аналитические линии, свободные от матричных интерференций. После вскрытия путём последовательного разбавления готовили растворы для анализа с содержанием основы в растворе 3-5% мас. Параллельно готовили образцы сравнения с таким же содержанием матрицы с использованием кремния и германия с низким содержанием примесей. Анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения iCAP 6500 Thermo Scientific.

Разработанные методики позволяют определять до 30 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью $S_{отн} = 2-18\%$. Время анализа не превышает 4-х часов.

Методики внедрены в работу ИНХ СО РАН и используются для сертификации продуктов предприятий по производству кремния, германия и их оксидов и аналитического сопровождения исследовательских работ по получению и очистке Si и Ge для солнечной энергетики.

ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО ДЕТОНАЦИОННЫМ СПОСОБОМ

**Сапрыкин А.И.¹, Окотруб А.В.¹, Громилов С.А.¹, Штерцер А.А.²,
Ульяницкий В.Ю.², Батраев И.С.²**

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, saprykin@niic.nsc.ru

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

Сжиганием углеводородных топлив можно получать углерод не только в виде обычного графита или сажи, но и в форме нанотрубок, фуллеренов, гидрофобных поверхностей и т.д. [1]. В то же время газообразные углеводородные топлива могут, как гореть, так и детонировать (взрываться) в смеси с кислородом или воздухом. При этом скорость движения фронта химической реакции в газовой смеси существенно меняется от сантиметров до километров в секунду, что существенно влияет на времена реакций и физические условия их протекания. Подробные исследования углеродного конденсата, полученного сжиганием топлива в режиме детонации, практически не проводились, но имеются данные, что в продуктах газовой детонации также наблюдаются углеродные кластеры с наноразмерными частицами углерода [2]. С целью более подробного изучения структуры и состава детонационного углеродного конденсата проводилась диагностика субстанций, полученных с применением установки CCDS2000, разработанной для нанесения детонационных покрытий и исследования процессов детонации в проточном режиме подачи газов [3]. В диагностике использовался широкий спектр современных методов исследования. Применение электронной микроскопии (микроскоп Hitachi) показывает, что конденсат состоит из слипшихся частиц субмикронного размера и представляет собой разветвленную структуру. Скорее всего это означает, что углерод формировался в газовой фазе. При более крупном увеличении (электронный микроскоп JEOL) обнаруживается, что частицы имеют размер порядка 100 нм (рис. 1). Рентгенофазовый анализ с использованием автоматизированного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 7000S в области углов 2θ от 4 до 65° показал, что углерод находится в аморфном состоянии. Структура спектра комбинационного рассеяния

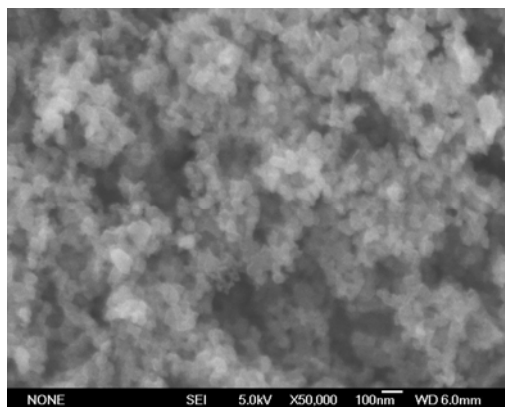


Рис. 1. Конденсат из аморфного углерода, полученный при детонации ацетилен – кислородной смеси

конденсата очень похожа на спектры ацетиленовых саж (рис. 2). Подобные спектры характерны и для многослойных нанотрубок, поэтому необходимы дальнейшие исследования с поиском режимов генерации конденсата, позволяющих явно получить эту углеродную форму.

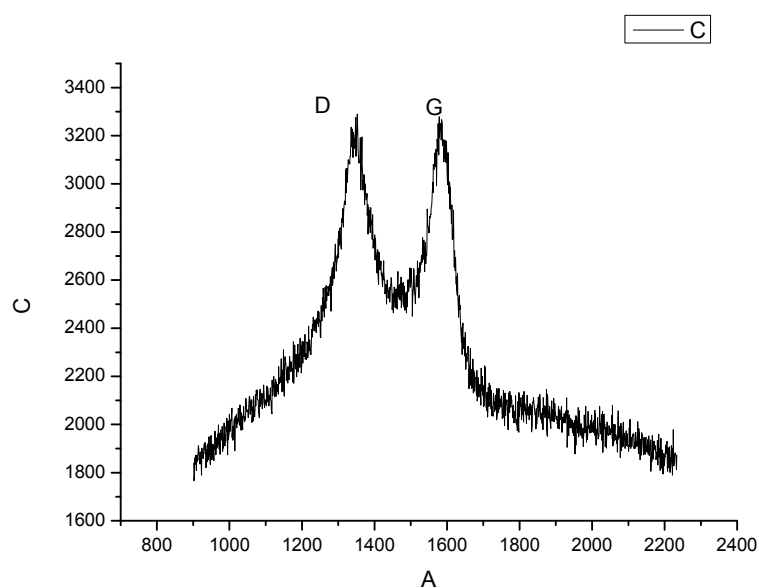


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния углеродного конденсата.

Работа выполнялась при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 63, программы Президиума РАН № 25 (проект 25.8) и научной школы НШ-247.2012.1.

Литература

- [1] Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. 2012, т. 48, № 5, с. 77- 86.
- [2] А.А. Васильев, А.В. Пинаев. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 81-94.
- [3] V. Ulianitsky, A. Shtertser, S. Zlobin and I. Smurov. Computer-Controlled Detonation Spraying: From Process Fundamentals Toward Advanced Applications // Journal of Thermal Spray Technology: Volume 20, Issue 4 (2011), Page 791-801.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ОСНОВНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ МЕТОДОМ ИСП-АЭС

Полякова Е.В.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, e_polyak@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, Новосибирск

Эффективные акустооптические и лазерные характеристики имеют кристаллы двойных молибдатов $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, установление их стехиометрии важно для выбора условий роста кристаллов и изучения их свойств.

В аналитической практике для определения элементов, составляющих основу твердых проб, применяют рентгено-флуоресцентный анализ, электрохимические методы, классическую гравиметрию. В литературе присутствуют упоминания об использовании для этих целей атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Целью настоящей работы являлась разработка ИСП-АЭС методики определения Li, Na, Bi, и Mo в кристаллах двойных молибдатов $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ с погрешностью менее 0,5% мас.

Работа выполнена на ИСП-АЭС спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США).

Процедура пробоподготовки включала в себя растворение кристаллов в смеси соляной и азотной кислот при нагревании с последующим разбавлением деионизованной водой и добавлением раствора внутреннего стандарта. Отсутствие потерь аналитов при пробоподготовке подтверждено методом «введено-найдено».

Выбраны аналитические линии для элементов-аналитов и внутреннего стандарта (Zn), удовлетворяющие следующим условиям: отсутствие спектральных наложений, возможность корректного учета фона. Расчет концентраций производили на основе градуировочных характеристик, полученных способом относительных концентраций по следующему

уравнению: $\frac{C_{\text{Li(Na)}}}{C_{\text{Zn}}} + \frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Zn}}} + \frac{C_{\text{Mo}}}{C_{\text{Zn}}} = \frac{100\%}{C_{\text{Zn}}} - 1$, где C_i – массовые доли элементов из

расчета, что сумма их масс составляет 100%. Далее, используя известное введенное количество внутреннего стандарта, пересчитывали результаты в % мас. в навеске. Отсутствие значимой систематической погрешности подтверждено методом «введено-найдено» и сравнением с результатами независимого метода – ААС. Относительное стандартное отклонение составило 0,20-0,50% для V_i и Mo , до 0,80% для щелочных металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТЕХИОМЕТРИИ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРАКТИКИ

Купцов А.В.¹, Довлитова Л.С.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, kuptsov@niic.nsc.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

Тенденция современного материаловедения к усложнению химического состава перспективных для практики соединений поднимает одновременно и проблему прецизионного определения их фазовой чистоты и реального состава. Обычно для этого применяются разные структурные методы и методы аналитической микроскопии (например, ИСП-АЭС, РФА и ЭДРС), возможности которых бывают ограничены либо по пределу обнаружения, либо по разрешению, либо по точности. В данной работе для решения этой проблемы был использован безэталонный стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) сочетающий в себе функции фазового микроанализа с одновременным определением содержаний и реального состава основной и примесных фаз, присутствующих в образце [1].

Объектами анализа служила два разных материала. Для синтезированного из бинарных сульфидов четверного соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), перспективного для фотовольтаики, необходимо было определять не только фазовый состав и реальную стехиометрию основной фазы, но и характер распределения катионов в решетке. Для его характеристики были решены две основные задачи: выбран эффективный кислотный растворитель, переводивший полностью в раствор образец без выделения газовых (H_2S , SnCl_4) и коллоидных ($\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) продуктов растворения, и стехиограммы всех элементов, составленные попарно, были получены с высоким разрешением. Установлено, что в анализируемом образце CZTS присутствуют две фазы $\text{Cu}_{1,67}\text{ZnSnS}_x$ и $\text{Cu}_{1,69}\text{ZnSn}_{1,18}\text{S}_x$ и ему характерна пространственная химическая неоднородность. Надежность полученных ДР методом результатов о состоянии

CZTS образца обсуждаются с привлечением данных РФА и термического анализа.

Другой образец Nd_2S_3 , заведомо принадлежащий к двухфазному состоянию $\text{Nd}_2\text{S}_3+\text{SnS}$, был подготовлен термическим отжигом в запаянной ампуле при заданной температуре с последующей закалкой в воду со льдом. Для этого соединения, перспективного для термоэлектрического применения, было важно контролировать вхождение олова в решетку сульфида неодима, определять максимальную растворимость олова в кристаллической фазе и растворимость сульфида неодима в раствор-расплаве сульфида олова, а также оценивать эффективность выбранной процедуры закалки. Установлено распределение элементов и фаз вдоль ректора. Обнаружено, что в системе происходит образование фаз с соотношением $\text{Nd}/\text{Sn}=0,02$ и $\text{Sn}/\text{Nd}=0,03$, а, при уменьшении содержания Nd, только фаза с соотношением $\text{Sn}/\text{Nd}=0,03$. Интерпретация данных метода ДР о составах твердой и жидкой фаз в системе $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-SnS}$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приведена с привлечением результатов общего химического анализа и РФА.

Литература

[1] Малахов В.В., Васильева И.Г., *Успехи химии* 2008, **77**, 4.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

**Секция 3. Методы определения параметров
кристаллической структуры**

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ДОПИРОВАННЫХ ФЛЮОРИТАХ $\text{Ca}_{1-x}\text{R}^{3+}_x\text{F}_{2+x}$

Комаров В.Ю.¹, Дудка А.П.², Киреев С.Е.³,
Солодовников С.Ф.¹, Соколов Б.П.²

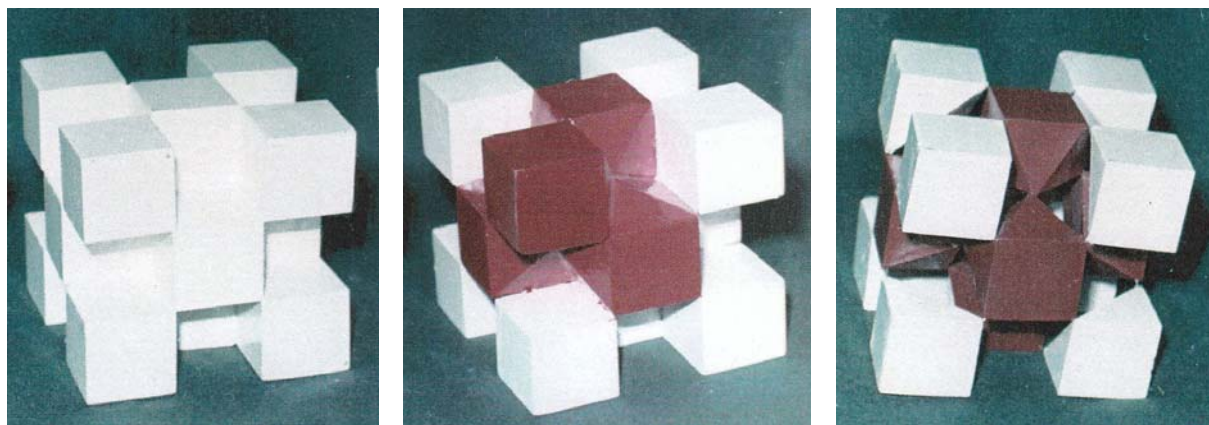
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, komarov_v_y@ngs.ru

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

³Институт вычислительной математики и математической
геофизики СО РАН, Новосибирск

Исследования параметров ближнего порядка разупорядоченных кристаллов, в частности, путем интерпретации данных по диффузному рассеянию [1], интенсивно развиваются во всем мире. Это связано с зависимостью большого числа полезных физических свойств кристаллов от вида дефектов и характера их взаимодействия [2]. К числу таких кристаллов относятся фазы замещения-внедрения на основе структуры флюорита, принадлежащие к многочисленному семейству высокотемпературных ионных проводников (80 фаз только в системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ с $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $R - \text{PЗЭ}$).

При гетеровалентном замещении Ca^{2+} на R^{3+} в CaF_2 избыток положительного заряда компенсируется сверхстехиометрическими анионами фтора. На основании данных структурных (рентгено- и нейтронодифракционных) исследований предполагается образование двух разных конфигураций анионных дефектов и их окружения катионами R^{3+} (т.н. тетраэдрический, **ТК**, рис. 1б и октаэдро-кубический, **ОКК**, рис. 1в кластеры). Однако в настоящее время нет достоверной информации о характере расположения таких дефектов в рамках кристаллической структуры.



а **б** **в**
Рис. 1. Размещение в структуре флюорита (а) ТК (б) и ОКК (в) в виде КП.

СД-3-1

Отсутствие данных о взаимодействии (ближнем порядке) дефектов препятствует применению стандартного подхода к извлечению информации о «реальной» структуре из данных по диффузному рассеянию (рис. 2), который состоит в выборе стартовой модели и уточнении ее параметров методом Монте-Карло [3]. Возможность достижения согласования расчетных и экспериментальных данных зависит в первую очередь от адекватности выбранной модели.

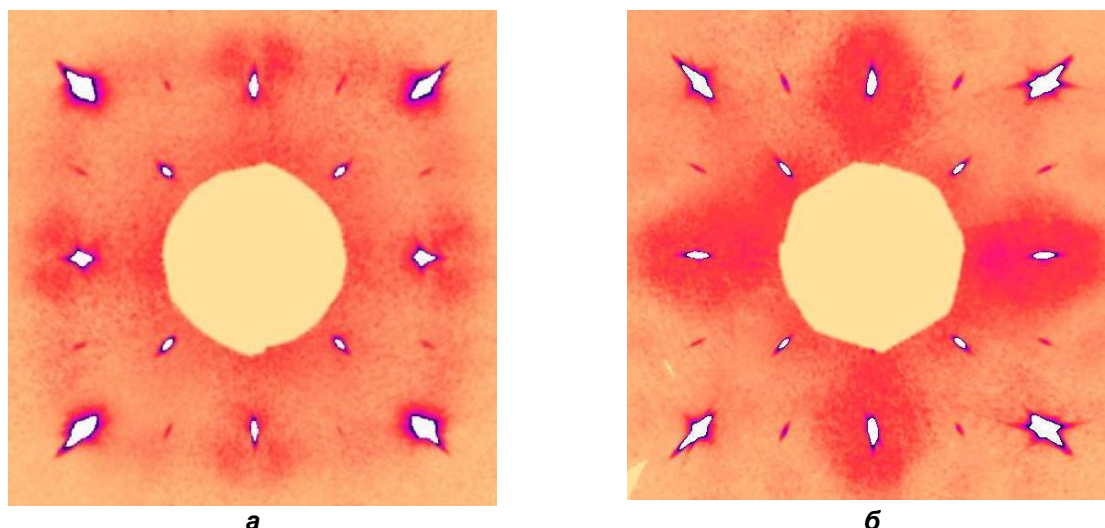


Рис. 2. Реконструкция интенсивности в плоскости $hk0$ для (а) $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и (б) $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{F}_{2.1}$.

В настоящей работе впервые проведено моделирование «реальных» структур кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Y}, \text{Er}, \text{La}$), содержащих ТК и ОКК, методом минимизации глобального индекса неустойчивости GII [4] в широких интервалах содержания примесных катионов. На основании результатов моделирования произведен выбор моделей для уточнения структуры по диффузному рассеянию методом Монте-Карло. Сравниваются результаты расчетов по методу валентных усилий, выполненных для разупорядоченной структуры и соответствующей ей упорядоченной сверхструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ведущих научных школ (грант НШ-2883.2012.5), Минобрнауки РФ (соглашение 14.В37.21.0457 и грант № 8035).

Литература

- [1] T.R. Welberry, *Diffuse X-ray Scattering and Models of Disorder*, 2004. OUP, NY.
- [2] T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks. Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon materials series, 2003, 7.
- [3] R.B. Neder, T. Proffen, *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations*, 2008, OUP.
- [4] I.D. Brown, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 6858.

НАПРАВЛЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШИРОКОЗОННОГО ИЗОЛЯТОРА $Al(OH)_3$ – ГИББСИТА

Криворучко О.П.¹, Жужгов А.В.¹, Ларина Т.В.¹,
Болотов В.А.^{1,2}, Танашев Ю.Ю.¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

В настоящей работе сообщается о наблюдении необычной объемной аморфизации, происходящей в границах кристаллов гиббсита (ГБ) при воздействии на твердую фазу электромагнитного излучения СВЧ диапазона до состояния алюминий–кислородных тетраэдрических комплексов $[AlO_4]$ атомарного размера, распределенных неупорядоченным образом в среде продукта дегидратации ГБ (воде). В процессе СВЧ облучения и при условии сохранения целостности внешних границ исходных кристаллов ГБ вещество в их объеме переходит в существенно неравновесное состояние, которое фиксируется («замораживается») после прекращения подачи на образец СВЧ энергии в виде долгоживущего истинно аморфного вещества.

Количественной характеристикой, определяющей способность вещества поглощать СВЧ энергию, является тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), который для ГБ определен нами экспериментально. Направленное поглощение СВЧ-излучения гиббситом обеспечивается наличием в структуре его кристаллов мостиковых, терминальных и объемно-связующих ОН-групп, обладающих различными значениями дипольных моментов и энергии связей Al–ОН [1].

При постоянной падающей на образец ГБ мощности СВЧ излучения (здесь 50 Вт) в зависимости от времени облучения продукты активации состоят из аморфной составляющей $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0.5 < x < 3.0$), неразложившегося ГБ и вновь образованного кристаллического бемита $\gamma-AlO(OH)$.

Специфика воздействия СВЧ излучения на ГБ приводит к формированию пространственно разделенных Льюисовских кислотных (ЛКЦ) и основных центров, что также свидетельствует о возможности направленной активации химических связей различной природы на поверхности и в пределах объема исходных кристаллов гидроксида Al^{3+} (ГА). При обычной (контактной)

СД-3-2

термообработке ГА дегидроксилирование и удаление воды происходят при температурах 350-550 °С с образованием кислотно-основной пары $-Al^{\delta+}-O^{\delta-}$.

Одной из важнейших характеристик материала, по численным значениям которой его можно отнести к классу полупроводников или диэлектриков, является ширина запрещенной зоны (энергетическая щель E_g). Материалы с $E_g > 3$ эВ относят к диэлектрикам, а материалы с $E_g < 3$ эВ к полупроводникам. Принятая точка зрения состоит в том, что при уменьшение размеров частиц диэлектрика или полупроводника до нанометровых величин (повышение дисперсности материала) приводит к заметному увеличению значения E_g . Нами обнаружен необычный эффект уменьшения ширины запрещенной зоны в диэлектрике (ГБ) при внутриобъемной аморфизации его кристаллов путем воздействия СВЧ излучения. Известным методом [2] данные ЭСДО для исходного и СВЧ-активированного ГБ преобразованы в зависимости, позволяющие определять значения E_g для всех исследованных образцов. Так, для исходного ГБ измеренная нами E_g составляет 6.1 эВ.

Впервые обнаружено появление у СВЧ-активированных образцов ГБ поглощения в видимой области спектра (1.7-3.0 эВ), в то время как у исходного ГБ поглощение в видимой области полностью отсутствует.

Показано, что увеличение времени СВЧ воздействия на ГБ приводит к увеличению значений $tg\delta$ для активированных образцов на порядок, что свидетельствует о лучшей способности СВЧ-индуцированных образцов ГБ диссипировать СВЧ энергию.

Исследования выполнены с использованием комплекса физико-химических методов (РСА, ПЭМВР, ЭСДО, ^{27}Al ЯМР, ТГ, ИК-спектроскопия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №13-03-00312А).

Литература

- [1] D. Clarc, D. Folz, S. Oda, R. Siberglit, *Ceram. Trans*, 1995, **59**, 24.
- [2] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 1966, **15**, 627.

ПОСТАНОВКА МЕТОДА ФУНКЦИЙ ПАРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ (PDF) НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ 4-го КАНАЛА СИ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3

Анчарова У.В.¹, Кардаш Т.Ю.²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18, ancharova@gmail.com
²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

При исследовании структуры высокодисперсных и низкоупорядоченных систем рентгенодифракционными методами становятся существенными эффекты диффузного рассеяния. Поэтому традиционные алгоритмы расчёта дифракционного профиля не способны дать полную информацию о структуре. В таких случаях эффективным методом исследования является метод функций парных распределений (PDF или РРЭП), основанный на Фурье-преобразовании нормированной кривой рассеяния.

Для получения надёжных кривых PDF необходимо получить дифрактограммы в как можно большем диапазоне значений волнового вектора Q с хорошей статистикой. Поэтому исследователи используют синхротронное излучение, имеющее не только высокую спектральную яркость, но и возможность перейти в область более коротких длин волн. До настоящего времени все данные для PDF в Новосибирском научном центре получают на станции Прецизионной дифрактометрии второго канала СИ накопителя ВЭПП-3, позволяющей на минимально возможной длине волны получить диапазон значений Q до 18 \AA^{-1} . Особенность конструкции этой станции позволяет производить съёмку только порошкообразных образцов в геометрии по Бреггу-Брентано, что накладывает определённые ограничения на минимальный объём исследуемого материала. Настоящая работа посвящена реализации попытки постановки метода PDF для станции на четвертом канале СИ Накопителя ВЭПП-3, имеющей возможность снимать очень малые объёмы (до $\sim 1 \text{ мм}^3$) объекта на просвет при длине волны излучения 0.369 \AA . Конструкция станции также позволяет получить диапазон значений Q до 18 \AA^{-1} и даже более, однако благодаря использованию двухкоординатного детектора статистика дифрактограмм получается гораздо лучше.

СД-3-3

Использование съемки на просвет на этой экспериментальной станции не только позволяет производить неразрушающее изучение структуры в объеме материала, но и, возможно, позволит исследовать структуру таких сложных объектов, как коллоидные растворы или стабилизированные в полимерной матрице наночастицы, что не позволяет конструкция традиционных дифрактометров.

Проведена отработка методики измерения кривых PDF и получены данные для тестовых образцов. Ожидается, что PDF данные будут не хуже, чем полученные на экспериментальной станции 2-го канала СИ накопителя ВЭПП-3.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки России.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Журавлева П.Л., Алексеев А.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», 105005 Россия, Москва, ул. Радио, 17

В данной работе рассмотрены методики рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии и приведены примеры их комплексного применения при изучении структуры углеродных волокон с локальностью до 1 нм.

Исследованы полиакрилонитрильные волокна (ПАН-волокна) отечественного производства и углеродные волокна (УВ) отечественного и зарубежного производства на основе ПАН. Дифракционными методами изучена структура волокон, определены характеристики дифракционных максимумов 0002 , $10\bar{1}1$, $11\bar{2}0$, а так же, максимумы позволяющие оценить эффективное расстояние между пачками углеродных слоев. Определены размеры кристаллитов (или длина когерентности) поперек углеродных слоев – L_c и вдоль слоев – $L_{a\perp}$ [1].

Для определения ОКР использованы экспериментальная интегральная ширина B и центры тяжести рентгеновских линий, введена поправка на геометрическую ширину b , форма линий задана функций Pearson VII [2]. Изучена текстура углеродных волокон, установлено распределение нормали к базисным плоскостям относительно оси волокна, определена ширина текстурных максимумов (угол разориентации кристаллитов вдоль оси). Для всех типов УВ на прямых полюсных фигурах (ППФ) построенных для плоскости $\{0002\}$ получены симметричные аксиальные текстуры типа «пояс» (рисунок 1а) [3]. Для высокомодульных волокон построены ППФ для плоскостей $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$. На этих полюсных фигурах получены текстуры типа «шапка» (рисунок 1б, 1в) с разным расположением полюсов относительно центра ППФ, что соответствует разным углам наклона плоскостей пирамиды и призмы к базисной плоскости.

Изучена морфология структурных составляющих УВ, в том числе пакетов слоев и несплошностей. Исследования проведены темнопольными и светлопольными методами [4] при увеличениях $\times 100\ 000$ и $\times 200\ 000$. Структура сколов высокомодульных УВ полученная при светлопольных электронно-

СД-3-4

микроскопических исследованиях приведена на рисунке 2а. Образцы имеют волокнистое строение и состоят из хорошо различимых лентообразных слоев, направленных вдоль оси волокна. Соответствующая микродифракционная картина (рисунок 2б), проиндцирована согласно данным рентгеновской дифракции. Хорошо видны дифракционные максимумы 0002, вытянутые в тангенциальном направлении. На темнопольном изображении, полученном в дифракционных условиях $\mathbf{g} = [0002]$, наблюдается контраст от упорядоченных участков углеродных слоев (рисунок 2в). Длина этих участков соответствует размеру $L_{a\perp}$.

Примененные методические подходы позволяют изучить структуру УВ, а полученные результаты – установить связь структуры УВ со свойствами.

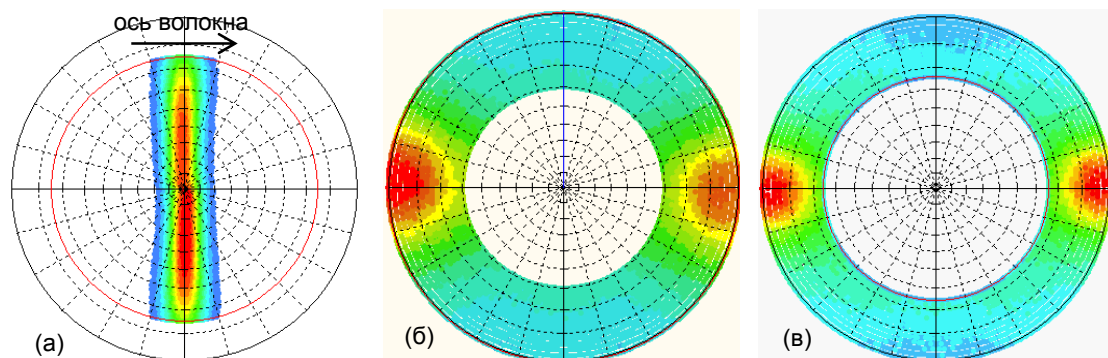


Рисунок 1 – ППФ высокомодульного волокна:

а – плоскости $\{0002\}$, б – плоскости $\{10\bar{1}1\}$, в – плоскости $\{11\bar{2}0\}$

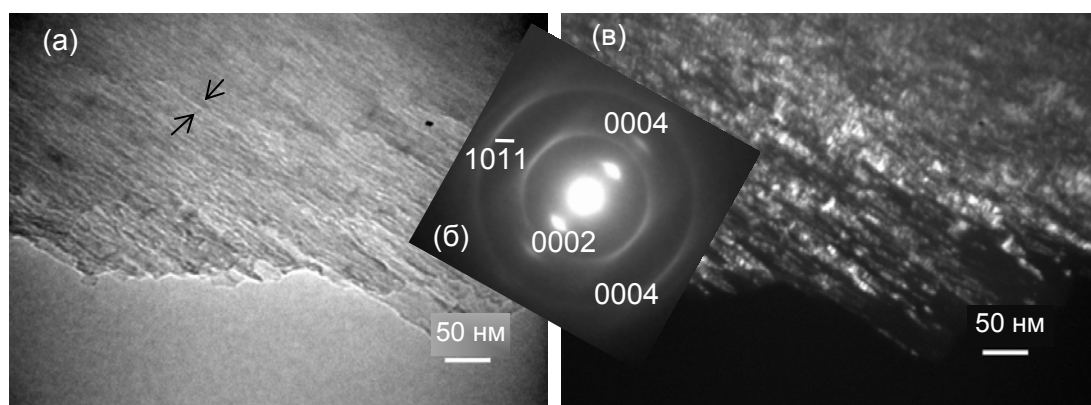


Рисунок 2 – Электронно-микроскопических исследованиях излома ВМ волокон: а – светлопольное изображение, б – дифракционная картина, в – темнопольное изображение.

Литература

- [1] Morgan P. Carbon Fibers and their composites. Taylor&Francis, 2005 – с.
- [2] Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000 – 292 с.
- [3] Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М. Металлургия, 1969 – с.
- [4] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968 – с.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Савинская О.А., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, nouvelle84@gmail.com*

Оксиды со смешанной кислород – электронной проводимостью вызывают интерес в связи с возможностью их использования в качестве кислород-проводящих мембран для парциального окисления углеводородов, а также электродов для твердооксидных топливных элементов. Существенное отклонение от стехиометрии в перовскитах типа ABO_{3-z} сопровождается образованием стехиометрических фаз $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8, \dots \infty$), в которой дефицитные по кислороду члены ряда с $n=2, 4, 8$ обладают различными вакансионно-упорядоченными структурами [1]. В том случае, если n является нецелочисленным числом, возможно формирование когерентно сочлененных микродоменов, имеющих состав соседних фаз [3, 4]. Следствием образования микродоменов является возникновение интерфейсов (доменных стенок, двойниковых и антифазных границ), которые могут являться диффузионными каналами с пониженной энергией активации для ионного транспорта. Ранее нами было предложено допирование высокозарядными катионами Mo^{6+} феррита стронция, что позволяет регулировать кислородную стехиометрию в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ перовскитах [2]. Целью данной работы являлось исследование влияния допирования $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ высокозарядными катионами Mo^{6+} на строение легированных материалов.

Как известно, отжиг при низком парциальном давлении кислорода $\text{Sr}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_{3-z}$ приводит к понижению содержания кислорода в образцах и структурному переходу, связанному с упорядочением кислородных вакансий, и формированию ромбической структуры браунмиллерита. На рисунке 1а представлены дифрактограммы образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$, полученных при низком парциальном давлении кислорода ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ атм, $T=950$ °С). По данным РФА недопированный кобальтит стронция $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ с $x=0$ после закалки в вакууме может быть проиндексирован в структуре орторомбического браунмиллерита с размерами ОКР порядка 75 нм. Замещение ионами Mo^{6+} в закаленных в вакууме образцах приводит к структурному превращению ромбического браунмиллерита в кубический перовскит, которое

СД-3-5

сопровождается постепенным снятием ромбического искажения и сближением параметров решетки (рис. 1б).

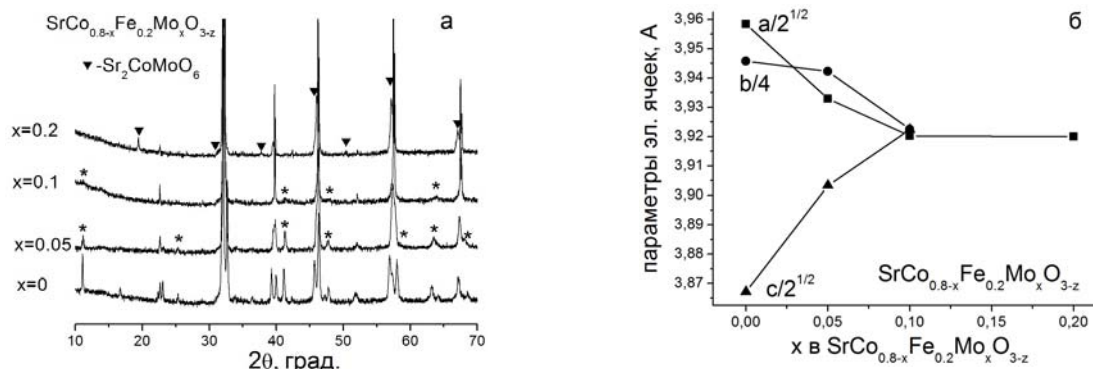


Рис. 1. Диффрактограммы закаленных в вакууме образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ (а); Зависимость приведенных параметров эл. ячейки для $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ перовскитов, полученных отжигом при $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$ атм, $T = 950$ °С, от содержания допанта x .

Следует отметить, что структурный переход характеризуется наличием специфических дифракционных особенностей для образцов с концентрацией допантов $x = 0.05, 0.1$: наличием интенсивных основных рефлексов, индексируемых в кубической ячейке перовскита, и, одновременно, размытыми диффузными максимумами. Подобное поведение также наблюдалось при введении в структуру $\text{SrFeO}_{2.5}$ высокозарядных катионов Mo^{6+} . Так, в работе [2] для нестехиометрических оксидов состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ было продемонстрировано, что наличие уширенных рефлексов связано с образованием характерной микродоменной текстуры, состоящей из 90-градусных браунмиллеритных доменов. Подтверждением наличия эффектов наноструктурирования в $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ являются данные Мёссбауэровской спектроскопии. Анализ спектров в зависимости от содержания допанта показывает, что в спектрах выделяются две компоненты, которые относятся к ионам Fe^{3+} в окта- и тетраэдрических позициях, характерных для структуры браунмиллерита.

Исследования высокотемпературных структурных превращений в вакууме показали, что нанодоменная текстура нестехиометрических оксидов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ стабильна как минимум до $T \sim 600$ °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-31892.

Литература

- [1] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, *Journal of Membrane Science* 2008, **320**, 13.
- [2] O. Savinskaya, A. Nemudry, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2011, **15**, 269.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА

Троицкий Д.Ю.¹, Зубарева А.П.¹, Гаврилова Т.А.², Троицкая И.Б.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, dmitroitsk@ngs.ru

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13, troitskaia@isp.nsc.ru

Гексагональная фаза оксида молибдена (VI) обладает специфичной туннельной структурой, отличающей её от всех фаз MoO_3 . Протяженные туннели размером порядка 3 \AA образованы сцеплением двенадцати октаэдров в направлении c , такая структура предопределяет перспективные для процессов интеркаляции и транспорта мобильных ионов функциональные свойства. В настоящее время происходит интенсивное исследование ее физико-химических характеристик для оптических, каталитических, электрохимических и сенсорных приложений. Приведенные в литературе данные разнятся от работы к работе, но они позволили выявить взаимосвязь ряда характеристик этой фазы со степенью оводнения кристаллов. Настоящая работа направлена на исследование термических превращений структуры и состава кристаллов метастабильной фазы $h\text{-MoO}_3$ с переходом в стабильную форму; достижение наименьшего содержания воды в осажденных из водных растворов кристаллах; установлению примесного катионного состава. Работа выполнена с использованием субмикронных фазово-чистых кристаллов, проявивших стабильность в течение длительного хранения на воздухе. Методами РФА, ТГА, СНН, КР- и ИКС, ЛМС, РЭМ установлено: состав осажденных кристаллов выражается общей формулой $h\text{-MoO}_3 \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$, примесный катионный состав представлен 2 масс.% аммонийных групп и суммой 15 элементов, определенной на уровне 10^{-4} масс.%; термообработка до 350°C на воздухе приводит к удалению адсорбированной воды и ОН-групп, канальной воды, с сохранением структуры гигроскопичной $h\text{-MoO}_3 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$. При $T=380^\circ\text{C}$ происходит $h \rightarrow \alpha$ фазовый переход с удалением координированной воды и текстурными превращениями, приводящими к формированию гигроскопичных пористых кристаллов $\alpha\text{-MoO}_3$, которые при $T=650^\circ\text{C}$ приобретают характерную для данной фазы пластинчатую форму с плоскими гранями.

Авторы выражают искреннюю благодарность Васильевой И.Г. (ИНХ СО РАН) и Бондаревой В.М. (ИК СО РАН) за конструктивное критическое обсуждение результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗ КРИСТАЛЛОВ SrMgF₄

Голошумова А.А.¹, Исаенко Л.И.¹, Наумов Д.Ю.², Лобанов С.И.¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, alingol-nsk@yandex.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Кристаллы фторидов представляют особый интерес как потенциальные материалы для разного рода оптических применений, поскольку обладают такими свойствами как прозрачность в широкой области спектра, высокая устойчивость к оптическим повреждениям, а также возможность легирования трехвалентными редкоземельными ионами. В последнее время особое внимание исследователей привлекают кристаллы SrMgF₄. Согласно теоретическим расчетам они имеют две фазы (температура фазового перехода составляет около 450К) и могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако до сих пор этот факт не имел практического подтверждения.

Цель представленной работы заключалась в выращивании кристаллов SrMgF₄ высокого качества и исследовании их на предмет наличия фазового перехода, а также определения структур высоко- и низкотемпературной фаз.

Синтез SrMgF₄ проводили из фторидов стронция и магния в присутствии фтор-агента (CF₄). Методом Бриджмена были выращены кристаллы высокого качества размером 10×10×5 мм.

Для структурных исследований использовался чистый и оптически прозрачный монокристалл размером 0.19×0.13×0.11 мм³. Эксперимент проводился в диапазоне температур от 123К до 623К с интервалом 50К. Образец нагревался направленным потоком горячего воздуха. Исследование было проведено на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от 2.41 до 28.28°. Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELXTL {Bruker AXS Inc. (2004), APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) и SHELXTL (Version 6.12) Bruker Advanced X-Ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA}. В результате было установлено наличие низкотемпературной и высокотемпературной фаз.

При комнатной температуре кристалл SrMgF_4 имеет моноклинную сингонию, пространственная группа $P2_1$ с параметрами кристаллической решетки $a = 7.4736 \text{ \AA}$, $b = 16.8835 \text{ \AA}$, $c = 7.8010 \text{ \AA}$, $\beta = 105.0302^\circ$. Структура представлена ориентированными вдоль оси c слоями, сложенными из цепочек неправильных октаэдров MgF_6 , имеющих общие вершины и вытянутых вдоль оси b . Атомы стронция располагаются между слоями. При этом для магния, стронция и фтора количество неэквивалентных позиций составляет 6, 6 и 24, соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными [2].

При температуре 623К наблюдается иная картина, происходит упорядочение структуры. Кристалл SrMgF_4 описывается ромбической симметрией $\text{Cmc}2_1$ с параметрами $a = 3.9369 \text{ \AA}$, $b = 14.4884 \text{ \AA}$, $c = 5.6379 \text{ \AA}$. По аналогии с низкотемпературной фазой структуру также можно охарактеризовать как слоистую, однако в данном случае цепочки неправильных октаэдров MgF_6 вытянуты вдоль оси c и соединяются в вершинках, образуя слои, ориентированные вдоль оси a . Ионы фтора занимают 4 неэквивалентные позиции, тогда как ионы магния и стронция имеют лишь по одной позиции.

Таким образом, авторами впервые опытным путем было подтверждено наличие фазового перехода для кристаллов SrMgF_4 , определена структура низкотемпературной, а также высокотемпературной фаз. Полученные результаты не только интересны, но и крайне важны для оценки сегнетоэлектрических свойств исследуемого материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 28.

Литература

- [1] S.C. Abrahams, *Acta Cryst.* 2002, **B58**, 34.
- [2] N. Ishizawa, K. Suda, B.E. Etschmann, T. Oya, N. Kodama, *Acta Cryst.* 2001, **C57**, 784.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

**Секция 4. Методы определения электронных
характеристик вещества**

ПРИМЕНЕНИЕ XAFS/XMCD СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Платунов М.С.¹, Овчинников С.Г.^{1,2}, Заблуда В.Н.¹, A. Rogalev³, F. Wilhelm³,
E. Weschke⁴, E. Schierle⁴, Зубавичус Я.В.⁵

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия,
platunov@iph.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, 660074 Красноярск, Россия

³European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble cedex, France

⁴Helmholtz-Zentrum Berlin, 12489 Berlin, Germany

⁵НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, Россия

Оксибораты переходных металлов с кристаллической структурой людвигита (пространственная группа $Pbam$) интенсивно исследуются благодаря большому разнообразию электрических и магнитных свойств, которые они проявляют [1, 2]. К сожалению, локальные электронные и магнитные свойства переходных элементов в этих кристаллах практически не изучены. Настоящее XAFS/ XMCD-исследование в области мягкого и жесткого рентгеновского излучения (K - и $L_{3,2}$ -края Co и Fe) на монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 выполнено впервые. Составы Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 являются ферримагнетиками с ярко выраженной одноосной магнитной анизотропией: Co_3VO_5 ($T_C = 42$ К), Co_2FeVO_5 ($T_{N1} = 115$ К, $T_{N2} = 70$ К). При этом образец Co_2FeVO_5 показывает экстраординарное увеличение коэрцитивной силы [1].

XAFS/XMCD эксперименты на K -краях кобальта и железа выполнены на станции ID12 (ESRF), а также на станции СТМ НИЦ «Курчатовский институт». Эксперименты на $L_{3,2}$ -краях кобальта и железа выполнены на станции UE46_PGM-1 (BESSY). XMCD спектры на K -краю кобальта показывают резкий пик в предкраевой области (квадрупольные переходы в $3d$ состояния). При этом весьма различное поведение наблюдается на K -краях кобальта и железа (дипольные переходы в $4p$ состояния). Спектры на $L_{3,2}$ -краях (рис. 1) демонстрируют широкую мультиплетную структуру, подтверждая оксидное состояние кобальта (Co^{2+}) и железа (Fe^{3+}). Анализ спинового и орбитального вкладов в полный магнитный момент выполнен с использованием теории правил сумм [3]. XMCD-сигнал подтверждает предположение об антипараллельном расположении магнитных подрешеток кобальта и железа.

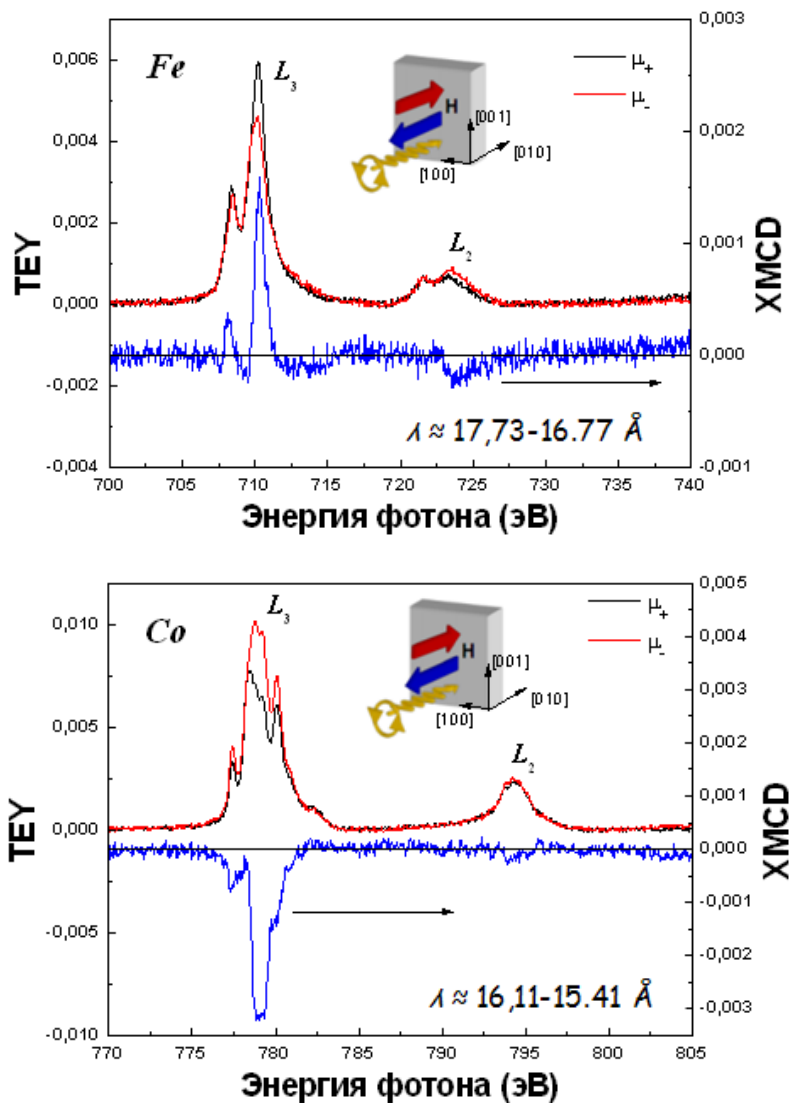


Рис. 1. XAS и XMCD спектры на $L_{3,2}$ -краях кобальта и железа для образца Co_2FeVO_5 при 5 К и в магнитном поле 6 Т.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12–02–00175-а, № 12–02–90410-Укр_а, № 12–02–31543 мол_а, № 13–02–00958 а), гранта Президента РФ (НШ – 1044.2012.2).

Литература

- [1] N.B. Ivanova, et al. JETP 113 (6), 1015 (2011).
- [2] M.S. Platunov, et al. [JETP Lett. 96, 650 \(2013\)](#).
- [3] B.T. Thole, et al., PRL. 68, 1943 (1992); P. Carra, et al., PRL. 70, 694 (1993).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ EXAFS ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ZnS И ZnSe

Валеев Р.Г.¹, Бельтюков А.Н.¹, Кривенцов В.В.², Мезенцев Н.А.³

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, ул. Кирова 132,
rishatvaleev@mail.ru

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

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

Значительный интерес к полупроводниковым наноконкомпозитам на основе соединений ZnS и ZnSe обусловлен широкой перспективой их практического применения в разнообразных источниках излучения и фотовольтаических устройствах, например, лазерных диодах и эффективных солнечных элементах и т.д. Вполне очевидно, что варьирование условий синтеза: температур конденсации, режимов напыления, природы используемых матриц и т.д. приводит к значительному изменению структурно-функциональных характеристик исследуемых наноконкомпозитов. Сложность структурного и фазового состава данных наноразмерных систем, их аморфно-кристаллическое состояние обуславливает применение структурных методов, использующих СИ для исследования особенностей состояния полупроводниковых наноструктур локализованных на матрицах различной природы. Представленная работа посвящена сравнительному исследованию особенностей формирования и локальной атомной структуры полупроводниковых наноконкомпозитов на основе соединений ZnS и ZnSe методом EXAFS. Образцы наноконкомпозитов ZnS, ZnSe, ZnSSe были приготовлены методом термического напыления из исходных ZnS и ZnSe на гладкие и пористые матрицы различной природы, при варьировании условий синтеза. Спектры EXAFS (Zn-K, Se-K) для исследованных образцов были записаны в СЦСТИ, Новосибирск. Методом подгонки получены параметры локальной атомной структуры относительно окружения Zn и Se, такие как межатомные расстояния, координационные числа, факторы Дебая-Валлера в сравнении с модельными расчетами (FEFF-8, VIPER). Дополнительно образцы исследованы методами РФА СИ, ЭДА, РФЭС. Рассмотрены варианты возможных структурных моделей. Предложен механизм формирования полупроводниковых наноструктур на гладких и пористых матрицах и причины нестехиометричности состава. Данные использованных методов хорошо согласуются между собой.

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ, программ Президиума РАН и программ фундаментальных исследований № 12-П-2-1038 и 12-С-2-1024.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦАХ ПОРИСТОГО Al_2O_3

Валеев Р.Г.¹, Бельтюков А.Н.¹, Кривенцов В.В.², Мезенцев Н.А.³

¹*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, ул. Кирова, 132, rishatvaleev@mail.ru*

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

³*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск*

Одно из главных мест в развитии электроники отводится применению наноструктур изолированных друг от друга слоями диэлектрика. Сегодня они являются наиболее перспективными кандидатами для создания устройств квантовой логики и квантовых компьютеров, а благодаря эффективной эмиссии и высокому квантовому выходу – высокоэффективных устройств отображения информации, источников излучения в видимой области, солнечных батарей [1]. Функциональные свойства таких материалов зависят от структуры наночастиц, находящихся в матрице. EXAFS-спектроскопия, как метод изучения локального атомного строения, позволяет регистрировать структурный состав полупроводниковых материалов [2], однако для систем в которых полупроводниковые наночастицы локализованы в диэлектрических матрицах стандартные методы обработки EXAFS-спектров имеют ряд методических ограничений. Даная работа посвящена EXAFS-спектроскопическим исследованиям полупроводниковых наноструктур на основе Ge, GaAs, ZnSe, внедренных в матрицу пористого оксида алюминия. Показано, что локальное атомное строение наночастиц в матрице отлично от локальной атомной структуры сплошных пленок указанных выше материалов, в частности, различаются величины координационных чисел, причем, их значения более близки к кристаллографическим. Это связано с тем, что напыление полупроводников на пористую поверхность приводит к лучшему «прилипанию» атомов, составляющих материал, к поверхности внутри пор, тогда как от плоской подложки они могут «отскакивать» в атмосферу вакуумной камеры.

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ, программ Президиума РАН и программ фундаментальных исследований № 12-П-2-1038 и 12-С-2-1024.

[1] http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=09621.

[2] Валеев Р.Г., Деев А.Н. Вклад аморфной фазы в нанокompозитные пленки германия и арсенида галлия по данным EXAFS // Поверхность. 2004. №11. С. 50-53.

ТПО С ОДНОВРЕМЕННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ ЭСДО IN SITU И АНАЛИЗОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ Au/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА

Демидова Ю.*¹, Симакова И.Л.^{1,*}, Estrada M.², Simakov A.³

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

²*Posgrado de Física de Materiales de CICESE-UNAM, Ensenada, B.C., México*

³*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, B.C., México*

*julia_solkina@ngs.ru, simakova@catalysis.ru

В настоящее время значительно вырос интерес исследователей к процессам глубокой переработки компонентов биомассы, в частности монотерпенов. Камфен находит широкое применение в фармацевтической и парфюмерной промышленности. Существующая традиционная промышленная технология синтеза камфена с использованием титанового катализатора отличается низкой селективностью, образованием сложной смеси монотерпенов и позволяет достигать выхода камфена не более 50%. В ходе выполнения работы впервые была показана высокая активность гетерогенных нанесенных Au катализаторов в реакции парофазной изомеризации α -пинена в камфен и предложена оптимальная каталитическая система Au/Al₂O₃, обеспечивающая конверсию 99% и селективность образования камфена 60-80% [1]. Однако было обнаружено, что увеличение начальной концентрации α -пинена приводит к заметной дезактивации катализатора. Основной целью работы являлось установление причин дезактивации Au катализатора для разработки подходов к увеличению его стабильности и метода регенерации.

Для детального изучения причин дезактивации был использован комплексный метод ТПО с одновременной регистрацией спектров ЭСДО *in situ* и анализом компонентов газовой фазы методом МС, позволяющий контролировать изменение состояния активного металла *in situ*, а также анализировать продукты окисления соединений, находящиеся на поверхности катализатора. Исследование образцов свежего и отработанного Au/Al₂O₃ катализатора проводили с использованием лабораторной установки, включающей кварцевый проточный реактор, квадрупольный масс-спектрометр HP-20 (Hiden) с непрерывным анализом газовой фазы при атмосферном давлении и спектрофотометр AvaSpec-2048-USB2 (Avantes), оборудованный оптоволоконным датчиком отражения для регистрации спектров при высокой

СД-4-4

температуре в диапазоне 200-900 нм с разрешением 1 нм. Образец нагревали до 800 К со скоростью 20°/мин в потоке газовой смеси: 5 об.% O₂, 5 об.% Ar и 90 об.% He. Все представленные спектры получены путем вычитания начального спектра образца, записанного при комнатной температуре.

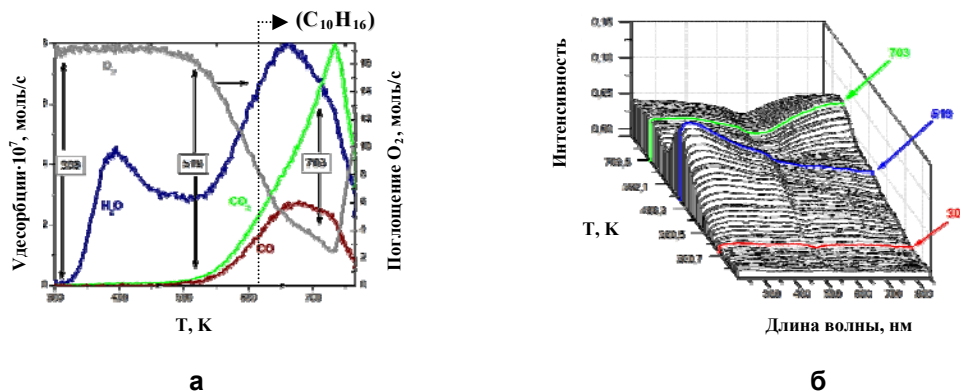


Рис. 1. Профиль поглощения кислорода и образования продуктов окисления H₂O, CO₂, CO (а) и спектры ЭСДО *in situ* (б) в ходе ТПО отработанного образца Au/Al₂O₃ катализатора.

На начальном участке подъема температуры (300-519 К) десорбция воды для отработанного образца сопровождалась появлением в спектре ЭСДО полосы переноса заряда металл→лиганд в области 255 нм, в результате взаимодействия золотых частиц с органическими соединениями, адсорбированными на их поверхности в ходе реакции (Рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры привело к поглощению кислорода из газовой фазы с одновременной десорбцией продуктов окисления углеводородов с поверхности катализатора. Реакция окисления сопровождалась увеличением интенсивности новой полосы в области 860 нм, которую можно отнести к золотым наночастицам, находящимся в контакте со средой, насыщенной кислородом, а именно с частично окисленными органическими отложениями. При дальнейшем нагреве образца происходило полное окисление этих интремедиатов. В результате проведенных исследований было показано, что основной причиной дезактивации катализатора является образование углеводородных отложений состава (C₁₀H₁₆)_x на поверхности Au частиц. На основе полученных данных был предложен метод полной регенерации Au/γ-Al₂O₃ катализатора путем его термоокислительной обработки до 850 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31623.

Литература

[1] I.L. Simakova, Yu.S. Solkina, et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, 385, 1-2, 136-143.

АНАЛИЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Семушкина Г.И.¹, Мазалов Л.Н.¹, Басова Т.В.¹, Боронин А.И.², Гуляев Р.В.²

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: spectroscopy@mail.ru*

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

В последние два десятилетия наблюдается повышенный интерес исследователей к органическим материалам, которые могли бы быть использованы в качестве альтернативы современным полупроводниковым материалам в целом ряде практических приложений. Примером этому могут служить пленочные материалы на основе металлфталоцианинов (МРС), которые в настоящее время используются в качестве элементной базы в ряде микроэлектронных устройств (элементы солнечных батарей, газовые сенсоры, транзисторы и др.). В частности, металлфталоцианины 3d – переходных металлов используют в качестве активного слоя в органических светоизлучающих диодах (Organic light emitting diodes – OLED) (CuPc/C₆₀). Типичный светодиод на основе металлфталоцианинов имеет слоевую структуру, в состав которой, помимо активного слоя, входят токоподводящие электроды; дыркопроводящий слой (CuPc, ZnPc), блокирующий электроны, электронопроводящий слой (CuPcF₁₆), блокирующий дырки. Основные трудности при создании соответствующих устройств возникают при подборе материалов слоев с необходимым энергетическим положением верхних занятых и нижних свободных молекулярных уровней.

Настоящая работа посвящена исследованию строения высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и нижних свободных молекулярных орбиталей (НСМО) фталоцианинов переходных металлов, нанесенных на различные подложки (электроды OLED) методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопий. Совместное применение данных методов позволило определить порядок следования занятых и свободных уровней, энергии связи ВЗМО и НСМО, парциальный состав МО исследуемых соединений. Соответствующие характеристики являются важнейшими факторами, которые необходимо учитывать при создании микроэлектронных устройств на основе пленочных металлфталоцианинов.

СД-4-5

На основании проведенных спектральных исследований показано, что основной вклад в НСМО (дно зоны проводимости) и ВЗМО (вершина валентной зоны) в изученных металлфталоцианинах вносят 3d – атомные орбитали (АО) металла. Введение высокоотрицательных заместителей во фталоцианиновые циклы не изменяют структуру НСМО и ВЗМО. При введении фторных заместителей молекулярные орбитали, построенные с участием 2p АО – фтора, практически не участвуют в построении пограничных молекулярных орбиталей комплексов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Симакова И.Л., Зайцева Ю.А., Просвирин И., Кривенцов В.В., Пармон В.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск*

*E-mail: simakova@catalysis.ru

Ключевой стадией в синтезе 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАДФ) (предшественника высокоэнергетического вещества ГАВ) является реакция гидродебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана в присутствии Pd/C катализатора (Рис. 1)¹⁻³. Принципиальными проблемами осуществления этой стадии являются быстрая дезактивация катализатора и обусловленный этим его высокий расход^{4,5}. Решение проблемы лежит в разработке и использовании новых способов нанесения и модификации композиционного состава активного компонента катализатора, обеспечивающих стабилизацию частиц каталитически активного металла. Для этого в состав активных центров Pd/C катализатора в процессе синтеза коллоидных частиц Pd целенаправленно вводили стабилизирующие соединения I, III, V групп⁶.

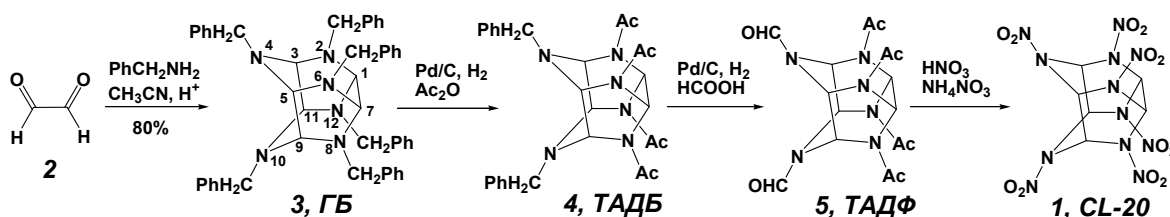


Рис. 1. Схема синтеза CL-20 («Thiokol», 1990).

Целью работы является исследование локальной структуры и электронного состояния высокодисперсных наночастиц палладия в катализаторах для реакции гидродебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана с целью установления причин дезактивации и обеспечения высокой технологичности процесса получения ГАВ. Методами РФЭС, ВР ПЭМ и ПЭМ ЭДРА проведено сравнительное изучение формирования активного Pd компонента, полученного различными методами (Рис. 2). Установлен состав активной фазы. Найдено, что в быстродезактивирующихся катализаторах значительная часть палладия

СД-4-6

содержится в виде (Pd^{2+}).

Циклическое проведение синтеза

ТАДФ приводит к последовательному

снижению концентрации палладия на

поверхности носителя с

одновременным изменением

соотношения окисленных и

металлических форм активного

палладиевого компонента. Показано,

что введение эффективного

стабилизатора обеспечивает

сохранение высокой активности Pd/C катализатора на протяжении нескольких циклов реакции.

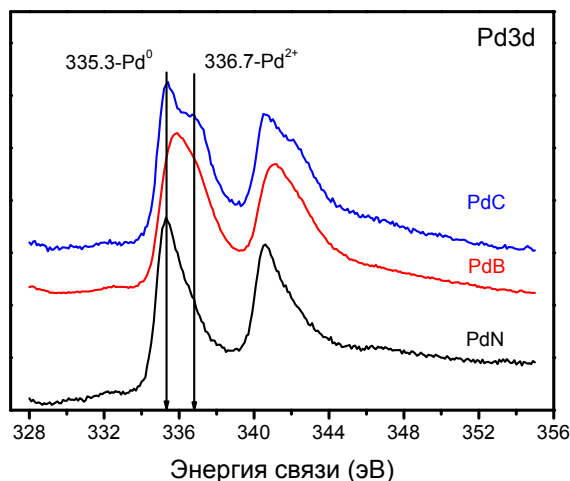


Рис. 2. РФЭС образцов Pd на Сибуните, полученных коллоидным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 8.1.

Литература

- [1] С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович, *Успехи химии* 2005, **8**, 830. [*Rus. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 2005, **74**, 757].
- [2] J. Mathieu, H. Stucki, *Chimia* 2004, **58**, 383.
- [3] R.L. Simpson, P.A. Urtiew, D.L. Ornellas, G.L. Moody, K.J. Scribner, D.M. Hoffman, *Propell. Explos. Pyrot.* 1997, **22**, 249.
- [4] A.P. Koskin, I.L. Simakova, V.N. Parmon, *React. Kinet. Cat. Lett.* 2007, **92**, 293.
- [5] A.P. Koskin, I.L. Simakova, V.N. Parmon, *Russian Chemical Bulletin* 2007, **56**, 2370.
- [6] И.Л. Симакова, И.П. Просвирин, В.В. Кривенцов, В.Н. Пармон, *Журнал Сибирского Федерального Университета, Химия* 2012, **3**, 238.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Cr^{3+} В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОХРОМОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Баронский М.Г., Костюков А.И., Расторгуев А.А.,
Снытников В.Н., Зайцева Н.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, E-mail: baronskiymg@mail.ru*

В работе проведены исследования электронной структуры модельных систем алюмохромовых катализаторов (МСК) с общей формулой $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1] и концентрацией Cr_2O_3 до 11.3 масс.% методом стационарной фотолюминесценции (ФЛ). МСК представляют собой совокупность полиморфных модификаций Al_2O_3 и Cr_2O_3 , а также твердых растворов на их основе [1]. Образцы МСК синтезированы методом пропитки водными растворами CrO_3 носителя Al_2O_3 . Носитель МСК получен методом центробежной термоактивации гиббсита (ЦТА) и по данным рентгенофазового анализа (РФА) является γ -фазой Al_2O_3 .

Для характеристики образцов проведен элементный анализ и записаны электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО). Спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) измерены на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian) и спектральном комплексе УФ – видимого диапазона [2] при комнатной температуре.

Элементный анализ показал, что во всех образцах обнаружена примесь железа с концентрацией 0.009 масс.%. В носителе МСК на уровне неконтролируемой примеси присутствует хром с концентрацией 0.004 масс.%.

Обнаружено, что при возбуждении с длиной волны $\lambda = 530$ нм всем образцам МСК, в том числе с высокими концентрациями Cr_2O_3 и носителю Al_2O_3 свойственна ФЛ в области 650-850 нм с интенсивным максимумом вблизи 696 нм (рис. 1а) и выраженным плечом в области 700-850 нм.

Для МСК и носителя получены спектры ВФЛ, в которых присутствуют две широкие полосы в областях 400-450 нм и 500-650 нм с несовпадающими, но близкими по значению максимумами при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 570$ нм, $\lambda_{\text{макс.}} \sim 440$ нм (рис. 1б). Анализ спектров ФЛ и ВФЛ показал, что интенсивную полосу с максимумом вблизи 696 нм можно отнести к переходу ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3].

СД-4-7

Длинноволновое плечо в интервале 700-850 нм может быть обусловлено ФЛ Fe^{3+} в матрице Al_2O_3 [4].

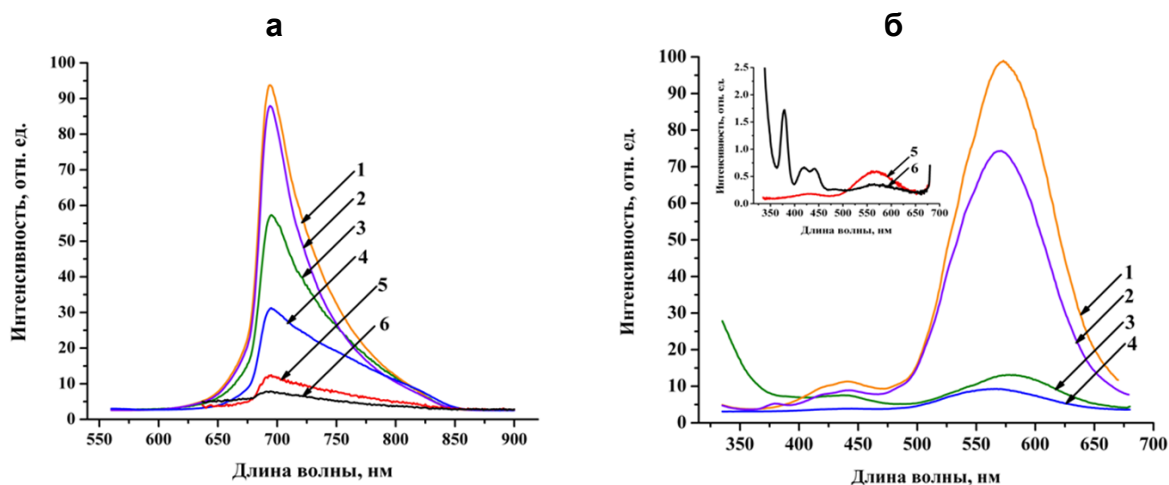


Рис. 1. Спектры ФЛ (а) и ВФЛ (б) носителя и образцов МСК с различным содержанием Cr_2O_3 : 1 – 0,1%, 2 – 1%, 3 – носитель, 4 – 4%, 5 – 8%, 6 – 11%.

В спектрах ВФЛ, как и в спектрах ЭСДО для МСК с концентрациями 1 и 11 масс.% наблюдается полоса с максимумом в диапазоне 370-380 нм (рис. 1б, кривые 2 и 6). В литературе полосу с $\lambda_{\text{макс}} \sim 370$ нм соотносят с поверхностными Cr^{6+} [1]. Образец с концентрацией 11 масс.% по Cr_2O_3 обладает наибольшей каталитической активностью, обусловленной ионами Cr^{3+} при восстановлении Cr^{6+} ионов, прочносвязанных с поверхностью наноразмерного носителя. Поэтому не исключено, что в спектрах ВФЛ выявляется не только объёмная, но и поверхностная составляющая люминесценции.

Измерения спектров ФЛ с разрешением 0.3 нм выявляют R-линии, характерные для Cr^{3+} в θ - и α -фазах Al_2O_3 . Спектры ВФЛ в области (200-670) нм для R – линий Cr^{3+} в θ -, α - и γ - Al_2O_3 различаются.

Анализ полученной информации позволяет утверждать, что методы стационарной ФЛ пригодны для изучения электронной структуры алюмохромовых катализаторов с высоким содержанием Cr_2O_3 . Дальнейшие исследования позволят выявить различные зарядовые состояния хрома, наноразмерные особенности, разделить объёмную и поверхностную ФЛ, а также проводить *in situ* измерения.

Литература

- [1] Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, *Кинетика и Катализ* 2010, Т. 51, **6**, 929.
- [2] А.А. Rastorguev, V.I. Belyi, *Physical Review B* 76 2007, **23**, 235315.
- [3] А.Б. Кулинкин, С.В. Феофилов, *ФТТ* 2000, Т. 42, **5**, 835.
- [4] В.Н. Снытников, В.О. Стояновский, *Кинетика и Катализ* 2008, Т. 49, **2**, 307.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ, КЕРАМИКИ И КРИСТАЛЛОВ CuCrS_2 И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ВАНАДИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

Абрамова Г.М.¹, Варнек В.А.², Диков Ю.П.³, Коротаев Е.В.²,
Кучумов Б.М.², Мазалов Л.Н.², Максимовский Е.А.², Перегудова Н.Н.²,
Соколов В.В.², Филатова И.Ю.²

¹Институт физики им. Л.В.Куренского СО РАН, Красноярск

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, sokolov@niic.nsc.ru

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН, Москва

Дисульфид меди-хрома состава CuCrS_2 относится к двумерным слоистым соединениям и в последние годы широко исследуется [1-4] в том числе нами [5-7]. Интерес вызван особенностью кристаллической структуры дисульфидов, состоящих из слоев S-Me-S (Me = Cr, Ti), разделенных Ван-дер-Ваальсовой щелью, определяющей сильную кристаллическую анизотропию перпендикулярно слоям. Дисульфид CrS_2 в изолированном состоянии метастабилен и существует только при интеркаляции донором электронов. В CuCrS_2 ионы меди интеркалированы в тетраэдрические позиции между CrS_2 сэндвичами. Половина тетра-позиций вакантна и, в частности, определяет, суперионную проводимость в области высоких температур (670 K). Сильное различие межатомных расстояний магнитных ионов хрома, находящихся внутри слоев S-Cr-S и между слоями, определяет взаимосвязь магнитных и электрических свойств CuCrS_2 со спиновым состоянием ионов, что является важным при поиске новых материалов для спинтроники (в том числе и мультиферроиков, особенно с открытием спонтанной электрической поляризации в CuCrO_2 [3,4]. Предварительные исследования [5-7] показали, что свойства дисульфида меди-хрома существенно зависят от технологии приготовления. Использование комплекса различных методов характеристики образцов на основе медь-хромовых дисульфидов (в порошках, керамике и кристаллах) представляется актуальным для интерпретации результатов исследования их электронного строения, магнитных и электрических свойств. Синтез порошковых составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ (M = V, Fe; x = 0-0,8) осуществлен сульфидированием продуктами термолиза роданида аммония рассчитанных смесей соответствующих оксидов в стеклоглеродных контейнерах в проточном кварцевом реакторе с газом-носителем высокочистым аргоном в интервале до

СД-4-8

температур 800-1000 °С с неоднократной гомогенизацией образцов перетиранием. Время сульфидирования при максимальных температурах обусловлено результатами рентгенофазового анализа, постоянством параметров решетки и весовым контролем за полнотой сульфидирования. Приготовленные составы использованы для получения керамики и кристаллов. Керамические образцы массой 3-4 г диаметром 15 мм приготовлены при температуре 750-800 °С и давлении прессования до 250 МПа с использованием установки рекристаллизационного вакуумного прессования. Кристаллы выращены в стеклоуглеродных контейнерах под давлением паров серы кристаллизацией из расплава составов с применением высокочастотного нагрева путем регулируемого снижения мощности на индукторе. Поскольку исследования таких кристаллов методами Оже-спектроскопии и СЭМ показали регулярное выделение слоев меди с размерами периодичности порядка 100 нм, то с целью снижения температур выращивания кристаллов для получения совершенных кристаллов был использован метод химических транспортных реакций с переносчиком йодом. В отличие от известного выращивания слоистых кристаллов CuCrS_2 из элементов [3] мы использовали приготовленные составы и концентрацию йода 1,5-7 мг/см³, длительность выращивания составляла 1 месяц при температуре горячей зоны с загрузкой 1050° и холодной зоны 900-950°. Максимальный размер выращенных кристаллических пластинок достигал в поперечнике более 10 мм.

Для характеристики образцов применены методы РФА, СЭМ, ЯГР, ИК и КР, рентгеноэлектронной и Оже- спектроскопии, исследования электрических и магнитных свойств. Результаты будут представлены и обсуждены.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ИНТАС - СОРАН № 06-1000013-9002, проекта РФФИ 12-02-31589-мол-А, гранта CRDF-CO РАН за 2012 г. RUPI-7054-KR-11, N 16854.

Литература

- [1] N. Tsujii, H. Katazawa, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 145245.
- [2] R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibayev, E.V. Gabitov et al. *Phys. Stat. Sol.*, 2003, B **236**, 29.
- [3] J.C.E. Rash, M. Boehm, C. Ritter et al. *Phys. Rev.*, 2009, B **80**, 104431.
- [4] Rong-Deng Liu, Yun-Tao Liu, Dong-Feng Chen et al. *Chin. Phys.*, 2013, B **22**, 2, 027507
- [5] G.M. Abramova, G.A. Petrakovskiy, A.N. Vtyurin, J.C.E. Rash, A.S. Krylov, J.V. Gerasimova, D.A. Velikanov, M. Boehm, V.Sokolov. *J. Raman Spectrosc.*, 2010, **41**, 1485.
- [6] G.M. Abramova, G.A. Petrakovskii, O.A. Bayukov, V.A. Varnek, V.V. Sokolov, A.F. Bovina. *Physics of the Solid State*. 2008, **50**, 2. 237.
- [7] Л.Н. Мазалов, Ю.П. Диков, Н.А. Крючкова, В.В. Соколов, И.Ю. Филатова, Е.А. Коротаев, А.Д. Федоренко. *Журн. структур. химии* 2010, **51**, S64.

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ КЛОЗО-БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

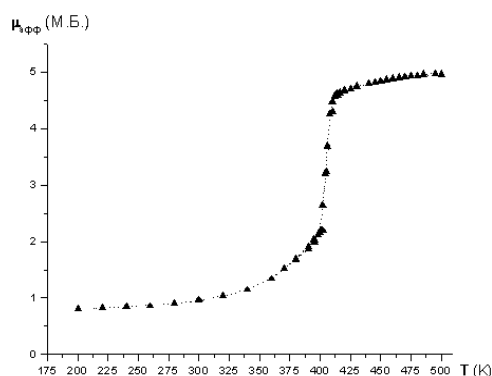
Шакирова О.Г.¹, Далецкий В.А.², Лавренова Л.Г.²,
Трубина С.В.², Эренбург С.Б.², Жижин К.Ю.³, Кузнецов Н.Т.³

¹Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет,
Комсомольск-на-Амуре, 681013, пр-т. Ленина, 27,

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр-т. Академика Лаврентьева, 3,
E-mail: ludm@niic.nsc.ru

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, В-71, 119991, ГСП-1, Ленинский просп., 31

Координационные соединения железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, обладающие спин-кроссовером (СКО, спиновый переход), могут найти применение в качестве элементной базы в устройствах молекулярной электроники.



Нами синтезированы новые комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (HC(pz)₃) состава [Fe{HC(pz)₃}₂]B₁₀Cl₁₀ (I), [Fe{HC(pz)₃}₂]B₁₀H₁₀ (II), [Fe{HC(pz)₃}₂]B₁₂H₁₂ (III), содержащие кластерные *клозо*-борат(2-)-ионы. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (78 –

500 К), электронной, ИК- и EXAFS-спектроскопии. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ показало, что комплексы обладают высокотемпературным СКО $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Комплекс I разлагается при нагревании выше 440 К, а в комплексах II, III (рис.) наблюдается обратимый СКО, сопровождающийся термохромизмом (изменение цвета розовый \leftrightarrow белый). Температура перехода (T_c) для II и III составляет соответственно 375 и 405 К. По данным EXAFS-спектроскопии для I-III при спиновом переходе наблюдается значительное увеличение межатомных расстояний Fe-N, а также факторов Дебая-Валлера.

Исследования проведены в рамках государственного контракта № 02.740.11.0628 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 и гранта РФФИ № 12-03-98502-р_восток_a. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА, ВЫРАЩЕННЫХ РЕАКТИВНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ Si(100) И Si(111)

Тарасов И.А., Яковлев И.А., Варнаков С.Н., Овчинников С.Г.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, tia@iph.krasn.ru*

Цель настоящей работы изучить влияние определённых условий эксперимента (поверхность подложки монокристаллического кремния, время соосаждения Fe и Si) на оптические свойства получаемых фаз силицида железа при совместном осаждении кремния и железа в отношении $x=0,57$ и температуре поверхности подложки $T=150$ °С. В качестве подложек использовались пластины кремния р-типа с ориентациями (100) и (111). Для каждого образца выполнялось получение соответствующей реконструкции поверхности высокотемпературным кратковременным отжигом подложки. Было получено четыре образца: общее время синтеза для всех образцов составляло 90 мин., в то время как, время соосаждения для двух образцов составило 60 мин. Т.е. в случае первой пары образцов в течение 30 начальных минут источником кремния для образования силицида железа служила только поверхность подложки, для другой пары – поверхность подложки, а также осаждаемый из испарителя кремний. Контроль структурных свойств производился методом дифракции быстрых электронов. Для получения значения общей толщины пленки на одном из образцов, с помощью средств атомно-силовой микроскопии, размещалась маска для создания ступеньки с резким краем между поверхностью синтезированной плёнки и поверхностью подложки. Полученная величина составила $d=51,3$ nm. Затем производились многоугловые спектральные *ex situ* эллипсометрические измерения. Полученные данные были использованы в решения обратной задачи эллипсометрии для оптической модели однослойной изотропной плёнки на полубесконечной подложке. Расчёт производился по методам, описанным в следующих работах [1,2]. Оптические характеристики подложки принимались, как известные, и были взяты из доступной литературы [3]. Результаты расчётов представлены на рис. 1. На графиках четко видно соответствие поведения оптических постоянных для первых двух образцов ((Fe/Si)/Si(100)), (синяя и красная кривые), поведению таковым у дисилицида железа, взятым из

литературы. Расхождение по абсолютному значению может быть объяснено несовершенством модели расчёта. Т.е. вычисленные значения оптических постоянных описывают некий эффективный слой, состоящий из сплошной плёнки силицида и поверхностного слоя, характеризующегося наличием пустот. Отметим, что оптические свойства плёнки с большим содержанием кремния, имеют лучшую сходимость с известными данными дисилицида железа, что, вероятно, связано с меньшей дефектностью полученного силицида.

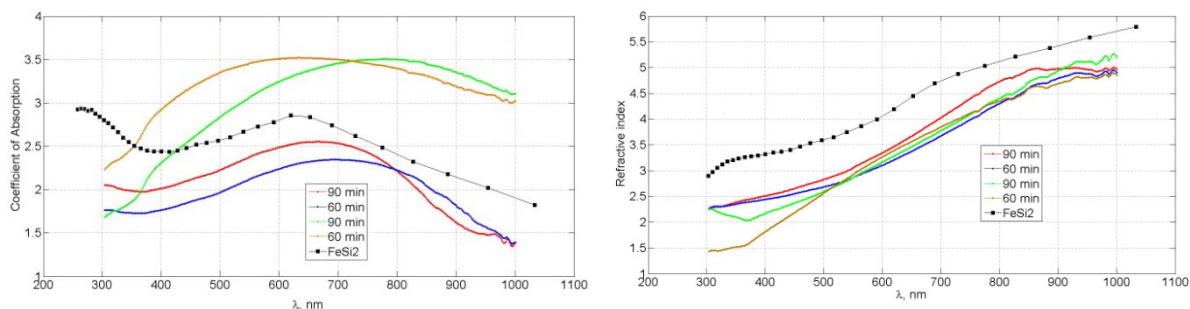


Рис. 1. Показатели преломления и поглощения (рассчитанные величины - сплошные линии, литературные данные для FeSi_2 – квадратный маркер)

Другие два образца ((Fe/Si)/Si(111)) характеризуются иной зависимостью показателей преломления и поглощения, не соответствующей FeSi_2 . В этом случае коэффициент экстинкции имеет большие значения в видимом диапазоне, что говорит о проявлении металлических свойств в данных плёнках. Вычисленные значения толщин плёнок составляют $d^1=48.3$, $d^2=567$, $d^3=480$, $d^2=524$ nm, что имеет хорошее соответствие с данными АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН № 2.4, программы Президиума РАН № 24.34, интеграционного проекта СО РАН – ДВО РАН № 85, гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2), проекта РФФИ № 13-02-01265-а, «У.М.Н.И.К.» (Красноярск, Россия), гранта президента России (NSH-1044.2012.2) и при поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.В37.21.1276 и Гос.контракт № 14.513.11.0016.

Литература

- [1] F.K. Urban III, D. Barton, T. Tiwald, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1411–1414.
- [2] F.K. Urban III, D. Barton, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1063–1071.
- [3] Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik. Academic Press, Boston, 1985.

КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ TiO₂ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Соснов Е.А.

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

Известно, что одним из важных факторов определяющих сорбционные, каталитические и другие свойства твердых тел, является их фазовый состав. Характерным примером этого является диоксид титана, который в зависимости от кристаллической модификации (анатаз, рутил или брукит) проявляет разные физико-химические свойства.

Учитывая существенную роль поверхности в физико-химических процессах, важным представляется идентифицировать не только структуру объемной фазы, но и строение поверхностного слоя в пределах толщины до нескольких десятков нанометров. Однако традиционно информация о фазовом составе относится, как правило, к объему твердых тел и не содержит данных о структуре их приповерхностных слоев. Одним из эффективных физико-химических методов, позволяющих оценить электронное состояние поверхности твердофазных материалов, является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Учитывая глубину проникновения в твердофазные объекты излучения указанного диапазона, метод позволяет проводить идентификацию состава поверхностного слоя толщиной ~5 нм [1]. Однако при наличии на поверхности нескольких однопольных наноструктур с различным координационным полиэдром их достаточно сложно количественно охарактеризовать по стандартным методикам обработки спектров ЭСДО [2].

В работе на примере ряда образцов промышленного TiO₂ (анатаза и рутила) различного генезиса (в том числе пигментных материалов с нанесенными на их поверхность защитными покрытиями) и двухфазного пирогенного диоксида титана марки AEROXIDE TiO₂ P25 (Evonik Degussa Corporation) продемонстрированы возможности математической обработки спектров ЭСДО для определения координационного состояния полиэдров с различным пространственным окружением атома титана.

Результаты математической обработки экспериментальных спектров сопоставлены с другими методами представления спектров ЭСДО (определение положения края полосы поглощения по методу касательных, представление в координатах Гуревича-Кубелки-Мунка (F_R), $(\alpha h\nu)^m \propto (h\nu - E_g)$, $(F_R h\nu)^m \propto (h\nu - E_g)$) и результатами аппаратного дифференцирования спектров. Показано, что технологическая предыстория и химическое модифицирование поверхности промышленных образцов дисперсного TiO_2 оказывают существенное влияние на координационное состояние атомов титана на поверхности диоксида титана. Математическое разделение спектра ЭСДО на составляющие позволяет установить присутствие на поверхности материала нескольких координационных полиэдров и тем самым прецизионно оценить электронное состояние атомов титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00397 и 13-03-00883).

Литература

- [1] О.В. Крылов, В.Ф. Киселёв, Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М.: Химия, 1981, 288 с.
- [2] Е.А. Соснов, А.А. Малков, А.А. Малыгин, Журн. Физ. Химии 2009, 83 (4), 746.

**ФОРМА АДсорбЦИИ АНИЛИНА И БЕНЗОЛА
НА ДВУМЕРНОЙ НАНОЧАСТИЦЕ $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{MgO}$ ПО ДАННЫМ
EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ**

Кочубей Д.И., Чесалов Ю.А., Бабенко В.П.

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

Для катализаторов $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{MgO}$ были проведены исследования адсорбции анилина и бензола при комнатной температуре. Катализаторы были приготовлены методом эксфолиации массивного соединения HNb_3O_8 в водном растворе метиламина. Процесс эксфолиации, т.е. расщепления массивного HNb_3O_8 на изолированные пакеты. Эти пакеты состоят из трех слоев ниобия, двух внешних слоев (Nb1) и одного внутреннего слоя (Nb2). Спектры EXAFS дают комбинацию координационного окружения Nb1 и Nb2 катионов. Нанесение HNb_3O_8 на MgO приводит к падению амплитуды пика отвечающего за расстояния между катионами ниобия во внешних слоях (Nb1) и во внутреннем слое (Nb2). Изменений межатомных расстояний при этом не происходит. Такой эффект по-видимому вызван деформацией внешнего слоя частиц HNb_3O_8 . Деформация приводит к распределению длин таких расстояний не описываемому приближением Дебая. Пик на кривой РРА описывающий одну координационную сферу для расстояния Nb-Nb содержит два максимума. Максимум в более коротких расстояниях определяется рассеянием фотоэлектрона в области малых волновых чисел. Изменение в кривой РРА (радиального распределения атомов) вокруг ниобия в катализаторе $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{MgO}$ можно рассматривать как падение интенсивности пика отвечающему рассеянию фотоэлектронов с большими волновыми числами, т.е. наличие не Гауссового распределения межатомных расстояний внутри одной координационной сферы. Адсорбция анилина не изменяет этой ситуации. Более того более далекий пик исчезает практически полностью. Это означает что степень деформации еще больше увеличилась и это, по-видимому, связано с одноцентровой адсорбцией анилина. Можно предполагать что, при этом образуется не сплошной монослой, а адсорбция идет по активным центрам, природа которых будет устанавливаться в дальнейшем.

В отличие от адсорбции анилина адсорбция бензола приводит к возрастанию интенсивности пика от расстояния Nb1-Nb2. Т.е. деформация наночастиц уменьшается. Это можно связать с многоцентровой формой адсорбции бензола.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

**Секция 5. Методы определения дисперсности
и текстурных характеристик**

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ОРГАНОЗОЛЕЙ НИТРАТА КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ МАССОВОЙ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Бекетова Д.И., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
mc_beketova8888@mail.ru*

Развитие новых подходов к получению ультрадисперсных порошков нитратов щелочных металлов и аммония обуславливается применением их в качестве окислителей в пиротехнических составах, промышленных взрывчатых веществах и в твердом ракетном топливе. Снижение размеров частиц окислителя во всех случаях приводит к улучшению потребительских характеристик и композиционных материалов на их основе. Использование в качестве темплатов кристаллизации микроэмульсий поверхностно-активных веществ позволяет получить порошки высокой дисперсности с различной морфологией. На сегодняшний день технология синтеза порошков малорастворимых неорганических соединений с помощью обратных микроэмульсий весьма популярна, однако ультрадисперсные порошки водорастворимых солей до сих пор не получены.

Цель данной работы заключалась в получении ультрадисперсных порошков нитратов аммония и калия методом изотермической микроэмульсионной кристаллизации и обосновании механизма зарождения и роста кристаллов солей.

В качестве базовых ПАВ для формирования микроэмульсий использовали неионный Tergitol NP-4 (оксиэтилированный нонилфенол с средней степенью оксиэтилирования 4) и анионный АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), также в работе были протестированы катионный цетилтриметиламмония бромид, анионный додецилсульфат натрия и неионный Спан-80. С помощью методов фотон-корреляционной спектроскопии и вращающейся капли охарактеризованы обратномиллярные растворы с инъектированными солями нитрата аммония и калия в зависимости от температуры. Полученные характеристики (гидродинамический диаметр и

межфазное натяжение) позволили выбрать оптимальные условия для проведения кристаллизации.

Кристаллизацию проводили при температуре 35 °С в открытой ячейке при постоянном перемешивании в течение часа. Установлено, что время начала кристаллизации и морфология полученных частиц зависят от температуры, содержания водной псевдофазы, размера мицелл, природы соли, состава мицелл и межфазного натяжения. Методами ИК-Фурье, фотон-корреляционной спектроскопии и пламенной фотометрии определены скорость испарения воды (2.6-7.4 мкл/мин), гидродинамический диаметр (3.5-10 нм), содержание воды и ионов K^+ и Na^+ в исследованных микроэмульсиях на различных стадиях изотермической массовой кристаллизации. В смешанных мицеллах Tergitol NP-4 + АОТ для начала кристаллизации необходимы более высокие пересыщения (вплоть до 12 моль/л) по сравнению с простыми мицеллами (~4 моль/л при исходной 0.5 об %-ной солюбилизационной емкости). Высокие пересыщения в соответствии с теорией Оствальда–Фрейндлиха–Томсона (Кельвина) свидетельствуют о формировании в смешанных мицеллах зародышей с меньшими размерами. В процессе кристаллизации мицеллы с раствором KNO_3 сосуществуют с кристаллами KNO_3 ; роль мицелл заключается в доставке «строительного материала» для наращивания микрокристаллов. В результате в смешанных мицеллах при низких солюбилизационных емкостях получены ультрадисперсные порошки водорастворимых солей (рис. 1), которые были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгено-фазового анализа, термогравиметрии, элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

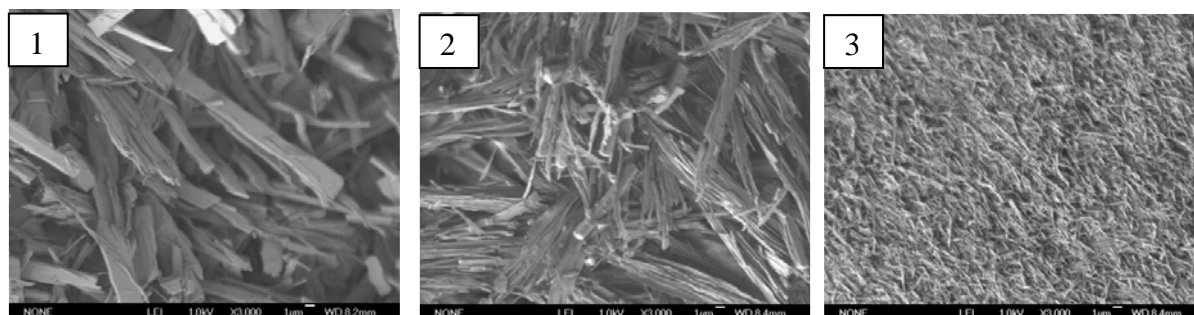


Рис. 1. Влияние солюбилизационной емкости (1 – 2; 2 – 1; 3 – 0,5 % об.) на морфологию частиц нитрата калия при постоянной концентрации ПАВ и соли (0.238 М Tergitol NP-4 + 0.012 М АОТ, $C(KNO_3) = 2$ М).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-00511 и 13-03-00092).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ: СУБСТРУКТУРНЫЕ, АДсорбЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Жейвот В.И., Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Мельгунова Е.А., Криворучко В.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5*

В работе представлены результаты сравнительного исследования исходных и модифицированных разными способами алюмосиликатных материалов (цеолитов, оксидов кремния и алюминия) методами электронной микроскопии, адсорбции и газовой хроматографии.

Поверхность функциональных материалов на основе алюмосиликатов несет разного происхождения некоторый избыточный положительный заряд, обеспечивающий единообразие ее химической природы, определяющей характерный порядок элюирования на них, в частности, предельных и непредельных углеводородов с одинаковым числом атомов углерода в их молекуле. Причем последние удерживаются сильнее первых, и они удерживаются тем сильнее, чем больше ненасыщенность молекулы сорбата. Кроме того происхождение и распределение этого заряда на поверхности алюмосиликатов влияет на общий порядок элюирования на них предельных и непредельных углеводородов. Так, преимущественное влияние на межмолекулярные взаимодействия сорбатов с поверхностью оксида алюминия оказывает, как оказалось, присутствие на ней, наряду с поверхностными Al-OH гидроксильными группами, апротонных кислотных Al-центров, обеспечивающих в совокупности с первыми существенно более сильное удерживание на них, например, ацетилена по сравнению с его удерживанием на поверхности силикагелей, составленной из более слабых силанольных групп. В результате с поверхности оксидов алюминия ацетилен элюируется не только после пропилена, но даже после н-бутана. В то же время на большинстве изученных нами силикагелей он элюируется перед пропаном (или вместе с ним) и лишь на некоторых из них – после пропана перед пропиленом.

Избыточный положительный заряд поверхности наиболее часто используемых в практической хроматографии молекулярных сит, в частности, цеолитов типа NaX (13X), локально сконцентрированный в малом по объему катионе натрия и скомпенсированный большим по размеру анионом $(AlO_4)^-$, по характеру своего взаимодействия с легкими углеводородами и порядку их элюирования на этих цеолитах занимает промежуточное положение между рассмотренными выше алюмо- и силикагелями. В отличие от оксида алюминия ацетилен на таких цеолитах элюируется после пропана перед пропиленом. Это связано, по-

видимому с меньшей доступностью находящихся в полостях цеолита катионов натрия к взаимодействию с ними молекул ацетилена, куда они, наряду с молекулами легких углеводородов C_1-C_4 , критический размер которых существенно меньше размера полости цеолита этого типа, свободно проникают. Применение темплатов в качестве структурообразующих агентов позволило нам варьировать текстурные и адсорбционные свойства алюмо- и силикагелей и получить макропористые и мезопористые функциональные материалы с однородными нано- и адсорбционными текстурами (рис. 1). В отличие от немодифицированных алюмо- и силикагелей полученные материалы обеспечивают элюирование веществ по колонке с ними в виде практически симметричных пиков. Как наполнители хроматографических колонок они дают возможность проводить газохроматографический анализ смесей веществ существенно быстрее, чем их неструктурированные аналоги. В ряде случаев колонки с ними имеют бóльшую эффективность, чем колонки с их предшественниками.

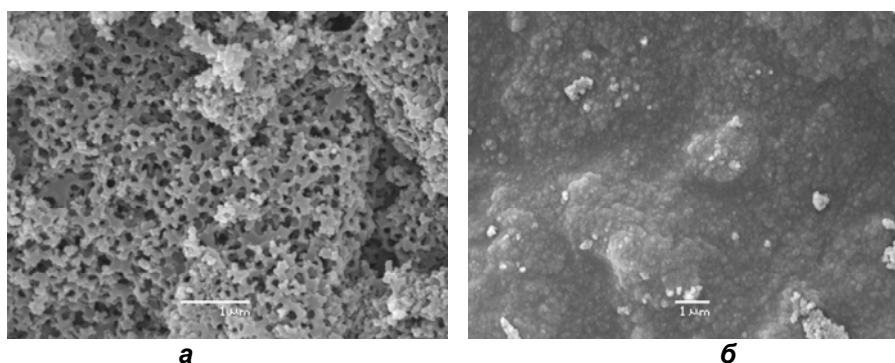


Рис. 1. Электронные микрофотографии функциональных материалов на основе оксида кремния: а) – темплатный, б) – бестемплатный.

Удерживаемые очень сильным адсорбционным полем полости цеолита молекулы адсорбатов имеют высокие значения величин удерживания на них даже легких углеводородов. Поэтому их применение в хроматографии в виде объемного наполнителя ограничено практически разделением простых газовых смесей (водорода, кислорода, азота, метана и оксида углерода). Более широкому использованию цеолитов способствует нанесение их в виде адсорбционного поверхностного слоя на инертный макропористый носитель. Адсорбционные процессы в таких адсорбентах протекают в поверхностном слое небольшой глубины, равной толщине активного слоя адсорбента. Приготовленные таким образом функциональные материалы дали возможность нам существенно уменьшить время элюирования компонентов смеси и время хроматографического анализа. Кроме того получить высокоселективные адсорбенты для разделения смесей веществ, являющихся в том числе продуктами каталитических реакций, разделение которых на других хроматографических материалах затруднено или практически невозможно.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

**Дягилев Д.В.¹, Ларичев Т.А.¹, Пугачев В.М.^{1,2}, Владимиров А.А.¹,
Сотникова Л.В.¹, Манина Т.С.², Степанов А.Ю.¹, Дудникова Ю.Н.¹,**

¹Кемеровский госуниверситет, Кемерово, ул. Красная, 6, denisd@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Использование фотокаталитических (ФК) материалов на основе нанокристаллического диоксида титана (TiO₂) в технологиях ФК очистки получило широкое распространение. Для создания самоочищающихся ФК поверхностей наиболее часто используется TiO₂ в кристаллической модификации анатаз, с удельной поверхностью более 50 м²/г. Поэтому исследование активности ФК материалов тесно связано с исследованием их дисперсионных и структурных характеристик. Высокодисперсное состояние TiO₂ достигается синтезом частиц размером менее 100 нм, или созданием мезопористых структур с развитой поверхностью пор. Для получения информации о взаимосвязи функциональных свойств материалов с характеристиками поверхности частиц необходимо проводить исследование их дисперсионных и структурных свойств комплексом методов.

В настоящей работе было проведено исследование дисперсионных свойств ФК активных порошков TiO₂ методами рентгеноструктурного анализа, спектральной турбидиметрии, а также методом сканирующей зондовой микроскопии. Ряд структурных свойств порошков TiO₂ (удельная поверхности и пористость) были определены по методу БЭТ на приборе Sorbi-M. Кроме того, путем анализа изотерм адсорбции красителей (Кр) из водных растворов, исследовали сродство поверхности фотоактивного TiO₂ к органическим соединениям.

Исследование проводили на образцах TiO₂ синтезированных по разработанной ранее методике [1, 2]. В качестве образца с известными структурными и дисперсионными характеристиками использовали ФК марки P25 фирмы Degussa.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН», условия измерения приведены в [2]. Качественный и количественный анализ рентгенограмм проводили в программе "Powdercell". Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера. По интенсивности рефлексов рентгенограмм исследуемых образцов и образца сравнения с известным содержанием

кристаллического TiO_2 было рассчитано соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах. Для определения дисперсионных характеристик устойчивых агрегатов кристаллитов, существующих в растворе в виде самостоятельных частиц, использовали спектрально-турбидиметрический метод [3]. Для обработки и анализа изображений исследуемых образцов TiO_2 полученных методом АСМ, с использованием методики [4], применялось программное обеспечение «ФемтоСкан Онлайн».

Полученные различными методами значения среднего размера кристаллитов (ОКР), частиц (а) и агрегатов частиц ($n_{конц}/n_{разб}$), а также значения площади удельной поверхности ($S_{уд}$) и объема пор (v) приведены в таблице.

Обозначение фотокатализатора (рН-синтеза_температура_время термолиза)	Фазовый состав	ОКР, нм	а, нм	п/п, нм	$S_{уд}$, м ² /г	v , см ³ /г
10_500_15	100% анатаз	16	20 - частица, 40-60 - агрегат	30/30	80	0.42
7_700_01	100% анатаз	24	20 - частица, 80 - агрегат	30/30	50	0.44
8_800_01	85% анатаз 15% рутил	33	150	200	20	0.17
P25(сравнение)	88% анатаз 12% рутил	30	16 - частица, 32 - агрегат	150/45	45	0.17

Исследование структуры образцов показали, что они представляют собой мезопористые системы, с характерными размерами пор от 2 до 50 нм. Поры имеют щелевидную форму. Адсорбция Кр поверхностью TiO_2 из водного раствора увеличивается при увеличении концентрации Кр. Интенсивность окраски образцов прямо зависит от объема мезопор. Исследование ФК активности по деградации Кр в растворе, было установлено, что более стабильные функциональные свойства наблюдаются у ФК порошков TiO_2 с низким объемом мезопор. Поэтому при использовании ФК в сфере, где важен внешний вид изделия (н-р: строительные материалы), следует учитывать структуру поверхности TiO_2 .

Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ» и «ЦКП КемНЦ СО РАН».

Литература

- [1] А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров, Д.В. Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Титов Ф.В., Вестник КемГУ, вып. №2 (54), 2013, 8 с.
- [2] А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, А.А. Владимиров, Д.В. Дягилев, Ф.В. Титов, Т.А. Ларичев, Ползуновский вестник, №1, 2013, С. 292-295.
- [3] Ларичев Т.А., Харченко Е.Н., Абишева А.Б., Сечкарев Б.А., Коллоидный журнал. № 6, Т. 65, 2003. С. 815-821.
- [4] Ларичев Т.А., Титов Ф.В., Бодак К.А., Дягилев Д.В., Владимиров А.А., [Ползуновский вестник. № 3](#), 2010, С. 77-80.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ПРЯМОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Пугачев В.М.^{1,2}, Додонов В.Г.¹, Бербено В.П.²

¹Кемеровский госуниверситет, Кемерово, ул. Красная, 6, vm@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Сырьем для получения углеродных волокон служат каменноугольные пеки – сложные вещества, образующиеся на своде коксовых батарей. Растворением с последующей отгонкой получают различные фракции ароматических соединений разного состава, также называемые пеками. При пропускании нагретых и размягченных пеков через фильеры получают волокна.

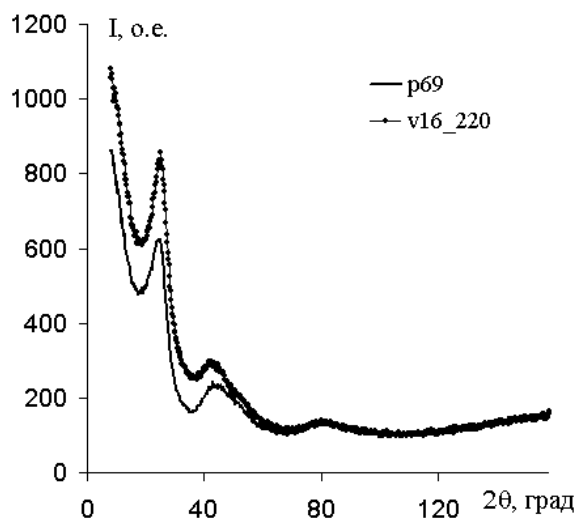


Рис. 1. Общий вид дифрактограмм пеков и углеродных волокон

В основе структуры этих материалов, как было установлено, лежит произвольная упаковка небольших плоских молекул коронена и его производных. В результате, создается два варианта периодичности: плоские молекулы, упаковываясь в пачки, образуют одномерную периодическую структуру; структура самих плоских молекул – двумерная периодическая сетка. Таким образом, дифракционная картина (рис. 1) представлена

рефлексами 002, 004 и 006 одномерной структуры (обычно используют символику трехмерной графитовой структуры) при углах 25, 51 и 81°, и широким максимумом с индексами 10 двумерной структуры в области 40-50°.

Сверхмалый размер ОКР обуславливает сильное уширение рефлекса 002 и одновременно делает возможным прямой расчет количества плоских молекул образующих кристаллит. Мы смоделировали рассеяние частицами, содержащими 2-7 плоскостей, отражением от этих плоскостей в однородном приближении и обнаружили, что дифракционные профили исследуемых образцов хорошо совпадают с модельными при определенном наборе количества слоев, получив своеобразное распределение по размерам. При этом наиболее часто встречаются трехслойные частицы.

Средний размер кристаллитов в направлении 002, вычисленный из полученного распределения, хорошо совпадает с расчетами по формуле Шеррера, особенно для образцов, подвергшихся термической обработке. Асимметрия, которую обычно трактуют как наличие дополнительной фазы с увеличенными межплоскостными расстояниями, практически полностью нивелируется введением обычных угловых множителей для метода порошка (рис. 2).

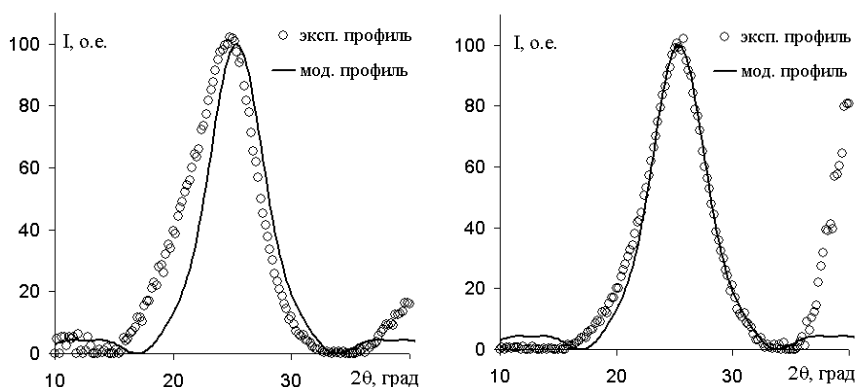


Рис. 2. Экспериментальный и модельный профили рефлекса 002 пика 69 до внесения угловых поправок (слева) и после (справа)

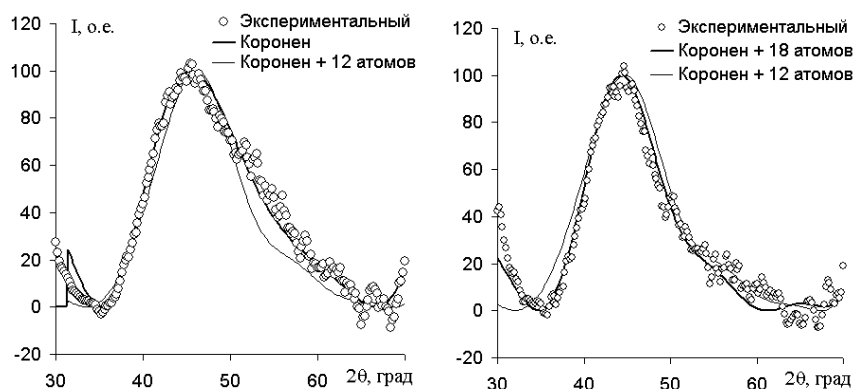


Рис. 3. Экспериментальный и модельный профили рефлекса 10 пика 69 (слева) и волокна v_02 (справа), отожженного при 320 °С

Строение и состав самих плоских молекул также определяли прямым расчетом интенсивности «двумерного» рефлекса 10 по формуле Дебая, предварительно исключив из него вклад второго порядка отражения от плоскостей одномерной структуры (рефлекс 004). Расчет производили как по

самой молекуле коронена, так и с добавлением по периферии атомов углерода и кислорода (рис. 3). В разных вариантах это либо остатки выжигаемых заместителей, либо, напротив, результат усложнения структуры при той или иной обработке материала. Расчетный профиль достаточно чувствителен к количеству этих атомов, и наилучшее согласие расчета и эксперимента достигается при числах кратных 6.

Рассматривается также применение описанного подхода моделирования рассеяния серий плоскостей к определению распределения по размерам для более крупных кристаллитов.

АНАЛИЗ ЛАУЭГРАММ: СТО ЛЕТ СПУСТЯ

Пугачев В.М.^{1,2}

¹Кемеровский госуниверситет, Кемерово, ул. Красная, 6, vm@kemsu.ru
²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Теперь, вероятно, не каждый структурщик может с уверенностью прочесть информацию с лауэграммы – обычного еще не так давно фотоснимка структуры в полихроматическом излучении. Несколько формул, предлагаемых автором, вряд ли найдут сегодня практическое применение – все необходимое нынче «зашиито» в программном обеспечении современного монокристалльного дифрактометра, да и сам автор пользовался ими лишь в студенческие годы (конец 70-х прошлого века), когда вывел их для выполнения своей дипломной работы. И лишь удачный повод – столетие опыта М. Лауэ – оправдывает обращение к этому интереснейшему опыту прошлых лет.

Как известно, зональные кривые на лауэграммах однозначно указывают на пространственную ориентацию соответствующих им осей – кристаллографических направлений. Один из ориентационных углов φ оси зоны непосредственно определяется направлением линии симметрии зональной кривой, другой – угол ρ между осью зоны и первичным пучком – сложным образом связан с ее размером и кривизной:

$$\frac{n\lambda}{T} = \frac{D \cos \rho + y \sin \rho}{\sqrt{x^2 + y^2 + D^2}} - \cos \rho$$

Это, собственно, уравнение произвольной условной слоевой линии порядка n (одной из которых при $n = 0$ является сама зональная кривая – нулевая слоевая) при регистрации на плоскость. Условно – поскольку это не метод вращения. Ось зоны с периодом T образует угол ρ с первичным пучком, D – расстояние от кристалла до плоскости регистрации. Осью Y координатной системы является линия симметрии зональной кривой, ось X перпендикулярна ей, начало координат – в точке падения первичного луча (рис. 1).

При очень благоприятных обстоятельствах по этому уравнению можно попытаться индцировать наиболее яркие рефлексии в надежде, что они получены в характеристическом излучении, и таким образом определять период вдоль оси зоны. Т.е. существует принципиальная возможность определения всех параметров решетки всего по одной лауэграмме, и автору

представляется, что ему удавалось это сделать. Более практичное приложение, однако, в другом.

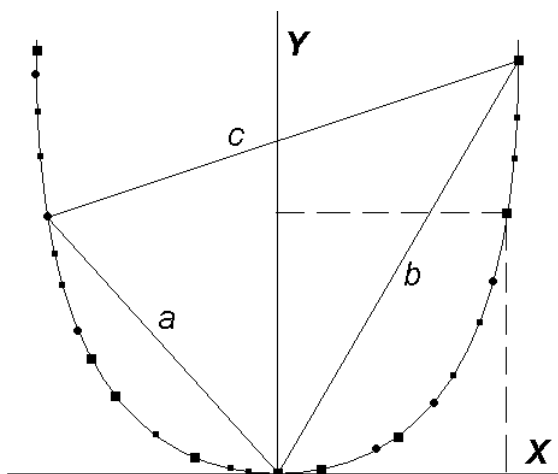


Рис. 1. К определению угла между осью зоны и первичным пучком.
Координатная система

Есть несколько интересных и весьма полезных следствий из этого уравнения. В частности, при $x = 0$ и $\rho = 90^\circ$ уравнение непосредственно обращается в известное простое выражение для метода вращения (схема перпендикулярного пучка), по которому вычисляют параметр вдоль оси вращения. Здесь же нам более интересен вариант уравнения для самой зональной кривой (когда $n = 0$),

из которого можно легко получить выражение для второго ориентационного

угла оси зоны:

$$\operatorname{tg} \rho = \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + D^2} - D}{y}$$

По этому уравнению можно произвести вычисления для множества рефлексов, принадлежащих данной зональной кривой, и получить статистически обработанный результат. Что касается точности, здесь многое зависит от корректности вычерчивания координатной системы. В попытках уйти от некой произвольности при черчении координатной системы автором была выведена еще одна формула, также позволяющая вычислить второй ориентационный угол:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}^2 \rho = & \{2a^2b^2 + (a^2 + b^2 + c^2)D^2 + \\ & + [(a^2 - b^2 - c^2)\sqrt{a^2 + D^2} + (b^2 - a^2 - c^2)\sqrt{b^2 + D^2}]\}D + \\ & + (c^2 - a^2 - b^2)\sqrt{(a^2 + D^2)(b^2 + D^2)} : \{a^2b^2 - [(c^2 - a^2 - b^2)/2]^2\} \end{aligned}$$

Здесь a и b – расстояния от точки падения первичного луча до двух произвольных рефлексов, принадлежащих одной зональной кривой, c – расстояние между этими рефлексами (рис. 1). Плата за простоту измерений – громоздкие вычисления, сильно снижающие точность. Однако измерения расстояний для множества пар рефлексов могут несколько улучшить ситуацию. Полученные формулы, вероятно, все же могут быть применены в программах по вычислению ориентации монокристаллов.

**АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ
ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

Соснов Е.А., Шевкина А.Ю., Малыгин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр. 26,
E-mail: sosnov@lti-gti.ru*

Силикагель – аморфный пористый кремнезем ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), состоящий из полимеризованных глобул, соединенных случайным образом, – представляет значительный интерес как высокоактивный сорбент или носитель для крепления каталитически и сорбционно-активных структур. Пространственное строение силикагеля достаточно хорошо охарактеризовано различными авторами с использованием адсорбционных методов и рентгеноструктурного анализа, однако эти методики не позволяют оценивать локальные структурные характеристики поверхности пористого носителя.

Известно, что в ходе термообработки силикагелей протекают процессы, приводящие к деградации материала и утрате его сорбционных и каталитических свойств. Однако данные об изменении структурных характеристик термообработанных силикагелей неоднозначны. Часть исследователей считает, что в ходе термообработки при $T \leq 700^\circ\text{C}$ наблюдается только незначительное изменение характеристик силикагеля, вызванное удалением внутриглобулярной воды. Другие авторы наблюдают монотонное изменение структурных характеристик силикагеля начиная с 200°C .

В данной работе с применением атомно-силовой микроскопии в сочетании с адсорбционными методами исследованы изменения структуры силикагеля ШСКГ и морфологии его поверхности после термообработки в интервале температур $200\text{-}1100^\circ\text{C}$. Показано, что в составе силикагеля наблюдаются два иерархических уровня структурной организации материала (глобулы и глобульные агрегаты), термическая устойчивость которых существенно различается.

Силикагель ШСКГ сохраняет свои структурные характеристики (пористую структуру, удельную поверхность) и строение поверхностного слоя (по данным АСМ) при прогреве не выше 800°C . Дальнейшее повышение температуры

термообработки приводит к частичной утрате глобулярной структуры в составе агрегатов. Кремнеземные агрегаты устойчивы вплоть до температуры кристаллизации наноразмерного SiO_2 (≈ 1100 °C).

Проиллюстрированы аналитические возможности атомно-силовой микроскопии для исследования начальных стадий физико-химических превращений поверхности крупнопористого носителя, когда выявить изменения иными физико-химическими методами не представляется возможным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00397).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ Pd
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Владимиров А.А., Сотникова Л.В., Степанов А.Ю., Дягилев Д.В.

Кемеровский госуниверситет, Кемерово, ул. Красная, 6, fizickemsu@mail.ru

Исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц различных химических соединений одна из основных задач современного материаловедения. Для анализа особенностей микроструктуры вплоть до атомарного разрешения, а также свойств поверхности широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Главной особенностью химических свойств наночастиц металлов является их высокая реакционная способность. Это позволяет, с одной стороны, получать новые вещества и материалы, обладающие различными свойствами. Но с другой стороны, высокая реакционная способность наночастиц металлов является причиной их малого времени жизни – они легко агрегируют, или вступают в реакции с другими химическими соединениями. Поэтому для систематического наблюдения за получаемыми частицами, а также за агрегационной устойчивостью хорошо подходит метод СЗМ. Данная работа посвящена исследованию методом СЗМ частиц Pd.

Для получения металлических наночастиц Pd использовали реакцию химического восстановления ионов Pd^{2+} из раствора под действием восстановителя – гидразина. Стабилизацию наночастиц в растворе обеспечивали высокомолекулярным соединением – поливиниловым спиртом (ПВС). Реакция восстановления проходила в щелочной среде при $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ при интенсивном перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки. Постоянство температуры реактора обеспечивалось термостатом. Для синтеза наночастиц Pd в 3 % раствор ПВС вводили 8×10^{-4} М $PdCl_2$, 5×10^{-3} М КОН. При интенсивном перемешивании растворов подавали определенное количество восстановителя. Затем проводили перемешивание магнитной мешалкой в течение 30 минут. После перемешивания, полученные растворы, содержащие наночастицы металла, центрифугировали и промывали для удаления солей. Сразу после синтеза отбирались пробы для атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре. В

качестве подложки, использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВПГ). В работе применялись бесконтактные серии frN10S жесткостью 11.5 Н/м с частотой 255 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X, Y составляет – 10x10 мкм², по Z – 1 мкм. На рис. 1 приведено АСМ-изображение металлических частиц Pd полученных полуконтактным методом.

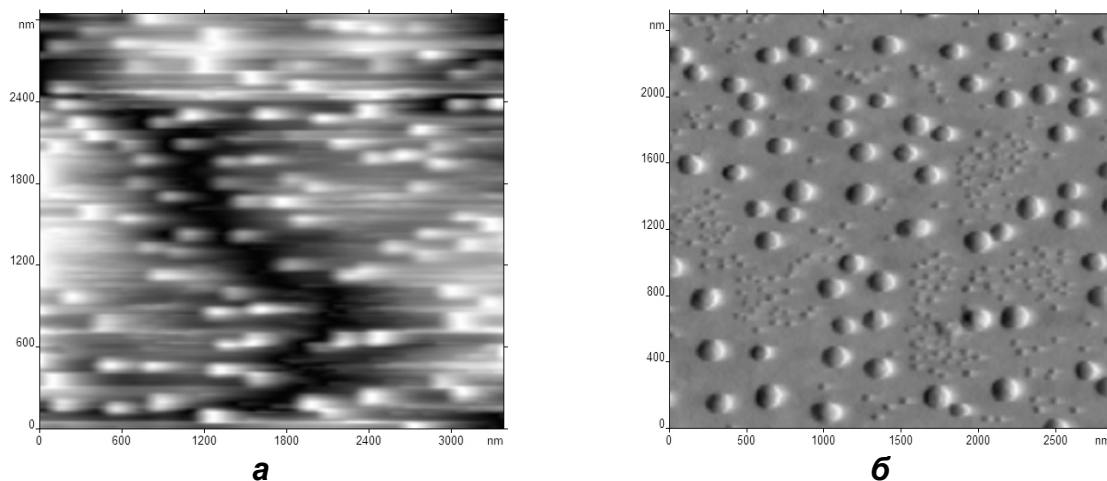


Рис. 1. АСМ – изображение металлических частиц Pd: а – сканированные в режиме топографии изображения; б – сканирования в режиме фазового контраста.

Как видно из данного рисунка использование данного метода АСМ в исследовании позволяет определить размер и форму частиц. В режиме топографии (*рис. 1а*) при сканировании исследуемого образца содержащего частицы позволяет определить размер частиц. Применение же сканирования в режиме фазового контраста (*рис. 1б*) дает информацию о форме получаемых частиц. Кроме того из рис. 1 видно, что при получении АСМ-изображения в режиме фазового контраста удаётся наблюдать более мелкие частицы, чем в режиме топографии. Размер крупной фракции частиц Pd составляют 100 нм, мелкой фракции 10-20 нм. Форма крупных и мелких металлических частиц Pd является сферической.

Таким образом, в данной работе показана возможность применения атомно-силовой микроскопии в исследовании наночастиц. Тем не менее, для получения достоверных данных необходимо учитывать ряд фактов влияющих на определение размера и формы получаемых частиц. К таким фактам относится возможность взаимодействия кантилевера с исследуемой частицей, в результате, которого незакрепленные на подложке частицы смешаются, что приводит к искажению получаемого изображения и соответственно к неточности в определении размера и формы.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПАЛЛАДИЯ НА ЗОЛОТЫХ ПОДЛОЖКАХ

Левин Э.Е.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

Электроосаждённый палладий привлекает к себе интерес благодаря уникальным каталитическим и водород-сорбционным свойствам. Ранее было показано, что свойства электролитического осадка могут быть в значительной степени варьированы путём изменения потенциала электроосаждения или введением в электролит осаднения различных органических молекул [1,2]. Известно, что даже при отсутствии очевидного влияния подложки на структуру осадка некоторые свойства, такие как водород-сорбционные свойства могут определяться строением носителя [3]. Для изучения электрокристаллизации палладия как правило использовались благородные металлы, такие как золото или платина, в виде поликристаллов или граней монокристаллов. Для этих металлов выполняется условие эпитаксиального роста, что, в принципе, позволяет управлять структурой электролитических осадков субмикронной толщины путём специальной подготовки поверхности носителя. Целью данной работы было изучение влияния потенциала электроосаждения палладия на микроструктуру.

Электроосаждение палладия проводили в растворе 1% PdCl₂ в 1М HCl в потенциостатическом режиме. Подложками для осаднения служили два типа золотых фольг: 1) коммерческая прокатанная и 2) прокат, полученный послековки массивного золотого слитка. Оба типа фольг подвергались полировке до зеркального блеска.

Путём анализа полюсных фигур установлено, что ориентация кристаллитов палладия, осаждённых в режиме диффузионного контроля, не зависит от типа подложки и является в значительной степени произвольной, в то время как осадки, полученные в режиме кинетического контроля, обладают ярко выраженной преимущественной ориентацией.

Анализ микроструктуры, проведённый методом Whole Powder Pattern Modelling, позволил установить отсутствие влияния концентрации дислокаций подложки

на концентрацию аналогичных дефектов. Осадки, полученные в режиме диффузионного контроля, обладают схожими концентрациями дислокаций и близкими распределениями частиц по размеру, в то время как для осадка на кованом золоте, полученном в режиме кинетического контроля, наблюдается существенное уменьшение размера частиц, что было независимо подтверждено измерениями площади поверхности по электрохимической десорбции адатомов кислорода и меди.

Литература

- [1] Yu.E. Roginskaya, E.N. Lubnin, T.Ya. Safonova, A.L. Chuvilin, E.D. Politova, G.A. Tsirlina, *Russ. J. Electrochem.* 2003, **39**, 283.
- [2] G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Ya. Safonova, I.M. Papisov, S.Yu. Vassiliev, A.E. Gabrielov, *Electrochim. Acta* 2002, **47**, 3749.
- [3] Y. Pivak, R. Gremaud, K. Gross, M. Gonzales-Silvera, A. Walton, D. Book, H. Schreuders, B. Ram, R. Griessen, *Scripta Mater.* 2009, **60**, 348.

ОЦЕНКА ПОРИСТОСТИ И ТЕКСТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОВ ПО БЭТ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТИХ МАТЕРИАЛОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Барнаков Ч.Н.¹, Самаров А.В.¹, Усов О.М.¹, Козлов А.П.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово, пр. Советский, 18, barnakov@rambler.ru*

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

Высокая удельная поверхность является важной характеристикой электродов из углеродных материалов, определяющей высокую удельную емкость суперконденсатора и обеспечивающей высокую плотность энергии.

В данной работе были синтезированы образцы мезопористых углеродных материалов (ПУМ) карбонизацией смолы, полученной конденсацией гидрохинона и фурфурола в присутствии избытка гидроксида натрия (образец 1), а также тем же методом из гидрохинона в отсутствие фурфурола (образец 3), при температуре 700 °С в инертной атмосфере. Образец 1 подвергли повторной карбонизации при температуре 900 °С в проточном реакторе в течение 5 минут,

Текстурные характеристики полученных образцов ПУМ определяли из изотерм адсорбции/десорбции азота при 77 К, снятых на установке ASAP-2400 Micrometrics после вакуумной тренировки при 180 °С и остаточном давлении менее $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. По этим характеристикам рассчитывали удельную поверхность по БЭТ, которая представлена в табл. 1.

Изучение электрохимических свойств проводилось методом циклической вольтамперометрии. Для исследования была использована модельная двухэлектродная ячейка. В качестве электролитов были использованы водные растворы серной кислоты (1М H₂SO₄) и гидроксида калия (6М KOH). Для увеличения проводимости вводилась электропроводящая сажа в количестве 20% масс. Удельная емкость (С, Ф/г) рассчитывалась из кривых циклической вольтамперометрии по формуле (1), которые представлены в табл. 2.

$$\Delta C = \frac{\Delta q}{\Delta \varphi}. \quad (1)$$

Таблица 1. Характеристики образцов полученных ПУМ по БЭТ

Образец	Исходный материал, температура карбонизации	$S_{БЭТ},$ $м^2/г$	$V_{\Sigma},$ $см^3/г$	$S_{\mu},$ $м^2/г$	$V_{\mu},$ $см^3/г$
1	Смесь гидрохинона и фурфурола, 700 °С	2500	3,20	1100	0,59
2	Повторная карбонизация образца 1, 900 °С	1900	2,41	850	0,41
3	Гидрохинон 700 °С	2900	3,68	560	0,31

Электрическая емкость образца 1 обеспечивается в основном двойным электрическим слоем. Электрическая емкость образца 2 в 6 М КОН равна 125 ± 5 Ф/г, а в 1 М растворе серной кислоты равна 334 ± 5 Ф/г, т.е. можно констатировать, что повторная карбонизация мезопористого углеродного материала привела к изменению структуры углеродного материала, которое подтверждается БЭТ и оценкой по вольт-амперной характеристике. Это же подтверждают измерения электрической емкости образца 3. В 6 М КОН она равна 228 ± 5 Ф/г, а в 1 М растворе серной кислоты равна 344 ± 5 Ф/г.

Таблица 2. Вольт-амперные характеристики образцов и оценка по ним удельной поверхности меза-и микро ПУМ в сравнении с БЭТ

Образец	6 М КОН	1 М H_2SO_4	$S_{\text{меза}},$ $м^2/г$	$S_{\mu},$ $м^2/г$	$S_{БЭТ},$ $м^2/г$
1	210 ± 5 Ф/г	204 ± 5 Ф/г	1950	550	2500
2	125 ± 5 Ф/г	334 ± 5 Ф/г	1220	680	1900
3	228 ± 5 Ф/г	344 ± 5 Ф/г	2200	680	2900

Наблюдается следующая корреляция: чем выше мезопористость углеродного материала, тем больше этот материал может накопить энергии в двойном электрическом слое.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке интеграционного проекта Президиума РАН № 24.51.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И УВЕЛИЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ДЛИННОПЛАМЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

Вертелецкая Н.Ю., Левченко Л.М., Шавинский Б.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3,
Nataverteckaya@mail.ru*

Существует множество активированных углеродных сорбентов, которые широко используются в различных отраслях. Они отличаются исходным составом и выбранным способом активации. Их основными характеристиками, которые влияют на сорбционные свойства, являются: пористая структура и химическое состояние поверхности. Одним из способов создания пористой структуры является увеличение поверхности угля путем увеличения доли объема пор в общем объеме взятого материала. Это достигается как путем создания новых пор, так и путем освобождения имеющихся от содержащихся в них веществ (смолы, неорганика). Для выбора способа активации необходима первичная характеристика исходных материалов. В качестве образцов исследования был отобран каменный уголь следующих технологических марок: Д (длиннопламенный), Г (газовый), К (коксовый), ОС (отощенный спекающийся), ОС (слабо спекающийся).

Навески отобранных образцов каменного угля подвергали механоактивации на лабораторном планетарно-фрикционном активаторе АГО-2С, при ускорении ударяющих тел до 100g. В результате получали однородные порошки черного цвета. Данные образцы были охарактеризованы по величинам насыпной и пикнометрической плотности, зольности и удельной поверхности, а также состав образцов было охарактеризованы по данным СНН-анализа, результаты приведены в таблице №1.

Таблица №1. Микротекстурные характеристики каменных углей Кузнецкого бассейна различных технологических марок.

ШИФР	$S_{уд}, м^2/г$	Пикнометрическая плотность, $г/см^3$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Зольность, мас.%($T=850^{\circ}C$, $t=3$ ч., воздух)	N	C	H
Д	12,3±0,6	1,222± 0.134	0,62±0,06	3,5±0,3	2,6	72,0	6,4
Г	5,7±0,3	1,234± 0.136	0,52±0,04	2,4±0,2	2,8	73,85	6,3
К	6,9±0,3	1,274± 0.140	0,66±0,06	12,1±0,9	2,3	81,0	5,1
ОС	5,4±0,2	1,285± 0.141	0,59±0,05	8,0±0,7	2,0	81,4	5,2
СС	6,1±0,3	1,293± 0.142	0,58±0,05	11,6±0,8	1,9	81,9	4,6

Для характеристики пористости угля был выбран адсорбционный метод определения площади поверхности, с помощью СОРБОМЕТРА-М. Анализировались два компактных образца длиннопламенного угля имеющие форму близкую к форме шара ($\phi=5 \cdot 10^{-3}$ м) и параллелепипеда ($a=17 \cdot 10^{-3}$ м; $b=6 \cdot 10^{-3}$ м; $c=6 \cdot 10^{-3}$ м). Образцы проходили предварительную обработку 9 М НСІ. При этом преследовали цель перевода ряда неорганических примесей в хлориды, которые, при, последующей промывке водой, удаляются. Тем самым уменьшается зольность длиннопламенного угля и частично или полностью могут освобождаться поры. Также для увеличения пористости образцы последовательно обрабатывались 9 М (КОН), затем горячей 9 М НСІ, и толуолом, с последующим 10-ти кратным промыванием водой и высушиванием до постоянного веса при температуре 100 °С в сушильном шкафу. После обработки химическими реактивами проводился нагрев в вакууме при 900 °С. Результаты по изменению площади удельной поверхности приведены в таблице №2.

Таблица №2. Изменение величины поверхности образца длиннопламенного угля в форме шара и параллелепипеда в процессе описанной обработки

	Шар	Параллелепипед
Геом. площадь исходного образца, м ²	$0,157 \cdot 10^{-3}$	$0,480 \cdot 10^{-3}$
*S _{уд} , м ² /г исходного образца	0,140	0,140
S _{уд} , м ² /г образца после обработки КОН	0,529	0,032
S _{уд} , м ² /г, образца после обработки НСІ	1,142	0,559
S _{уд} , м ² /г образца после обработки толуолом	1,409	0,529
S _{уд} , м ² /г после обжига в вакууме	-	0,675

*S_{уд}, м²/г – Площадь удельной поверхности, образца полученная адсорбционным многоточечным методом БЭТ с помощью СОРБОМЕТРА-М.

Выводы

Каменные угли Кузнецкого бассейна различных технологических марок обладают собственной небольшой пористостью. Проведенное первоначальное исследование микротекстурных особенностей образцов каменных углей Кузбасса, обозначило необходимость их дальнейших исследований по процессам активации с целью увеличения поверхности, а следовательно и улучшения сорбционных свойств.

Химическая обработка и вакуумный нагрев увеличивают площадь удельной поверхности и соответственно пористость длиннопламенных углей Кузнецкого бассейна.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Перегудова Н.Н.¹, Кортаев Е.В.¹, Кучумов Б.М.¹,
Топякова М.В.², Соколов В.В.¹, Мазалов Л.Н.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 3, pe-nat@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Интерес к дисульфиду хрома-меди и твердым растворам на его основе обусловлен особенностями их кристаллического строения и наличием особых свойств: переход металл-диэлектрик, колоссальное магнетосопротивление смешанная электрон-ионная проводимость. Такие соединения могут найти широкое применение в микроэлектронике и спинтронике, а так же могут использоваться как электродные материалы.

Изучение микроструктуры дает важную информацию о состоянии поверхности образцов, их однородности и стехиометрии. Для исследования были выбраны кристаллические образцы дисульфидов хрома-меди, полученные из порошковых сульфидов методом кристаллизации из расплава и методом химических транспортных реакций с переносчиком йодом (ХТР).

На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов CuCrS_2 , полученных кристаллизацией. Установлено, что на поверхности кристалла имеются участки различного состава. Анализ EDX участка а (микрофотография 1.2) показывает, что состав соответствует стехиометрии CuCrS_2 : Cu-25,01; Cr-25,71; S-49,27 (ат.%). Темная фаза на поверхности (участок b) состоит преимущественно из серы (56,99 ат.%) и хрома (36,15 ат.%) светлая фаза (участок с) – из меди (71,29 ат.%).

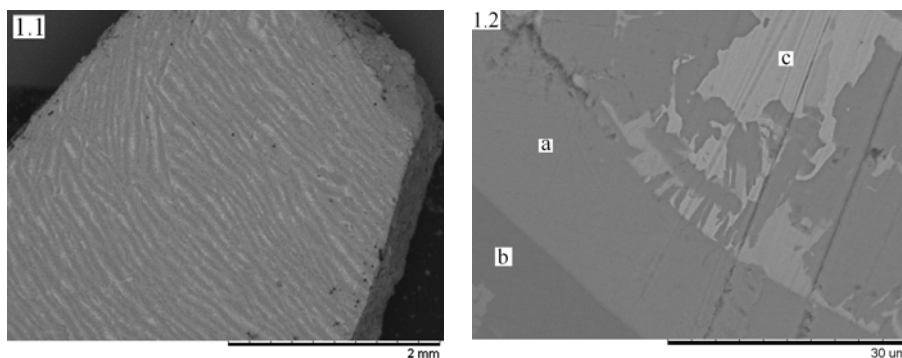


Рис. 1. Микрофотографии поверхности кристалла CuCrS_2 .

Для образцов дисульфидов, допированных ванадием, полученных методом кристаллизации из расплава также характерна неоднородность состава (рисунок 2).

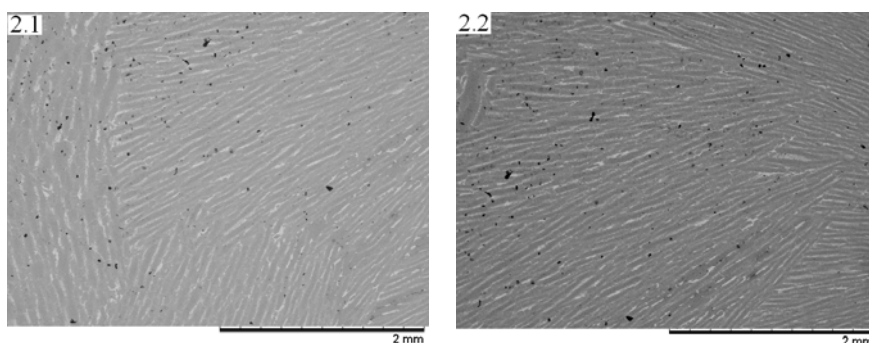


Рис. 2. Микрофотографии поверхности кристаллов:
2.1 – $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$, 2.2 – $\text{CuCr}_{0,82}\text{V}_{0,11}\text{S}$.

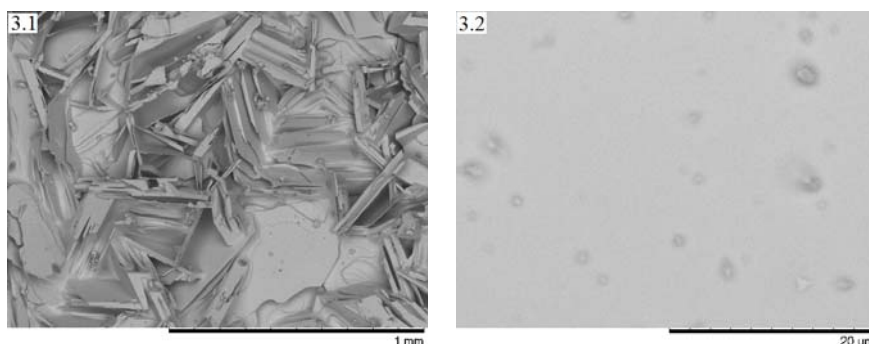


Рис. 3. Микрофотографии образца CuCrS_2 :
3.1 – сплошной слой, 3.2 – поверхность пластинки.

На рисунке 3 представлены микрофотографии образца CuCrS_2 , полученного методом химических транспортных реакций. По результатам EDX анализа показано, что поверхность образца имеет однородную структуру с точечными включениями. Состав пластинчатого кристалла (3.2) и состав сплошного слоя (3.1) соответствует стехиометрии CuCrS_2 : Cu-25,2; Cr-25,5; S-49,3; (ат.%) и Cu-26,4; Cr-25,2; S-48,3; (ат.%), соответственно. Анализ части поверхности с точечным включением показал наличие 0,02 ат. % йода.

В результате проведенных исследований показано, что образцы полученные из расплавов, представляют собой композитные материалы, образованные чередующимися областями различного состава. Образцы, полученные методом ХТР, имеют однородный состав и близки по стехиометрии к CuCrS_2 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-02-31589-мол_а.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
СТРУКТУРИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
ТРИАЗИНОВОГО ПОЛИМЕРА**

Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н.

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 5, patrush@catanalysis.ru*

В настоящее время в качестве хроматографических сорбентов используются материалы как органической, так и неорганической природы.

В данной работе предложен новый хроматографический сорбент органической природы на основе триазинового полимера PAF-6 [1], представляющего собой двумерную супрамолекулу с упорядоченными микропорами. Показана возможность нанесения слоя сорбента толщиной примерно 10 мкм на внутреннюю поверхность капилляра диаметром 320 мкм и длиной до 30 м. В работе были рассмотрены свойства и характеристики пористых пленок на основе PAF-6.

Исследование текстурных характеристик синтезированного вне колонки сорбента показало, что удельная поверхность PAF-6, полученная на основе изотермы адсорбции, составила 90 м²/г по азоту. Однако адсорбционная и десорбционная ветки не сходятся в области малых давлений. Это может свидетельствовать об адсорбции в микропорах материала.

Функциональные свойства материала были изучены с помощью метода газовой хроматографии. Было показано, что селективность разделения по веществам различной химической природы соответствует селективности сорбентов на основе дивинилбензола. Однако термостабильность PAF-6 существенно превосходит известные пористые полимеры для газовой хроматографии.

Диффузионные характеристики PAF-6 оценивались по экспериментальным величинам коэффициентов сопротивления массопереносу в пористом слое.

Показано, что коэффициенты сопротивления массопереносу для углеводородов C₂ существенно различаются в зависимости от геометрии молекулы (этан, этилен, ацетилен). Такой эффект, по-видимому, связан с наличием микропористости, обусловленной конфигурацией двумерной супрамолекулярной структуры PAF-6.

[1] H. Zhao, Z. Jin, H. Su, et al., *Chem. Commun.* 2011, **47**, 6389.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Секция 6. Термоаналитические методы

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

**Никуличева О.Н.¹, Крысин А.П.¹, Фадеева В.П.¹,
Краснов Е.А.², Назмутдинова Е.Е.³**

¹*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, e-mail: olnik@nioch.nsc.ru*

²*Сибирский государственный медицинский университет, Томск,*

³*Красноярский государственный медицинский университет, Красноярск*

В данной работе исследованы термические характеристики некоторых производных о-изоборнилфенолов (ИБФ), относящихся по своему строению к классу пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) и обладающих антиоксидантной, антитромбогенной, нейропротекторной и ретинопротекторной активностью [1,2]. Получение кинетических характеристик при повышенных температурах имеет немаловажное значение в выборе методов применения таких соединений.

Для анализа взяты три образца ИБФ: медиборол (4-метил-2,6-диизоборнилфенол), который является одним из трех известных стереоизомеров, 4-метил-2-изоборнилфенол и 2-N,N-дибутиламино-4-метил-6-изоборнилфенола гидрохлорид, охарактеризованные спектральными (ИК, ЯМР) и аналитическими методами [2].

Эксперименты проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch, который позволяет одновременно регистрировать изменение массы образца, определять характеристические температуры и теплоты фазовых переходов. Для изучения кинетики термолиза ИБФ образцы соединений приблизительно одинаковой массы (4.0 мг ± 0.2 мг) нагревались в платиновом тигле объемом 85 мкл с крышкой от 35 °С до 600 °С с разной скоростью нагрева: 3, 5, 10, 15, 20 °/мин. в атмосфере гелия.

Данные термического анализа исследуемых соединений при разных скоростях нагрева использовались для расчета кинетических характеристик термолиза дифференциальным методом на основе сдвига точки перегиба гравиметрических кривых, [3].

Сравнивая полученные для изоборнилфенолов кинетические характеристики, и характеристики ранее исследованных ПЗФ, обладающих антиоксидантными

свойствами, было показано, что при нахождении зависимости энергии активации (E) от логарифма предэкспоненты ($\ln Z$) вещества разделились на две группы, каждая из которых образует линейную зависимость, известную в литературе под названием “компенсационный эффект”: $\ln Z = aE + b$ [4,5].

Разделение соединений на две группы по кинетическим характеристикам позволяет сделать предположение о близости механизмов термического разложения соединений, объединенных одной прямой, и о том, что эти механизмы различаются при переходе от одной группы к другой [6].

В работе представлены иллюстративные материалы зависимости энергии активации от логарифма предэкспоненты, таблица со структурными формулами исследованных соединений и полученными кинетическими характеристиками термолитиза, на основании которых предлагается механизм разложения этих соединений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможном применении ряда нетоксичных стабилизирующих антиоксидантных добавок для изготовления капсул и пленок с целью увеличения сроков хранения лекарственных препаратов и их защиты от последствий внешнего воздействия, для других - предположить новую перспективу применения в виде ингаляций для аэробного использования.

Литература

- [1] Патент России № 2347561, Бюл. изобрет. 2009, № 2.
- [2] M.B. Plotnikov, V.I. Smolyakova, I.S. Ivanov, et al, *Pharm. Chemistry J.* 2011, **44**, №10, 530-533.
- [3] T. Ozawa, *J. Therm. Anal* 1970, **2**, 301- 312.
- [4] N. Koga and H. Tanaka, *Thermochim. Acta* 1988, **135**, 79-83.
- [5] W. Chew and D.N. Harpp, *J. Org. Chem.* 1993, **58**, 4405-4407.
- [6] O.N. Nikulicheva, L.M. Pokrovsky, A.P. Krysin, et al., *J. Term. Anal. Cal.* 2000, **60**, 157-161.

ГИДРАТАЦИЯ, ПРОТОНИРОВАНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ И $ANdNb_2O_7$ (A = H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Nd, La)

Родионов И.А., Буровихина А.А., Силюков О.И., Уткина Т.Д., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9,
chimikus@yandex.ru*

Сложные слоистые перовскитоподобные оксиды представляют собой кристаллические соединения, в которых слои со структурой перовскита чередуются со слоями, обладающими иным типом структуры. Последние годы слоистые оксиды привлекают значительное внимание в связи со своими фотокаталитическими свойствами [1]. Кроме того, они могут быть использованы как прекурсоры для получения других перовскитоподобных соединений путем ионного обмена и других топохимических реакций [2]. Однако, щелочные формы слоистых перовскитоподобных оксидов в водной среде могут подвергаться процессам протонирования (замещения катионов на протоны) и гидратации (внедрение воды в межслоевое пространство). Все это приводит к изменению физико-химических свойств фотокатализатора в условиях эксплуатации. В связи с этим является актуальным исследование поведения слоистых оксидов в воде, водных растворах и во влажной атмосфере.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования фотокаталитической активности образцов слоистых оксидов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и $ANdNb_2O_7$ (A = H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Nd, La), во взаимосвязи с их составом, структурой и характером взаимодействия с водой.

Фазовый состав полученных образцов контролировался методом порошкового рентгенофазового анализа (Rigaku MiniFlex II). Определение количества интеркалированной в межслоевое пространство воды и степень замещения катионов щелочного металла на протоны определялись термogrавиметрически (NETZSCH TG 209 F1 Libra). Морфология образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO 40EP и Zeiss Supra 40VP). Удельная площадь поверхности образцов определялась методом адсорбции аргона (БЭТ). Оптическая ширина запрещенной зоны определялась из спектров диффузного отражения с использованием преобразования

Кубелки-Мунка (Shimadzu UV-2550, интегрирующая сфера ISR-2200). Фотокаталитическая активность исследовалась при облучении УФ-светом суспензий слоистых оксидов в водном растворе изопропилового спирта с концентрацией 0,1 мол.% в реакционной ячейке, подключенной к замкнутому циркуляционному газовому контуру. Количество водорода, выделяющегося в ходе фотокаталитической реакции, определялось газохроматографически (Цвет-800 с детектором по теплопроводности и колонкой с молекулярными ситами).

Было установлено, что в ряду титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ максимальную фотокаталитическую активность проявляют соединения, для которых наблюдается интеркаляция воды в межслоевое пространство – $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Однако было выяснено, что титанаты с $A = Rb, K, Na$ при контакте с водой подвергаются частичному замещению катионов щелочного металла на протоны, что не наблюдается при $A = Li$. В частности, оксиды с $A = K$ в водной среде существуют в форме соединений $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, где $x \sim 0.9-1.3$, $y \sim 0.9-1$ со строением аналогичным образующимся на воздухе моногидратам $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ [3], а с $A = Na$ - в форме соединений $H_xNa_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$, где $x \approx 0.6-0.7$ со строением аналогичным исходному $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$. В то же время, ниобаты $RbNdNb_2O_7$ и $CsNdNb_2O_7$ показали высокую фотокаталитическую активность при отсутствии интеркаляции воды и устойчивости к ионному обмену в водной среде.

Результаты были получены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», МРЦ по направлению «Нанотехнологии».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00761).

Литература

- [1] K. Maeda *J. Photochem. Photobiol. C*, 2011, V.12, 4, P. 237–268.
- [2] R.E. Schaak, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 2005, V. 14, P. 1455-1471.
- [3] J. Gopalakrishnan, V. Bhat, *Inorganic Chemistry*, 1987, V. 26, P. 4299-4301.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЁНОК $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ И $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Маклаков С.С.¹, Маклаков С.А.¹, Рыжиков И.А.¹, Розанов К.Н.¹,
Осипов А.В.¹, Похолок К.В.², Амеличев В.А.², Лагарьков А.Н.¹

¹Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13, squirrel498@gmail.com

²Московский государственный университет им М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва

Тонкие композиционные плёнки, состоящие из магнитного наполнителя и диэлектрической матрицы, интенсивно исследуют для промышленных приложений и академических целей. Магнитные свойства таких систем определяются обменным и диполь-дипольным взаимодействиями между частицами наполнителя (суперспинами), которые зависят от размера, разделения и состава частиц наполнителя [1]. Применение магнетронных устройств приводит к получению композиционных плёнок высокой однородности с размером частиц ферромагнетика в диапазоне 1-100 нм. Изучение строения подобных самоорганизующихся структур необходимо для развития теоретических представлений о магнетизме и производства материалов с заданными магнитными свойствами [2].

Представлено сравнительное исследование строения металлических плёнок $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ и композиционных плёнок $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{95}(\text{SiO}_2)_5$ при помощи эффекта Мёссбауэра. Плёнки получены методом магнетронного распыления в одинаковых условиях. Для интерпретации Мёссбауэровских спектров использованы результаты исследований рентгеновской дифракции в режиме скользящего падения пучка (GIXD) и электронной микроскопии (ТЕМ). Для изучения статических магнитных свойств использован вибрационный магнетометр (VSM). Микроволновые магнитные спектры (0,1-10 ГГц) исследованы по методике коаксиальной линии.

Плёнки $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ и $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{95}(\text{SiO}_2)_5$ демонстрируют различно уширенные Мёссбауэровские секстеты. Плёнки композиционного строения обладают необычно высоким $H_e = 371$ Э значением сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe среди материалов на основе $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$. Предложена модель, описывающая изменение распределения сверхтонкого поля по напряжённости в зависимости

от окружения атомов Fe [3]. В рамках предложенной модели, твёрдый раствор $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ в плёнках композиционного строения обладает более высокой степенью упорядочения по типу CsCl по сравнению с металлическими плёнками. Данное структурное изменение предположительно вызвано повышением поверхностной температуры при росте композиционных плёнок за счёт потока SiO_2 .

Твёрдый раствор $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ в обоих типах плёнок обладает нанокристаллическим строением; размер кристаллитов D уменьшается от 5 до 3,5 нм при формировании композита, что сопровождается уменьшением коэрцитивной силы H_c от 200 до 20 нм. Присутствие оксида кремния в зоне роста приводит к образованию частиц $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ меньшего размера. Дополнительная энергия, переносимая потоком SiO_2 , приводит к увеличению степени упорядочения твёрдого раствора.

Обнаружено понижение резонансной частоты f_{res} от 10,2 до 5,7 ГГц при увеличении содержания SiO_2 с 0 до 17 об. %. Одновременно происходит увеличение статической магнитной проницаемости (действительной части) μ' от 60 до 140 абс. ед. При $s \geq 21$ об. % SiO_2 композиционные плёнки переходят в суперпарамагнитное состояние.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки материалов, обладающих интенсивным поглощением СВЧ излучения в заданном диапазоне.

Литература

- [1] A.A. Stashkevich, Y. Roussigné, P. Djemia, D. Billet, A.I. Stognij, N.N. Novitskii, G.A. Wurtz, A.V. Zayats, G. Viau, G. Chaboussant, F. Ott, S. Gautrot, M.P. Kostylev, L.V. Lutsev, V. Belotelov. Brillouin light scattering observation of the transition from the superparamagnetic to the superferromagnetic state in nanogranular $(\text{SiO}_2)\text{Co}$ films. // J. Appl. Phys. V. 104, 2008. P. 093912.
- [2] S.S. Maklakov, S.A. Maklakov, I.A. Ryzhikov, K.N. Rozanov, A.V. Osipov. Thin Co films with tunable ferromagnetic resonance frequency. // J. Magn. Magn. Mater. V. 324, 2012. P. 2108.
- [3] S.S. Maklakov, S.A. Maklakov, I.A. Ryzhikov, V.A. Amelichev, K.V. Pokholok, A.N. Lagarkov. Mössbauer study of disordering in thin sputtered FeCo-SiO_2 and FeCo films. // J. Alloys Compd. V. 536, 2012. P. 33.

ВЛИЯНИЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ АНОДА ТОТЭ НА ОСНОВЕ ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Медведев Д.А., Демин А.К.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, С. Ковалевской/Академическая, 22/20, dmitrymedv@mail.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекают повышенное внимание исследователей как высокоэффективные, экологичные и бесшумные устройства. Однако традиционные ТОТЭ функционируют при высоких температурах (900-1000 °С), что связано с достаточно низкой ионной проводимостью электролита на основе ZrO_2 (YSZ, yttria stabilized zirconia). Снижение рабочих температур ТОТЭ возможно путем замены YSZ на другой электролит, обладающий более высокой проводимостью, либо путем уменьшения толщины электролита до тонкослойного (<50 мкм) или тонкопленочного (50-200 мкм) состояния. Однако снижение толщины электролитного слоя сопряжено с проблемами формирования газоплотного покрытия на пористой основе и устойчивости таких полуэлементов в процессе редокс-циклов.

В настоящей работе получены полуэлементы ТОТЭ на основе протонного электролита. В качестве исходных порошков были выбраны для электролита $BaCe_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{3-\delta}$, для анода (подложки) – смесь NiO , $BaCe_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{3-\delta}$ (массовое соотношение 65:35) и крахмала (порообразователя) в количестве 10-50 масс.%. Порошки электролита и анода перетирали в среде ацетона с добавлением раствора бутадиенового каучука (связка) и дибутилфталата (пластификатор). Из полученных высушенных масс изготавливали пленки методом прокатки, после чего проводили формирование полуэлементов методом каландрования. Такие полуэлементы подвергали обжигу при 600 °С со скоростью нагрева 1,5°С/мин и при 1400 °С с целью припекания электролита к анодной основе. Микрофотографии поперечного слома спеченных полуэлементов представлены на рисунке.

Порообразователь, добавленный к анодной смеси перед совместным спеканием подложки и электролита, существенно влияет на пористость подложки и практически не оказывает влияния на микроструктуру электролита. Открытая пористость анодной подложки, определенная гидростатическим

методом, увеличивается с 12 до 41% при росте x в $[\text{NiO-BaCe}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ крахмала}]$ с 0 до 50. В качестве оптимального исходного материала анода был выбран порошок с 40 мас.% порообразователя, образцы которого после спекания обладают пористостью около 30%, а после восстановления – 36%. При меньшем содержании порообразователя не достигалась приемлемая пористость несущей основы, а при большем – не обеспечивалась ее достаточная механическая прочность. На основе проведенных исследований сконструирована ячейка ТОТЭ типа *водород, анод/электролит/катод, воздух*, которая показывает хорошие мощностные характеристики (171 и 212 Вт·см⁻² при 700 и 800 °С, толщина электролита 120 мкм).

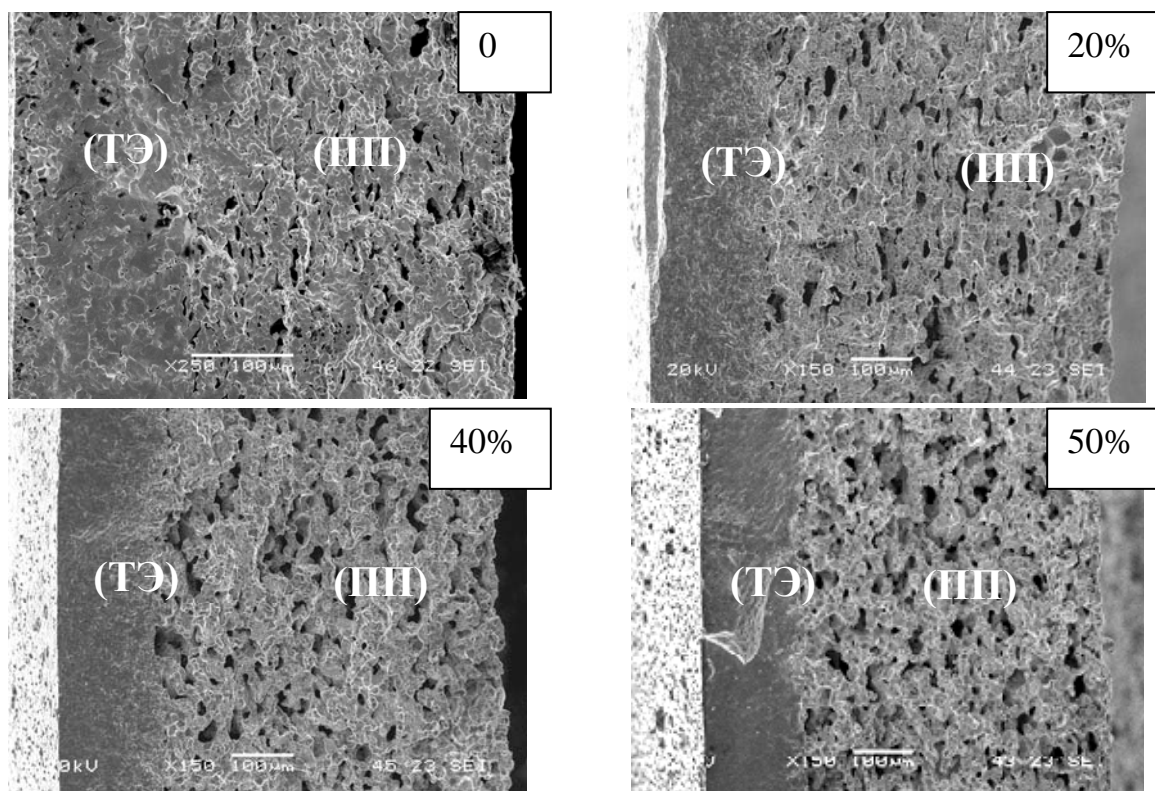


Рисунок. Микрофотографии поверхности слома полуэлемента «пористая подложка (ПП) – тонкослойный электролит (ТЭ)» с разным содержанием порообразователя в исходной анодной смеси (в масс.%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по Грантам Президента РФ (СП-44.2012.1) и РФФИ (12-03-33002, 13-03-00065).

ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР ТОМОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Морозов Е.В.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Академгородок 50/38
Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН,
Красноярск, ул. Мира, 53, morozov_if@mail.ru*

Сегодня дисперсные системы составляют основу развития современных технологий получения функциональных материалов с заданными свойствами. В данный класс систем входят коллоидные суспензии и эмульсии, золи и гели различного химического состава, ультрадисперсные порошки и пористые среды, наноматериалы и др. Благодаря огромному количеству практических приложений они активно исследуются различными методами: спектральные и магниторезонансные методы, рентгенофазовый и химический анализ, микроскопия, термоаналитические методы. Одним из новых методов, активно внедряемых в представленную область, является ЯМР томография (МРТ). Данный метод дает возможность проводить неразрушающий контроль объектов исследования и получать информацию об их внутреннем строении, что особенно актуально, когда объект исследования оптически непрозрачен. Так, с помощью МРТ получены важные результаты в исследовании процессов транспорта, химических реакций (включая гетерогенный катализ), фазовых превращений и др.

Внедрение ЯМР томографии в область исследования дисперсных систем ограничено достаточно низкой разрешающей способностью метода (>100 мкм, в общем случае) и низким контрастом в случаях, когда ЯМР релаксационные свойства отдельных фаз слабо отличаются друг от друга. Однако в дисперсных системах могут протекать процессы, приводящие к формированию объемных фаз, размеры которых превышают размеры составляющих систему элементов на порядки (например, фаза осадка миллиметрового масштаба в суспензиях, содержащих частицы субмикронного размера). В таких случаях метод ЯМР томографии оказывается эффективным и достаточно информативным. Ниже представлены примеры применения ЯМР томографии для исследования некоторых типов дисперсных систем.

Суспензии монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) с размерами частиц 200-500 нм. В данных системах при протекании процессов седиментации ЯМР томография позволяет визуализировать образующиеся фазы (рис. 1а), что дает возможность исследовать динамику межфазных границ. Так, было исследовано влияние диаметра частиц, их концентрации, формы сосуда на функцию стесненного осаждения (зависимость скорости оседания частиц от их концентрации), гидродинамическую диффузивность, скорость осадкообразования в коллоидных суспензиях [1].

Золи и гели ультрадисперсных алмазов (УДА) и кремнезема. В процессе золь-гель перехода ЯМР томография визуализирует формирование фазы геля различных типов в зависимости от дисперсности исходных фракций частиц и условий гелеобразования (рис. 1б,в) [2-3].

Коллоидно-кристаллические пористые среды, образованные упаковкой монодисперсных сферических частиц ПММА субмикронного размера. В таких дисперсных системах наибольший интерес представляют процессы их пропитки. В данном случае ЯМР томография позволяет исследовать динамику фронта пропитки в зависимости от дисперсности системы (рис. 1г), свойств пропитываемой среды и условий эксперимента, обеспечивая измерение таких параметров, как проницаемость, извилистость и фрактальная размерность порового пространства [4].

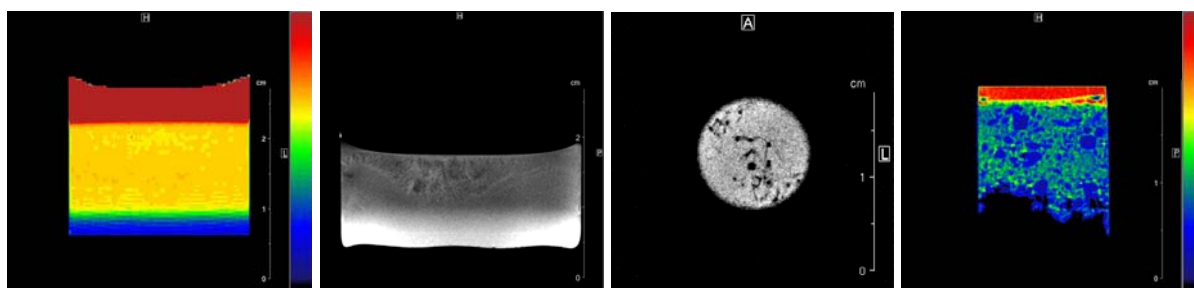


Рис. 1. ЯМР томограммы образцов суспензии частиц ПММА в процессе седиментации (а), золя УДА с фазами сетчатого геля и осадка (б), золя кремнезема с фазой геля в виде агломератов частиц (в), коллоидно-кристаллического порошка ПММА в процессе пропитки золем SiO_2 (г).

Литература

- [1] E.V. Morozov et al., *Applied Magnetic Resonance*. DOI: 10.1007/s00723-012-0432-8.
- [2] E.V. Morozov et al., *Magnetic Resonance in Solids*. EJ 2010, **12**, 1.
- [3] Е.В. Морозов и др., *Конденсированные среды и межфазные границы* 2012, **14**, 60.
- [4] E.V. Morozov et al., *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 2012, **5**, 275.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗНОСА КОМПОЗИТОВ ИЗ ПТФЭ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Федоров А.Л.¹, Петрова П.Н.²

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова, Якутск

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

E-mail: gelvirb@mail.ru

В [1] были представлены результаты триботехнических испытаний полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных пропиткой пористых полимерных заготовок моторными маслами различной природы. В качестве модификаторов ПТФЭ были использованы моторные масла марки М-8В (SAE 20), Motul 5W30 (SAE 30) и Ravenol 5W40 (SAE 40), различающиеся по природе и вязкости. Было установлено, что более эффективным модификатором ПТФЭ является синтетическое моторное масло марки Motul 5W30 и минеральное масло М-8В. При этом одной из причин повышения износостойкости масломодифицированных композитов указывалось повышение их адгезионного взаимодействия с поверхностью контртела за счет образования полярных кислородсодержащих соединений в процессе переработки и изнашивания ПКМ, что способствует образованию прочно прилегающего на контртеле полимерного слоя, который препятствует непосредственному контакту трущихся поверхностей, предохраняя материал от изнашивания.

Для более детального понимания процессов, происходящих во время трения между ПКМ и стальным контртелом были проведены исследования продуктов износа методами оптической микроскопии и инфракрасной спектроскопии.

Изнашивание исходного ПТФЭ сопровождается образованием крупных, хлопьевидных частиц износа. Перенос полимера на стальную поверхность происходит дискретно в виде «островков» преимущественно округлой формы размерами примерно до 5 мкм. Анализ частиц износа полимера методом ИК-спектроскопии показал, что при изнашивании ПТФЭ происходит сильная деструкция по связям С-С, с образованием полимера с относительно более низкой молекулярной массой, чем исходный полимер.

Исследование поверхностей контртела, контактировавшего с композитами ПТФЭ, полученными модифицированием моторными маслами говорит о том,

что при трении они переносятся на поверхность контртела тоже дискретно, но формы этих образований на поверхности контртела характеризуются как более вытянутые по направлению трения. В случае композита, полученного с применением моторного масла М-8В, размеры частиц являются наибольшими – около 10 мкм по длине. В случае композитов, полученных с применением двух других видов масел, размеры частиц находятся на уровне до 5 мкм. Согласно ИК-спектрам частиц износа композитов модифицированных маслами процессы, протекающие во время трения с исходным ПТФЭ также имеют место и в этом случае, за исключением того, что деструкция композитов приводит к менее значительному сокращению полимерной цепи. Об этом свидетельствует тот факт, что интенсивность пиков в области 1250 см^{-1} (по чему можно судить о молекулярной массе) у масломодифицированных композитов выше, чем у исходного полимера. При этом композиты, модифицированные разными маслами, по степени деструкции основной макромолекулярной цепи по С-С связям можно расположить в следующем возрастающем порядке: Ravenol, Motul, М-8В. Установлено, что чем глубже происходит деструкция полимерной цепи, тем выше содержание полярных групп в композите.

Таким образом, повышенную износостойкость композитов, полученных модифицированием минеральным маслом М-8В, можно объяснить наличием большого количества полярных групп в объеме и поверхностных слоях полимера, что способствует увеличению адгезионного взаимодействия полимера и контртела. Это приводит к образованию стабильной и прочной пленки переноса на поверхности контртела, а также, полярные соединения, характеризующиеся наличием подвижного атома водорода и кислотными свойствами, выполняют роль ингибиторов изнашивания ПКМ.

Литература

- [1] Петрова П.Н., Охлопкова А.А., Федоров А.Л. Исследование модифицирующего влияния различных видов моторных масел на триботехнические свойства ПТФЭ и композитов на его основе / Сб. тезисов межд. научно-техн. конф. «Поликомтриб-2011», Гомель: ИММС НАНБ, 2011. – С.175.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучены состав и свойства метансульфокислоты (МСК), производимой фирмами Alfa Aesar и Basf. Метансульфокислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – другое название метансульфоновая кислота, сокращенное название МСК, или MSA (англ.) – является типичным представителем алифатических сульфокислот. Её также можно рассматривать как производное серной кислоты, в молекуле которой одна гидроксильная группа замещена на углеводородный (метильный) радикал. Такое замещение приводит к тому, что она по своим физическим свойствам имеет сходство и отличие с серной кислотой. В отличие от серной кислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при 20 °С расплывающиеся кристаллы. Как и серная, МСК – сильная органическая кислота, $K_a(25^\circ\text{C}) = 5,45 \cdot 10^{-2}$, смешивается с водой, растворяется в полярных органических растворителях [1]. В отличие от серной кислоты соли металлов свинца, серебра метансульфокислоты растворимы в воде [2].

Такое сходство и различие по физико-химическим свойствам двух кислот $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и H_2SO_4 связано с различным составом и соответственно с их строением.

Чистота МСК зависит от способа получения [3]. МСК, производимая фирмами Alfa Aesar и BASF химическим методом, содержит примеси хлоридов, что было подтверждено методами ЯМР, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. 98,9 % метансульфокислота фирмы Alfa Aesar при комнатной температуре представляет собой жидкость, содержащая 1 % примеси хлорида. 75 % раствор $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фирмы BASF при комнатной температуре также содержит 0,005 % хлорида.

Для изучения состава и свойств МСК была использована кислота фирмы BASF с небольшим содержанием хлорида.

Исследование проводилось методом циклической вольтамперометрии путем сопоставления с серной кислотой. Электрохимическое поведение гладкого платинового электрода в растворах серной кислоты является классическим примером, характеризующим не только состояние поверхности платинового электрода, но и возможные процессы окисления и восстановления, связанные с составом и строением в широкой области потенциалов

Вольтамперометрические измерения проводились на гладком платиновом микроэлектроде с истинной поверхностью $0,057 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным – платиновая пластина. Значения потенциалов приведены относительно водородного электрода. Растворы H_2SO_4 марки ОСЧ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, готовили на бидистилляте.

Наличие примесей хлора в растворах МСК обеих фирм обнаруживаются при сопоставлении вольтамперограмм. На рис. 1а приведена вольтамперограмма в растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фирмы BASF, в которой практически содержание хлорида незначительно. Но тем не менее наличие хлорида обнаруживается в области потенциалов 1,5-1,6 В, а также по току электровосстановления кислорода.

В области высоких анодных потенциалов циклические вольтамперграммы гладкого Pt-электрода в водных растворах эквивалетных концентрации H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ отличаются тем, что при потенциале 2,5 В на вольтамперограмме наблюдается волна окисление метильного радикала $\text{CH}_3\cdot$ в составе МСК (рис. 1б).

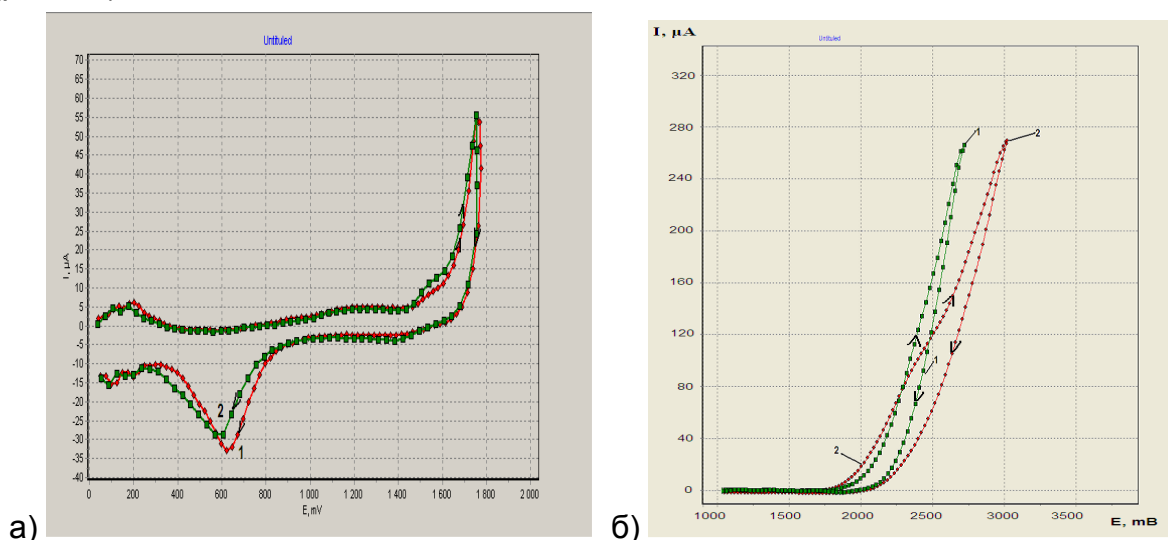


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы гладкого платинового электрода в $0,5 \text{ M}$ р-ре H_2SO_4 (1) и в $1,0 \text{ M}$ р-ре $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (BASF) (2). $V = 100 \text{ мВ/с}$.

Таким образом, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ успешно можно использовать в качестве фонового электролита для изучения поверхностного состояния металлов, состава и свойств веществ методом вольтамперометрии.

Литература

- [1] В.А. Альфонсов, Л.И. Беленький, Н.Н. Власова и др. Получение и свойства органических соединений серы. // М.: Химия, 1998, С. 260.
- [2] D. Gernon Maikl, Min Wu, B. Thomas and J.Patrick. Enviromental benefits of methansulfonic acid: comparative properties and advandages. // Green Chemistry. -1999. P. 127.
- [3] Х.С. Хибиев, К.О. Омарова, Ш.Ш. Хидиров. Электрохимический синтез диметилсульфона и метансульфо кислоты из диметилсульфооксида. // Электрохимия, 2010, Т. 46, С.1021.

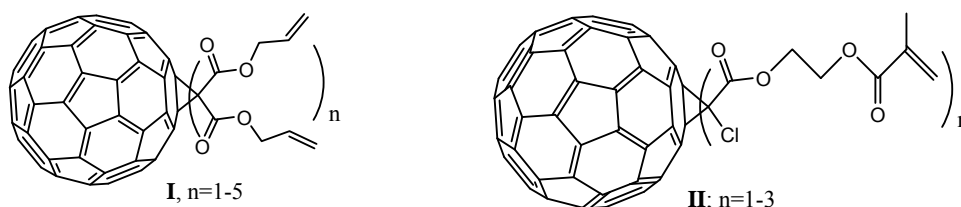
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Биглова Ю.Н.¹, Михеев В.В.¹, Крайкин В.А.², Колесов С.В.², Мустафин А.Г.¹

¹Башкирский государственный университет,
Уфа, ул. Заки Валиди, 32, bn.yulya@mail.ru
²Институт органической химии, Уфа

Одним из методов качественного и количественного анализа свободного и ковалентно-связанного фуллерена может служить УФ-спектроскопия. На основании УФ-спектров судят об изменениях, произошедших в результате функционализации ядра C₆₀, а знание спектральных характеристик фуллеренсодержащих соединений позволяет на количественном уровне оценить содержание отличающихся по функциональности продуктов в их смесях.

В синтезах метанофуллеренов, как правило, имеет место образование набора отличающихся по функциональности соединений. Спектры поглощения смеси метанофуллеренов различных степеней замещения состоят из ряда перекрывающихся полос и определение концентрации отдельных компонентов весьма затруднительно. В связи с этим, чтобы определить содержание полученных нами новых производных C₆₀ с разнящимся количеством замещений, в частности [(1',1'-диаллилкарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро-C₆₀-фуллерен (I); [(1-(метакрилоилокси)этилоксикарбонил-1-хлор)метано]-1,2-дигидро-C₆₀-фуллерен (II) [1-2], был выбран спектрофотометрический метод второй производной УФ-спектров («от пика до пика»), т.е. исследование концентрационных зависимостей $d^2A/d\lambda^2 = f(\lambda)$.



Метод удобен, прежде всего, для идентификации смеси моно-, ди-, тризамещенных метанофуллеренов, т.к. именно они преобладают среди продуктов реакции присоединения. Доля веществ с более высокой степенью функционализации мала и количественный анализ их осложняется.

На рис. 1 представлены вторые производные спектров моно-, ди-, тризамещенного метанофуллеренового аддукта I и соответствующие им амплитуды h_1 , h_2 , h_3 между минимумом и максимумом $d^2A/d\lambda^2$, которые использовали для построения калибровочного графика (рис. 2).

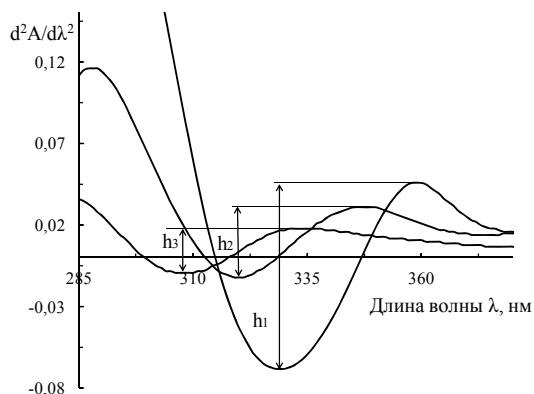


Рис. 1. Вторые производные спектров поглощения аддукта I (h_1 – моно-, h_2 – ди-, h_3 – тризамещенного).

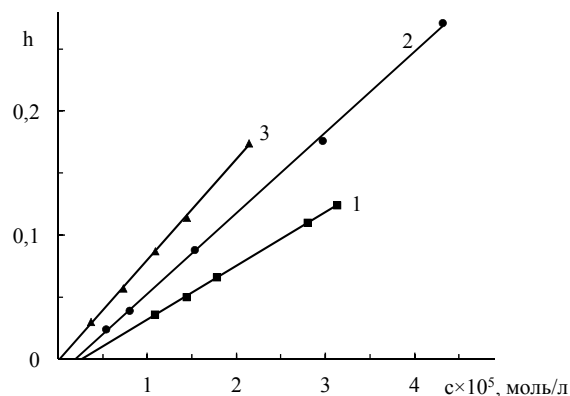


Рис. 2. Зависимость второй производной спектра от концентрации моно-(1), ди-(2), тризамещенного аддукта I (3).

На основании калибровочного графика зависимости концентрации моно-, ди-, тризамещенного аддукта I от второй производной (рис. 2) находили коэффициенты линейной регрессии, необходимые для расчета молярных концентраций аддуктов (таблица 1). Как видно из рис. 2, в исследованном диапазоне концентраций соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера.

Таблица 1. Параметры линейной регрессии для концентрационных зависимостей A и $d^2A/d\lambda^2$

Метод	Аддукт I	λ , нм	Уравнение линейной регрессии	R	$S_r \times 10^3$
1	моно-	424	$A=1978.84c+0.62 \times 10^{-7}$	0.9999	1.5
2	моно-	359/329	$h=1.23 \times 10^{-4}c+0.01 \times 10^{-5}$	0.9993	1.7
	ди-	347/320	$h=1.54 \times 10^{-4}c+0.20 \times 10^{-5}$	0.9993	3.3
	три-	334/308	$h=2.31 \times 10^{-4}c+0.30 \times 10^{-5}$	0.9997	0.6

Полученные результаты количественного УФ-спектроскопического определения метанофуллеренов хорошо согласуются с данными метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (мероприятие 1.1), номер заявки 2012-1.1-12-000-1015-027 (соглашение 8444).

Литература

- [1] С.А. Торосян, Ф.А. Гималова, В.В. Михеев, Ю.Н. Биглова, М.С. Мифтахов, *Журн. орган. химии* 2011, **47**, 1771.
- [2] S.A. Torosyan, Y.N. Biglova, V.V. Mikheev, Z.T. Khalitova, F.A. Gimalova, M.S. Miftakhov, *Mend. Comm.* 2012, **22**, 199.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МУРР: ПЕРСПЕКТИВЫ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Тузиков Ф.В., Полуянов С.А., Ларичев Ю.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5. E-mail: tuzikov@catalysis.ru*

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) относится к дифракционным методам, используемым для исследования структуры веществ и материалов по интенсивности рассеянного рентгеновского излучения. Частицы большинства исследуемых образцов современных функциональных наноматериалов (катализаторы, адсорбенты и др.) обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону ($1 \div 100$ нм) и поэтому могут эффективно анализироваться методом МУРР. Этим методом можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: нанопорошки, композиты, жидкие кристаллы, золи, растворы и гели [1]. Причем метод МУРР представляет собой универсальный метод характеристики образцов, поскольку при этом не важна физико-химическая природа наночастиц, а достаточно лишь, чтобы они имели отличную от окружения рассеивающую электронную плотность.

С формальной точки зрения наиболее успешно метод МУРР может применяться именно к функциональным материалам типа порошков гетерогенных катализаторов или адсорбентов [1-2]. Перспективы эти связаны, в первую очередь, с высоким уровнем дифракционных данных МУРР, что позволяет измерять рентгенограммы с высокой точностью иногда в течение лишь нескольких секунд. Однако при определении дисперсности и текстурных характеристик наноматериалов по измеренным данным МУРР до сих пор имеются нерешенные методические задачи. В настоящее время для определения таких важных характеристик как дисперсный состав, текстура и удельная поверхность чаще всего используют обратное преобразование Фурье и метод инвариантов Порода [1-2]. Однако в большинстве случаев из-за трудности учета структурного форм-фактора наночастиц в каждом образце и наличия неоднородностей плотности внутри частиц эти методы не могут дать удовлетворительных результатов. В первую очередь мы предлагаем решать проблему учета структурного форм-фактора наночастиц. Легко показать, что

все формы наночастиц можно условно разбить на 3 группы: компактные или грубобравноосные, плоские и вытянутые. Моделями этих типов форм могут быть соответственно однородные сферы, диски и цилиндры. Универсальным структурным параметром функций распределения $Dv(Rg_i)$ нами предлагается использовать известный в МУРР радиус инерции Rg наночастиц. Далее мы считаем необходимым отказаться от использования для вычисления функций распределения обратных преобразований типа Фурье из-за сильных искажений решений от обрывов экспериментальных данных МУРР со стороны малых и больших углов. Вместо этого в качестве функций распределения мы предлагаем использовать дискретные гистограммы, для которых необходимо определять максимальный и минимальный размеры частиц (Rg_{\min} , Rg_{\max}), оптимальное число бинов (n) и разбивать интервал по шкале Rg на фиксированные отрезки $[Rg_i; Rg_{i+1}]$. Для поиска значений всех параметров модели (Rg_{\min} , Rg_{\max} , n , $Dv(Rg_i)$) нами предлагается использовать методы оптимизации. В итоге такого подхода удастся получать хорошо воспроизводимые оптимальные решения с реальной оценкой доверительного интервала Δ для каждого значения $Dv(Rg_i)$. Поскольку априори чаще всего тип форм исследуемых наночастиц неизвестен, то предлагается находить все вероятные решения (для сфер, дисков и цилиндров). Тогда решение с наименьшим значением уровня оптимизации и будет наиболее вероятным и близким к истинному.

Удельная поверхность – макроскопическая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или наночастиц раздробленной фазы дисперсной системы. Для этих систем необходимо знать среднюю внешнюю поверхность $\langle S \rangle$ и средний объем $\langle V \rangle$ частиц. А эти характеристики напрямую связаны с текстурой и дисперсным составом исследуемого образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РАН № 70 (на 2010-2012 гг).

Литература

- [1] Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., Наука. 1986. 279с.
- [2] Малоугловая рентгеновская дифрактометрия: учебно-методическое пособие к лаб. практикуму "Наноструктурный анализ веществ и материалов" / Ф.В. Тузиков и др.; Новосиб. гос. ун-т, физ.фак., кафедра общей физики. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009. - 48 с.: ил. - Библиогр.: с. 48.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.

*Кемеровский государственный университет, Кемерово, ул. Красная, 6,
dkorabelnikov@yandex.ru*

Ионно-молекулярные кристаллы – нитраты, хлораты, перхлораты – под воздействием внешних факторов (тепла, света, радиации) разлагаются с выделением твердых и газообразных продуктов. Возможность оксианионных кристаллов разлагаться с выделением кислорода определяет широкий круг их практического применения. При этом определяющую роль играет поверхность. Однако строение и свойства поверхности практически не изучены. Прежде всего, это относится к квантово-химическим расчётам, поскольку именно они являются основой моделирования различных процессов на поверхности.

Часто при расчётах периодических систем используется базис плоских волн, который имеет некоторые технические преимущества перед набором локализованных атомных орбиталей (ЛКАО). В то же время достоинством ЛКАО- базиса, является возможность непосредственного анализа локальных электронных характеристик, как в объёме кристалла, так и на его поверхности (заселённости, заряды). Для теоретического изучения поверхности кристаллов используется ряд моделей. В кластерных моделях исходят из возможности моделировать поверхность кристалла системой из конечного числа атомов, принадлежащих поверхности. К сожалению, результаты, получаемые в рамках такой простой модели, существенно зависят от размера кластера, его стехиометрии и формы. В теории поверхностных состояний кристаллов в настоящее время используют две основные модели: модель пластины (slab) и полубесконечного кристалла. Последняя является наиболее последовательной, поскольку учитывает весь кристалл с поверхностью. Однако практическая реализация этой модели для квантовохимических расчётов реальных систем весьма сложна. Наибольшее распространение получила модель пластины, которая позволяет в рамках одних и тех же приближений исследовать объёмный кристалл и его поверхность.

В настоящей работе расчёты атомной и электронной структуры оксианионных кристаллов выполнены с помощью пакета CRYSTAL09 [1]. В вычислениях

использовался ЛКАО- базис в рамках теории функционала плотности [2]. Заселенность электронных оболочек атомов и заселенность перекрытия оболочек соседних атомов рассчитывалась по схеме Малликена. Поверхность кристаллов моделировалась 2D- пластинкой (slab). Параметр решётки в неперриодическом Z- направлении полагался равным 500 Å, чтобы формально оставаться в рамках 3D- методов зонной теории и в то же время считать пластинки невзаимодействующими. Нами были рассмотрены различные поверхности ионно-молекулярных кристаллов и проведена полная оптимизация их геометрии. Установлено, что верхний поверхностный слой NaNO_3 , NaClO_3 и NaClO_4 образован атомами кислорода. Это делает поверхность оксианионных кристаллов активной для процессов термического разложения с выделением кислорода. Для атомов кислорода верхнего слоя поверхности электронная структура изменяется относительно объёмной одинаковым образом: заселённости перекрытия увеличиваются, а заряды уменьшаются. Для более глубоких слоёв, наоборот: заселённости связи уменьшаются, а заряды увеличиваются. На рис. 1 приведена рассчитанная плотность электронных состояний $N(E)$ для (hkl) - поверхности и объёма NaNO_3 , NaClO_3 и NaClO_4 .

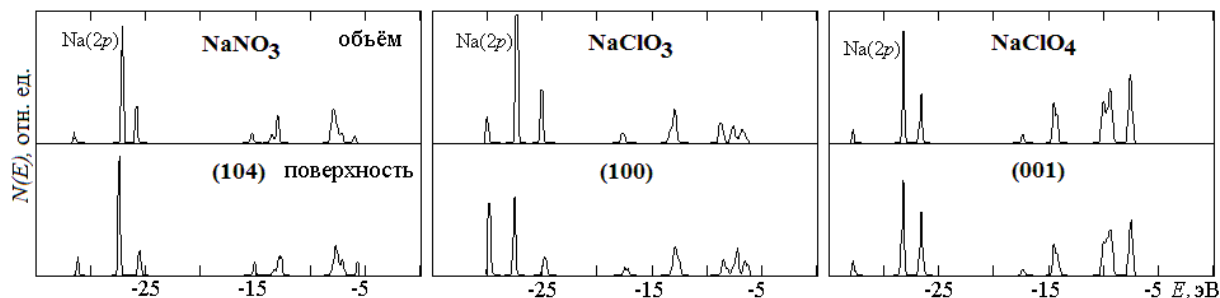


Рис. 1. Плотность состояний для (hkl) -поверхности и объёма NaNO_3 , NaClO_3 , NaClO_4

Энергии анионных состояний смещаются в запрещённую для объёма область больших энергий, тогда как энергии катионных $\text{Na}(2p)$ - состояний, наоборот, сдвигаются в область меньших энергий. Эти смещения приводят к появлению поверхностных состояний в запрещённой зоне, которые должны проявляться в уширении полос фотоэлектронных спектров. Поверхностная энергия NaNO_3 , NaClO_3 , NaClO_4 составила 0.204, 0.247, 0.143 Дж/м² соответственно.

Литература

- [1] R. Dovesi, V.R. Saunders, et al., *CRYSTAL09 User's Manual*. 2010, 258.
 [2] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*. 1992, **45**, 13244.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ И $\text{La}_{1-0.33x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$

Федорова А.В., Чежина Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, 198504, Петродворец, Университетский пр., 26
avfedorova@gmail.com

Редкоземельные ортоферриты, допированные щелочноземельными элементами, $\text{R}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{FeO}_3$ (где R – редкоземельный элемент, A – щелочноземельный элемент) привлекают повышенное внимание исследователей в связи с возможностью использования этих веществ в качестве высокоэффективных магнитных материалов [1,2]. Изучение влияния природы замещающих диамагнитных элементов на функциональные свойства магнитноконцентрированных систем осложняется наличием большого числа кооперативных явлений и вопрос о влиянии состава диамагнитной подрешетки на свойства оксидной керамики до сих пор остается открытым. Решить эту задачу для ферромагнитного оксида позволяет метод магнитного разбавления, основанный на изучении магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения.

С помощью керамического метода синтезированы твердые растворы $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0.33x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.01 - 0.15$). Полученные образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа, спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР). С помощью атомно-абсорбционной спектроскопии установлено содержание атомов парамагнетика. Измерена магнитная восприимчивость по методу Фарадея в диапазоне 77-400 К.

Для всех исследуемых систем выполняется закон Кюри-Вейсса с небольшими отрицательными значениями константы Вейсса. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 моль атомов железа (χ_{Fe}), имеют одинаковый вид для $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0.33x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$, что свидетельствует об одинаковой тенденции изменения характера обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Значения эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении ($\mu^{x \rightarrow 0}$), полученные в результате экстраполяции значений χ_{Fe} на

$x=0$, зависят от температуры и принимают значения 6.0 – 6.22 МБ и 5.35 – 5.68 МБ для $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0.33x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ соответственно. Полученные значения $\mu^{x \rightarrow 0}$ не соответствуют образованию одиночных атомов парамагнетика ни в одной из возможных степеней окисления и могут быть объяснены образованием магнитносвязанных агрегатов из атомов железа [3]. Значения эффективного магнитного момента для твердых растворов $\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$, исследованных ранее [4], не зависят от температуры и соответствуют состоянию атомов Fe^{III} ($3d^5$, ${}^6A_{1g}$). Изучение состояния атомов железа в $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ с помощью спектроскопии ЯГР показало присутствие атомов железа (III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода, а также небольшое количество (7%) атомов железа (IV), чего не наблюдается для $\text{La}_{1-0.33x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$. Таким образом, величины $\mu^{x \rightarrow 0}$, характер изменения изотерм χ_{Fe} , показывают, что в твердых растворах $\text{La}_{1-0.33x}\text{Ca}(\text{Sr})_{0.33x}\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ наблюдается образование парамагнитных кластеров, устойчивых при бесконечном разбавлении. Введение атомов двухвалентного элемента в $\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ приводит к усилению кластеризации атомов железа, причем размеры и характер обмена в кластерах зависят от природы щелочноземельного элемента. Существенное отличие магнитных свойств твердых растворов, содержащих щелочноземельные элементы, от $\text{LaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ означает, что образующиеся парамагнитные кластеры включают в себя атомы кальция или стронция.

Литература

- [1] Ahn K.H., Wu X.W. Physical review B: 1996. V. 54. № 21. P.299-302.
- [2] Ahmed M.A., El-Dek S.I Materials Science and Engineering B 128. 2006. P. 30–33.
- [3] Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. С. 302.
- [4] Брач Б.Я., Дудкин Б.Н., Чежина Н.В. ЖНХ.1979. Т.24. N 8, С.2064-2067.

ТЕРМОАНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$

Пешков А.В.¹, Замятин В.М.², Барбин Н.М.³

¹Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, ул. Мира, 22

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³Уральская ГСХА, Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42, NMBarbin@mail.ru

Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$ может быть использована для переработки радиоактивного графита [1].

Термограмма нагрева системы $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$ приведена на рис. 1.

На термограмме нагрева можно выделить четыре диапазона. В интервале температур от 146,1 до 180,4 °С наблюдается поглощение тепла – эндотермический эффект, обусловленный испарением кристаллизованной воды. Твердофазная химическая реакция между углеродом и оксидом свинца протекает при температурах от 364,4 до 433,5 °С. При температуре 670,8 °С начинается интенсивное плавление исследуемой системы с поглощением тепла, которое продолжается до температуры 721,8 °С.

Последующий пик выделения тепла обусловлен разогревом исследуемого образца до температуры выше температуры печного пространства до момента, пока не завершилось экзотермическое превращение. При температуре 984,6 °С начинается жидкофазная химическая реакция между углеродом и оксидом свинца, сопровождающаяся выделением тепла. На термограмме она видна как экзотермический эффект (984,6-993,1 °С).

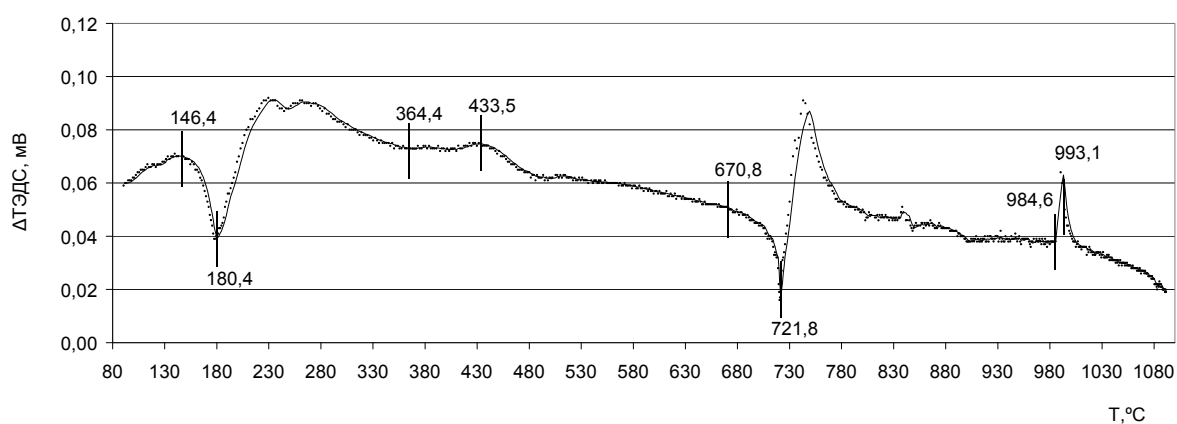


Рис. 1. Термограмма нагрева системы $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-PbO}_2$

Литература

- [1] Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев, А.В. Пешков. Особенности переработки радиоактивного графита. Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологии переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург. 2012. с.359-361.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР

Косырев Н.Н.¹, Варнаков С.Н.¹, Швец В.А.²,
Овчинников С.Г.¹, Рыхлицкий С.В.²

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр.38, nick@iph.krasn.ru

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

В связи с бурным развитием нанотехнологий в последние годы, актуальна проблема контроля физических свойств получаемых наноматериалов. В частности, тонкопленочные гетероструктуры, с чередованием полупроводниковых и магнитных слоев представляют интерес для спинтроники [1]. Одним из эффективных методов исследования таких структур является эллипсометрия, обеспечивающая чувствительность до одного монослоя, но при этом не оказывающая разрушающего воздействия на исследуемый образец [2].

В данной работе разработан и реализован алгоритм, позволяющий на основании однозонных эллипсометрических измерений в процессе роста тонких полупроводниковых пленок решать обратную задачу эллипсометрии. Методика основана на анализе изменения эллипсометрических параметров ψ и Δ и экспериментально позволяет определить показатель поглощения k по скорости сворачивания кривой роста, если известно, как при этом меняется толщина слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт 14.513.11.0016, соглашения 14.132.21.1709 и 14.B37.21.1276, гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-1044.2012.2), Российского фонда фундаментальных исследований (грант №13-02-01265), программы ОФН РАН № 2.4.1, программы Президиума РАН № 24.34, интеграционного проекта СО РАН – ДВО РАН № 85 и интеграционного проекта СОРАН №38.

Литература

- [1] S.N. Varnakov, S.V. Komogortsev, S.G. Ovchinnikov et al. *Journal of Applied Physics* 2008, **104**, 094703.
- [2] Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Application*. – Wiley, 2007.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОМОНОМЕРОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА

Николаев А.Ю., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Развитие техники и технологии немисливо без применения углеродного волокна и материалов на его основе, Одним из главных требований, предъявляемых к прекурсорам для производства углеродных волокон, является эффективный, с точки зрения технологии и экономики, перевод прекурсора в углеродное волокно, а также обеспечение максимального содержания углерода в волокне в совокупности с его высокими прочностными характеристиками. Основным преимуществом ПАН-прекурсоров является наличие в углеродной цепи полимера нитрильных групп, которые равномерно размещены по цепи, обеспечивая на первой стадии получения углеродных волокон (реакция окисления) образование циклических структур. Реакция циклизации является наиболее значимой в процессе получения углеродного волокна с наилучшими прочностными и механическими свойствами из ПАН-прекурсоров. При этом для достижения лучших прочностных характеристик углеродного волокна необходимо, чтобы реакция циклизации начиналась при как можно более низких температурах, а выделение тепла было бы минимальным.

В настоящее время для производства углеродного волокна используют прекурсоры на основе сополимера нитрила акриловой кислоты с метилакрилатом и итаконовой кислотой. Однако в России итаконовую кислоту не производят, и поэтому становится актуальным вопрос о её замене на другие мономеры.

Тройные сополимеры акрилонитрила получали методом осадительной полимеризации в воде при 50 °С, в качестве инициатора использовали окислительно-восстановительную систему, состоящую из 70 % масс. персульфата аммония и 30 % масс. метабисульфита натрия. Полимеризацию проводили до конверсий, равных 85-90 %. Конечная система представляла собой суспензию агрегатов полимерных частиц в воде. В качестве третьего сомономера использовали итаконовую кислоту (ИК), акриловую кислоту (АК), N-

метиллоакриламид (МАО), акриламид (АА), N-винилпирролидон (N-ВП) и 2-метил-5-винилпиридин (2-М-5-ВП).

Методом ДСК показано влияние наличия в структуре ПАН-прекурсоров сомономеров различной природы на снижение начальной температуры экзореакции. При этом на изменение начальной температуры экзореакции оказывает влияние не только природа сомономера, но и его количество; показано существенное снижение начальной температуры экзореакции и интенсивности тепловыделения сомономеров акрилонитрила по сравнению с гомополимером; определена эффективность влияния сомономеров акрилонитрила на термическое поведение сополимеров. По эффективности влияния на снижение начальной температуры экзореакций, мономеры можно расположить в следующем порядке:

ИК>2-М-5-ВП>АК>АА>МАО>N-ВП.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИТОСОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШЕЛУХИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Габрук Н.Г.¹, Олейникова И.И.¹, Хуинь Тхи Тхун Чанг², Шутеева Т.А.¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, gabruk@bsu.edu.ru

²Среднее образовательное учреждение, г. Хуэ, Вьетнам

Актуальным направлением исследований является получение эффективных сорбентов широкого спектра действия из вторичного сырья. С помощью инструментальных методов анализа изучены характеристики фитосорбента, полученного из шелухи подсолнечника с выходом 32% [1].

Растровая электронная микроскопия (Quanta 200 3D) показала, что поверхность сорбента аморфная и неоднородная, а по данным энергодисперсионного анализа в состав данного фитосорбента входят углерод, кислород и следы примеси.

Методом РФА (дифрактометр ДРОН-3 с рентгеновской трубкой БСВ-27) установлено, что состав шелухи подсолнечника и фитосорбента практически одинаков и включает С, соединения кальция и кремния (Рис. 1), что свидетельствует об уменьшении балластных веществ после кислотной обработки.

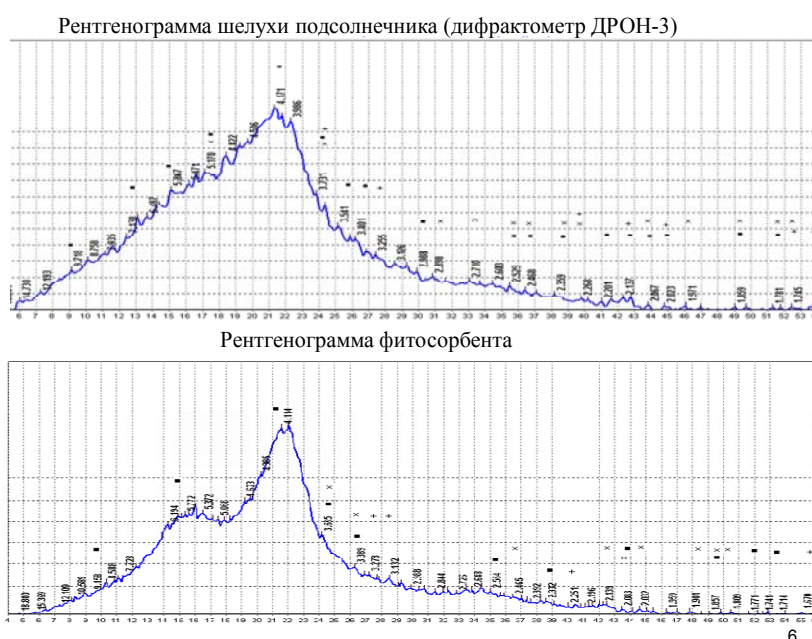


Рис. 1. Рентгенограмма шелухи подсолнечника и фитосорбента.

Методом ИК-спектроскопии (Nicolet 6700 FT-IR) установлено наличие в структуре фитосорбента ароматических колец по полосе в области 1600-1650 сантиметров обратных и пиками в области меньше 900. Интенсивная полоса с пиками 1027, 1049, 1102 сантиметров обратных обусловлена валентными колебаниями карбонильных групп. Полоса при 1718 сантиметров обратных относится к карбоксильным группам (Рис. 2).

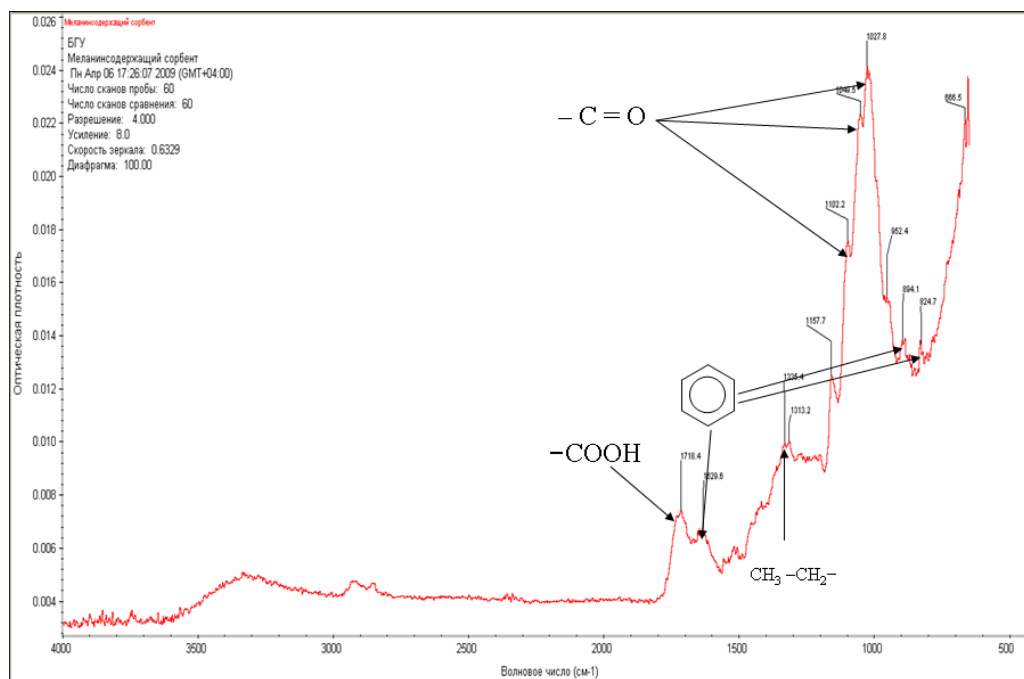


Рис. 2. ИК-спектроскопия фитосорбента

В ходе сернокислотной активации шелухи подсолнечника ξ -потенциал изменяется от -17,3 мВ до -37,2 мВ.

Приведенные физико-химические характеристики полученного фитосорбента позволяют предположить широкий спектр его использования.

Литература

- [1] Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Давиденко А.В., Хуинь Тхи Тхун Чанг. Нетрадиционное растительное сырье – источник биосорбентов // Материалы IV всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2009, книга 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ

Герасимчук Н.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В.

Кемеровский государственный университет, Кемерово, ул. Красная, 6,
natasha-g@list.ru

Когерентное колебание совокупности электронов проводимости, вызванное воздействием электромагнитного поля, приводит к поглощению света металлическими наночастицами. Эти резонансы известны как поверхностные плазмоны. Наличие характерной плазмонной полосы в спектре поглощения наночастиц серебра позволяет использовать спектрофотометрию в качестве метода контроля за формированием частиц металлов [1].

В работе проведен ряд синтезов с целью получения наночастиц серебра методом химического восстановления нитрата серебра AgNO_3 формальдегидом, таннином, боргидридом натрия и глюкозой. Оптические спектры поглощения полученных гидрозолей серебра измеряли на спектрофотометре СФ-56. Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе ЭМВ-100А.

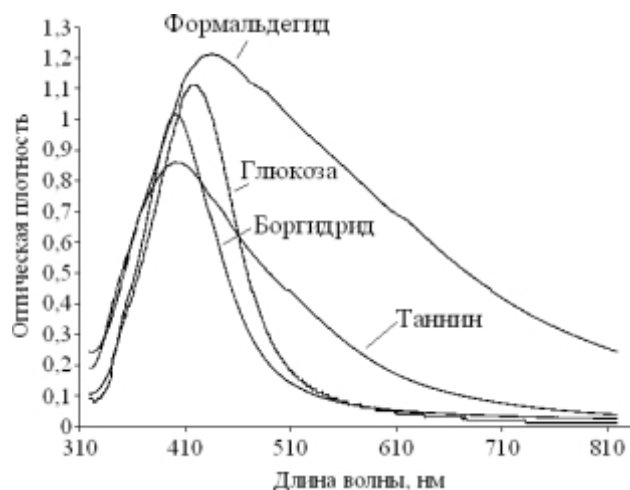


Рис. 1. Оптические спектры поглощения гидрозолей серебра, полученных при использовании разных восстановителей

Широкие полосы поглощения золей серебра (рис. 1), полученных при восстановлении формальдегидом и таннином, свидетельствуют о неоднородном распределении частиц по размерам. При восстановлении нитрата серебра боргидридом и глюкозой распределение частиц по размерам более однородно. Судя по наличию и положению максимумов в оптических

спектрах поглощения при $\lambda_{\max} = 400-420$ нм и по данным электронной микроскопии, гидрозоли содержат наночастицы серебра сферической формы. На основании анализа спектров поглощения гидрозолей серебра и теории Ми определялись параметры наночастиц, которые описывают их электронное состояние, объем и массу металлических частиц. Из экспериментальных данных получены значения λ_{\max} . С помощью методики, описанной в работе [2], оценены значения концентрации электронов N_e , коэффициента затухания плазмонных колебаний γ и доли объема NV , занимаемого наночастицами, а также массу частиц $M = \rho_{Ag} NV$, где $\rho_{Ag} = 10,5$ г/см³. В таблице 1 приведены результаты расчетов этих параметров для гидрозолей серебра, полученных восстановлением глюкозой нитрата серебра в различных концентрациях.

Таблица 1. Влияние концентрации исходного вещества на параметры частиц

$C(\text{AgNO}_3)$, М	$\gamma \cdot 10^{15}$, с ⁻¹	$N_e \cdot 10^{22}$, см ⁻³	$NV \cdot 10^{-7}$	$M \cdot 10^{-6}$, г/см ³
0,0001	5,034	5,445	0,6764	0,71
0,0005	4,254	5,419	0,9932	1,043
0,001	6,186	5,551	4,185	4,394
0,005	8,034	5,12	14,15	14,85

Из таблицы 1 видно, что с ростом концентрации AgNO_3 происходит увеличение коэффициента затухания γ , увеличение размера частиц, это подтверждается увеличением доли, которую занимают частицы металла в единице объема системы NV и увеличением массы частиц. При исследовании влияния концентрации восстановителя и pH среды на параметры частиц выраженной зависимости не установлено.

Таким образом, в данной работе проведено сравнительное исследование влияния типа восстановителя на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем путем проведения анализа оптических спектров поглощения. Определены параметры частиц серебра, которые описывают их электронное состояние, объем и массу металлических частиц.

Литература

- [1] Е.Н. Исаева, М.Ю. Ким, В.В. Горбунова, Т.Б. Бойцова, *Журн. общей химии* 2007, **5**, 710.
 [2] А.В. Топорко, В.В. Цветков, В.Д. Ягодовский, А. Исса, *Журн. Физ. Химии* 1995, **5**, 867.

MALDI-TOF МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Краснова Т.А.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
факультет химии и экологии, Владимир, ул. Горького, 87;
krasnova-ta@mail.ru*

Модификация строительных материалов на основе портландцемента посредством специальных химических добавок стала неотъемлемой частью их производства. Одним из наиболее распространенных модификаторов бетона является смесь олигомеров полиметиленафталинсульфонатов – пластификатор С-3.

На данный момент остается открытым вопрос об определении модификатора в изготовленном бетоне. С учетом действующих рекомендаций, запрещающих использование каких-либо добавок кроме пластификатора С-3 при производстве материалов для транспортного и гидротехнического строительства, при возникновении претензий к готовому бетону в теле конструкции существует необходимость определения типа и природы пластификатора, использованного при изготовлении данного строительного материала.

Рассмотрена возможность применения масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной диссоциацией/ионизацией в сочетании с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) для установления присутствия олигомеров полиметиленафталинсульфоната (ПМНС) в готовом строительном материале.

Показано применение метода MALDI-TOF для определения смеси олигомеров ПМНС в водно-ацетонитрильных вытяжках из бетона в диапазоне масс от 400 Da до 6000 Da.

Использовали MALDI-TOF масс-спектрометр Autoflex III smartbeam (Bruker). Для определения использовалась протонированная форма олигомера – полиметиленафталинсульфо-кислота. Для повышения разрешающей способности использовали режим работы с рефлектроном, основные параметры анализа: используется ультрафиолетовый азотный лазер с длиной

волны 337 нм, с длиной импульса 3 нс и мощностью лазерного излучения в диапазоне $10^6 - 10^7$ Вт/см².

Изучены спектры, полученные при применении α -циано-4-гидроксикоричной кислоты, 2,5-дигидроксибензойная кислота, синапиновой кислоты в качестве матриц.

Установлено предпочтительное применение α -циано-4-гидроксикоричной кислоты (рис. 1) в качестве матрицы в связи с наличием в масс-спектрах пиков последовательности ионов олигомеров с $n = 2 - 7$.

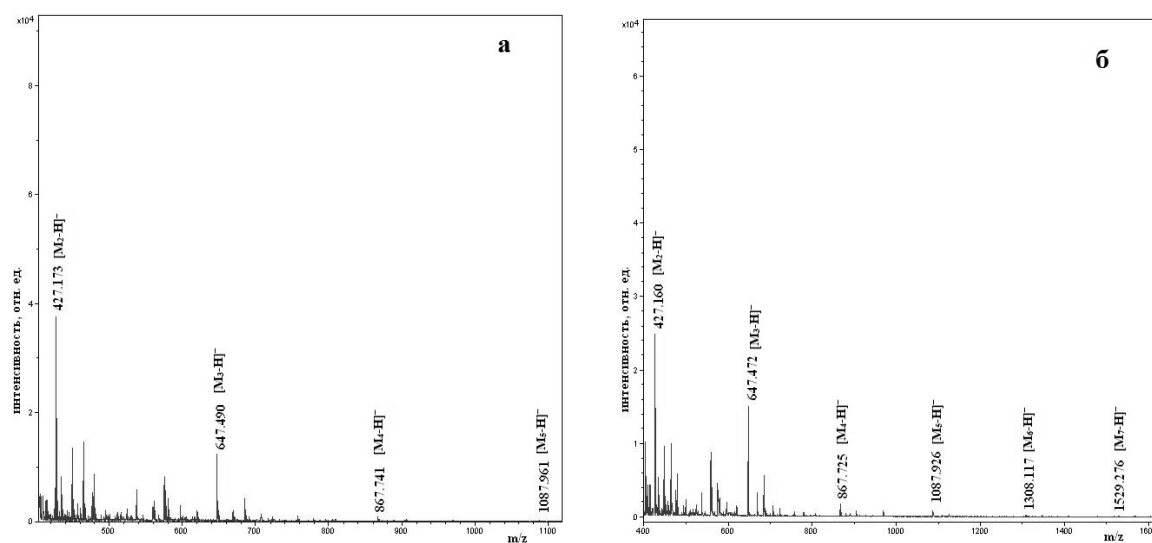


Рис. 1. Масс-спектры вытяжек ПМНС при использовании α -циано-4-гидроксикоричной кислоты и начальном содержании пластификатора С-3 в бетоне 0,6 % (а) и 0,9% (б) от массы портландцемента.

Продолжается изучение влияния матрицы, способа приготовления вытяжек и их соотношения на определение модификатора в бетоне.

Литература

- [1] Räder H.J., Schrepp W., *Acta Polymerica* 1998, **49**, 272.
- [2] Danis P.O., Karr D.E., Mayer F., Holle A., Watson C.H., *Organic Mass Spectr.* 1992, **27**, 843.
- [3] Macha S.F., Limbach P.A., *Current Opinion in Solid State and Material Science* 2002, **6**, 213.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ АГРЕГАЦИИ ПОРОШКОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, Тверь, ул. Желябова, 33,
kresenka@gmail.com

В настоящее время неуклонно растет производство различных полимерных композитов, смесей, суспензий и др. Однако для эффективного и направленного создания таких материалов с заданными свойствами необходимо знать размеры агрегатов, которые часто образуются из частиц наполнителя, и их распределение по размерам и концентрацию.

Для исследования структуры наполненных и пористых материалов в лаборатории спектроскопии ТвГУ был разработан спектроскопический метод определения размеров рассеивающих частиц. Суть метода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет рассеяния света в ИК диапазоне на частицах наполнителя. В том случае, когда размеры (d) рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК-спектре наблюдается характерный «перегиб». Для хорошего проявления эффекта рассеяния в спектре образца необходимо, чтобы показатель преломления и плотность полимера и наполнителя отличались как можно больше.

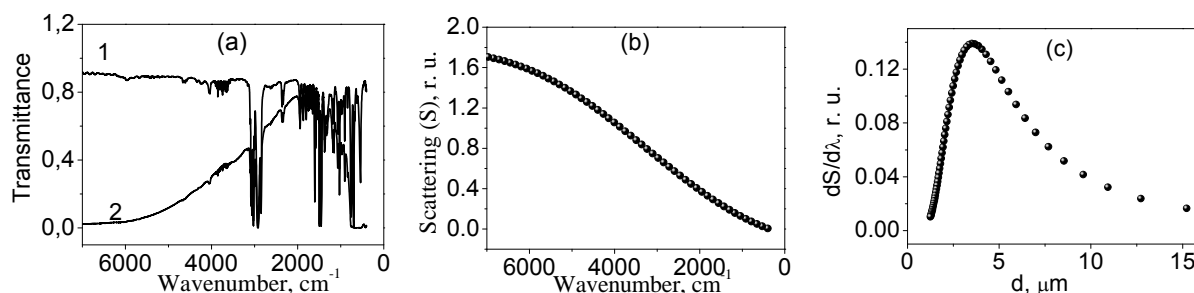


Рис. 1. а – ИК спектры пропускания чистой (кривая 1) и наполненной пленки (кривая 2);
б – кривая рассеяния (результат вычитания) наполненного образца;
с – дифференциальный ИК спектр наполненного образца (распределение по размерам).

В данной работе спектроскопический подход был применен для исследования размеров самих частиц порошка и частиц порошка-наполнителя в полимерных

композитах и суспензиях. По предложенной спектроскопической методике исследовали водные суспензии порошков методом УФ спектроскопии, высушенные водные суспензии и полимерные композиты методом ИК и КР спектроскопии. Для контроля спектроскопического метода определения частиц использовали метод динамического светорассеяния (ДСР), оптическую и электронную сканирующую микроскопию.

Предлагаемый спектроскопический подход позволил определить средний размер частиц порошков и наполнителей внутри полимерной матрицы, их распределение по размерам и характер агрегации в полимерном материале. Данные о размерах, полученные с помощью спектроскопического подхода находятся в хорошем соответствии с данными полученными с помощью метода ДСР, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Данный спектроскопический подход может быть применен для изучения частиц и их агрегатов различных порошков, размеры которых лежат в микронном диапазоне.

Работа выполнена в рамках проекта German-Russian Interdisciplinary Science Center (G-RISC) № C-2021a-2.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Костин Г.Ф.

*Челябинский государственный университет,
Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129, tyum@csu.ru*

Физико-механические свойства углеродного волокна (УВ) и углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), получаемых, как правило, осаждением углерода из природного газа путем его прогонки через нагретый до высоких температур нитевой каркас или многоцикличной пропитки каркаса под давлением угольным пеком с последующей высокотемпературной карбонизацией, определяются конечной структурой. Однако изучению тонкой структуры УВ и УУКМ на различных этапах получения уделяется недостаточное внимание, что, в частности, не позволяет учесть тонкие эффекты при расчетах процессов термохимического и термомеханического взаимодействия тепловой защиты из УУКМ с высокотемпературными газовыми потоками [1].

В углеродных материалах существует зависимость межплоскостного расстояния d_{002} от размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Поэтому пространственная неоднородность (полидисперсность) материалов обуславливает появление асимметрии дифракционного максимума 002. Анализ таких асимметричных профилей максимумов предоставляет возможность оценить компонентный состав (тонкую структуру) исследуемых материалов.

Рентгеноструктурные исследования выполнили на УВ, изготовленных по существенно отличающимся режимам, и на одном из применяемых на практике УУКМ. Асимметричные максимумы разделяли на минимальное число симметричных, положение которых 2θ соответствует возможным метастабильным состояниям (компонентам), которым, по литературным данным, соответствуют расстояния: $d^1_{002} = 0,335$, $d^2_{002} = 0,337$, $d^3_{002} = 0,340$, $d^4_{002} = 0,3425$, $d^5_{002} = 0,3440$ и $d^6_{002} = 0,367$ нм. По результатам разделения оценивали количество материала компонент, размеры L_{002} и d_{002} .

Из приведенных в таблице данных видно, что изменение скорости транспортирования жгута v , температуры и количества вводимой борсодержащей добавки существенно влияет как на компонентный состав, так и на средние размеры ОКР, ориентированных параллельно оси нити. Так,

например, в УВ, прошедшем обработку при 2500 °С (образец №1), выявляются компоненты K_3 , K_4 и K_5 , количество которых 5, 49 и 46% соответственно. В образце №2 – компоненты K_1 , K_3 и K_4 в количестве 38, 34 и 28%. УВ, полученное при 2600 и 2650 °С (образцы №5 и 6) по компонентному составу и размерам ОКР, ориентированным параллельно оси нити, оказалось наиболее близким к таковому, полученному при 3000 °С.

Компонентный состав и параметры структуры ОКР. Жгуты 3-7 и 8,9 до термообработки пропитаны борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см³ соответственно [1].

№	Т, °С	v м/час	Межслоевое расстояние, Å					Размеры ОКР, нм				
			d ¹ ₀₀₂	d ² ₀₀₂	d ³ ₀₀₂	d ⁴ ₀₀₂	d ⁵ ₀₀₂	L ¹ ₀₀₂	L ² ₀₀₂	L ³ ₀₀₂	L ⁴ ₀₀₂	L ⁵ ₀₀₂
1	2500	12	-	-	3,396	3,422	3,50	-	-	14,0	5,6	2,9
2	3000	30	3,350	-	3,391	3,415	-	20,5	-	15,5	5,6	-
3	2450	15	-	-	3,385	3,413	3,50	-	-	18,6	6,3	3,0
4	2500	12	-	3,373	-	3,410	3,46	-	14,3	-	8,0	3,3
5	2600	12	3,362	-	3,398	-	3,44	23,2	-	11,0	-	4,2
6	2650	12	3,360	-	3,388	-	3,44	23,0	-	12,0	-	4,4
7	2650	20	-	3,370	-	3,412	3,48	-	14,3	-	7,5	3,3
8	2500	10,5	3,348	3,379	3,406	-	-	27,9	17,3	6,3	-	-
9	2500	12	3,359	-	3,394	-	3,45	24,9	-	10,2	-	4,0
10	УУКМ		-	-	3,399	3,426	3,48	-	-	24	10	2,5

При повышенном содержании добавки бора и наибольшей продолжительности обработки (образец № 8) формируются компоненты, параметры структуры d_{002} которых оказались наиболее близкими к таковому графита. Соотношение компонент в волокнах № 8 и № 9, отличающихся скоростью протяжки v , составляет 42, 30, 28% и 17, 45, 38% соответственно.

Показано также, что компонентный состав материала зависит от угла ориентировки ОКР относительно оси УВ, изменяется в сторону состояний, соответствующих увеличивающимся значениям d_{002} при возрастании ϕ .

Литература

- [1] М.Г. Булыгин, О.Н. Дементьев, Г.Ф. Костин, Ю.М. Ковалев, Ш.Ш. Ягафаров. *МНТЖ РАН «Конструкции из композиционных материалов»* 2004, 3, 3.
 [2] В.В. Чуриков, В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев. *Журн. Прикладной Химии* 2010, 6, 938.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ЗОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Булина Н.В., Голязимова О.В., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, bulina@solid.nsc.ru*

Золы широко применяются в дорожном строительстве, в асфальто- и цементобетонах, для создания гидротехнических насыпных сооружений, для стабилизации грунтов, в качестве самостоятельного вяжущего или активного компонента [1, 2].

В связи со сложным составом золы существует проблема анализа ее состава. В настоящее время для исследования состава зольных продуктов, как правило, используют такие методы как рентгенофазовый анализ, химический или рентгенофлуоресцентный анализ, дериватографический метод исследования и электронная микроскопия. Для данного объекта исследования наиболее информативным методом из перечисленных является рентгенофазовый анализ. Однако, в связи с тем, что в состав зол входит железо, чувствительность данного метода в случае использования широко распространенных источников излучения с медным анодом, мала. Появление одномерных и двумерных детекторов, позволяющих значительно улучшить статистику, дало возможность регистрировать фазы с малой концентрацией.

В данной работе приведен пример исследования состава зол ТЭЦ-3 (г. Новосибирск) при сжигании бурого угля Переясловского и Сереульского разрезов Канско-Ачинского угольного бассейна. Исследования проводились на порошковом дифрактометре D8 Advance с Cu K_α -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx-Eye, содержащим 192 точечных детектора. Время накопления сигнала в точке составило 177 с.

На рис. 1 приведена типичная рентгенограмма золы, образующейся на ТЭЦ-3. Видно, что в образце присутствует большое количество фаз, рефлексy которых перекрываются, усложняя процесс интерпретации. Однако, проведение полуколичественного анализа методом Ритвельда такой смеси фаз возможно в программе для профильного и структурного анализа Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия). На рис. 2 приведено разложение рентгенограммы золы на ее составляющие.

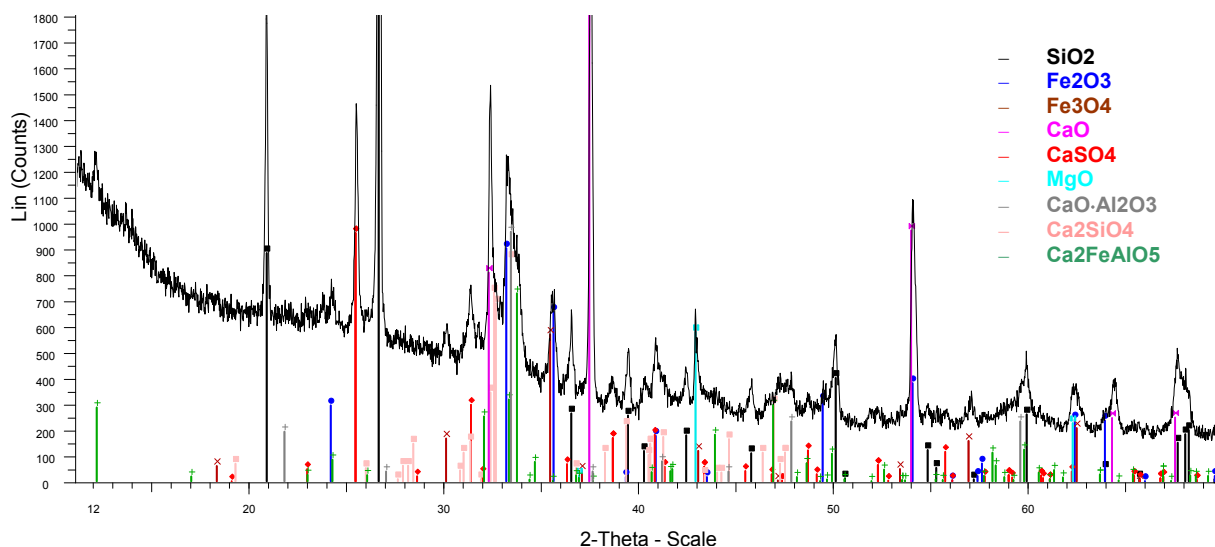


Рис. 1. Рентгенограмма исходной золы

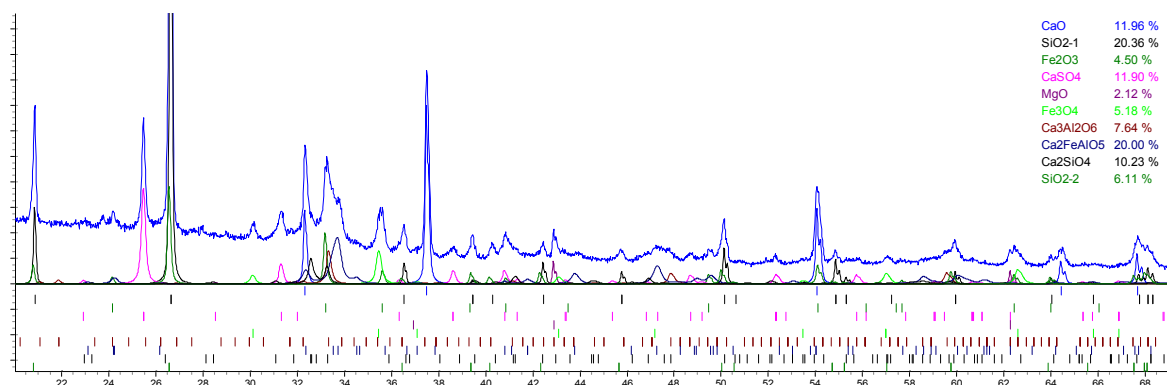


Рис. 2. Разложение рентгенограммы золы на ее составляющие

Таким образом, использование современных возможностей метода рентгеноструктурного анализа позволяет оперативно проводить мониторинг состава исходной золы, следить за изменением состава при проведении обогащения, фильтрации и других процессов обработки зол, проводимых на подготовительном этапе (перед применением).

Литература

- [1] Путилин Е.И., Цветков В.С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог / М.: Союздорнии, 2003. 60 с.
- [2] Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. / М.: ООО «ИПЦ «Маска»», 2009, 320 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ

Кравченко Н.Г., Журавлев Ю.Н.

*Кемеровский государственный университет, Кемерово, ул. Красная, 6,
kravchenko@kemsu.ru*

Ископаемые угли отличаются большим разнообразием в химическом составе, органическая масса угля (ОМУ) содержит от 50 до 98% углерода, от 1,5 до 6% водорода и от 0 до 25% кислорода. Основная масса ОМУ представляет собой трехмерный полимер нерегулярного строения и вывод гипотетических формул макромолекулы ОМУ имеет с одной стороны иллюстративное обобщение, с другой стороны – практическое значение для дальнейших исследований и расчетов превращений угля [1].

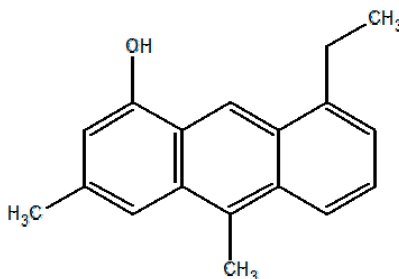


Рис. 1. Элементарная структурная формула угля [1].

Предложенная в [1] в качестве простейшей гипотетической структуры ОМУ формула представляет собой молекулу антрацена с присоединенными двумя метилами, этилом и гидроксильной группой. В процентном содержании это составляет: С – 86.4%, Н – 7.2%, О – 6.4%. Согласно сертификату качества, полученному при опробировании угля ОАО «ЦОФ Кузбасская», данная структурная формула хорошо описывает состав концентрата угля смеси марок ГЖ+К. Таким образом, эта молекула может рассматриваться как минимальная среднестатистическая структурная единица для данной марки углей.

Расчет электронной структуры фрагмента структуры угля проводился с использованием квантово-химической программы GAMESS [2] в рамках теории функционала электронной плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного потенциала B3PW91 в базе контрактированных гауссовых орбиталей 6-311G. Для точного расчета внутри- и межмолекулярных взаимодействий учитывалась эмпирическая дисперсионная поправка Гримме (DFT-D3).

Полная энергия молекулы равна -771.7842 Ha, вклад дисперсионной поправки равен -0.0400 Ha. В молекуле выделяется четыре типа связи: R(C-H), R(O-H), R(C-C), R(C-O). Межатомное равновесное расстояние C-H наибольшее в метильной и этильной группах (1.094 Å), в гидроксильной группе расстояние O-H составляет 0.963 Å. R(C-C) максимально для связи атомов углерода антрацена с атомами углерода в метильной и этильной групп (1.513) и минимально для атомов антрацена, рядом с которыми находится кислород (1.367). R(C-O) равно 1.394 Å.

В гармоническом приближении были рассчитаны частоты колебаний атомов. В полученном спектре можно выделить четыре типа колебаний: 18 колебаний в области частот 3866 – 3031 см^{-1} . Наибольшая частота соответствует валентному колебанию гидроксильной группы O-H, колебания 3257 – 3186 см^{-1} представляют собой валентные колебания C-H, оставшиеся 11 колебаний – валентные колебания радикалов CH_3 и C_2H_5 . Далее следуют 7 колебаний в области частот 1688 – 1511 см^{-1} , это область колебаний связей C=C. В плотности состояний здесь выделяется пик 1688 см^{-1} который соответствует валентному колебанию атомов ароматического кольца, к которому присоединена гидроксильная группа OH; частоты в области 1505 – 484 см^{-1} – область деформационных колебаний связей C–C, C–O, C–H, O–H; частоты 425 – 45 см^{-1} включают либрационные колебания радикалов OH, CH_3 , C_2H_5 .

На основе полученных частот были вычислены термодинамические характеристики гипотетической макромолекулы ОМУ. Так, удельная теплоемкость при 300 K составила: $C_v=1.14$ кДж/(моль·K), что хорошо согласуется с [3] (1.21 для жирных углей и 1.11 для коксовых).

Таким образом, предложенная структура в удовлетворительной степени моделирует состав концентрата органической массы угля смеси марок ГЖ+К.

Литература

- [1] В.Г. Липович, Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988.
- [2] M.W. Schmidt et al, *J. Comput. Chem.* 1993, **14**, 1347-1363.
- [3] Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц [до 1992 г.], Н. С. Зефирова [с 1995 г.]. – Т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990.

ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
кафедра Химической технологии и новых материалов,
Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3*

Впервые получен ряд твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ (I), $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$, ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) (II), $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$, ($\text{R}^{3+} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{PЗЭ}$) (III). Изучение влияния замещения катионов кальция на катионы свинца интересно из-за высокой поляризуемости катионов Pb^{2+} . Полученные фазы имеют полярное кристаллическое строение типа витлокита $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$) и кристаллизуются в пр. гр. $R3c$ [1]. В структуре имеется 6 пригодных для заселения катионами Ca^{2+} позиций М1–М6. Позиции М1–М3 (18-кратные) и М5 (6-кратная) полностью заселены, тогда как позиция М4 (6-кратная) может иметь переменную заселенность, а позиция М6 (6-кратная) всегда вакантна. Для изученных твердых растворов установлены границы однофазной области: для I $x \leq 2.5$, для II и III $x \leq 1.5$ и $x \leq 1$ для составов с РЗЭ. Твердые растворы обладают нецентросимметричным строением и демонстрируют различное поведение нелинейно-оптических свойств в зависимости от строения в катионной части.

Фосфаты I, II и III готовили твердофазным методом в виде порошков из $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и MO или M_2O_3 . Данные прекурсоры брали в стехиометрических количествах и спекали в алундовых или платиновых тиглях при 1000°C в течение 100 ч с гомогенизацией в агатовой ступке через каждые 20 ч. Однофазность использованных реактивов и прекурсоров проверяли методом РФА.

Во всех исследованных системах наблюдается увеличение параметров и объема элементарной ячейки по мере повышения концентрации свинца. Строение составов изучено методом полнопрофильного анализа [2] с помощью программы RIETAN-2000 [3]. Уточнение структур показало, что в системе II, где заселенность позиции $g_{\text{M4}} = 0.5$ и $g_{\text{M6}} = 0$, наблюдается замещение катионов $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) в октаэдрической позиции М5, в то время как катионы Pb^{2+} заселяют позиции М4 и, в меньшей мере, М3. Подтвердилось

полное отсутствие свинца в позиции М5, что и следовало ожидать из-за слишком большого для кислородного октаэдра $M5O_6$ размера Pb^{2+} . В системе III, где $g_{M4} = 0$ и $g_{M6} = 0$, также имеет место полное замещения $Ca^{2+} \rightarrow In^{3+}$ в позиции М5. Катионы свинца заселяют позицию М3, а так же небольшое его количество фиксируется в позиции М1. Такое расположение катионов свинца в структуре, по-видимому, и ответственно за характер поведения нелинейно-оптических свойств. В системах I и II наблюдается значительное усиление нелинейно-оптических свойств, по мере увеличения содержания катионов Pb^{2+} . Значения сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) составляло более 40 ед. кварцевого эталона, в то время как в системе III такого роста не наблюдалось и значения сигнала ГВГ составляло всего 3–5 ед. кварцевого эталона (рис. 1), а случае РЗЭ, где в позициях М1–М3 идет конкуренция заселения между Pb^{2+} и РЗЭ сигнал не превышал 1 ед. кварцевого эталона. В случае расположения Pb^{2+} в позиции М4 реализуется наиболее высокая поляризуемость ионов свинца, связанная со стереохиимической активностью неподеленной пары электронов. Достаточный объем анионного полиэдра обеспечивает формирование резко асимметричного пространственного распределения заряда внешней электронной оболочки Pb^{2+} и ее нелинейную поляризацию электрическим полем световой волны. Именно поэтому в системах I и II нелинейно-оптические свойства намного ярче выражены по сравнению с III.

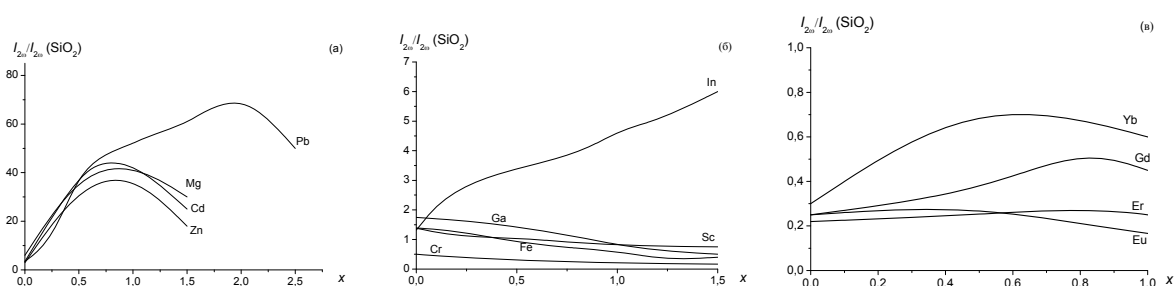


Рис. 1. Зависимость сигнала ГВГ от содержания свинца x в системах I и II (а), III – малые катионы (б), III – РЗЭ (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 11-03-01164а).

Литература

- [1] Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E. *J. Solid State Chem.* 1974, **10**, 232.
- [2] Rietveld H.M. *Acta Crystallogr.* 1967, **22**, 151.
- [3] Izumi F. Rietveld analysis programs RIETAN and PREMOS and special application. // in "The Rietveld Method" (R.A. Young, Ed.), Ch. 13. Oxford Univ. Press. New-York. 1993.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОЗЕРА БОЛЬШОЕ МИАССОВО

Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, nadezhda@igm.nsc.ru*

Марганец – важный и необходимый элемент в жизни человека и сегодня актуально тщательное изучение свойств этого металла и его соединений. Известно, что огромное количество марганцевых минералов сосредоточено на дне океанов, морей и озер, где они находятся, как правило, в форме гидроксидов низкой степени кристалличности [1]. Fe-Mn корки чаще всего представлены вернадитом $Mn(OH)_4$, 7.4\AA бернесситом, а также $9.6 - 10\text{\AA}$ – минералами – бузеритом-I, бузеритом-II, асболаном или тодорокитом, последние из-за структурной дефектности и разупорядоченности практически не разделяются по рентгенографическим данным [2]. Большое количество железо-марганцевых конкреций (ЖМК) и железо-марганцевых корок (ЖМКО),

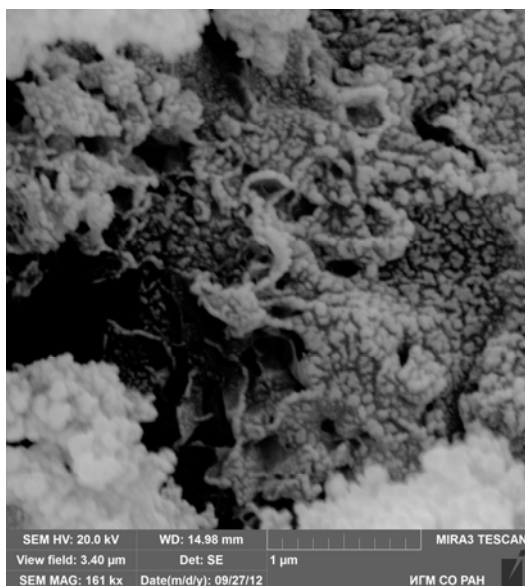


Рис. 1. СЭМ изображение ЖМК озера Большое Миассово.

ядрами которых являются породы самого разнообразного состава были обнаружены в донных отложениях озера Большое Миассово (Урал, Россия) [3]. Чисто марганцевые конкреции имеют округлую форму, слабо выраженное концентрически-зональное строение и лишены железистой оболочки. Исследования конкреций озера Миассово на сканирующем электронном микроскопе обнаружили их бактериоморфную структуру (рис. 1), аналогичную той, что часто наблюдается в океанических и морских марганцевых конкрециях [4, 5]. Методами дифрактометрии, ИК спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) показано, что минеральный состав марганцевых образований озера Большое Миассово более разнообразен, чем у ранее исследованных ЖМКО донных отложений Охотского и Берингова морей [5-6].

Они существенно обеднены редкоземельными элементами, а также Ni, Nb, Zr, Y, Br, Rb, I, но здесь гораздо больше таких элементов как Ba, Sn, Sr, Ti, V. Помимо марганцевых минералов в образцах были обнаружены кварц, кпш, плагиоклаз, гидроокислы железа, анкерит (рис. 2). Марганцевые же минералы представлены здесь чаще всего родохрозитом, вернадитом и 9.6А – бузеритом-I, бузеритом-II, асболоном или тодорокитом. Для более точной идентификации

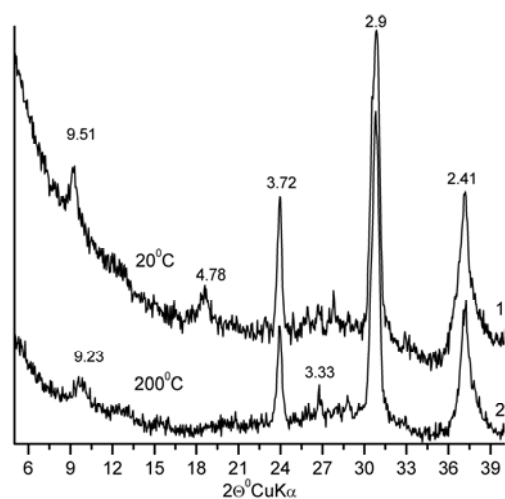


Рис. 2. Диффрактограммы образца ЖМК Озера Большое Миассово.

образцы были подвергнуты температурной обработке. Сохранение с небольшим сдвигом рефлекса 9.6А при температуре 200 °С свидетельствует об отсутствии асболона. Методом ИК спектроскопии было установлено присутствие тодорокита по отличительной черте его спектра: наличию плеча в области $\sim 760\text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний ОН групп $\sim 3260\text{ см}^{-1}$. Таким образом, диагностика марганцевых минералов возможна

только при комплексном изучении методами дифрактометрии, ИК спектроскопии в сочетании с термической обработкой и другими физическими методами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-05-00074.

Литература

- [1] А.И. Васильева, Л.М. Грамм-Осипов, Т.Н. Григорьева. Железо-марганцевые образования Гайота Ламонт. Западная часть Тихого океана. Труды Института геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск. 1990. Вып. 729. 139 с.
- [2] Ф.В. Чухров, А.И. Горшков, В.А. Дриц. Гипергенные окислы марганца. М. Наука. 1989. 208 с.
- [3] П.М. Вализер, Е.П. Щербакова, Т.Н. Мороз, А.С. Никандров, С.Н. Никандров, *Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2012, **12**, 17.
- [4] А.Н. Деркачев, Б.В. Баранов, Б.Я. Карп, Е.Н. Суховеев, Т.Н. Григорьева, Н.А. Пальчик, Т.Н. Мороз, *Доклады РАН* 2009, **426**, 782.
- [5] Н.А. Пальчик, Т.Н. Григорьева, Т.Н. Мороз, *Журн. неорганич. химии* 2013, **58**, 172.
- [6] Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик, А.В. Дарьин, Т.Н. Григорьева. *Изв. РАН. Серия физическая* 2013, **77**, 216.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА И СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ НА КРИСТАЛЛАХ МИНЕРАЛОВ

Герасимов И.Н., Акимов В.В.

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск, ул. Фаворского, 1а,
ivan.n.gerasimov@gmail.com*

Исследования, проведённые в данной работе, направлены на выяснение реальной структуры поверхности, формируемой поликристаллическими поверхностными фазами, на кристаллических минеральных подложках и определение их геохимических свойств. В качестве минеральных подложек, использованы широко распространённые в природе и простые по структуре оксидные минералы кремния (кварц), железа (магнетит) и сульфидные минералы железа (пирит, пирротин).

Для выяснения истинной структуры и состава поверхностной фазы, а также механизмов её формирования и способности к поглощению микропримесных элементов и наночастиц в работе применён комплекс современных (спектроскопических и микроскопических) поверхностных и объёмных методов, данные которых особым образом обрабатывались и взаимно согласовались. В работе были использованы методы растровой электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В результате выполнения работы определены особенности полиморфизма, механизмы поглощения поверхностной фазой микропримесных элементов и наночастиц, характер формообразования кристаллов в наноразмерных объектах на минеральных поверхностях и определена их геохимическая роль в качестве поглотителей несовместимых с матрицей кристалла подложки элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-05-31004-мол_а.

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Титова И.И., Титов А.О., Абросимова О.И., Титов О.П.

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и
управления, Улан-Удэ, Ключевская, 42, fibrilla45@mail.ru*

Обычно оценку поверхностных свойств материалов осуществляют с помощью двух характеристик – поверхностного натяжения и краевого угла смачивания. Для оценки дисперсных материалов эти характеристики использовать очень сложно, а скорее просто невозможно. В работе использовали модифицированный метод перемещения жидкости поверхностно-активными веществами. [1] В работе над слоем исследуемого материала создавался слой воды толщиной 0,2 мм. На поверхность воды над слоем материала воздействовали поверхностно-активным веществом – изобутиловый спирт. Процесс перемещения жидкости по поверхности дисперсного материала фиксировали с помощью видеокамеры на жесткий диск компьютера. Отснятый видеоролик просматривали с использованием стандартных программ и проводили измерения перемещения жидкости, по поверхности дисперсного материала измеряя диаметр перемещенного слоя и рассчитывали линейную скорость перемещения жидкости. Результаты измерений, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Скорость перемещения жидкости (воды)
по поверхности дисперсных материалов.

	Оксид железа	Гидроксид кальция	Оксид цинка	Оксид марганца	Оксид меди
Скорость перемещения жидкости, мм/сек	7,638191	10,69	12,06	17,29	32,9
Время от начала перемещения, сек	0,3	1,97	1,8	0,3	1,8

Из таблицы видно, что скорости перемещения жидкости по поверхности порошкообразных окислов металлов различна. Наименьшая скорость перемещения наблюдается по поверхности оксида железа – 7,64 мм/сек и гидроксида кальция – 10,69 мм/сек. Большая скорость перемещения наблюдается для оксида цинка 12,06, оксида марганца 17,29, оксида меди 32,9.

Из визуальных наблюдений за процессом перемещения воды по поверхности дисперсных материалов было замечено, что слой жидкости над оксидом железа начинает перемещаться только после контакта с поверхностно-активным веществом а над оксидом марганца, цинка и гидроксидом кальция перемещение начинается уже при подведении капилляра содержащего поверхностно-активное вещество на расстояние 3-5 мм от поверхности воды. На наш взгляд такое поведение слоя жидкости над исследованными материалами является следствием их разной гидрофильности. Так, оксид железа сильнее взаимодействует с водой, чем все другие использованные нами материалы. Поэтому и скорость перемещения воды по его поверхности меньше. То есть он более гидрофилен, чем гидроксид кальция, и другие материалы. В то же время оксид марганца гидрофобен, поэтому воду не удерживает на своей поверхности и под действием поверхностно-активного вещества вода на его поверхности начинает перемещаться даже без введения ПАВ в контакт с материалом. Поэтому и скорость перемещения жидкости по его поверхности больше, чем на других материалах. Необходимо отметить, что такие материалы как желатин мощно удерживают воду, и перемещение жидкости происходит по поверхности связанного с материалом слоя воды [2] Подобное наблюдается, возможно, и для оксида железа и для гидроксида кальция.

Приведенный материал исследований показывает, что способ можно применять для оценки поверхностных свойств порошкообразных и дисперсных материалов.

Литература

- [1] http://www.nanometer.ru/2010/11/05/internet_olimpiada_220718.html
- [2] Титова И.И., Титов А.О., Титов М.О., Титов О.П. Новый способ и прибор для определения поверхностной активности. Нанотехника №3 2012 с 95.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ МАРКИ 80 НА КОМПЛЕКСЕ Gleeble 3800

Радионова Л.В.

*Южно-Уральский государственный университет,
Челябинск, пр. Ленина, 76, RadionovaLV@rambler.ru*

Сталь высокоуглеродистых марок широко используется при производстве канатов, пружин, высокопрочной арматуры и металлокорда. В последнее время среди производителей этих видов продукции наметилась устойчивая тенденция к переходу на марки стали с повышенным содержанием углерода. Сталь марки 70 традиционно используемая при производстве канатов и металлокорда все чаще уступает место стали марки 80, 85, а то и 90. Связано это с необходимостью повышения прочности получаемых изделий при снижении их массы. В связи с этим представляет большой практический интерес построение термокинетических диаграмм высокоуглеродистых конструкционных марок стали полученных на современном металлургическом оборудовании.

В настоящей работе проведены дилатометрические исследования для определения критических точек с помощью комплекса Gleeble 3800 и построена термокинетическая диаграмма (ТКД) распада переохлажденного аустенита стали марки 80.

Образцы из стали марки 80 (0,801 % C; 0,293 % Si; 0,51 % Mn; 0,004 % S; 0,006 % P; 0,086 % Cr; 0,054 % Ni; 0,002 % Al; 0,041 % Cu; 0,016% Mo; 0,002 % Ti; 0,003 % V; 0,003 % As; 0,006 % N; 0,0008 % Ca; 0,002 % Sn) диаметром 10 мм и длиной 84 мм с проточкой отверстий для высокоскоростного охлаждения помещались в медные захваты модуля Pocket Jaw и нагревались в вакууме до температуры 720 °С со скоростью 3 °С/с, а затем до 930 °С со скоростью 0,8 °С/с после чего осуществлялась выдержка в течение 1 мин для гомогенизации аустенита. Охлаждение образцов по заданным режимам осуществлялось как с подачей воды, так и только теплоотводом в медные захваты в зависимости от исследуемой скорости охлаждения (см. рис. 1).

Температуры превращений определялись по перегибам на дилатометрических кривых (методом касательных). При нагреве начало превращения соответствовало температуре 721, а конец – 763 °С. По результатам испытаний построена ТКД (рис. 1).

Для исследования микроструктуры образцы разрезались в месте приварки термопары. Помимо дилатометрических и микроструктурных исследований после охлаждения стали по указанным режимам осуществлялось измерение твёрдости по Виккерсу (рис. 2).

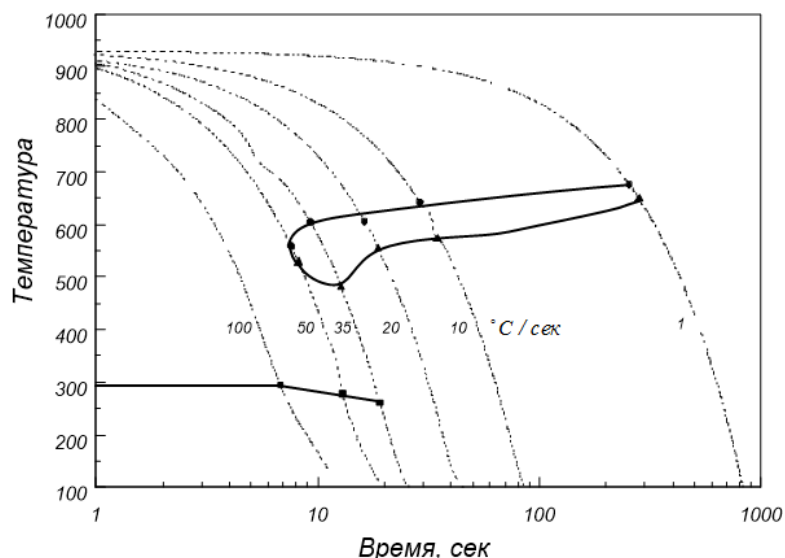


Рис. 1. Термокинетическая диаграмма стали марки 80.

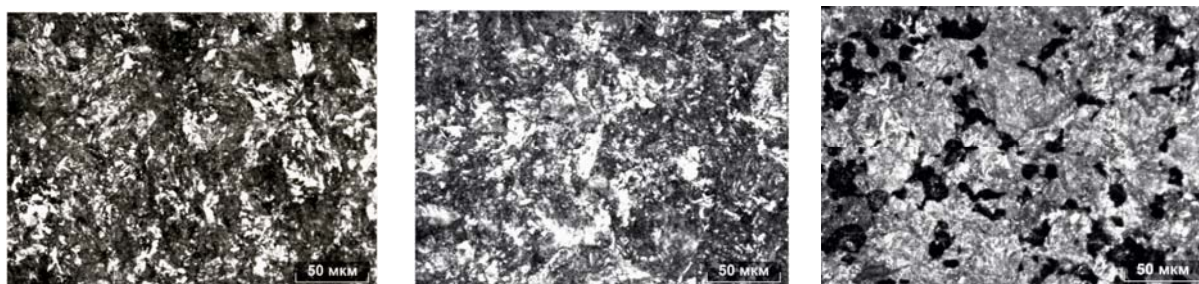


Рис. 2. Микроструктура стали после охлаждения с различными скоростями:
а) – 1 °C/с, 327 HV; б) – 10 °C/с, 402 HV; в) – 50 °C/с, 777 HV.

Таким образом, полученная с помощью испытательного комплекса Gleeble 3800 термокинетическая диаграмма стали марки 80 позволяет определить оптимальные и скорректировать существующие режимы термической обработки, что положительно отразится на качестве и конкурентоспособности готовой продукции. Кроме того, следует отметить, что полученная ТКД, отличается от диаграмм, приведенных в справочнике [1], что может объясняться существенными изменениями в технологиях выплавки стали, прокатки и т.д. Поэтому, продолжение работ по построению термокинетических диаграмм современных сталей является весьма востребованным.

Литература

- [1] Попов А.А., Попова А.Е. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита: справочник термиста. Машгиз, 1961. 430 с.

МЕТОДИКА РЕКОНСТРУКЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОМЕХАНИЗМОВ ВЯЗКОГО РАЗРУШЕНИЯ

Кудря А.В.¹, Соколовская Э.А.¹, Арсенкин А.М.², Траченко В.¹

¹НИТУ "МИСиС", Москва, Россия

²ИМЕТ РАН, Москва, Россия

Как известно вязкое разрушение является энергоемким и не относится к опасным видам разрушения. Однако в ряде случаев современные конструкционные стали разрушаются по вязкому механизму с образованием ямочного излома при всех климатических температурах, но при этом обладают различным уровнем ударной вязкости. Очевидно, что определение различий в механических свойствах возможно в результате анализа микромеханизма разрушения и как следствие уточнения и развития модели вязкого разрушения. Одним из эффективных методов исследования разрушения сталей и сплавов на наш взгляд является фрактография. В качестве объектов исследования выступали низкоуглеродистые низколегированные стали, обладающие разной вязкостью с сохранившейся литой и деформированной структурой. Изломы сталей были получены после испытаний на ударный изгиб. Изучение микростроения изломов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии с применением методики реконструкции трехмерных изображений из стереопар. В результате было получено, что ямки вязкого излома представляет собой в простейшем (квадратичном) приближении параболоид вращения, обрезанный «сверху» плоскостью мезоступени излома наклонённой под некоторым углом α к макроплоскости излома. При увеличении поперечника ямок отношение глубины к диаметру уменьшается. Показана, что по зернограничному кластеру неметаллических включений трещина распространяется от его центра в радиальных направлениях. Траектория трещины в границах зернограничного кластера включений имеет периодический вид, а полуэллиптическая форма её переднего фронта указывает на неоднородность напряжённого состояния в пределах скопления включений и связанную с этим неравномерность пластической деформации.

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Федоров И.А., Журавлев Ю.Н.

*Кемеровский государственный университет, Кемерово, ул. Красная, 6,
ifedorov@kemsu.ru*

Одно из перспективных направлений в применении органических кристаллов состоит в возможности создания на их основе дешевых и простых в производстве полупроводниковых устройств. Энергетические молекулярные кристаллы имеют широкое практическое применение, а также очень удобны для изучения процессов происходящих при взрывном разложении. Широкое применение компьютерного моделирования при исследовании взрывчатых веществ связано с тем, что некоторые характеристики нельзя исследовать экспериментально из-за быстрого протекания процессов разложения.

Расчет свойств был выполнен в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала. В качестве базиса использовались плоские волны. Все вычисления были выполнены с использованием пакета Quantum ESPRESSO [1]. Главной трудностью при моделировании свойств молекулярных кристаллов является корректный учет дисперсионных сил. Отсутствие в модели данного слагаемого приводит к принципиально неверным предсказаниям.

Ранее мы исследовали в рамках DFT-D влияние гидростатического давления на параметры элементарной ячейки кристаллов нафталина и антрацена и сопоставили результаты с имеющимися экспериментальными данными [2]. Также мы использовали DFT-D для исследования свойств тетранитрата пентаэритрита. Кроме DFT-D мы использовали различные виды ван-дер-ваальсовых функционалов плотности при исследовании энергии связи и электронных свойств кристалла и димеров перилена [3]. Во всех случаях наблюдается хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Энергия решетки триаминотринитробензола (ТАТБ), вычисленная в рамках vdW-DF2, равна 1.91 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением энтальпии сублимации равной 40.2 ккал/моль (1.74 эВ) [4]. Теоретическое значение завышено, так как вычисленное значение

соответствует абсолютному нулю температуры. На рис. 1 представлены зонные спектры кристалла ТАТБ при отсутствии давления и гидростатическом давлении 10 ГПа. За точку отсчета выбрана вершина валентной зоны при отсутствии давления. Ширина запрещенной зоны уменьшается с 2.23 до 2.02 эВ, при этом объем кристалла уменьшился примерно на 20%.

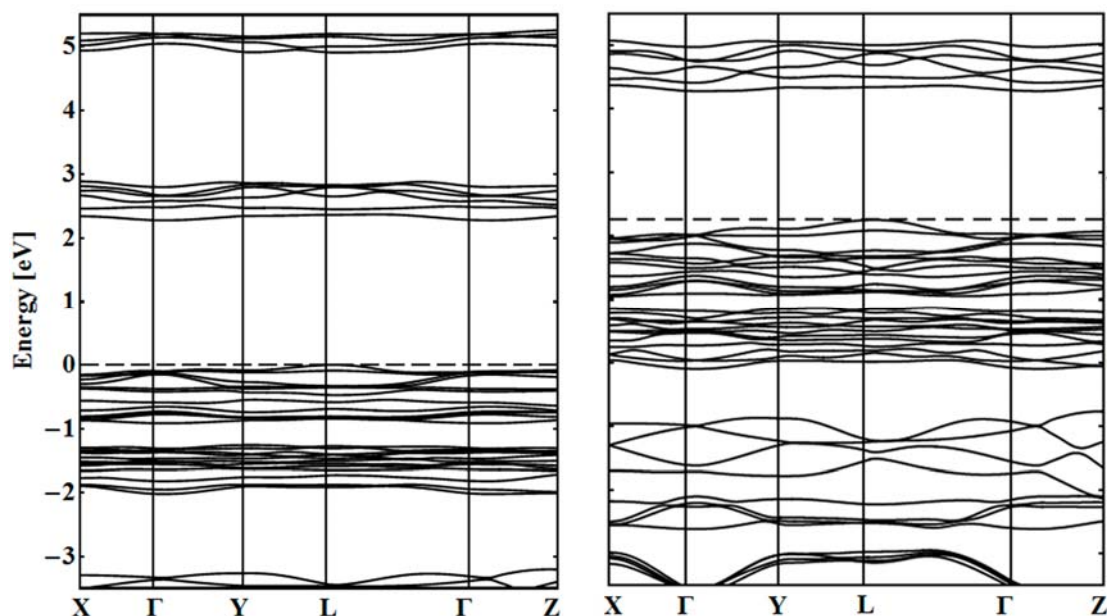


Рис. 1. Зонная структура ТАТБ при отсутствии внешнего давления (слева) и при гидростатическом давлении равном 10 ГПа (справа)

Таким образом, современные реализации алгоритмов учета дисперсионного взаимодействия в рамках DFT позволяют предсказывать равновесные структуры кристаллов и молекулярных комплексов, а также исследовать влияние давления на электронные свойства органических молекулярных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-02-31353).

Все расчеты были выполнены в центре коллективного пользования «Высокопроизводительные параллельные вычисления» КемГУ (icp.kemsu.ru).

Литература

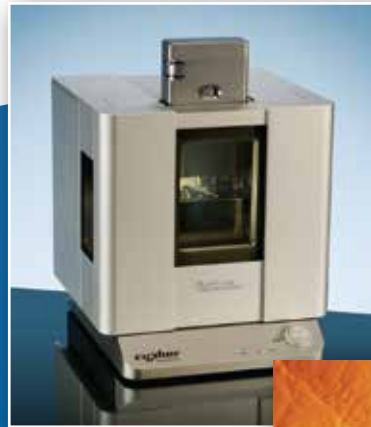
- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, **21**, 395502.
- [2] Ю.Н. Журавлев, И.А. Федоров, М.Ю. Киямов, *ЖСХ* 2012, **53**, 425.
- [3] I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev and V.P. Berveno, *J. Chem. Phys.* 2013, **138**, 094509.
- [4] J.M. Rosen and C. Dickinson, *J. Chem. Eng. Data* 1969, **14**, 120.

РЕКЛАМА

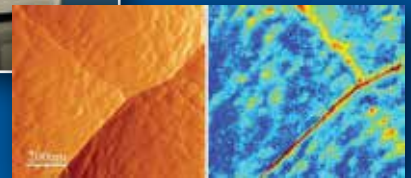
INTERTECH Corporation

ОБОРУДОВАНИЕ

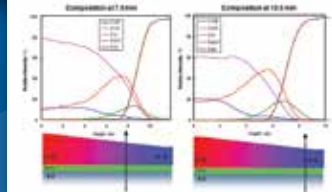
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР



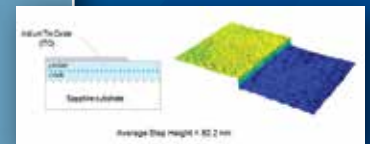
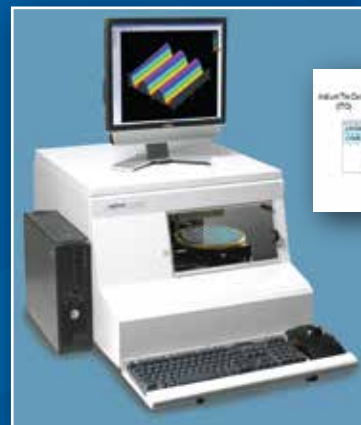
АТОМНО-СИЛОВЫЕ
МИКРОСКОПЫ



Non-destructive Composition Depth Profiles



РЕНТГЕНОВСКИЕ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ



ОПТИЧЕСКИЕ
И СТИЛУСНЫЕ
ПРОФИЛОМЕТРЫ

● Поставка оборудования ● Постановка методик ● Сервисное обслуживание

Россия: 8-800-200-4225 (звонок бесплатный по РФ)
г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-3546
г. Красноярск (391) 258-0923
г. Новосибирск (383) 335-9635

Украина:

г. Донецк +38 (062) 382-6099

г. Киев +38 (044) 230-2373

Беларусь:

г. Минск +375 (29) 650-5657

Центральная Азия:

г. Алматы +7 (727) 255-8626

США:

г. Аткинсон +1 (603) 893-9566

Thermo
SCIENTIFIC

ASYLUM
RESEARCH
Atomic Force Microscopes

KLATencor

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

Современный рентгеновский анализ в промышленности



Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр S8 TIGER

- Определение химического состава материалов
- Простая и быстрая пробоподготовка
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение SPECTRA^{PLUS}

Настольный рентгеновский дифрактометр D2 PHASER

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера (Ø 51.5 мм) для различных задач

Рентгеновский дифрактометр D4 ENDEAVOR

- Фазовый анализ большого количества проб
- Быстрый анализ при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Интегрирование в производственные линии
- Дифрактометр D4 ENDEAVOR специально разработан для автоматизированной системы контроля качества в промышленности

Innovation with Integrity

XRF/XRD

www.bruker.ru

ООО Брукер

Москва, 119017,
Пятницкая ул. 50/2 стр. 1
Тел.: +7 (495) 517-92-84
+7 (495) 517-92-85
e-mail: xray@bruker.ru

Санкт-Петербург
Екатеринбург
Казань
Новосибирск

Тел.: +7 (812) 323-46-09
Тел.: +7 (343) 345-85-92
Тел.: +7 (843) 290-81-89
Тел.: +7 (983) 121-63-89

Ваш партнер в термическом анализе **NETZSCH-Gerätebau GmbH** в исследовательских и промышленных лабораториях

Фирма NETZSCH была основана в 1873 в г. Зельб, Бавария, Германия. В ее состав сегодня три отдельных фирмы, производящих различное оборудование, среди которых **NETZSCH-Gerätebau GmbH** – производитель приборов для термоанализа.

NETZSCH-Gerätebau GmbH производит полную программу приборов для термического анализа:

DSC	Дифференциальная сканирующая калориметрия (в том числе высокого давления: до 15 МПа).	-180...2400 °C
TGA	Термогравиметрический анализ	10...2400 °C
STA	Синхронный термический анализ	-150...2400 °C
DIL	Дилатометрия	-260...2800 °C
TMA	Термомеханический анализ	-150...1550 °C
DMA	Динамический механический анализ	-170...600 °C
DEA	Диэлектрический анализ	-150...400 °C
TCT	Термическая проводимость	комн...1500 °C
LFA	Метод лазерной вспышки	-125...2800 °C

Комбинированные системы для анализа выделяющихся газов:

TG/STA- MS-Pulse TA®

TG/STA- FTIR-Pulse TA®

TG/STA- MS- FTIR-Pulse TA® **TG/STA- GC- MS**

Адиабатические и реакционные калориметры.

Программное обеспечение для термического анализа:

Proteus® общее программное обеспечение, **на русском языке**

Расширенное программное обеспечение (Термокинетика,

ChemRheo®, Термическая симуляция, Многокомпонентный анализ, Разделение пиков, Чистота)

Оборудование для тестирования огнеупоров и керамики

Germany, 95100 Selb, Wittelbaherstrasse 42,
Phone: 49 / 9287 / 88110
Fax: 49 / 9287 / 881144
E-mail: at@ngb.netzsch.com

Dr. Tatiana Vetrova
Netzsch Geraetebau GmbH
119313, Russia, Moscow
Leninskiy pr-t, 95 A, r. 641
Tel.: (495) 936-26-26
Fax: (499) 132-47-00
Mobil: (985) 760-35-57
E-mail: ngb@netzsch.ru

Региональный представитель
NETZSCH Geraetebau GmbH
по Сибири и Дальнему Востоку
Владимир Петрович Вяткин
660036, Красноярск,
Академгородок, 50,
Красноярский Научный Центр СО РАН,
оф. 505
Тел.: (391) 290-59-60
Моб.: +7-913-534-61-36
E-mail: v_vyatkin@nikel.akadem.ru

<http://www.netzsch-thermal-analysis.com>

<http://www.netzsch.com>

Компания **Техноинфо Лтд.** является эксклюзивным дистрибьютором широкого спектра аналитического, лабораторного, испытательного и технологического оборудования. В числе заказчиков компании университеты, научно-исследовательские институты РАН, а также производственные и перерабатывающие предприятия России, Украины, Казахстана и Белоруссии. Начав свою деятельность в 1999 году, Техноинфо Лтд. зарекомендовала себя надежным поставщиком оборудования с последующей сервисной и методической поддержкой пользователей.

Направления деятельности компании:

- Создание и модификация тонкопленочных структур, нанотрубок:
 - ✓ **Oxford Instruments Plasma Technology** – нанесение и травление функциональных слоев
 - ✓ **Ion Beam Services** – ионная имплантация
 - ✓ **Crestec** – электронно-лучевая литография
- Анализ размеров, формы и состава наночастиц:
 - ✓ **Xenocs** – малоугловое и широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS/WAXS)
 - ✓ **Beckman Coulter** – анализаторы частиц
- Анализ состава и топологии поверхности материалов:
 - ✓ **FEI** – сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия
 - ✓ **Keyence** – цифровая оптическая и лазерная сканирующая микроскопия
 - ✓ **Kratos Analytical** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и Оже-спектроскопия
 - ✓ **Ion-TOF** – времяпролетная вторично-ионная масс-спектрометрия, рассеяние ионов малых энергий
- Анализ и контроль структурно-фазового состояния тонкопленочных и монокристаллических материалов:
 - ✓ **Jordan Valley Semiconductors** – рентгеновская дифрактометрия тонких пленок (XRD, HRXRD, XRR)
 - ✓ **Agilent Technologies (Oxford Diffraction)** – монокристаллическая дифрактометрия

Помимо указанного оборудования, компания Техноинфо ведет поставки сопутствующего оборудования и имеет опыт комплексного оснащения лабораторий. Мы готовы предложить самые гибкие и наиболее выгодные для Вас формы взаимодействия с учетом всех сложностей и требований при поставке сложного и дорогостоящего оборудования.



СОРБОМЕТР™

Предназначены для исследования текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе нанокompозитов, катализаторов, сорбентов

Характеристики

- Диапазон измерения удельной поверхности: 0,1-2000 м²/г
- Полная автоматизация циклов адсорбция-десорбция
- Погрешность измерений: 6% во всем диапазоне
- Станция подготовки образцов к измерению
- Автоматическая калибровка

Прибор **СОРБОМЕТР** обеспечивает

- Измерение удельной поверхности однотоочным методом БЭТ



СОРБОМЕТР

СОРБОМЕТР-М



Прибор **СОРБОМЕТР-М** обеспечивает

- Измерение изотермы адсорбции
- Измерение удельной поверхности многотоочным методом БЭТ и STSA, объема микро- и мезопор
- Расчёт распределения мезопор по размерам

Области применения

- Научные исследования
- Учебный процесс
- Химическая промышленность
- Горно-обогатительная промышленность
- Атомная промышленность
- Производство огнеупорных и строительных материалов
- Производство катализаторов и сорбентов

Список участников

Hoffmann Peter

Technische Universität Darmstadt, Materials
Science Darmstadt
Darmstadt, Germany
E-mail: dg7j@ca.tu.darmstadt.de

Алексеев Александр Анатольевич

ФГУП Всероссийский научно исследовательский
институт авиационных материалов
105005 Москва
Телефон: (499)263 85 25
E-mail: alekseev_a_a@inbox.ru

Антипов Евгений Викторович

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119899 Москва
E-mail: antipov@inorg.chem.msu.su

Анчарова Ульяна Валерьевна

Институт химии твердого тела
и механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
E-mail: ancharova@gmail.com

Арбузов Алексей Борисович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
Телефон: (3812) 67 2216
E-mail: arbuzov1410@mail.ru

Аргунова Анастасия Гавриловна

Институт проблем нефти и газа СО РАН
677891 Якутск
Факс: (4112)53 73 33
E-mail: parnikova@inbox.ru

Арсенкин Александр Михайлович

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН
117316 Москва
Телефон: (499) 135 94 45
Факс: (499) 135 43 81
E-mail: alex_arsenkin@yahoo.com

Артимонова Елена Викторовна

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
E-mail: artimonovalena@yandex.ru

Архипов Сергей Григорьевич

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
Телефон: (383) 363 42 72
E-mail: arksergey@gmail.com

Ахмедов Магомед Абдурахманович

ФБГОУ ВПО Дагестанский государственный
университет
367000 Махачкала
Телефон: (6342)11 572
E-mail: muhamadahmedov@mail.ru

Багрянская Елена Григорьевна

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Баранов Илья Владимирович

ОАО "Красцветмет"
660027 Красноярск
Телефон: (391) 259 33 13, (391) 259 31 87
Факс: (391) 259 39 22, (391) 259 39 42
E-mail: on1@krastsvetmet.ru

Барбин Николай Михайлович

Уральский государственный аграрный
университет
620075 Екатеринбург
E-mail: nmbarbin@mail.ru

Барзилович Петр Юрьевич

Институт проблем химической физики РАН
Московская область, Ногинский район
142432 Черноголовка
E-mail: pjetro@yandex.ru

Барнаков Чингиз Николаевич

Институт углехимии и химического
материаловедения СО РАН
650000 Кемерово
Телефон: (3842) 36 81 88
E-mail: barnakov@rambler.ru

Баронский Марк Германович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 326 96 38, (383) 326 94 69
Факс: (383)330 80 56
E-mail: baronskiymg@mail.ru

Барский Данила Андреевич

Институт "Международный томографический
центр" СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: barskiy@tomo.nsc.ru

Батурин Анатолий Анатольевич

Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН
634021 Томск
Телефон: (3822) 286 982
E-mail: abat@ispms.tsc.ru

Бекетова Дарья Игоревна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: mc_beketova8888@mail.ru

Беленькая Ирина Викторовна
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
Телефон: (383) 233 24 10 доб. 443
E-mail: vesnina.i@gmail.com

Белецкая Анна Вячеславовна
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119991 Москва
E-mail: anbelna@gmail.com

Бельская Ольга Борисовна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
Телефон: (3812) 67 04 74
E-mail: obelska@ihcp.ru

Берёзин Алексей Сергеевич
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: berezin_1991@ngs.ru

Биглова Юлия Николаевна
Башкирский государственный университет
450076 Уфа
E-mail: bn.yulya@mail.ru

Болдырева Елена Владимировна
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
E-mail: eboldyreva@yahoo.com

Борисов Станислав Васильевич
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 94 66
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Булавченко Ольга Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: isizy@catalysis.ru

Булина Наталья Васильевна
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
Телефон: (383) 233 24 10 доб. 443
Факс: (383) 332 28 47
E-mail: D8_Advance@yandex.ru

Бурмыкин Дмитрий Александрович
ООО «Брукер»
119017 Москва
Телефон: (495) 517 92 84 доб. 265
Факс: (495) 517 92 86
E-mail: d.burmykin@bruker.ru

Буровихина Алена Андреевна
Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург
E-mail: Alenka.chem@gmail.com

Бухтияров Валерий Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: vib@catalysis.ru

Бушуев Марк Борисович
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: bushuev@niic.nsc.ru

Валеев Ришат Галеевич
Физико-технический институт УрО РАН
426000 Ижевск
E-mail: rishatvaleev@mail.ru

Варнаков Сергей Николаевич
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск
Телефон: (381) 249 45 56
E-mail: varnakov78@mail.ru

Вертелецкая Наталья Юрьевна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 85 68
E-mail: nataverteleckaya@mail.ru

Винокуров Захар
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: vinzux@mail.ru

Винс Виктор Генрихович

ООО "ВинсДиам"

630058 Новосибирск

Телефон: (383) 249 51 50**E-mail:** vgvins@gmail.com**Владимиров Александр Александрович**

ГОУ ВПО Кемеровский государственный университет

650043 Кемерово

E-mail: fizickemsu@mail.ru**Ворсина Ирина Александровна**

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128 Новосибирск

Телефон: (383) 233 24 10 доб. 465**Факс:** (383) 332 28 47**E-mail:** grig@solid.nsc.ru**Вяткин Владимир Петрович**Российский Филиал NETZSCH Geratebau GmbH
119313 Москва**Телефон:** (391) 290 59 60**Факс:** (499) 132 47 00**E-mail:** v_vyatkin@nikel.akadem.ru**Габрук Наталья Георгиевна**

ФГАОУ ВПО "Белгородский государственный национальный исследовательский университет"

308015 Белгород

Телефон: (0722) 30 13 91**E-mail:** gabruk@bsu.edu.ru**Галашова Светлана Александровна**

Омский государственный университет

им. Ф.М. Достоевского

644077 Омск

E-mail: galashovasa@mail.ru**Герасимов Евгений Юрьевич**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск**Телефон:** (383) 32 69 534**Факс:** (383) 330 80 56**E-mail:** gerasimov@catalysis.ru**Герасимов Иван Николаевич**

Институт геохимии СО РАН

664033 Иркутск

E-mail: 665529@mail.ru**Герасимчук Наталья Владимировна**Кемеровский государственный университет
650043 Кемерово**E-mail:** natasha_g@list.ru**Голованов Денис**

ООО "Брукер"

19334 Москва

Телефон: (916) 686 00 64**E-mail:** dg@bruker.ru**Голованова Ольга**

Омский государственный университет

им. Ф.М. Достоевского

644077 Омск

Телефон: (3812) 64 24 10**Факс:** (3812) 64 24 10**E-mail:** golovanoa2000@mail.ru**Голошумова Алина Александровна**

Институт геологии и минералогии

им. В.С. Соболева СО РАН

630090 Новосибирск

Телефон: (383) 306 63 88**E-mail:** alingol_nsk@yandex.ru**Гончаров Владимир Борисович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 86 79**Факс:** (383) 330 80 56**E-mail:** GVB@catalysis.ru**Горбатенков Дмитрий**

INTERTECH Corp.

Красноярск

E-mail: nsk@intertech_corp.ru**Громилов Сергей Александрович**

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 94 66**Факс:** (383) 330 94 89**E-mail:** grom@niic.nsc.ru**Данилова Ирина Геннадьевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 788**Факс:** (383) 330 80 56**E-mail:** danig@catalysis.ru**Девятова Светлана Федоровна**

Институт физики полупроводников

им. А.В. Ржанова СО РАН

630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 88 07; (383) 330 44 76**Факс:** (383) 333 27 71**E-mail:** dev@isp.nsc.ru**Дейнеко Дина Валерьевна**

Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова

119991 Москва

E-mail: reticformacia@mail.ru**Демидова Юлия Сергеевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090 Новосибирск

Факс: (383) 330 80 56**E-mail:** julia_solkina@ngs.ru

Деревянко Дмитрий Игоревич

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: v_Lion1989@mail.ru

Дерябина Юлия Михайловна

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Довлитова Лариса Степановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 32 69 757
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: dsl@catalysis.ru

Дребуцак Валерий Анатольевич

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: dva@igm.nsc.ru

Дребуцак Татьяна Николаевна

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
Телефон: (383) 363 42 06
E-mail: tanya@xray.nsu.ru

Дягилев Денис Владимирович

ГОУ ВПО Кемеровский государственный
университет
650043 Кемерово
Телефон: +7 905 909 1221
E-mail: denisd@rambler.ru

Елисеев Александр Павлович

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 306 63 84
Факс: (383) 306 63 88
E-mail: eliseev.ap@mail.ru

Елохин Владимир Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: elokhin@catalysis.ru

Жданов Артём

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: Roamlight@inbox.ru

Жейвот Валентина Ивановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: val@catalysis.ru

Жужгов Алексей Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 62 22
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: faleks2010@gmail.com

Журавлева Полина Леонидовна

ФГУП Всероссийский научно исследовательский
институт авиационных материалов
105005 Москва
Телефон: (499) 263 85 39
E-mail: pollina78@mail.ru

Зайцев Денис Владимирович

ФГУП Всероссийский научно исследовательский
институт авиационных материалов
105005 Москва
E-mail: den65536@mail.ru

Зайцева Юлия Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: simakova_home@mail.ru

Замулина Татьяна Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (382) 32 69 536
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: zam@catalysis.ru

Захваев Сергей Геннадьевич

ООО "Брукер"
119334 Новосибирск
Телефон: +7 983 121 6389
E-mail: zsg@bruker.ru

Зверева Ирина Алексеевна

Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург
Телефон: (812) 428 40 51
Факс: (812) 428 69 39
E-mail: irinazvereva@yandex.ru

Землянов Дмитрий Юрьевич

Birck Nanotechnology Center, Purdue University
West Lafayette, IN, USA
E-mail: dzemlian@purdue.edu

Зюзин Дмитрий Альбертович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 532

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: zyuzin@catalysis.ru

Иванов Вячеслав Павлович

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

Телефон: (383) 32 69 451

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: vpivanov@catalysis.ru

Ильинич Галина Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 702

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: ig@catalysis.ru

Ищенко Аркадий Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 534

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: arcady.ishchenko@gmail.com

Каичев Василий Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 774

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: vk@catalysis.ru

Каплун Александр Борисович

Институт теплофизики СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 316 50 33

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

Кардаш Татьяна Юрьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: kardash@catalysis.ru

Клюса Марина Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 606

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: kma@catalysis.ru

Колесов Борис Алексеевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: kolesov@niic.nsc.ru

Комаров Владислав Юрьевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 316 53 46

Факс: (383) 330 94 89

E-mail: komarov_v_y@ngs.ru

Комаровских Андрей Юрьевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 95 15

E-mail: komarr@ngs.ru

Корабельников Дмитрий Васильевич

Кемеровский государственный университет
650043 Кемерово

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Корольков Вячеслав Вадимович

Омский государственный университет
им. Ф.М. Достоевского

644077 Омск

E-mail: korolkov_92@mail.ru

Коротаев Евгений Владимирович

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

630090 Новосибирск

E-mail: korotaev@niic.nsc.ru

Костюков Антон Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 326 96 38, (383) 326 94 69

E-mail: ant.kostyukov@mail.ru

Косырев Николай Николаевич

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск

E-mail: kosyrev@inbox.ru

Кочубей Дмитрий Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 97 69

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: kochubey@catalysis.ru

Кравченко Наталья Георгиевна

Кемеровский государственный университет
650043 Кемерово

E-mail: kravchenko@kemsu.ru

Краснова Татьяна Александровна

Владимирский государственный университет
600000 Владимир

E-mail: krasnova.ta@mail.ru

Кривенцов Владимир Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: +7 923 249 26 49
Факс: +7 (383) 330 80 56
E-mail: kriven@mail.ru

Криворучко Олег Петрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: +7(383) 330 62 22
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: opkriv@catalysis.ru

Крысин Алексей Петрович
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: fadeeva@nioch.nsc.ru

Крючкова Наталья Анатольевна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 316 53 41
E-mail: knatali@ngs.ru

Куприянов Михаил Федотович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону
Телефон: (863) 2220835
E-mail: kupriyanovmf@sfedu.ru

Купцов Алексей Владимирович
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: kuptsov@niic.nsc.ru

Лавренова Людмила Георгиевна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Лаврухина Светлана Александровна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 316 53 41
E-mail: otmutiugeotmutil@mail.ru

Лапина Ольга Борисовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: olga@catalysis.ru

Ларина Татьяна Викторовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: +7(383) 32 69 526
Факс: +7(383)330 80 56
E-mail: larina@catalysis.ru

Ларичев Юрий Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: ylarichev@gmail.com

Латышев Александр Васильевич
Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: latyshev@thermo.isp.nsc.ru

Левин Эдуард Евгеньевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119899 Москва
Телефон: +7(495) 939 13 21
E-mail: levin@elch.chem.msu.ru

Леонтьева Наталья Николаевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
Телефон: (3812) 672 216
Факс: (3812) 646 156
E-mail: n_n_leonteva@list.ru

Лидер Елизавета Викторовна
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: lisalider@ngs.ru

Лихацкий Максим Николаевич
Институт химии и химической технологии СО РАН
660049 Красноярск
Телефон: (391) 249 48 85
E-mail: lixmax@icct.ru

Лукина Ева Александровна
ФГУП Всероссийский научно исследовательский
институт авиационных материалов
105005 Москва
Телефон: (499) 263 85 25
E-mail: evaluk69@gmail.com

Лященко Сергей Александрович
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск
E-mail: lsa@iph.krasn.ru

Мазалов Лев Николаевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: lm@niic.nsc.ru

Маклаков Сергей Сергеевич

Институт теоретической и прикладной
электродинамики РАН
125412 Москва
Телефон: +7 (495) 485 93 44
Факс: +7 (495) 484 26 33
E-mail: squirrel498@gmail.com

Максимова Ольга Александровна

Сибирский федеральный университет
660041 Красноярск
Телефон: 8 913 179 3307
E-mail: maximo.a@mail.ru

Малахов Владислав Вениаминович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: malakhov@catalysis.ru

Медведев Дмитрий Андреевич

Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
620990 Екатеринбург
Телефон: +7343 362 32 63
E-mail: dmitrymedv@mail.ru

Медведев Николай Сергеевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: medvedev@niic.nsc.ru

Минюкова Татьяна Петровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 9109
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: min@catalysis.ru

Михайлов Николай Николаевич

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 49 67
Факс: (383) 330 49 67
E-mail: mikhailov@isp.nsc.ru

Михлин Юрий Леонидович

Институт химии и химической технологии СО РАН
660049 Красноярск
E-mail: yumikh@icct.ru

Могильников Константин Петрович

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: mogkonst@isp.nsc.ru

Мороз Татьяна Николаевна

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 333 29 03
Факс: (383) 333 27 92
E-mail: moroz@igm.nsc.ru

Мороз Элла Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 32 69 532
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: emoroz@catalysis.ru

Морозов Евгений Владимирович

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск
Телефон: +7 391 249 8561
E-mail: morozov_if@mail.ru

Морозова Галина Ивановна

ФГУП Всероссийский научно исследовательский
институт авиационных материалов
105005 Москва
Телефон: (499) 263 85 97
E-mail: o.morozova@misis.ru

Муромцев Иван Владимирович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
E-mail: yudvord@rambler.ru

Неудачина Вера Сергеевна

Московское представительство
фирмы Intertech Corporated
127015 Москва
E-mail: marketing@intertech corp.ru

Низовский Александр Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 326 95 27
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: alexniz@inbox.ru

Николаев Алексей Юрьевич

Московский государственный университет
тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова
11957 Москва
Телефон: 8 916 259 2356
E-mail: alex_nic@bk.ru

Николаев Руслан Евгеньевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 84 65
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: r.nikolaev@ngs.ru

Никулин Василий Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383)330 80 56
E-mail: vasya54@ngs.ru

Никулина Ольга Сергеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: 8 923 198 7768
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: nikulina_olga_sergeevna@mail.ru

Никуличева Ольга Николаевна

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: olnik@nioch.nsc.ru

Овчинников Сергей Геннадьевич

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск
E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Ожогин Илья Вячеславович

НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета
344090 Ростов-на-Дону
Телефон: +7 988 538 5494
E-mail: ilyuh@ya.ru

Олейникова Ирина Ивановна

ФГАОУ ВПО "Белгородский государственный
национальный исследовательский университет"
308015 Белгород
Телефон: (0722) 30 13 91
E-mail: oleynikova@bsu.edu.ru

Орлов Лев Константинович

Институт физики микроструктур РАН
603950 Нижний Новгород
Телефон: (831) 460 19 31
E-mail: orlov@ipm.sci.nnov.ru

Павлов Евгений Александрович

ОАО "Красцветмет"
660027 Красноярск
Телефон: (391) 259 33 13; (391) 259 31 87
Факс: (391) 259 39 22; (391) 259 39 42
E-mail: on1@krastsvetmet.ru

Пальчик Надежда Арсентьевна

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 333 29 03
Факс: (383) 333 27 92
E-mail: nadezhda@igm.nsc.ru

Панченко Антон Васильевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 94 66
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: anton.physnsu@gmail.com

Папуловский Евгений Сергеевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 32 69 505
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: fyр@ngs.ru

Патрушев Юрий Валерьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 326 96 09
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: patrush@catalysis.ru

Паукштис Евгений Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: pau@catalysis.ru

Перегудова Наталья Николаевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: pe_nat@mail.ru

Петрова Наталья Ивановна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 69 65
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: petrova@niic.nsc.ru

Петрова Павлина Николаевна

Институт проблем нефти и газа СО РАН
677891 Якутск
E-mail: ppavlina@yandex.ru

Пименов Владимир Георгиевич

ФГБУН "Институт химии высококичистых веществ
им. Г.Г. Девятовых РАН"
603950 Нижний Новгород
Телефон: (831)462 66 49
E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Платунов Михаил Сергеевич

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск
Телефон: (391) 243 26 35
Факс: (391) 243 89 23
E-mail: platunov@iph.krasn.ru

Плясова Людмила Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 326 97 23
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: pls@catalysis.ru

Подберезская Нина Васильевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 383 330 9466
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: podberez@niic.nsc.ru

Полякова Евгения Валерьевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: e_polyak@niic.nsc.ru

Поповецкий Павел Сергеевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: pavel.chem@yandex.ru

Почтарь Алена Анатольевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 3269757
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: po4tar@catalysis.ru

Протасова Ольга Владимировна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск
Телефон: (3812) 67 22 16
E-mail: protasova.olga.v@mail.ru

Пугачев Валерий Михайлович

Кемеровский государственный университет
650043 Кемерово
Телефон: 8 923 612 3779
E-mail: vm@kemsu.ru

Радионова Людмила Владимировна

Южно-Уральский государственный университет
454080 Челябинск
Телефон: +7 351 901 9332
E-mail: RadionovaLV@rambler.ru

Ремпель Андрей Андреевич

Институт химии твердого тела УрО РАН
620041 Екатеринбург
E-mail: rempel@ihim.uran.ru

Родионов Иван Алексеевич

Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург
E-mail: chimikus@yandex.ru

Рудская Анжела Григорьевна

Южный федеральный университет
344006 Ростов-на-Дону
Телефон: (863)222 08 35
E-mail: arudskaya@yandex.ru

Савинская Ольга Анатольевна

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
E-mail: nouvelle84@gmail.com

Сагидуллин Алексей Каусарович

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: Lexykus@ya.ru

Саланов Алексей Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 92 55
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: salanov@catalysis.ru

Сальников Олег Георгиевич

Институт "Международный томографический
центр" СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: salnikov@tomo.nsc.ru

Санкович Анна Михайловна

Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург
Телефон: (812)428 40 51
Факс: (812)428 69 39
E-mail: annasankovich@yandex.ru

Сапрыкин Анатолий Ильич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

Сапьяник Александр Александрович

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: MisterHipsterYorik@gmail.com

Саяпин Юрий Анатольевич

Институт физической и органической химии
Южного федерального университета
344090 Ростов-на-Дону

Телефон: 8 906 418 3641

E-mail: sayapin@ipoc.sfedu.ru

Семёнова Ольга Ивановна

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 85 91

Факс: (383) 333 27 71

E-mail: oisem@isp.nsc.ru

Семушкина Галина Игоревна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: spectroscopy@mail.ru

Силуков Олег Игоревич

Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург

E-mail: olegsilyukov@yandex.ru

Ситникова Вера Евгеньевна

Тверской государственный университет
170100 Тверь

E-mail: kresenka@gmail.com

Смирнов Михаил Юрьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: smirnov@catalysis.ru

Смирнова Надежда Сергеевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
644040 Омск

Телефон: +7 (3812) 67 22 75

E-mail: felisine@gmail.com

Соколов Владимир Васильевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 84 65

Факс: (383) 330 94 89

E-mail: sokolov@niic.nsc.ru

Солотчин Павел Анатольевич

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 333 29 03

Факс: (383) 333 27 92

E-mail: paul_s09@mail.ru

Солотчина Эмилия Павловна

Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 333 29 03

Факс: (383) 333 27 92

E-mail: e_solotchina@mail.ru

Соснов Евгений Алексеевич

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
190013 Санкт-Петербург

Телефон: (812) 494 93 59

Факс: (812) 316 74 83

E-mail: sosnov@lti.gti.ru

Степанов Антон Юрьевич

ГОУ ВПО Кемеровский государственный
университет
650043 Кемерово

E-mail: tonystep1110@gmail.com

Стояновский Владимир Олегович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 761

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: stoyncatalysis.nsk.su

Тарасов Иван Анатольевич

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск

Телефон: +7 923 576 99 51

E-mail: tia@iph.krasn.ru

Титов Олег Павлович

Восточно Сибирский государственный
университет технологий и управления
670013 Улан-Удэ

Телефон: (3012) 417 222

E-mail: fibrilla45@mail.ru

Тихова Вера Дмитриевна

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Толочко Борис Петрович

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск

E-mail: b.p.tolochko@inp.nsk.su

Троицкая Ирина Баязитовна

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 330 88 89

Факс: (383) 333 27 71

E-mail: troitskaia@isp.nsc.ru

Троицкий Дмитрий Юрьевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 69 65
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: dmitroitsk@ngs.ru

Трунова Валентина Александровна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 44 47
E-mail: Trunova@inp.nsk.su

Тузиков Федор Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 32 69 400
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: tuzikov@catalysis.ru

Тюменцев Василий Александрович

Челябинский государственный университет
454001 Челябинск
Телефон: (351) 799 7117
Факс: (351) 7420925
E-mail: vatyum@mail.ru

Фадеева Валентина Павловна

Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Новосибирск
E-mail: fadeeva@nioch.nsc.ru

Федоров Андрей Леонидович

Институт проблем нефти и газа СО РАН
677891 Якутск
E-mail: gelvirb@mail.ru

Федоров Игорь Александрович

Кемеровский государственный университет
650043 Кемерово
E-mail: ifedorov@kemsu.ru

Фёдорова Анна Викторовна

Санкт-Петербургский государственный
университет
198504 Санкт-Петербург
E-mail: avfedorova@gmail.com

Фенелонов Владимир Борисович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: Fenelon@catalysis.ru

Хабибулин Джалил Фаридович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 32 69 505
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: jalil@catalysis.ru

Хандархаева Саяна Евгеньевна

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: 89231784521
E-mail: kuroi.himitsu@gmail.com

Хидиров Шагабуди Шайдабекович

ФБГОУ ВПО Дагестанский государственный
университет
367000 Махачкала
Телефон: 89634211572
E-mail: ama.mag@mail.ru

Цыбуля Сергей Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: tsybulya@catalysis.ru

Цыганкова Альфия Рафаэльевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск
Телефон: (383) 330 69 65
Факс: (383) 330 94 89
E-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Чайкина Марина Васильевна

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
630128 Новосибирск
Телефон: (383) 233 24 10, доб. 441
Факс: (383) 332 28 47
E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

Черепанова Светлана Витальевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск
Факс: (383) 330 80 56
E-mail: svch@catalysis.ru

Черняк Александр Владимирович

Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка
E-mail: sasha_cherniak@mail.ru

Чувиллин Андрей Леонидович

CIC nanoGUNE Consolider
Сан-Себастьян, Испания
E-mail: a.chuvilin@nanogune.eu

Шаверина Анастасия Васильевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: anastasia.shaverina@yandex.ru

Шарков Михаил Дмитриевич

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург

Телефон: (812) 292 79 85

Факс: (812) 297 10 17

E-mail: mischar@mail.ioffe.ru

Шашков Михаил

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 644

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: shashkov@catalysis.ru

Швец Василий Александрович

Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: shvets@isp.nsc.ru

Шелудякова Лилия Андреевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Новосибирск

E-mail: lshel@niic.nsc.ru

Шамаков Александр Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 547

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: highres@mail.ru

Шуравин Андрей

Technoinfo Ltd.
121248 Москва

E-mail: andrey.shuravin@technoinfo.ru

Шутеева Татьяна Александровна

ФГАОУ ВПО "Белгородский государственный
национальный исследовательский университет"
308015 Белгород

Телефон: (0722) 30 13 91

E-mail: oleynikova@bsu.edu.ru

Якимов Игорь Степанович

Сибирский федеральный университет
660041 Красноярск

Телефон: (391) 206 37 73

Факс: (391) 206 37 73

E-mail: i_s_yakimov@yandex.ru

Яковина Ольга Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 529

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: gorgi@mail.ru

Яковлев Иван Александрович

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск

E-mail: yia@iph.krasn.ru

Якушкин Станислав Сергеевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: stas_yk@catalysis.ru

Яценко Дмитрий Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090 Новосибирск

Телефон: (383) 32 69 597

Факс: (383) 330 80 56

E-mail: yatsenko@catalysis.ru

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
Борисов С.В., Подберезская Н.В. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – СТО ЛЕТ РАЗВИТИЯ	6
(Пл-1) Антипов Евгений Викторович ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	8
(Пл-2) Латышев Александр Васильевич ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ	9
(Пл-3) Толочко Борис Петрович, Тен К.А., Прууэл Э.Р., Ляхов Н.З., Аульченко В.М. IN-SITU ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ – ОТ МИЛИСЕКУНД К ФЕНТОСЕКУНДАМ	11
(Пл-4) Малахов Владислав Вениаминович О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТЕХИОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	13
(Пл-5) Овчинников Сергей Геннадьевич ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ВИДИМОМ И РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ.....	15
(Пл-6) Болдырева Елена Владимировна ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТЕЙШИХ БИОИМИТАЦИОННЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	17
(Пл-7) Лапина Ольга Борисовна, Шубин А.А., Хабибулин Д.Ф., Папуловский Е.С. СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И DFT-GIPAW РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ЦЕНТРОВ В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	18
(Пл-8) Бухтияров Валерий Иванович РФЭС В ПРИМЕНЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	20
(Пл-9) Чувилин Андрей Леонидович, Hillenbrand R. ЭЛЕКТРОННАЯ, ИОННАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИИ – НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОВМЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ	21
(Пл-10) Колесов Борис Алексеевич РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ.....	23
(Пл-11) Ремпель Андрей Андреевич МЕТОДЫ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	25

(Пл-12)	
Багрянская Елена Григорьевна	
ЭПР В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	27
(Пл-13)	
Кочубей Дмитрий Иванович	
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ EXAFS.....	29
(Пл-14)	
Фенелонов В.Б., Мельгунов М.	
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АДсорбционных МЕТОДОВ АНАЛИЗА ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ И ДРУГИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	30
(Пл-15)	
Паукштис Евгений Александрович	
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	32
(Пл-16)	
Шмаков Александр Николаевич	
КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ	34
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ	36
(КД-1)	
Сапрыкин А.И.	
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ (ОТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДО НАНОСТРУКТУР).....	37
(КД-2)	
Zemlyanov Dmitry Y.	
SURFACE SCIENCE APPROACH TO ATOMIC LAYER DEPOSITION	38
(КД-3)	
Мороз Э.М	
СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	39
(КД-4)	
Черепанова С.В.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЧНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.....	41
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
Секция 1. Общие вопросы диагностики состава и структуры	43
(УД-1-1)	
Швец В.А., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А.	
IN SITU и EX-SITU ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА КВАНТОВЫХ СТРУКТУР HgCdTe	44
(УД-1-2)	
Стояновский В.О., Ведягин А.А., Володин А.М.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ Pd и Rh на Al ₂ O ₃	46

(УД-1-3)

Чайкина М.В., Булина Н.В., Лапина О.Б., Андреев А.С., Ищенко А.В., Просанов И.Ю.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
СЛОЖНЫХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ АПАТИТА $Me_{10}(RO_4)_6X_2$ 48

(УД-1-4)

Протасова О.В., Тренихин М.В., Серопян Г.М., Земцов А.Е., Муромцев И.В., Дроздов В.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ
ОБЛУЧЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА 50

(УД-1-5)

Хабибуллин Д.Ф., Папуловский Е.С., Шубин А.А., Гуляева Ю.К., Лапина О.Б.
СТРОЕНИЕ ЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКОН И Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА 52

(УД-1-6)

Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА, РАЗМЕРА И СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И
ПАЛЛАДИЯ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 54

(УД-1-7)

Городецкий В.В.[†], В.И. Елохин
ОТ МОНОКРИСТАЛЛОВ К НАНОЧАСТИЦАМ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА
НА МЕТАЛЛАХ (Pt, Pd): ИНТЕРМЕДИАТЫ, ВОЛНЫ, СПИЛЛОВЕР 56

(УД-1-8)

Морозова Г.И., Мухина И.Ю.
НАНОСТРУКТУРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Zr 58

(УД-1-9)

Зайцева Ю.А., Симонов М., Панченко В., Симакова И.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ КЕТОНИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ZrO_2 , CeO_2 и CeO_2/ZrO_2
МЕТОДАМИ ЭСДО, РФА и РФЭС 60

(УД-1-10)

Ищенко А.В., Ищенко Е.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ $MoVTe(Nb)$ -ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРОПАНА МЕТОДОМ ПЭМВР 62

(УД-1-11)

Якушкин С.С., Мартыянов О.Н., Бухтиярова Г.А.
ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ϵ - Fe_2O_3 В НАНЕСЕННЫХ
ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 64

(УД-1-12)

Черняк А.В., Барзилович П.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ
ФОСФОРВОЛЬФРАМОВОЙ И ФОСФОРМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТ 66

(УД-1-13)

Иванов В.П., Трухан С.Н.
СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ
 $Fe-30,2\%Ni$ и $Fe-36\%Ni$ 67

(УД-1-14)

Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Ремесник В.Г.

КОНТРОЛЬ СОСТАВА В НАНОСТРУКТУРАХ HgCdTe ПО СПЕКТРАМ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ..... 69

(УД-1-15)

Низовский А.И., Калинин А.В., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Новиков А.А.,

Тренихин М.В., Чернышов А.А., Хлебников А.С., Сенин Р.А., Бухтияров В.И.

НАНОПОРОШКИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЯ С GaIn ЭВТЕКТИКОЙ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ НА СИ, РФЭС, РЭМ 71

Секция 2. Методы определения химического состава твердых неорганических и органических функциональных материалов на макро-, микро- и наноуровне..... 73

(УД-2-1)

Hoffmann P.S., Kosinova M.I., Flege S., Brötz J., Baake O., Pollakowski B.,

Trunova V.A., Klein A., J. Türck, C. Dietz, Beckhoff B., Kuznetsov F.A., Ensinger W.

CHEMICAL AND PHYSICAL REACTIONS IN THE NANO-LAYERED SYSTEM BC_xN_y/Ni/Si, PRODUCED BY CVD AT HIGH TEMPERATURE 74

(УД-2-2)

Довлитова Л.С., Малахов В.В.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 76

(УД-2-3)

Фадеева В.П., Тихова В.Д., Дерябина Ю.М., Никуличева О.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 78

(УД-2-4)

Лавренова Л.Г.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ 80

(УД-2-5)

Почтарь А.А., Малахов В.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СТЕХИОГРАФИИ..... 82

(УД-2-6)

Лидер Е.В., Лавренова Л.Г., Шелудякова Л.А., Кочубей Д.И., Смоленцев А.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ПРОИЗВОДНЫМ 1,2,4-ТРИАЗОЛА 84

(УД-2-7)

Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ВИСМУТА И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ 86

Секция 3. Методы определения параметров кристаллической структуры..... 88

(УД-3-1)

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: МЕХАНИЗМЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ МЕХАНИКО-ВОЛНОВОЙ КОНЦЕПЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ 89

(УД-3-2)

Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Шилова А.В., Киреева Т.В., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЭВТЕКТИКИ Ga-In СО СПЛАВАМИ Al-Cu91

(УД-3-3)

Кардаш Т.Ю., Гуляев Р.В., Стонкус О.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-CeO₂.....93

(УД-3-4)

Голованова О.А., Измайлов Р.Р., Панова Т.В., Доронин Д.О.
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ95

(УД-3-5)

Зверева И.А., Числов М.В., Изатулина А.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ВОДЫ В ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ MnTa₂O₇ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА97

(УД-3-6)

Громилов С.А., Панченко А.В.
СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ99

(УД-3-7)

Подберезская Н.В., Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Смоленцев А.И., Козеева Л.П., Лавров А.Н.
СИММЕТРИЙНО-СТРУКТУРНЫЕ ПРИЗНАКИ ВНЕДРЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОГО КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЫ И КЕРАМИКУ YBaCo₄O₇ 101

(УД-3-8)

Якимов И.С., Залого А.Н., Дубинин П.С., Кирик С.Д., Якимов Я.И., Бураков С.В., Соловьев Л.А.
ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА БАЗЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ 103

(УД-3-9)

Санкович А.М., Зверева И.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ NaNdTiO₄ и Na₂Nd₂Ti₃O₁₀ 105

(УД-3-10)

Дребущак Т.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ *IN SITU* МОНОКРИСТАЛЬНЫМИ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ 107

(УД-3-11)

Анчарова У.В., Черепанова С.В., Ляхов Н.З.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СИЛЬНО НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ И КОБАЛЬТИТОВ СТРОНЦИЯ 108

(УД-3-12)

Куприянов М.Ф., Рудская А.Г., Назаренко А.В., Тесленко П.Ю.
ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 110

(УД-3-13)

Зюзин Д.А., Пырьев П.А., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Мороз Б.Л., Бухтияров В.И.
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ PdAu/C 112

(УД-3-14)

Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Бельская О.Б., Дроздов В.А., Талзи В.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕГИДРАТИРОВАННОЙ, ОКСИДНОЙ И ГИДРАТИРОВАННОЙ
ФАЗ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ Mg-Al и Mg-Ga ГИДРОТАЛЬКИТОВ 114

(УД-3-15)

Лукина Е.А., Алексеев А.А., Журавлева П.Л.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ С ИЗМЕРЕНИЕМ
ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕГРАЛЬНЫМИ И ЛОКАЛЬНЫМИ
ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ 116

(УД-3-16)

Елисеев А.П., Афанасьев В.П., Пустоваров В.А., Исакова А.А., Похиленко Н.П.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА И
СТРУКТУРЫ НОВОГО НАНОСТРУКТУРНОГО ОБЪЕКТА - ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ
ИЗ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ 117

(УД-3-17)

Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В., Винокуров З.С., Исупова Л.А., Куликовская Н.А.
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$
В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ 119

(УД-3-18)

Яценко Д.А., Цыбуля С.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ПОРОШКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 121

(УД-3-19)

Солотчина Э.П., Солотчин П.А.
СОСТАВ И СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИРОДНЫХ КАРБОНАТОВ
КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВОГО РЯДА 122

(УД-3-20)

Зайцев Д.В., Алексеев А.А.
РАСШИФРОВКА СЛОЖНЫХ КАРТИН ДИФРАКЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D МОДЕЛИ
ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ 124

Секция 4. Методы определения электронных характеристик вещества 125

(УД-4-1)

**Данилова И.Г., Худорожков А.К., Зайковский В.И., Просвирин И.П.,
Паукштис Е.А., Бухтияров В.И.**
ПРИМЕНЕНИЕ ЭСДО ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ
СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ PdO_x НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ 126

(УД-4-2)

**Варнаков С.Н., Косырев Н.Н., Лященко С.А., Тарасов И.А., Швец В.А., Шевцов Д.В.,
Овчинников С.Г., Заблуда В.Н., Рыхлицкий С.В.**
РАЗРАБОТКА МЕТОДА *IN SITU* МАГНИТОЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА
ДЛЯ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР 128

(УД-4-3)

**Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Аношкина Е.А., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И.,
Шитова Н.Б., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.**
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ EXAFS Pd/Ga_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА 129

(УД-4-4)

Шарков М.Д., Бойко М.Е., Бойко А.М., Бобыль А.В., Конников С.Г.

МАЛОУГЛОВЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GaAsSe
ПРИ ЭНЕРГИЯХ ВБЛИЗИ КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ As И Se 131

(УД-4-5)

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Назимов Д.А., Бухтияров В.И., Ozensoy E.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ NSR
КАТАЛИЗАТОРОВ Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ с NO_x 133

(УД-4-6)

**Козлова С.Г., Коротаев Е.В., Мазалов Л.Н., Бердинский А.С., Лаврухина С.А.,
Федоренко А.Д., Перегудова Н.Н., Соколов В.В., Филатова И.Ю.**

ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА
И ЕГО ИНТЕРКАЛАТОВ 135

(УД-4-7)

Фролов Д.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Фёдорова А.А.,

Морозов И.В., Аликина Г.М., Садыков В.А.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ Ni-Co-Mn-O СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 136

(УД-4-8)

Каичев В.В.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РФЭС ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО И
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 138

(УД-4-9)

Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Торгов В.Г.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТИАКАЛИКСАРЕНОВ ПО ДАННЫМ РФЭС, РЭС И КВАНТОВОЙ ХИМИИ 140

(УД-4-10)

Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Калинин А.В.,

Диков Ю.П., Кучумов Б.М., Топякова М.В., Бердинский А.С., Величко А.А.,

Пичугин А.Ю., Филатова И.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ 142

(УД-4-11)

Костюков А.И., Баронский М.Г., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Зайцева Н.А.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 144

(УД-4-12)

Михлин Ю.Л., Вишнякова Е.А., Романченко А.С., Сайкова С.В., Лихацкий М.Н.,

Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РФЭС, ЭЛЕКТРОХИМИИ, ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ 146

(УД-4-13)

Бушуев М.Б., Далецкий В., Пищур Д., Корольков И., Гатилов Ю., Николаенкова Е.,

Кривопапов В.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)
С ПИРАЗОЛИЛПИРИМИДИНАМИ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ 148

Секция 5. Методы определения дисперсности и текстурных характеристик	150
(УД-5-1)	
Пугачев В.М., Карпушкина Ю.В., Додонов В.Г., Захаров Ю.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ РЕФЛЕКСОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДУБЛЕТНОМ ИЗЛУЧЕНИИ	151
(УД-5-2)	
Саланов А.Н., Супрун Е.А., Никулин В.В., Тихов С.Ф. ПРИМЕНЕНИЕ X-Ray КАРТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	153
(УД-5-3)	
Батурин А.А., Кузнецов П.В., Лидер А.М., Лаптев Р.С., Бордулев Ю.С., Рахматулина Т.В. ПОЗИТРОННАЯ ДИАГНОСТИКА СВОБОДНЫХ ОБЪЁМОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ И АМОРФИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ	155
(УД-5-4)	
Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Полуянов С.А., Тузиков Ф.В., Коскин А.П. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ	157
(УД-5-5)	
Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Подлипская Т.Ю., Михлин Ю.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(III) и Pt(IV) СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПОСЛЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ОКСИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ	158
(УД-5-6)	
Яковина О.А., Лисицын А.С. ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ ХЕМОСОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ	160
(УД-5-7)	
Семёнова О.И., Девятова С.Ф., Могильников К. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ	162
(УД-5-8)	
Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Макимовский Е.А., Ткачев Е.Н. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И ХАРАКТЕРА ПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОНЦЕНТРАТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА	163
Секция 6. Термоаналитические методы	165
(УД-6-1)	
Троицкая И.Б., Васильева И.Г. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМОРФИЗМА ОКСИДА ГЕРМАНИЯ (IV)	166
(УД-6-2)	
Дребущак В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДСК	167

(УД-6-3)

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

ВИБРАЦИОННЫЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА – ПРЕЦИЗИОННЫЙ МЕТОД
ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ – ПЛАВЛЕНИЯ 169

Секция научной молодежи 171

(СНМ-1)

Берёзин А.С., Надолинный В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИРОДЫ ПОЯВЛЕНИЯ НЕРЕЗОНАНСНОГО
ПОГЛОЩЕНИЯ СВЧ ЭНЕРГИИ В $\text{Cu}(\text{aetkpz})_2\text{Br}_2$ 172

(СНМ-2)

Комаровских А.Ю., Надолинный В.А., Пальянов Ю.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КИСЛОРОДНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗАХ,
ВЫРАЩЕННЫХ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ 174

(СНМ-3)

Папуловский Е.С., Шубин А.А., Лапина О.Б.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА GIPAW ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЯМР-ПАРАМЕТРОВ
ЯДРА ^{93}Nb В ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ 176

(СНМ-4)

Архипов С.Г., Болдырева Е.В.

СТРАТЕГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ 178

(СНМ-5)

Лященко С.А., Овчинников С.Г., Варнаков С.Н., Шевцов Д.В.

МЕТОД *IN SITU* МАГНИТОЭЛЛИПСОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЛОЕВ ЖЕЛЕЗА 179

(СНМ-6)

Винокуров Э., Шмаков А.Н., Садыков В.А.

IN SITU РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
СИСТЕМ $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ
КИСЛОРОДА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 450-600 °С 181

(СНМ-7)

Барский Д.А., Сальников О.Г., Ковтунов К.В., Худорожков А.К., Бухтияров В.И., Коптюг И.В.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
И ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ НА ПАРНЫЙ ПУТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА
В РЕАКЦИИ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ 183

(СНМ-8)

Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ПЕРОВСКИТОВ 185

(СНМ-9)

Беленькая И.В., Немудрый А.П.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРОЕНИЯ КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ
ПЕРОВСКИТОВ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{2.5+y}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.2$) 187

(СНМ-10)

Хандархаева С.Е., Гутаковский А.К., Черков А.Г., Левцова Т.А., Валишева Н.А.

ВЛИЯНИЕ ФТОРА И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
ОКСИД/ $\text{InAs}(111)\text{A}$ 189

(СНМ-11)

Панченко А.В.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛОВ Ir-Os-Ru..... 191

(СНМ-12)

Никулина О.С., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Яценко Д.А., Цыбуля С.В.

ГЕНЕЗИС ФАЗОВОГО СОСТАВА Mn-Ga ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ 193

(СНМ-13)

Никулин В.В., Саланов А.Н.

ОКИСЛЕНИЕ Pd(poly) и Pt(poly) ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ СО195

ПРЕЗЕНТАЦИИ КОМПАНИЙ..... 197

Захваев Сергей Геннадьевич

СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ Bruker AXS ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ 198

Вяткин Владимир Петрович

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ
ФИРМЫ NETZSCH-Gerätebau GmbH – НЕКОТОРЫЕ НОВЕЙШИЕ РЕШЕНИЯ 200

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

Секция 1. Общие вопросы диагностики состава и структуры 202

(СД-1-1)

Сапьяник А.А., Булавченко А.И., Демидова М.Г.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdS
В СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛАХ Brij-30+АОТ В ДЕКАНЕ 203

(СД-1-2)

Ильинич Г.Н., Квон Р., Аюпов А., Романенко А.

МЕЗОПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ C/Al₂O₃ С ТОНКИМ И РАВНОМЕРНЫМ УГЛЕРОДНЫМ
ПОКРЫТИЕМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 205

(СД-1-3)

Панченко В., Зайцева Ю.А., Симонов М., Симакова И.Л.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИКСДО И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ
МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ В 5-НОНАНОН В
ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ 207

(СД-1-4)

Троицкий Д.Ю., Сысоев В.И., Сапрыкин А.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.....209

(СД-1-5)

Швец В.А., Сидоров Ю.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРТ МЕТОДОМ
СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ 211

(СД-1-6)

Николаев Р.Е., Васильева И.Г.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАТИЧЕСКОЙ ТЕНЗИМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФАЗ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ AgGaGeS₄-GeS₂ 213

(СД-1-7)

Крысин А.П., Фадеева В.П., Никуличева О.Н.

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРОЦЕССЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 215

(СД-1-8)

Плясова Л.М., Довлитова Л.С., Кузнецова А.В., Кустова Г.Н., Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Юрьева Т.М.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ Cu-Fe-Cr-O КАТАЛИЗАТОРА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ CO 217

(СД-1-9)

Троицкая И.Б.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ОН-ГРУПП В КРИСТАЛЛАХ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ 218

(СД-1-10)

Винс В.Г., Елисеев А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 219

(СД-1-11)

Максимова О.А., Косырев Н.Н., Варнаков С.Н., Лященко С.А., Овчинников С.Г.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР 221

(СД-1-12)

Минюкова Т.П., Хасин А.А., Давыдова Л.П., Ларина Т.В., Ануфриенко В.Ф., Юрьева Т.М.

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ МЕДИ В ВОССТАНОВЛЕННЫХ Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ 223

(СД-1-13)

Жданов А.А., Шуваева О.В.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ 225

(СД-1-14)

Шелковников В.В., Эктова Л.В., Орлова Н.А., Огнева Л.Н., Деревянко Д.И., Шундрин И.К.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО СИЛОКСАН-ТИОЛ-АКРИЛАТНОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА 227

(СД-1-15)

Яковлев И.А., Балашев В.В., Варнаков С.Н., Овчинников С.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДОБЭ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПЛЕНОК Fe на Si(100), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ 229

(СД-1-16)

Орлов Л.К., Вдовин В.И., Дроздов Ю.Н., Ивина Н.Л., Штейнман Э.А.,

Алябина Н.А., Лукьянова М.Ю., Орлов М.Л., Петрова В.Ф., Терещенко А.Н.

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ В ГЕТЕРОКОМПОЗИЦИЯХ 3С-SiC/SiGeC/Si(100) 231

(СД-1-17)

Швец В.А., Кручинин В.Н., Рыхлицкий С.В., Уваров Н.Ф., Бохонов Б.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ *IN SITU* АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ 233

Секция 2. Методы определения химического состава твердых неорганических и органических функциональных материалов на макро-, микро- и наноуровне.....	235
(СД-2-1)	
<u>Шашков М., Сидельников В.Н.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	236
(СД-2-2)	
<u>Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И.</u>	
СПОСОБЫ ЭФФЕКТИВНОГО ВВЕДЕНИЯ МИКРОПРОБ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	238
(СД-2-3)	
<u>Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.</u>	
АНАЛИЗ ЕВРОПИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.....	240
(СД-2-4)	
<u>Шелудякова Л.А., Богомяков А.С., Лавренова Л.Г.</u>	
ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ	242
(СД-2-5)	
<u>Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.</u>	
ИСП-АЭС АНАЛИЗ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИХ ОКСИДОВ.....	243
(СД-2-6)	
<u>Сапрыкин А.И., Окотруб А.В., Громилов С.А., Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С.</u>	
ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО ДЕТОНАЦИОННЫМ СПОСОБОМ	244
(СД-2-7)	
<u>Полякова Е.В.</u>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ОСНОВНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ МЕТОДОМ ИСП-АЭС.....	246
(СД-2-8)	
<u>Купцов А.В., Довлитова Л.С.</u>	
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТЕХИОМЕТРИИ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРАКТИКИ	248
Секция 3. Методы определения параметров кристаллической структуры.....	250
(СД-3-1)	
<u>Комаров В.Ю., Дудка А.П., Киреев С.Е., Солодовников С.Ф., Соколов Б.П.</u>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ДОПИРОВАННЫХ ФЛЮОРИТАХ $Ca_{1-x}R^{3+}_xF_{2+x}$	251
(СД-3-2)	
<u>Криворучко О.П., Жужгов А.В., Ларина Т.В., Болотов В.А., Танашев Ю.Ю.</u>	
НАПРАВЛЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШИРОКОЗОННОГО ИЗОЛЯТОРА $Al(OH)_3$ – ГИБСИТА	253

(СД-3-3)

Анчарова У.В., Кардаш Т.Ю.

ПОСТАНОВКА МЕТОДА ФУНКЦИЙ ПАРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ (PDF)
НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ 4-ГО КАНАЛА СИ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-3 255

(СД-3-4)

Журавлева П.Л., Алексеев А.А.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ
ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ 257

(СД-3-5)

Савинская О.А., Немудрый А.П.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ 259

(СД-3-6)

Троицкий Д.Ю., Зубарева А.П., Гаврилова Т.А., Троицкая И.Б.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО
ОКСИДА МОЛИБДЕНА 261

(СД-3-7)

Голошумова А.А., Исаенко Л.И., Наумов Д.Ю., Лобанов С.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ФАЗ КРИСТАЛЛОВ SrMgF_4 262

Секция 4. Методы определения электронных характеристик вещества 264

(СД-4-1)

**Платунов М.С., Овчинников С.Г., Заблуда В.Н., Rogalev A., Wilhelm F., Weschke E., Schierle E.,
Зубавичус Я.В.**

ПРИМЕНЕНИЕ XAFS/ХМСД СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 265

(СД-4-2)

Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Кривенцов В.В., Мезенцев Н.А.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ EXAFS ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ZnS и ZnSe 267

(СД-4-3)

Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Кривенцов В.В., Мезенцев Н.А.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦАХ ПОРИСТОГО Al_2O_3 268

(СД-4-4)

Демидова Ю.С., Симакова И.Л., Estrada M., Simakov A.

ТПО С ОДНОВРЕМЕННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ ЭСДО *IN SITU* И АНАЛИЗОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА 269

(СД-4-5)

Семушкина Г.И., Мазалов Л.Н., Басова Т.В., Боронин А.И., Гуляев Р.В.

АНАЛИЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 271

(СД-4-6)

Симакова И.Л., Зайцева Ю.А., Просвирин И., Кривенцов В.В., Пармон В.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ РЕАКЦИИ
ГИДРОДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗИЗОВЮРЦИТАНА 273

(СД-4-7)

Баронский М.Г., Костюков А.И., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Зайцева Н.А.
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Cr^{3+} В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
АЛЮМОХРОМОВЫХ МАТЕРИАЛАХ 275

(СД-4-8)

**Абрамова Г.М., Варнек В.А., Диков Ю.П., Коротаев Е.В., Кучумов Б.М., Мазалов Л.Н.,
Максимовский Е.А., Перегудова Н.Н., Соколов В.В., Филатова И.Ю.**
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ, КЕРАМИКИ И КРИСТАЛЛОВ $CuCrS_2$ И ЕГО
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ВАНАДИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ..... 277

(СД-4-9)

**Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Трубина С.В., Эренбург С.Б.,
Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.**
СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ КЛОЗО-БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С
ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ..... 279

(СД-4-10)

Тарасов И.А., Яковлев И.А., Варнаков С.Н., Овчинников С.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА,
ВЫРАЩЕННЫХ РЕАКТИВНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ $Si(100)$ и $Si(111)$ 280

(СД-4-11)

Соснов Е.А.
КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ TiO_2
ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ..... 282

(СД-4-12)

Кочубей Д.И., Чесалов Ю.А., Бабенко В.П.
ФОРМА АДСОРБЦИИ АНИЛИНА И БЕНЗОЛА НА ДВУМЕРНОЙ НАНОЧАСТИЦЕ HNb_3O_8/MgO
ПО ДАННЫМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ..... 284

Секция 5. Методы определения дисперсности и текстурных характеристик 285

(СД-5-1)

Бекетова Д.И., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г.
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ОРГАНОЗОЛЕЙ НИТРАТА КАЛИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ МАССОВОЙ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 286

(СД-5-2)

Жейвот В.И., Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Мельгунова Е.А., Криворучко В.Н.
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ:
СУБСТРУКТУРНЫЕ, АДСОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 288

(СД-5-3)

**Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Владимиров А.А., Сотникова Л.В., Манина Т.С.,
Степанов А.Ю., Дудникова Ю.Н.,**
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА..... 290

(СД-5-4)

Пугачев В.М., Додонов В.Г., Бервено В.П.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ
ПРЯМОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ..... 292

(СД-5-5)

Пугачев В.М.^{1,2}

АНАЛИЗ ЛАУЭГРАММ: СТО ЛЕТ СПУСТЯ 294

(СД-5-6)

Соснов Е.А., Шевкина А.Ю., Малыгин А.А.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ 296

(СД-5-7)

Владимиров А.А., Сотникова Л.В., Степанов А.Ю., Дягилев Д.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ Pd МЕТОДОМ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ 298

(СД-5-8)

Левин Э.Е

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ
ПАЛЛАДИЯ НА ЗОЛОТЫХ ПОДЛОЖКАХ 300

(СД-5-9)

Барнаков Ч.Н., Самаров А., Усов О., Козлов А., Исмагилов З.Р.

ОЦЕНКА ПОРИСТОСТИ И ТЕКСТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОВ ПО БЭТ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТИХ МАТЕРИАЛОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ 302

(СД-5-10)

Вертелецкая Н.Ю., Левченко Л.М., Шавинский Б.М.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И УВЕЛИЧЕНИЕ
ПОРИСТОСТИ ДЛИННОПЛАМЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА 304

(СД-5-11)

Перегудова Н.Н., Коротаев Е.В., Кучумов Б.М., Топякова М.В., Соколов В.В., Мазалов Л.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ 306

(СД-5-12)

Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАННОГО
СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТРИАЗИНОВОГО ПОЛИМЕРА 308

Секция 6. Термоаналитические методы 309

(СД-6-1)

Никуличева О.Н., Крысин А.П., Фадеева В.П., Краснов Е.А., Назмутдинова Е.Е.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ 310

(СД-6-2)

Родионов И.А., Буровихина А.А., Силуков О.И., Уткина Т.Д. Зверева И.А.

ГИДРАТАЦИЯ, ПРОТОНИРОВАНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОИСТЫХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ И $ANdNb_2O_7$
(A = H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Nd, La) 312

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	314
1. Маклаков С.С., Маклаков С.А., Рыжиков И.А., Розанов К.Н., Осипов А.В., Похолок К.В., Амеличев В.А., Лагарьков А.Н. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЁНОК $Fe_{70}Co_{30}$ и $(Fe_{70}Co_{30})_{1-x}(SiO_2)_x$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	315
2. Медведев Д.А., Демин А.К. ВЛИЯНИЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ АНОДА ТОТЭ НА ОСНОВЕ ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	317
3. Морозов Е.В. ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР ТОМОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	319
4. Федоров А.Л., Петрова П.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗНОСА КОМПОЗИТОВ ИЗ ПТФЭ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	321
5. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	323
6. Биглова Ю.Н., Михеев В.В., Крайкин В.А., Колесов С.В., Мустафин А.Г. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ.....	325
7. Тузиков Ф.В., Полуянов С.А., Ларичев Ю.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МУРР: ПЕРСПЕКТИВЫ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ	327
8. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ПОВЕРХНОСТИ	329
9. Фёдорова А.В., Чежина Н.В. ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В $La_{1-0.33x}Ca_{0.33x}Fe_xAl_{1-x}O_3$ и $La_{1-0.33x}Sr_{0.33x}Fe_xAl_{1-x}O_3$	331
10. Пешков А., Замятин В., Барбин Н.М. ТЕРМОАНАЛИЗ СИСТЕМЫ $Na_2CO_3-K_2CO_3-PbO_2$	333
11. Косырев Н.Н., Варнаков С.Н., Швец В.А., Овчинников С.Г., Рыхлицкий С.В. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР	334
12. Николаев А.Ю., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОМОНОМЕРОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА	335
13. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Хуинь Тхи Тхун Ч., Шутеева Т.А. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИТОСОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШЕЛУХИ ПОДСОЛНЕЧНИКА.....	337
14. Герасимчук Н.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ.....	339
15. Краснова Т.А. MALDI-TOF МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	341

16.	<u>Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</u> СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ АГРЕГАЦИИ ПОРОШКОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ.....	343
17.	<u>Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Костин Г.Ф.</u> РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	345
18.	<u>Булина Н.В., Голязимова О.В., Немудрый А.П.</u> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ЗОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ	347
19.	<u>Кравченко Н.Г., Журавлев Ю.Н.</u> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ	349
20.	<u>Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И.</u> ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА.....	351
21.	<u>Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н.</u> ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОЗЕРА БОЛЬШОЕ МИАССОВО	353
22.	<u>Герасимов И.Н., Акимов В.В.</u> ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА И СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ НА КРИСТАЛЛАХ МИНЕРАЛОВ	355
23.	<u>Титова И.И., Титов А.О., Абросимова О.И., Титов О.П.</u> ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ	356
24.	<u>Радионова Л.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ МАРКИ 80 НА КОМПЛЕКСЕ Gleeble 3800.....	358
25.	<u>Кудря А.В., Соколовская Э.А., Арсенкин А.М., Траченко В.</u> МЕТОДИКА РЕКОНСТРУКЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОМЕХАНИЗМОВ ВЯЗКОГО РАЗРУШЕНИЯ	360
26.	<u>Федоров И.А., Журавлев Ю.Н.</u> ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	361
	РЕКЛАМА.....	363
	Список участников	369
	Содержание.....	381

2-я Всероссийская научная конференция
«Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»

Сборник тезисов докладов
Под общей редакцией д.ф.-м.н. С.В. Цыбули

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за
содержание тезисов остается за авторами

Составители:	Т.В. Замулина М.А. Ключа
Компьютерная обработка	Н.А. Цыганкова
Обложка	Н.Ф. Потеряева
Компакт-диск	А.А. Спиридонов

Электронный аналог печатного издания.

Подписано в печать 15.10.2013. Заказ № 71.
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 50. Тираж 170 экз.
Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru/>

