

# HTSSC 2024

IV Международная конференция

“Горячие точки химии твердого тела:  
ориентированные фундаментальные  
исследования”

Тезисы докладов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Новосибирск | Академгородок

02-04 | 07 | 2024

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ СО РАН

**ГОРЯЧИЕ ТОЧКИ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА:  
ОРИЕНТИРОВАННЫЕ  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

IV Международная конференция, посвященная 80-летию Института химии  
твердого тела и механохимии СО РАН

2-4 июля 2024 г., Новосибирск, Академгородок

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск  
2024

УДК 544.2  
ББК 24.52  
Г718

Ответственный редактор  
д-р хим. наук *Т. П. Шахтшнейдер*

Г 718 **Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования** [Электронный ресурс] : IV Междунар. конф., посвящ. 80-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (2–4 июля 2024 г., Новосибирск, Академгородок) : тез. докл. / Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН ; [отв. ред. Т. П. Шахтшнейдер ]. – Новосибирск, 2024. – 376 с. – Режим доступа: [http://www.solid.nsc.ru/htssc2024/Book\\_of\\_Abstracts.pdf](http://www.solid.nsc.ru/htssc2024/Book_of_Abstracts.pdf)

ISBN 978-5-6049325-2-0

В сборнике представлены тезисы докладов конференции «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования».

Для широкого круга специалистов, работающих в области физики, химии, химического материаловедения и химической технологии.

ISBN 978-5-6049325-2-0

© Институт химии твердого тела  
и механохимии СО РАН, 2024

### Уважаемые участники конференции!



Наша конференция «Горячие точки химии твердого тела» имеет четкое целевое указание: ориентированные фундаментальные исследования. Сколь бы ни были глубоки наши познания механизмов самых разных реакций с участием твердых веществ, конечная цель любого исследования, как правило, в той или иной мере связана с потенциальными практическими применениями накопленных знаний. Традиционные области химии твердого тела – исследования химии дефектов, явлений переноса в твердых телах, синтез нестехиометрических соединений и разупорядоченных состояний – сегодня определяют технологический прогресс в создании различных мембранных материалов, твердых электролитов, катодов и анодов литий-ионных источников тока. Это уже четвертая конференция данной серии. Все эти годы мы наблюдаем растущий интерес к исследованиям механизмов твердофазных превращений, происходящих при механических воздействиях. Хорошей тенденцией является все более широкое использование методов химии твердого тела и химического материаловедения для переработки нетрадиционных источников сырья, охраны окружающей среды, вовлечения в оборот новых видов сырья. Новые процессы и технологии, как правило, требуют для своей реализации создания новых материалов, и подсказать, как это сделать максимально эффективно, смогут полученные в области химии твердого тела результаты. Мы уверены, что многие разработки, представленные на этой конференции, найдут применение на практике и будут востребованы в нашей стране и за рубежом.

В работе конференции принимают участие представители различных научных школ. Мы надеемся, что у всех участников будет возможность эффективно обмениваться знаниями, налаживать плодотворные контакты, находить неординарные решения практических задач. В этом цель нашей конференции!

Председатель Организационного комитета конференции,  
академик РАН Н.З. Ляхов

Конференция «Горячие точки химии твердого тела» проводится по инициативе Института химии твердого тела и механохимии СО РАН с 2010 года. Каждая из проводимых традиционно раз в 5 лет конференций была ориентирована на современные вызовы времени. Цель конференции – выявить наиболее горячие точки химии твердого тела, передать их энергию всем, кому небезразлично развитие этой области науки и российской науки в целом. Если в 2019 году конференция называлась Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», то целью 4-ой конференции, в отличие от предыдущих конференций, является рассмотрение фундаментальных вопросов химии твердого тела и её основополагающей роли в решении актуальных проблем технологической независимости России, развитии малотоннажной химии, решении проблемы импортозамещения. В связи с этим конференция получила расширенное, более конкретизированное название: «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования».

#### **Основная проблематика конференции:**

- Механизмы твердофазных процессов, прежде всего, практически важных.
- Генерация и эволюция дефектов, явления переноса и химического транспорта в твердых телах.
- Свойства вещества в пластическом, разупорядоченном, сильнодеформированном, наноразмерном и иных метастабильных состояниях, soft matter.
- Новые процессы в фармацевтической технологии и получение лекарственных средств на основе растительного сырья.
- Химические процессы в аддитивных технологиях.
- Новые материалы и способы их конструирования, в том числе для экологически чистой, ресурсосберегающей энергетики.
- Инновационные процессы переработки минерального сырья, в том числе редкометального.

#### **Генеральные спонсоры:**



Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ», г. Москва



Инжиниринговый химико-технологический центр, г. Томск

#### **Официальные спонсоры:**



ООО «Мелитэк», г. Москва



ООО «Диаэм», г. Москва

## 80 лет Институту химии твердого тела и механохимии СО РАН

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН - один из старейших академических институтов Новосибирска. Датой рождения института является 1944 год, когда в сложных условиях Великой Отечественной войны был создан Химико-металлургический институт, вошедший в состав Западно-Сибирского филиала Академии наук СССР. В задачу Института входило вовлечение ресурсов Сибирского региона в решение актуальных проблем послевоенного развития СССР. С этой задачей новый институт справился успешно, свидетельством чему стала Сталинская премия, полученная уже в 1950 году за вклад в создание «атомного щита» СССР – разработку комплексной технологии переработки сподуменового концентрата - источника лития.



После создания Сибирского отделения АН СССР Институт, вошедший в его состав, приобрел более целенаправленную структуру и был переименован в 1964 году в Институт физико-химических основ переработки минерального сырья. В этот период главным направлением работы Института было создание основ новых технологий переработки различных видов минерального сырья: руд цветных и редких металлов, нерудного алюмосиликатного сырья, природных солей, ископаемого твердого топлива. С 1975 года в Институт пришло новое в то время направление фундаментальных исследований - химия твердого тела вместе с зарождавшейся механохимией. В 1980 году Институт получил новое название - Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья, а с 1997 года стал Институтом химии твердого тела и механохимии.

Сотрудниками Института был выполнен целый ряд работ, сыгравших важную роль, в том числе, в укреплении обороноспособности страны. Институт внес существенный вклад в изучение компонентов твердых ракетных топлив - перхлората аммония и гидрида алюминия. В 80-е годы был заложен стойкий интерес к созданию новых композиционных материалов, сохранившийся по сей день. Работы тех лет часто заканчивались крупными производственными испытаниями и последующими

внедрениями. К числу таких работ можно отнести внедрение новых технологий на золотоизвлекательных предприятиях, производство керамических изделий на Дорогинском заводе, создание основ технологии производства электродной продукции на Линевском заводе.

Заслуги сотрудников ИХТТМ СО РАН отмечены Государственной премией РФ 1993 года, орденами и медалями РФ, научными премиями и медалями РАН, зарубежных организаций.

Сегодня Институт, сохраняя традиции, продолжает фундаментальные исследования в области химии твердого состояния:

- исследования реакционной способности твердых тел – кинетики, механизма химических реакций и структурных превращений, процессов на границах раздела фаз и химического транспорта;
- поиск путей интенсификации химических реакций в твердых телах с помощью механической активации, радиационно-термических и иных методов;
- химическое материаловедение, основанное на глубоком понимании механизмов твердофазных реакций и возможностях механохимии в синтезе сложных соединений, в том числе, в активированном и наноразмерном состоянии.



Особое место в деятельности Института занимает развитие методов исследования процессов в твердой фазе с использованием синхротронного излучения (СИ) на базе ИЯФ СО РАН.

Из небольшого учреждения прикладной направленности, созданного в годы войны, Институт превратился в научный центр мирового уровня. Институт сохранил свои исторические традиции - ориентацию исследований на практическое воплощение в жизнь. Дальнейшее развитие Института планируется за счет его участия в решении крупных задач, которые становятся актуальными для России в связи с новыми мировыми тенденциями и вызовами, как это определено Стратегией научно-технологического развития РФ.

Это, например, аддитивные технологии. Сегодня это бурно развивающаяся область науки и техники. С учетом последних тенденций развития 2D и 3D-печати возникает острая необходимость в новых





порошковых материалах. Данная задача решается на базе существующего в Институте задела как по методам получения порошков и их аттестации, так и по созданию оборудования для подготовки порошковых материалов: мельниц, овализаторов, классификаторов.

Другое направление - новые и мобильные источники энергии. Институт вместе с промышленными партнерами активно участвует в разработке новых материалов и электрохимических устройств: топливных элементов, аккумуляторов, суперконденсаторов, конверторов. Разработаны и испытаны микротрубчатые твердооксидные топливные элементы при сотрудничестве с НИЦ «ТОПАЗ». Созданы композитные полимерные высокопроводящие протонные мембраны среднетемпературного диапазона с оптимальным сочетанием механической и химической стабильности для топливных элементов. Разработаны новые классы электродных материалов для металл-ионных (литий-, натрий-) аккумуляторов и эффективные способы их синтеза (при сотрудничестве с госкорпорацией «Росатом»). ИХТТМ СО РАН - участник проекта НТИ «Комплексная платформа энергоснабжения «ТОПАЗ» и целого ряда центров компетенций НТИ.

Используя достижения в области реакционной способности твердых тел и возможности механохимии, Институт активно участвует в разработке новых лекарственных субстанций и средств их доставки, биотехнологий твердых субстратов - биологически активных препаратов для пищевой промышленности, профилактической медицины, животноводства и растениеводства. Институт имеет лицензию на производство лекарственных субстанций. Это позволило наладить промышленное производство отечественного противовязевого препарата «Витридинол», планировать создание других лечебных препаратов, механохимических технологий получения кормов для сельскохозяйственных животных и разработки натуральных заменителей кормовых антибиотиков. Созданы биоактивные материалы на основе гидроксипатита с заданными свойствами для ортопедии и стоматологии.





Институт принимает активное участие в создании экспериментальных станций синхротронного излучения для нового источника СИ «Сибирский кольцевой источник фотонов» («СКИФ»).



Коллектив Института насчитывает около 260 человек, из них 50 % составляют научные сотрудники. За последние 5 лет в рамках национального проекта «Наука и университеты» в Институте созданы 5 молодежных лабораторий под руководством перспективных молодых исследователей.

Институт активно сотрудничает с российскими и зарубежными научными организациями. Партнерами Института и заказчиками результатов его исследований являются также предприятия государственного и частного сектора: группа компаний «ИнЭнерджи», ООО «НИЦ «ТОПАЗ», АО «ОДК-Авиадвигатель», ООО «ВелФарм», ОАО «Красцветмет», АО «Гиредмет» и другие.



**С химией по жизни!**

[www.solid.nsc.ru](http://www.solid.nsc.ru)

## Центр малотоннажной химии

на территории Промышленного парка  
Томской области



парк опытно-  
промышленных  
химических  
установок



малотоннажные  
химические  
производства



эксплуатационный  
блок



корпус особо  
чистой химии  
для радио-  
электроники



корпус работы  
с прекурсорами

**5**

га, площадь  
проектируемого  
парка

**1**

млрд Р,  
инвестиции  
в проект



ect-center.com

### Томск

ул. Алексея Беленца, 9/1, оф. 251  
+7 (3822) 909-969

### Новосибирск

ул. Мусы Джалиля, д. 13, оф. 1  
+7 (383) 373-20-43



ect-m.com

### Екатеринбург

ул. Карла Либкнехта, 22

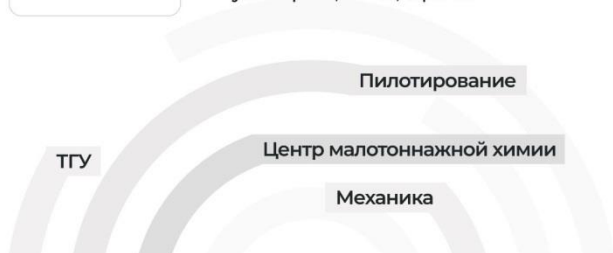
### Санкт-Петербург

ул. Марата, 47-49, оф. 700



## Эффективное решение инжиниринговых задач

для химической промышленности



## Инжиниринговый химико-технологический центр



продвинутая аналитика



научно-исследовательские работы



сопровождение бизнес-проектов



масштабирование химических технологий



создание и запуск химических производств



создание опытно-промышленных установок



## ИХТЦ обеспечивает комплексный процесс внедрения химических технологий

С 2017 года ИХТЦ регулярно входит в тройку лучших инжиниринговых центров России по рейтингу НТИ РФ

150<sup>+</sup>

специалистов в команде

40<sup>+</sup>

проектов в работе

10<sup>+</sup>

малотоннажных производств ежегодно

3

производственные площадки



ИХТЦ  
МЕХАНИКА



Изготовление уникального комплексного оборудования для химических производств и лабораторий

лабораторные, опытно-промышленные установки, стелды, реакторы, автоклавы, комплектующие и арматура из разных материалов, включая специальные сплавы и стекло, по индивидуальным требованиям заказчика



Разработка собственных технических решений для последующей реализации

КИПиА, отдельные узлы реакторного оборудования и т. п.



Конструкторский отдел и собственное механическое производство



ИХТЦ  
ПИЛОТИРОВАНИЕ



Создание и эксплуатация пилотных установок, строительно-монтажные и пусконаладочные работы



Авторское сопровождение организации химических производств



Подбор оборудования для новых технологических процессов



Оптимизация технологических схем



Масштабирование химических технологий





**MX12R**  
ПРЯМОЙ ИНСПЕКЦИОННЫЙ МИКРОСКОП  
SUNNY OPTICAL TECHNOLOGY, КИТАЙ



MX12R – инспекционный микроскоп, предназначенный для исследования материалов и компонентов, используемых в микроэлектронной промышленности: полупроводников, кремниевых пластин, кристаллов, устройств хранения информации, ЖК-дисплеев, MEMS-компонентов (микроэлектромеханические схемы), светодиодов и пр. В зависимости от комплектации, на микроскопах серии MX можно производить наблюдения по следующим методам контрастирования: светлое поле, темное поле, поляризованный свет, ДИК Номарского, флуоресценция, ИК.

**ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА:**

- предметный столик для исследования пластин диаметром до 12 дюймов;
- суперширокопольная оптика – 25 мм;
- функция LIM – автоматическая подстройка яркости источника света при смене метода контрастирования или объектива;
- моторизованная апертурная диафрагма;
- 8 методов оптического контрастирования.

**ПРИМЕНЕНИЕ:**

исследование микроструктуры.

**ZEM20**  
НАСТОЛЬНЫЙ СКАНИРУЮЩИЙ  
ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП  
ZEPTOOLS, КИТАЙ



ZEM20 – передовая модель настольного сканирующего электронного микроскопа, получившая множество дополнительных опций для расширения функциональных возможностей. В микроскопе реализован режим низкого вакуума, облегчающий пробоподготовку для анализа непроводящих образцов. Вместо обычного столика с перемещением по XY в микроскоп может быть установлен пятиосевой моторизованный столик, позволяющий повернуть образец внутри вакуумной камеры под нужным углом, а дополнительная ИК-камера дает возможность контролировать процесс перемещения и наклона образца.

**ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА:**

- улучшенные характеристики разрешения и ускоряющего напряжения, обеспечивающие получение необходимой информации об образцах;
- продвинутые возможности анализа элементного состава, опциональное добавление автоматизированных методов сбора данных;
- большая камера для образцов;
- режим низкого вакуума расширяет диапазон доступных применений и исследуемых образцов;
- микроскоп позволяет использовать весь спектр столиков для динамических испытаний.

**ПРИМЕНЕНИЕ:**

экспресс-анализ различных образцов в лаборатории и на производстве.

**DB-50**  
ДУЛУЧЕВОЙ СКАНИРУЮЩИЙ  
ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП  
MELYTEC, КИТАЙ



DB-50 – электронный микроскоп, который обладает широкой вакуумной камерой и большим предметным столом, удобной оптической навигацией по образцам, имеет широкий выбор детекторов, а также порты для установки различного дополнительного аналитического оборудования и проведения динамических экспериментов (нагрев, охлаждение, сжатие, растяжение и т. д.).

**ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА:**

- ФИП высокого разрешения для получения кросс-секций и изготовления ПЭМ-образцов;
- изображения с высоким разрешением при низком ускоряющем напряжении;
- электромагнитный комбинированный объектив уменьшает aberrации, значительно улучшает разрешение при низком напряжении и позволяет наблюдать магнитные образцы;
- технология высоковольтного туннеля (SuperTunnel), в котором электроны могут поддерживать высокую энергию, уменьшая эффект пространственного заряда, что гарантирует высокое разрешение при низком напряжении;
- большая рабочая камера;
- навигационная камера уже в базовой комплектации;
- регулируемая диафрагма с магнитным отклонением с шестью отверстиями, автоматическое переключение отверстий диафрагмы, отсутствие необходимости в механической регулировке позволяют быстро переключать ток пучка между аналитическим режимом и режимом высокого разрешения;
- системы автоматизации для качественной визуализации и настройки систем микроскопа.

**ПРИМЕНЕНИЕ:**

анализ различных образцов в лаборатории и на производстве.

## CHEMICAL CURRENT SOURCES: MATERIALS AND PROSPECTS

A.B. Yaroslavtsev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119991, Russia,*

<sup>2</sup>*AO "TVEL", Kashirskoye Shosse, 49, Moscow, 115409, Russia*

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru*

In recent years, energy conservation and the transition to environmentally friendly, renewable energy sources have become the main trends in the energy sector. However, the possibilities for using solar, wind and water energy are characterized by significant variability due to daily and seasonal fluctuations. So, energy storage devices are also needed, in order to ensure a constant energy supply. The most important are metal-ion batteries and the hydrogen cycle. The program for the development of hydrogen energy has been adopted in Russia, as in a number of other technologically developed countries, and the construction of factories for the lithium-ion batteries production has begun. This report reviews current trends and advances in materials for advanced chemical power sources.

At the end of the twentieth century, the desire for stable operation of lithium-ion batteries led to the replacement of lithium anodes with carbon ones that prevent the formation of dendrites. However, this significantly limits the energy capacity of batteries, and a return to lithium anodes is seen as an opportunity to increase it. A necessary condition for ensuring their safety is the use of solid electrolytes (inorganic polymers or composites). The development of such electrolytes, along with new cathode materials, is becoming a key task for creating a new generation of lithium batteries.

Environmentally friendly production of relatively cheap hydrogen, its transportation to the point of consumption and the creation of stably operating fuel cells characterized by resistance to low humidity and carbon monoxide impurities are the main tasks of modern hydrogen energy. Catalysts and membrane materials have a key role to play in solving these problems. Similar problems must be solved in the development of other promising current sources, which have received significant attention in recent years - flow batteries and reverse electro dialysis units.

*The work was carried out with the financial support of the RSF, project No. 21-73-20229.*

## OXYGEN EXCHANGE IN NONSTOICHIOMETRIC PEROVSKITES WITH MIXED CONDUCTIVITY

A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: nemudry@solid.nsc.ru*

Oxides with mixed ionic (oxygen) electronic conductivity (MIEC) find their use as membrane materials in catalytic membrane reactors, providing simultaneous separation of oxygen from air and partial oxidation of hydrocarbons, as well as cathode materials in SOFCs. Studying the mechanism of oxygen exchange of MIEC oxides with the gas phase, the factors that determine the kinetics of surface reactions in membrane and electrode materials, is an important task that has attracted the attention of many researchers for several decades.

For the characterization of oxygen exchange in MIEC oxides, which, as a rule, are non-stoichiometric oxides with the  $ABO_{3-\delta}$  perovskite structure, a number of new methods and approaches have been developed at the ISSCM SB RAS. Using the quasi-equilibrium oxygen release (QEOR) method [1], it is possible to obtain quasi-equilibrium dependence of the chemical potential  $\mu_{O_2}$  on oxygen stoichiometry ( $3-\delta$ ) [1]. To study the kinetics of oxygen exchange, the method of oxygen partial pressure relaxation (OPPR) was proposed, where  $p_{O_2}$  is a measured parameter and at the same time carries information about the conditions in the reactor, which can differ significantly from the specified ones [1]. This made it possible to correct the traditional Crank model, taking into account the feedback effect arising from changes in  $p_{O_2}$  in the reactor caused by the intense release or uptake of oxygen by the sample, and determine the true relaxation constant. Using the OPPR method, the dependence of  $E_a$  of the surface exchange rate constant on the oxygen nonstoichiometry  $\delta$  was shown.

The dependence of the thermodynamic and kinetic properties of MIEC oxides on oxygen stoichiometry allows the use of a homological approach: considering them as homologous series ( $\delta$ -homologues) with the difference that traditional series are discrete in chemical composition, while MIEC oxides are continuous in oxygen stoichiometry [1]. For  $\delta$ -homologues, the Brønsted-Evans-Polanyi relation has been established. This approach allows us to deepen our understanding of the mechanism of oxygen exchange in MIEC oxides.

*The work was supported by the State assignment to ISSCM, project No. 121032500059-4.*

[1] Chizhik S., Nemudry A. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 18447.

[2] Chizhik S., Popov M., Kovalev I., Bychkov S., Nemudry A. CEJ, 2022, 450, 137970.

**PROMISING SCIENTIFIC RESEARCH IN ADDITIVE TECHNOLOGIES AND  
THEIR IMPLEMENTATION IN INDUSTRY. EXPANDING THE RANGE OF  
MATERIALS USED AND OPTIMIZING THE TECHNOLOGIES BEING  
DEVELOPED**

O.G. Ospennikova

*Rosatom Fuel Company TVEL, Kashirskoye Shosse, 49, Moscow, 115409, Russia,*

*e-mail: info@aatd.ru*

Additive manufacturing (AM) is the innovative process of creating an object by building it one layer at a time. It is the opposite of subtractive manufacturing, in which an object is created by cutting away at a solid block of material until the final product is complete.

Worldwide 3D printing market continues to have the visible growth and according to experts forecast will achieve near 100 bln USD after Y2030. The same for Russian additive manufacturing market - ecosystem and a pool of players is already formed and saturated by different participants: manufacturers of equipment and materials, distributors, integrators etc. Estimated market size of Russian 3D-printing industry will surpass 23 bln RUB in Y2030. Aviation, Space and Military sectors dominate in Russian AM market structure with the share close to 50%.

The key Role of ROSATOM State Atomic Energy Corporation and Association of Additive Technologies Development (AATD) is to develop and reinforce the competencies of local additive manufacturing companies. Many efforts are destined to R&D activities, support of 3D-printing equipment and materials development, 3D-printing technologies optimization and development, standardization and certification, education programs and initiatives with key Russian Universities and Laboratories.

Currently, many 3D-printing technologies are already presented by Russian market players: SLM - Selective Laser Melting, SLS – Selective Laser Sintering, DED – Direct Energy Deposition including EBAM (Electron Beam Additive Manufacturing) and LENS using laser source, BJ – Binder Jetting, MEX – Material Extrusion and others. In terms of materials – many Russian manufacturers actively developing new production facilities for different metal powders: Titanium allows, Nickel based allows, Steel allows powders, other.

The development of additive manufacturing technologies, 3D-equipment and materials will finally reinforce the import substitution and decrease the Russian dependence of foreign products and components in strategic industrial segments.



## HIGH-ENTROPY OXIDES/OXIFLUORIDES (HEO) AS ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

N.V. Kosova

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: kosova@solid.nsc.ru*

In recent years, new classes of Li-excess cathode and anode materials with a disordered rock salt structure (**DRX**) have attracted increased interest, in which there are no channels for the diffusion of  $\text{Li}^+$  ions. In DRX cathodes of composition  $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}^+$  and transition metal (TM) ions are equally likely to occupy the same octahedral positions in the lattice, and the diffusion of  $\text{Li}^+$  ions occurs by passing from one octahedron to another through an intermediate tetrahedron (o-t-o diffusion). A necessary condition for the transport of  $\text{Li}^+$  ions in DRX is an excess of the Li content over TM by at least 10% (percolation threshold). The specific capacity increases to  $\sim 300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , which is achieved due to multielectronic processes. The presence of fluorine in **oxifluorides** DRX-F ( $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}_{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ , where  $\text{Me}=\text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ) affects the local ordering of  $\text{Mn}^{3+}$  ions, as well as the stability of the  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  redox couple and its contribution to the specific capacity. TM ions, in which the electronic configuration of the valence level is  $d^0$ , such as  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$ , increase the structural stability of DRX oxides, while the remaining TM ions are electrochemically active.

By mixing five oxides of CoO, CuO, MgO, NiO and ZnO in an equimolar ratio with subsequent heat treatment at  $1000^\circ\text{C}$ , high-entropy oxides (**HEO**), i.e. single-phase oxide systems containing five or more cations, were synthesized. Stabilization of such solid solutions ( $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ ) with a rock salt crystalline structure turned out to be possible due to the large contribution of the entropy of mixing to the Gibbs free energy. In addition, it was possible to synthesize oxifluorides  $\text{Li}_x(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) with a rock salt structure (s.g. *Fm-3m*). It was found that only samples with  $x \leq 0.5$  are single-phase, and the best electrochemical characteristics and stability during cycling belong to the sample with the  $\text{Li}_{0.5}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$  composition.

Another group of anode materials are high entropy oxides with a **spinel structure**, for example,  $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$  obtained by the solid-phase synthesis at  $T = 500\text{--}1000^\circ\text{C}$  in air. After ball milling, the particle size is reduced to 20 nm. Its initial specific capacity during cycling in the 0.01–3.0 V range is  $1333.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

*The study was supported by the Russian Science Foundation, Grant No. 21-73-20064.*

## СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ МЕМБРАНЫ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: АНАЛИЗ, ПЕРСПЕКТИВЫ

В.Г. Пономарева

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Развитие водородной энергетики требует создания новых эффективных электрохимических источников энергии. Диапазон средних температур (150-300°C) является оптимальным для создания топливных элементов с точки зрения энергозатрат, скорости электродных процессов, значительно меньших требований к чистоте топлива, использования недорогих конструкционных материалов. Актуальными для этого диапазона являются устройства с мембранами на основе производных полибензимидазола с фосфорной кислотой, а также на основе кислых солей щелочных металлов с общей формулой  $M_xH_y(AO_4)_p$  ( $M=Cs, Rb, K, Na, Li, NH_4$ ;  $A=S, Se, P$ ). Для соединений этого семейства высокая протонная проводимость (до  $6 \cdot 10^{-2}$  См/см для  $CsH_2PO_4$ ), обусловлена структурными факторами и наличием суперпротонных фаз. Технология ТЭ этого типа (SAFCs) позволяет снизить сложность системы, общие затраты, увеличить надежность и срок службы, работать на различных видах топлива и рассматривается как идеальное сочетание существующих технологий. Несмотря на заявленные в 2004 г. высокие удельные характеристики ТЭ с мембраной из  $CsH_2PO_4$ , уровень их развития нуждается в дальнейшем совершенствовании.

В связи с этим интенсивно развивается как совершенствование составов и методов синтеза тонких протонных мембран с большей прочностью, гидрофобностью, так и оптимизация состава и морфологии электрохимически активных электродных композиций для функционирования в длительном режиме. Для совершенствования свойств протонной мембраны используются термически устойчивые фторсодержащие полимерные, а также высокодисперсные добавки.

Работа направлена на анализ состояния дел по среднетемпературным топливным элементам. Рассмотрены разработки функционального материала протонной мембраны на основе  $CsH_2PO_4$ , способы оптимизации ее состава, методы получения, поиск электрокаталитически эффективных электродных композиций для восстановления кислорода в топливных элементах, изучение механизма процессов на межфазных границах. Рассмотрены модифицированные протонные мембраны  $CsH_2PO_4-M$  ( $M =$  фтор- и хлорсодержащие полимеры типа СКФ-26, СКФ-32, Ф-42 и Ф-2М, а также металлоорганические полимеры, типа UiO-66, наноалмаз) и данные по среднетемпературным топливным элементам.

## MEDIUM TEMPERATURE PROTON MEMBRANES AND FUEL CELLS: ANALYSIS, PROSPECTS

V.G. Ponomareva

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

The development of hydrogen energy requires the creation of new efficient electrochemical energy sources. The average temperature range (150-300°C) is optimal for the creating fuel cells in terms of the energy consumption, speed of electrode processes, significantly lower requirements of fuel purity, and the use of the inexpensive structural materials. Relevant for this range are devices with membranes based on polybenzimidazole derivatives with phosphoric acid, as well as on the acid salts of alkali metals with the general formula  $M_xH_y(AO_4)_p$  ( $M=Cs, Rb, K, Na, Li, NH_4$ ;  $A=S, Se, P$ ). For the compounds of this family, the high proton conductivity (up to  $6 \cdot 10^{-2}$  S/cm for  $CsH_2PO_4$ ) is due to the structural factors and the presence of superprotic phases. This type of fuel cell technology (SAFCs) can reduce system complexity, overall costs, increase reliability and service life, operate on a variety of the fuels and is seen as an ideal combination of the existing technologies. Despite the high specific characteristics of fuel cells with a  $CsH_2PO_4$  membrane announced in 2004, the level of their development requires the further improvement.

In this regard, both the improvement of the compositions and methods for the synthesis of thin proton membranes with greater strength and hydrophobicity, as well as the optimization of the composition and morphology of electrochemically active electrode compositions for a long-term operation, are being intensively developed. To improve the properties of the proton membrane, thermally stable fluorine-containing polymers, as well as highly dispersed additives, are used.

The work is aimed at the analyzing the state of affairs in the medium-temperature fuel cells. The development of a functional material for the medium-temperature proton membranes based on  $CsH_2PO_4$ , optimization of its composition, synthesis methods, the search for the electrocatalytically efficient electrode compositions for oxygen reduction in fuel cells, and the study of the mechanism of processes at the interphase boundaries are considered. Modified proton membranes  $CsH_2PO_4-M$  ( $M =$  fluorine and chlorine-containing polymers such as SKF-26, F-42, F-2M and SKF-32, as well as metal organic polymers, UiO-66, and nanodiamonds) are considered. The first data on medium-temperature fuels cells based on them are investigated.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-23-00619.*

**EXPERIMENTAL CAPABILITIES OF NEW SOURCES OF SYNCHROTRON  
RADIATION IN RUSSIA FOR MECHANOCHEMISTRY AND  
SOLID STATE CHEMISTRY**

B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov, N.Z. Lyakhov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: bptolochko@solid.nsc.ru*

The commissioning of new synchrotron radiation sources (SR) in Russia SKIF and SILA (the first is under construction, the second is designing) will bring research in mechanochemistry and solid state chemistry to a new experimental level.

New features of modern SR sources:

1. beam focusing up to 5 nm;
2. anomalous scattering;
3. X-ray spectroscopy, EXAFS;
4. high beam brightness;
5. wide spectrum of radiation up to ~ 10 MeV;
6. temporary resolution up to 100 fs.

New capabilities of modern SR sources can be used to solve problems of mechanochemistry and solid state chemistry:

1. nanotomography of the reaction zone of solid-phase reactions; phase analysis in local domains;
2. nano mapping of the population of crystallographic positions;
3. determination of the charge state of reactants in the nano-region of the reaction zone of solid-phase reactions;
4. study of the kinetics of fast-flowing chemical reactions, including self-propagating high-temperature synthesis, detonation, shock wave synthesis;
5. study of the kinetics of fast-flowing chemical reactions in the depth of the sample, study of nuclear reactions in the zone of the chemical reaction;
6. obtaining the equation of state of reactants of mechanochemical reactions.

## ОКСИД ЦЕРИЯ КАК БАЗОВЫЙ МАТЕРИАЛ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

А.И. Боронин

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: boronin@catalysis.ru*

Современные композитные катализаторы реакций окисления имеют сложный состав, включающий ряд компонентов, которые играют определенную роль в обеспечении эффективного катализа. В этом отношении оксид церия в силу своих уникальных физико-химических свойств является универсальным компонентом композитных катализаторов и может выступать как носитель, промотор и активный компонент в зависимости от состава катализатора. Оксид церия обеспечивает эффективное расходование и восполнение мобильного решеточного кислорода (OSC - oxygen storage capacity) в процессе осуществления реакции без изменения исходной флюоритной структуры. Кроме того, важным свойством оксида церия является способность к химическому взаимодействию (metal support interaction (MSI) эффект) с другими компонентами, вследствие чего может быть получен широкий спектр различных по структуре, размеру и электронному состоянию активных центров.

Ключевым фактором при использовании оксида церия является его дисперсность, так как OSC и MSI эффекты могут проявляться только в его наноразмерном состоянии. В лекции рассматриваются различные химические и физические методы приготовления наноразмерного оксида церия и особенности его применения в каталитических реакциях. Для предотвращения процессов спекания на примере катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> показаны возможности формирования наногетерофазных композитных катализаторов, обладающих высокой термической стабильностью до 1000°C с сохранением свойств низкотемпературного окисления CO. Максимальное диспергирование оксида церия было достигнуто при использовании углеродных наноструктурированных материалов в качестве носителей. В этом случае композиция оксида церия и платиновых металлов может быть нанесена в виде максимально дисперсных компонентов в составе агломератов, в которых наиболее эффективно осуществляется взаимодействие наночастиц оксида церия и кластерных форм платины.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032).*

## CERIUM OXIDE AS A BASE MATERIAL FOR COMPOSITE OXIDATION CATALYSTS

A.I. Boronin

*Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: boronin@catalysis.ru*

Modern composite catalysts of the oxidation reactions have a complex composition, which consists of a number of components that play a certain role in ensuring effective catalysis. In this regard, cerium oxide (ceria), due to its unique physicochemical properties, is a universal component of composite catalysts and can act as a support, promoter and active component depending on the composition of the catalyst. Ceria ensures efficient consumption and replenishment of mobile lattice oxygen (OSC -oxygen storage capacity) during the reaction without changing the original fluorite structure. In addition, an important property of ceria is the ability for chemical interaction (metal support interaction (MSI) effect) with other components, as a result of which a wide set of active centers characterized by different structure, size and electronic state can be obtained.

The key factor when using ceria is its dispersion, since OSC and MSI effects can only appear in its nanosized state. The lecture discusses various chemical and physical methods for preparing nanosized ceria and the features of its use in catalytic reactions. To prevent sintering processes, using Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts as an example, the possibilities of forming nanoheterophase composite catalysts with high thermal stability up to 1000°C, while maintaining the properties of low-temperature CO oxidation, are shown. Maximum dispersion of cerium oxide was achieved using carbon nanostructured materials as supports. In this case, the composition of ceria and platinum metals can be deposited in the form of maximally dispersed components in the composition of agglomerates, in which the interaction of cerium oxide nanoparticles and cluster forms of platinum is most effective.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental assignment for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0032).*

## STUDY ON THE WHOLE INDUSTRY CHAIN OF EXTRACTION, APPLICATION AND RECOVERY OF LITHIUM RESOURCES

S. Xu, B. Ma, L. Su, Q. Wang, F. Li

*School of Chemistry & Chemical Engineering, Linyi University, Linyi, 276005, China*

*e-mail: lifaqqiang@lyu.edu.cn*

The rapid development of lithium-based energy has boosted the global lithium demand, leading to lithium supply shortage worldwide and the rocketing lithium price in past years. Currently, extraction of lithium from salt lakes with high  $Mg^{2+}/Li^+$  is one of great concern. We have constructed a selective migration separation and extraction model based on the saline phase chemistry-depth and efficient removal of impurities-conversion crystallization technology. The basic mechanism of  $Mg^{2+}/Li^+$  separation of the complex saline solution system is developed. We have further formed a patent pool to develop the new technology of "Selective Ion Migration" membrane separation. This technology is applied to lithium extraction from Dongtai Salt Lake in Qinghai, solving the world problem and achieving significant social benefits and scientific significance.

In addition, a series of Li-rich materials have synthesized for using as cathode materials of Lithium-ion batteries, such as  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ , etc. The rate capability of assembled cell exceeds 300 and 145 mAh  $g^{-1}$  at rate of 0.1 C and 5 C, respectively. The Lithium-ion batteries performance in low temperature was also enhanced by addition the borate lithium salt such as LiDFOB, LiBOB,  $LiBF_4$ , etc., and the modification of multiple mixed solvents such as low melting point electrolyte PC, DEC, etc. The produced by the company, At -40 °C, the discharge capacity retention rate of 18650-20D batteries at 0.5 C is greater than 85%, and the discharge capacity retention rate is greater than 80% at 1C.

We also focused on battery dismantling processes and electrode material recovery from waste lithium batteries. The wet process is used for the recovery of  $LiFePO_4$  and ternary materials. The efficient and environmentally friendly recovery process has developed by adjusting acid solutions, leaching agents, and extractants in the wet process.



## МЕХАНИЗМЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Т.А. Аكوпова, А.Н. Зеленецкий

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Профсоюзная, 70, Москва, 117393, Россия, e-mail: akopova@ispm.ru*

Как известно, в механохимических процессах поле напряжений создается при воздействии на твердые вещества высокого давления и давления со сдвигом, а основные каналы релаксации зависят от способов механической обработки и физико-химических свойств активируемых веществ. При твердофазной реакционной экструзии давление на смеси реагентов не превышает 0.5 ГПа, при этом сдвиговые деформации имеют неограниченно высокие значения. Поэтому существенную роль играет продолжительность механического воздействия и температура обработки, способствующая повышению пластичности реакционных систем. Нами показано, что совместное пластическое деформирование твердых смесей, содержащих полисахарид и органические реагенты, при температурах преимущественно в диапазоне 0.5÷0.7 от температуры плавления, приводит к диспергированию компонентов смеси на сегментально-молекулярном уровне, так как присутствие второго компонента препятствует развитию релаксационных процессов. Преодоление диффузионных ограничений за счет приложенного механического воздействия сопровождается взаимодействием с образованием водородных, ионных и ковалентных связей с высокой степенью конверсии функциональных групп реагентов. Это показано на примере многих пар реагентов – хитина со щелочью, хитозана с карбоновыми кислотами различного строения, лактидом, алкилгалогенидами, глицидиловыми эфирами алканов и др., и согласуется с существующими представлениями в области теории механохимического синтеза о предпочтительности низких температур для эффективного протекания твердофазных химических реакций. Изучены многие типы химических реакций как низкомолекулярных органических веществ, так и полимераналогичные превращения макромолекул различной структуры и природы, реакции привитой сополимеризации. Показано, что степень превращения реагентов и направление реакции при твердофазном синтезе зависят от химической активности функциональных групп реагентов в выбранных условиях механохимического синтеза.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-20057,  
<https://rscf.ru/project/24-23-20057/>.*

## MECHANISMS OF MECHANOCHEMICAL ORGANIC REACTIONS DURING SOLID-STATE REACTIVE EXTRUSION

T.A. Akopova, A.N. Zelenetskii

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS,  
Profsoyuznaya, 70, Moscow, 117393, Russia, e-mail: akopova@ispm.ru*

As is known, in mechanochemical processes, a stress field is created when solids are exposed to high pressure and shear pressure, and the main relaxation channels depend on the methods of mechanical processing and the physicochemical properties of the activated substances. During solid-state reactive extrusion, the pressure to which mixtures of reagents are subjected does not exceed 0.5 GPa, while shear strains have unlimitedly high values. Therefore, the duration of mechanical action plays a significant role, as well as the processing temperature, which helps to increase the plasticity of reactive systems. We have shown that joint plastic deformation of solid mixtures containing polysaccharide and organic reagents, at temperatures mainly in the range of  $0.5\div 0.7$  from the melting point, leads to the dispersion of the mixture components at the segmental-molecular level, since the presence of the second component prevents the development of relaxation processes. Overcoming diffusion limitations due to the applied mechanical action is accompanied by interaction with the formation of hydrogen, ionic and covalent bonds with a high degree of conversion of the functional groups of the reagents. This is shown by the example of many pairs of reagents - chitin with alkali, chitosan with carboxylic acids of various structures, lactide, alkyl halides, glycidyl ethers of alkane, etc., and is consistent with existing ideas in the field of the theory of mechanochemical synthesis about the preference of low temperatures for the effective occurrence of solid-state chemical reactions. Many types of chemical reactions of both low-molecular organic substances and polymer-analogous transformations of macromolecules of various structures and nature, as well as graft copolymerization reactions, have been studied. It has been shown that the degree of conversion of the reagents and the direction of the reaction during solid-state synthesis depend on the chemical activity of the functional groups of the reagents under the selected conditions of mechanochemical synthesis. The study of the structure of the obtained derivatives showed the high chemical homogeneity of the products of solid-state reactions. While the time and temperature required under the action of pressure and shear, are significantly less than in the corresponding liquid-phase processes.

*The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-23-20057,  
<https://rscf.ru/en/project/24-23-20057/>.*

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ В ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ  
ЭЛЕМЕНТАРНОГО БОРА В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ  
ПРИМЕНЕНИЕ В БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ**

С.А. Успенский<sup>1,2,3</sup>, П.А. Хаптаханова<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*АНО МНИЦИТ Мартинекс, Павловская, 7, Москва, 115093, Россия,*

*e-mail: s.a.uspenski@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,*

*Профсоюзная, 70, Москва, 117393, Россия,*

<sup>3</sup>*Институт ядерной физики СО РАН им. Г.И. Будкера, пр-кт Акад. Лаврентьева, 11,*

*Новосибирск, 630090, Россия*

На данном этапе развития нанотехнологий существует несколько различных подходов к синтезу наночастиц бора. К ним относятся синтез из газовой или твердой фазы, а также сочетание этих методов [1]. В настоящем докладе обсуждаются преимущества механохимических методов получения наночастиц бора в твердой и жидкой фазах [2], характеристики и области применения наночастиц бора, которые имеют потенциал для использования в бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ).

В настоящее время применение нанотехнологий в БНЗТ позволило решить вопросы, связанные с достижением высоких концентраций бора в опухолевых клетках и снижением побочных эффектов [1]. Наночастицы могут предложить значительные преимущества по сравнению с традиционной доставкой лекарств, поскольку они обладают превосходными свойствами, такими как контролируемый механизм действия, различные методы введения и способность транспортировать как органические, так и неорганические частицы лекарства. Специальные полимерные композиции, связывающие наночастицы бора, в первую очередь нацелены на участок опухоли из-за их химического сродства к злокачественным тканям. Разработка потенциально новой формы препарата на основе наночастиц бора будет способствовать дальнейшим исследованиям в области БНЗТ с перспективой последующего клинического применения разработанного препарата в России и мире.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (Проект № 19-72-30005).*

[1] S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova. Boron nanoparticles in chemotherapy and radiotherapy: the synthesis, state-of-the-art, and prospects. Russ. Chem. Bull. V. 71. p. 2533-2560 (2022).

[2] S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova, et al. Elemental Boron Nanoparticles: Production by Ultrasonication in Aqueous Medium and Application in BNCT. Doklady Chemistry. V. 491. p. 45-48 (2020).

**MECHANOCHEMICAL APPROACHES TO OBTAINING BORON  
NANOPARTICLES IN POLYMER COMPOSITIONS AND THEIR APPLICATION  
IN BORON-NEUTRON CAPTURE THERAPY**

S.A. Uspenskii<sup>1,2,3</sup>, P.A. Khaptakhanova<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*MARTIN'EX Internanational Research and Development Center,*

*Pavlovskaya, 7, Moscow, 115093, Russia, e-mail: s.a.uspenski@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS,*

*Profsoyuznaya, 70, Moscow, 117393, Russia,*

<sup>3</sup>*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS,*

*Acad. Lavrentieva Pr., 11, Novosibirsk, 630090, Russia*

At this stage of development of nanotechnologies, there are several different approaches to the synthesis of boron nanoparticles. These include synthesis from gas or solid phase, as well as a combination of these methods [1]. This report discusses the advantages of mechanochemical methods for obtaining boron nanoparticles in solid and liquid phases [2], the characteristics and applications of boron nanoparticles that have the potential for use in boron neutron capture therapy (BNCT).

Currently, the application of nanotechnologies in BNCT has helped address issues related to achieving high concentrations of boron in tumor cells and reducing side effects [1]. Nanoparticles can offer significant advantages compared to conventional drug delivery, as they possess excellent properties such as a controlled mechanism of action, various administration methods, and the ability to transport both organic and inorganic drug particles. Special polymer compositions that bind boron nanoparticles primarily target the tumor site due to their chemical affinity to malignant tissues. The development of a potential new form of medication based on boron nanoparticles will contribute to further research in the field of BNCT with the prospect of subsequent clinical application of the developed drug in Russia and worldwide.

*This research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 19-72-30005).*

[1] S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova. Boron nanoparticles in chemotherapy and radiotherapy: the synthesis, state-of-the-art, and prospects. *Russ. Chem. Bull.* V. 71. p. 2533-2560 (2022).

[2] S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova, etc. Elemental Boron Nanoparticles: Production by Ultrasonication in Aqueous Medium and Application in Boron Neutron Capture Therapy. *Doklady Chemistry.* V. 491. p. 45-48 (2020).

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

К.Х. Чжан<sup>1</sup>, В. Сю<sup>1</sup>, В.И. Евсеенко<sup>2</sup>, Е.С. Метелева<sup>2</sup>, Т.Г. Толстикова<sup>3</sup>, М.В. Хвостов<sup>3</sup>,  
Н.Е. Поляков<sup>1,2,4</sup>, О.Ю. Селюткина<sup>2,4</sup>, А.В. Душкин<sup>1,2</sup>, Н.З. Ляхов<sup>2</sup>, В. Су<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Инновационный центр зеленой фармацевтики дельты реки Янцзы,*

*Чжэцзянский технологический университет, Ханчжоу, Китай,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,*

*e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия,*

<sup>4</sup>*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

Физико-химические и фармакологические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных систем/комплексов типа "гость-хозяин" исследовались в рамках Российско-Китайских совместных исследовательских программ институтов СО РАН и Чжэцзянским технологическим университетом (КНР). "Гость" - это молекула лекарственных веществ, а "хозяин" – макромолекула полисахарида, мицеллы сапонинов, частицы диоксида кремния и т.д. Усиление фармакологического действия таких структур достигается за счет повышения водорастворимости и трансмембранной проницаемости молекул лекарственных средств. Наиболее эффективными "хозяевами" в изученных системах являются растительные метаболиты – глицирризиновая кислота и ее соли, а также полисахарид арабиногалактан из древесины лиственницы сибирской. Для получения водорастворимых супрамолекулярных систем использовалась оригинальная механохимическая технология, разработанная в ИХТТМ СО РАН. В этом случае супрамолекулярные системы образуются в процессе твердофазного синтеза и растворения полученных дисперсий в водных средах. В результате исследований большого количества широко используемых лекарственных средств различных фармакологических классов показано, что включение молекул лекарственных средств в эти надмолекулярные системы позволяет значительно повысить биодоступность, эффективность и безопасность их действия, в 2-150 раз уменьшить эффективную терапевтическую дозу лекарственных средств и вредные побочные эффекты.

*Исследования проведены по проектам научно-технического плана провинции Чжэцзян (№ 2019C04023), Национальной программы ключевых исследований и разработок (№ 2021YFC2101000) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWGF-2021-0003, № 121032500061-7, № 122040400038-4).*

## MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED SUPRAMOLECULAR DRUG DELIVERY SYSTEMS

Q.H. Zhang<sup>1</sup>, W. Xu<sup>1</sup>, V.I. Evseenko<sup>2</sup>, E.S. Meteleva<sup>2</sup>, T.G. Tolstikova<sup>3</sup>,  
M.V. Khvostov<sup>3</sup>, N.E. Polyakov<sup>1,2,4</sup>, O.Yu. Selyutina<sup>2,4</sup>, A.V. Dushkin<sup>1,2</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>2</sup>,  
W. Su<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China,*

*e-mail: 2457896067@qq.com (W-J.S.), pharmlab@zjut.edu.cn (W-K.S.),*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia,  
e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia,*

<sup>4</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Physicochemical and pharmacological properties of mechanochemically synthesized supramolecular systems/complexes of the "guest-host" type have been studied in the investigations of Institutes of the SB RAS in cooperation with Chinese Zhejiang University of Technology. The "guest" is a molecule of medicinal substances, and the "host" is a carrier particle - a macromolecule of polysaccharide, a saponines micelles, particles of silicon dioxide, etc. The strengthening of the pharmacological effect of such structures is achieved by increasing the water-soluble and trans-membrane permeability of drug molecules. The most effective "hosts" of the studied carriers are plant metabolites – glycyrrhizic acid and its salts, as well as the polysaccharide arabinogalactan from wood of *Larix Siberica*. An original solid-phase mechanochemical technology has been developed to obtain water soluble supramolecular systems from solid dispersions of components. In this case, supramolecular systems are formed in the process of solid-phase synthesis, or by dissolving the obtained dispersions in aqueous media. As a result of studies of a large number of widely used drugs of various pharmacological classes, it has been shown that the inclusion of drug molecules in these supramolecular systems can significantly increase the bioavailability, effectiveness and safety of their action and significantly (by 2-150 times) reduce the effective therapeutic dose of drugs, reduce (up to complete disappearance in some cases) harmful side effects.

*This research was carried out within the Zhejiang Province Science and Technology Plan Project (No. 2019C04023), National Key Research and Development Program (No. 2021YFC2101000), funding from the Russian Ministry of Science and Higher Education (FWGF-2021-0003, No. 121032500061-7, No. 122040400038-4).*

## HIGHLY EFFICIENT PREPARATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS BY MECHANO-ENZYMATIC HYDROLYSIS

Q.H. Zhang

*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China,  
e-mail: 2457896067@qq.com (W-J.S.), pharmlab@zjut.edu.cn (W-K.S.)*

An one-step mechano-enzymatic hydrolysis (MEN) method was developed to prepare cellulose nanocrystals (CNCs) under liquid assisted grinding (LAG) conditions. The mechanism of MEH to afford high yields of CNCs was elucidated and the rate constant of CNC production was 10 times higher than that of reducing sugar, which is significantly different from the solution hydrolysis. And the activities of endo-1,4-beta-D-glucanase and exo-1,4,-beta-D-glucanase were mainly maintained and the activity of beta-glucosidase was inhibited by mechanical force.



## DEVELOPMENT OF TRIPTOLIDE DRUG DELIVERY SYSTEM FOR ENHANCE SOLUBILITY, STABILITY AND BIOAVAILABILITY

Hu Ke<sup>1</sup>, M. Zhao<sup>1</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>, V.I. Evseenko<sup>2</sup>, E.S. Meteleva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China,*

*e-mail: xuwenhao@zjut.edu.cn,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru*

Triptolide (TP) is the most active epoxy diterpene isolated from *Tripterygium wilfordii*, it had been reported as a versatile drug, including anti-inflammatory, anti-tumor, immunomodulatory. TP is also a unique drug which is widely used in nephropathy. However, TP has very poor water solubility, low bioavailability and very unstable which seriously limits its clinical application. Therefore, we developed and screened series drug delivery system of TP by mechanochemical solvent-free preparation. Finally, the most suitable system and optimal conditions are Triptolide and Polygonatum polysaccharide (TP-PSP), with a milling condition of 1:100 and a milling time of 2 hours. The solubility and stability of TP enhanced 5-10-folds, and its release rate is significantly improved.

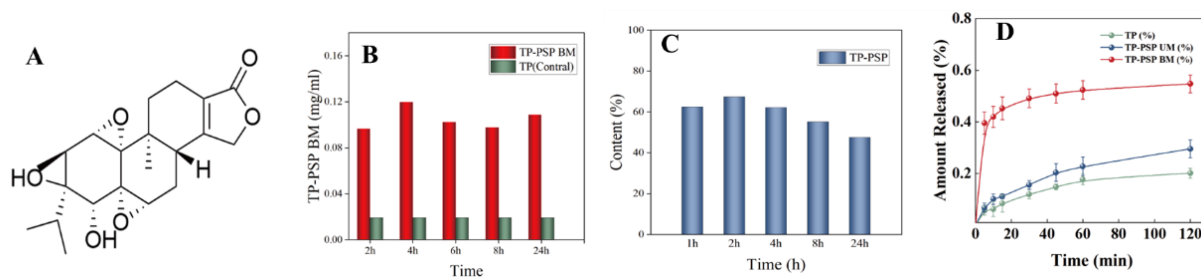


Fig. 1: **A:** Structure of TP. **B:** Solubility comparison. **C:** TP-PSP BM content. **D:** release profiles of TP-PSP BM, TP-PSP UM, and TP.

In summary, we built a nanoparticle drug delivery system TP-PSP with enhancing solubility of TP and dramatically decreasing decompose of TP during preparation, The above studies are favorable for the development of high-performance TP drugs and have a very strong application potential.

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ГИБРИДНОЙ 2D- и 3D-ПЕЧАТИ  
КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОНИКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

А.И. Титков<sup>1</sup>, О.А. Логутенко<sup>1</sup>, А.М. Воробьев<sup>1</sup>, И.А. Мальбахова<sup>1</sup>, А.С. Багишев<sup>1</sup>,  
Т.А. Борисенко<sup>1</sup>, С.Г. Баев<sup>2</sup>, В.П. Бессмельцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.titkov@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,*

*пр-кт акад. Коптюга, 1, Новосибирск, 630090, Россия*

С развитием печатной и носимой электроники, интернета вещей, персонализированной медицины, «зеленых» технологий в энергетике активно разрабатываются новые типы аддитивных технологий, такие как 3D-микро/нанопечать (в том числе печать металлом), «биопечать», печать на 3D-объектах, 4D-печать и различные варианты гибридной печати для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов [1].

В докладе представлен краткий обзор современного состояния дел в области развития аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для электроники и энергетике. Рассмотрены особенности формирования методом струйной печати и лазерной обработки электропроводящих элементов и пленок с использованием композиционных печатных составов на основе наночастиц металлов. Также приведены результаты исследования микроструктуры, пористости и электрических характеристик анодных, электролитных слоев и полужеек ТОТЭ, сформированных развивающимися в ИХТТМ СО РАН «гибридными» вариантами печати с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля, циркония и церия с интегрированной послойной лазерной постобработкой.

*Работа с анодными материалами NiO/YSZ выполнена в рамках гранта РФФИ (№. 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8).*

[1] D. Bourell et al. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2017, 66, 659-681.

[2] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Chem Rev., 2017, 117(15), 10212-10290.  
doi: 10.1021/acs.chemrev.7b0007.

[3] S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos, C. Mattevi, Mater. Adv., 2021, 2, 540-563.

## MATERIALS AND HYBRID 2D- AND 3D-PRINTING TECHNOLOGIES TO PRODUCE COMPONENTS FOR ELECTRONICS AND ELECTROCHEMICAL DEVICES

A.I. Titkov<sup>1</sup>, O.A. Logutenko<sup>1</sup>, A.M. Vorobyev<sup>1</sup>, I.A. Malbakhova<sup>1</sup>, A.S. Bagishev<sup>1</sup>,  
T.A. Borisenko<sup>1</sup>, S.G. Baev<sup>2</sup>, V.P. Bessmeltsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.titkov@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Automation and Electrometry SB RAS,  
Academician Koptyug Av. 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

With the advent of printed and wearable technologies, the Internet of things, personalized medicine, and green energy technologies, new types of additive manufacturing, such as 3D micro/nanoprinting (including metal printing), “bioprinting,” and printing on 3D objects, 4D printing and various hybrid printing options to produce complex, including microscopic, multicomponent and multifunctional 3D objects, are actively developing [1].

This paper reviews briefly the state-of-the-art developments in the field of additive manufacturing technologies to produce elements for functional devices used in electronics and power industry. The features and capabilities of 3D inkjet printing of the compositions based on metal nanoparticles combined with layer-by-layer laser treatment to fabricate electrically conductive elements and films are discussed. Results of the study of the microstructure, porosity and electrical properties of the solid oxide fuel cell (SOFC) components fabricated from the ceramic pastes based on nano-sized nickel, zirconium and cerium oxide by hybrid 3D inkjet printing are also reported.

*The research was supported (electrolytes fabrication) within the state assignment to the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (project No. 122032900069-8) and it was also partially supported (NiO/YSZ anode fabrication) by the Russian Science Foundation (grant No. 21-79-30051).*

[1] D. Bourell et al. CIRP Annals - Manufacturing Technology 66 (2017) 659–681.

[2] Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R., Chem Rev. 2017, 117(15):10212-10290.  
doi: 10.1021/acs.chemrev.7b0007.

[3] S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos, C. Mattevi, Mater. Adv., 2021, 2, 540-563.

**SYNTHESIS OF COMPLEX ALLOYED POWDER MATERIALS FOR ADDITIVE  
MANUFACTURING IN PETER THE GREAT ST. PETERSBURG POLYTECHNIC  
UNIVERSITY**

N.G. Razumov, A.A. Popovich

*Institute of Machinery, Materials and Transport, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic  
University, Polytechnicheskaya Str., 29, Saint-Petersburg, 195251, Russia,  
e-mail: n.razumov@onti.spbstu.ru*

The current pace of industrial development requires the introduction of advanced methods for the production metal products with complex shapes. One of them is additive technologies (AT), which combine digital design to create computer models of future parts and itself the product manufacture by adding material layer-by-layer on special equipment.

To expand the areas of AT application in industry, it is necessary to significantly expand the alloys range and, if possible, reduce their cost. To do this, it is necessary to develop and implement fundamentally new methods for the production of complex alloyed powder alloys, one of which is mechanical alloying (MA) with plasma spheroidization or granulation. A number of powder manufacturers, such as LPW Technology Ltd (UK), 6K Inc. (USA), Advanced Technology & Materials Co., Ltd (PRC), etc. have some experience in this area. However, there is a lack of comprehensive scientific research in this area.

The report presents the results of research at SPbPU in the complex alloyed powder materials synthesis field for additive manufacturing using mechanical alloying with followed plasma spheroidization.

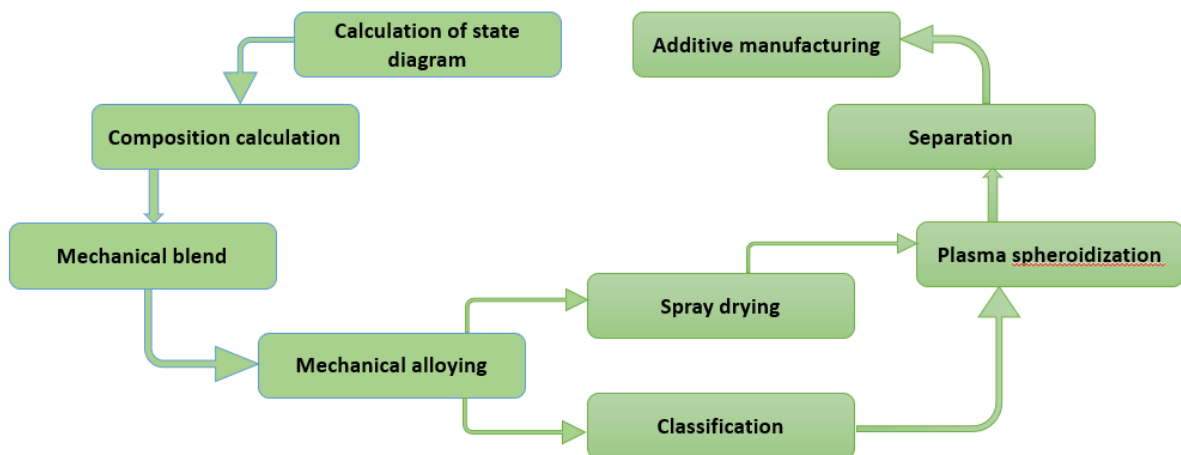


Fig. 1. Technological scheme synthesis of the complex alloyed powders for AM.

**DEVELOPMENT OF POROUS BIOMATERIALS BASED ON  
ELECTROEXPLOSIVE NANOPARTICLES Ti/Al: PROPERTIES OF  
COMPOSITION SELECTION, MODES OF 3D-PRINTING AND A PROCESSING  
OF PRODUCTS**

L.Yu. Ivanova<sup>1</sup>, O.V. Bakina<sup>1,2</sup>, N.V. Svarovskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National Research Tomsk State University, Lenin, 36, Tomsk, 634050, Russia,*

*e-mail: ivanova\_lu@ispms.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian  
Academy of Sciences, Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia,*

*e-mail: ovbakina@ispms.ru*

With the development of additive technologies, a specific task class on creating composites for medical purpose, especially biomaterials, which contact the human body, was formed at that time. A lot of attention is paid to Titanium Oxide (IV) as materials for implants thanks to its bioinertness and low toxicity. For the optimization of mechanical properties materials, which are based on TiO<sub>2</sub>, are combined with Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), possessing hydrophilicity, hardness and cytocompatibility [1]. By adding a pore agent, a modification of implants is produced for the support the acceptable osseointegration.

At the presented work composites TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the porosity in the range of 20–50 % were firstly received with the using of bicomponent nanoparticles Ti/Al and urea as a pore agent. The technique of the pieces' production with the 3D-printing method, including the printing mode, the debiding and the sintering, has already been developed. It is established that the using of nanoparticles Ti/Al facilitates the production of pieces with the optimal modules of elasticity for the cortical bone's substitution(2,33 HPa) and the low toxicity in the experiments in vitro (cell viability 3T3 more than 90 %). In all cases the amount of the released ions in the solution SBF is much lower than maximally acceptable values. The received materials have a great potential in using as the biomaterials for producing of scaffolds and connecting screws with the method of additive technologies.

*The present work was financially supported by Russian Science Foundation (Grant 21-79-30006).*

[1] Michalak M. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> on the microstructure and phase composition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> APS sprayed coatings // Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences. 2021. V. 69. №. 2.

## СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АПКМ И 3D DLP И SLA ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

О.О. Тужиков<sup>1</sup>, Б.А. Буравов<sup>1</sup>, Али Аль-Хамзави<sup>1</sup>, С.А. Трубачев<sup>2</sup>,  
А.Г. Шмаков<sup>2</sup>, О.И. Тужиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Волгоградский государственный технический университет,  
пр-кт Ленина, 28, Волгоград, 400005, Россия, e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

Разработанный на базе Волгоградского Государственного Технического Университета способ получения фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов на основе промышленно-доступного сырья, позволяет получать линейку продуктов с различной функциональностью. Использование, как индивидуальных соединений, так и их смесей в качестве связующих, дает возможность изготовления армированных полимерных композиционных материалов (АПКМ) с широким уровнем физико-механических свойств и сопротивлением ударным нагрузкам. Получаемые АПКМ относятся к группам трудногорающие и самозатухающие материалы, обладают свойствами огнепреградителей и могут быть использованы в качестве перегородок и элементов несущих конструкций транспортных средств, в том числе в авиационной технике, так как по уровню свойств удовлетворяют требованиям АП 25. По данным ультразвуковых исследований качество получаемых АПКМ с использованием инфузионных технологий не уступает качеству изделий, получаемых с использованием автоклавного формования.

Наравне с вышесказанным полученные индивидуальные соединения олигоэфир(мет)акрилатов и их смеси могут быть использованы в качестве сырья для изготовления изделий и деталей методом 3D DLP и SLA печати, обладающих трудногорючими и самозатухающими свойствами.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00295).*

**BINDERS FOR RPKM AND 3D DLP AND SLA PRINTING PRODUCTS WITH  
REDUCED FLAMMABILITY**

O.O. Tuzhikov<sup>1</sup>, B.A. Buravov<sup>1</sup>, Ali Al-Hamzawi<sup>1</sup>, S.A. Trubachev<sup>2</sup>,  
A.G. Shmakov<sup>2</sup>, O.I. Tuzhikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Volgograd State Technical University, Lenin Avenue, 28, Volgograd, 400005,  
e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,  
Institutskaya, 3, Novosibirsk, 630090, Russia*

A method for producing phosphorus-containing oligoester(meth)acrylates based on industrially available raw materials, developed on the basis of the Volgograd State Technical University, allows us to obtain a line of products with different functionality. The use of both individual compounds and their mixtures as binders makes it possible to manufacture reinforced polymer composite materials (RPCM) with a wide level of physical and mechanical properties and resistance to impact loads. The resulting RPCM belong to the groups of low-burning and self-extinguishing materials, have fire-extinguishing properties and can be used as partitions and elements of load-bearing structures of vehicles, including in aviation technology, since the level of properties meets the requirements of AP 25. According to ultrasonic studies, the quality of the resulting RPCM using infusion technologies is not inferior to the quality of products obtained using autoclave molding.

Along with the above, the obtained individual compounds of oligoester(meth)acrylates and their mixtures can be used as raw materials for the manufacture of products and parts using 3D DLP and SLA printing, which have low-flammability and self-extinguishing properties.

*The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-19-00295).*

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИХ ФАЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ

Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина, И.И. Гайнутдинов

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Органические соли замещенного аммония - широкий класс ионных соединений, обладающих широким спектром физико-химических свойств. Многие соли обладают высокотемпературными ориентационно-разупорядоченными пластическими фазами, при этом имеется мало работ, посвященных исследованию ионной проводимости этих фаз. Тем не менее, имеющиеся данные показывают, что пластические фазы, представляющие собой промежуточные состояния между ионными жидкостями и твердыми электролитами, характеризуются необычными транспортными свойствами.

В данной работе представлен обзор данных по термодинамическим и транспортным свойствам соединений замещенного аммония с различными катионами, отличающимися размером и формой. Было показано, что изменение формы катиона сопровождается изменением термодинамических параметров фазовых превращений и их ионной проводимости. Максимальными значениями ионной проводимости обладают ионные соли, катион которых представляет собой наиболее сильно искаженный тетраэдр. Примерами солей с асимметричными катионами являются соли пирролидиния и пиперидиния, которые обладают наименьшими температурами плавления и наибольшими значениями проводимости. Эти соли являются наиболее разупорядоченными и относятся к пластическим фазам, о чем свидетельствуют низкие значения энтропии их плавления. Для выяснения механизма ионного переноса было проведено моделирование этих солей методом молекулярной динамики. Было показано, что эти соли легко аморфизуются, процессы переноса катионов и анионов сопряжены, не обнаружено существования точечных дефектов. Гетерогенное допирование солей добавками нанокристаллических оксидов или наноалмазов приводит к аморфизации и резкому росту ионной проводимости, что подтверждается результатами компьютерного моделирования. В работе обсуждаются причины наблюдаемых явлений и факторы, обуславливающие рост проводимости этих систем.

*Работа проведена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.*



## TRANSPORT PROPERTIES OF PLASTIC PHASES IN ORGANIC SALTS OF SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS

N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu.G. Mateyshina, I.I. Gainutdinov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Organic salts of substituted ammonium are a wide class of ionic compounds with various physicochemical properties. Many salts possess high-temperature orientationally disordered plastic phases, while there are few works devoted to the study of the ionic conductivity of these phases. Nevertheless, the available data show that plastic phases, which represent intermediate states between ionic liquids and solid electrolytes, are characterized by unusual transport properties.

This paper presents a review of data on the thermodynamic and transport properties of substituted ammonium compounds with various cations differing in size and shape. It was shown that the change in the shape of the cation is accompanied by a change in the thermodynamic parameters of phase transformations and their ionic conductivity. The maximum values of ionic conductivity are observed for ionic salts whose cation is the most strongly distorted tetrahedron. Examples of salts with asymmetric cations are pyrrolidinium and piperidinium salts, which have the lowest melting points and highest conductivity values. These salts are the most disordered and belong to the plastic phases, as evidenced by the low values of the entropy of their melting.

To elucidate the mechanism of ionic transfer, these salts were modelled by molecular dynamics method. It was shown that these salts are easily quenched from the melt to an amorphous state, the processes of cation and anion transfer are conjugated, and the existence of point defects was not detected. Heterogeneous doping of the salts by additions of nanocrystalline oxides or nanodiamonds leads to amorphization and a sharp increase in ionic conductivity, which is confirmed by the results of computer simulations. The paper discusses the reasons for the observed phenomena and the factors responsible for the growth of the conductivity of these systems.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302.*

## ACTIVATED ALUMINUM BASED HYDROGEN CARTRIDGE MATERIAL FOR USE IN COMPACT ENERGY SYSTEMS

A.I. Nizovskii, A.N. Shmakov, A.V. Kulikov, E.A. Suprun, V.I. Bukhtiyarov

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: niz@catalysis.ru*

As part of the development of hydrogen energy, the involvement of small energy consumers in it poses the task of obtaining hydrogen at the point of use in the quantity required to meet local needs. In this case, low-power hydrogen fuel cells are ideal as a source of electrical energy, and, therefore, the task arises of creating a pair: a hydrogen cartridge - a fuel cell. Reactions of metals with water can be used as a source of hydrogen for the cartridge, among which aluminum is the undisputed leader in the cost-effectiveness ratio.

It has been established that the efficiency of interaction between Ga-In eutectic and aluminum alloys depends on their morphology. The high reactivity of the alloys obtained in the process of activating treatment is associated with the formation of a nanostructured material in which the Ga-In eutectic components are evenly distributed along the grain boundaries of the entire mass of the material, and in a liquid state.

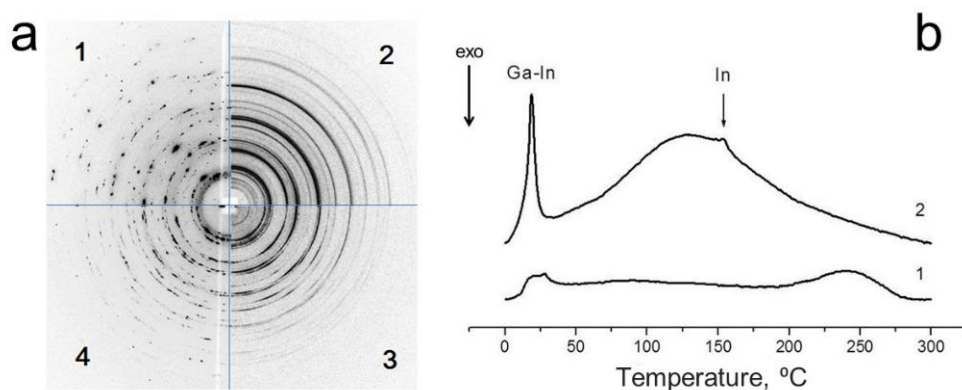


Fig. 1. a) diffraction patterns of activated by Ga-In eutectic alloy D16T, obtained using the “transmission” technique ( $\lambda = 0.1784 \text{ \AA}$ ): (1) – material that has lost activity after long-term storage in atmospheric conditions; (2) – initial alloy D16T; (3) – D16T alloy activated by pure gallium; (4) – D16T alloy activated by Ga-In eutectic. b) DSC data: – material that has lost activity after long-term storage under atmospheric conditions; (2) – D16T alloy activated by Ga-In eutectic.

It has been established that the efficiency of interaction between Ga-In eutectic and aluminum alloys depends on their morphology. The high reactivity of the alloys obtained in the process of activating treatment is associated with the formation of a nanostructured material in which the Ga-In eutectic components are evenly distributed along the grain boundaries of the entire mass of the material, and in a liquid state.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

И.Н. Багрянцева, Ю.Е. Кунгурцев, В.Г. Пономарева

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

В последние годы значительно вырос интерес к среднетемпературным топливным элементам (ТЭ) с мембранами из твердых электролитов, поскольку данный диапазон температур (130-350°C) является оптимальным с точки зрения энергозатрат, возможностей использования недорогих конструкционных материалов. Наличие у CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> суперионной кубической фазы Pm-3m с протонной проводимостью  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  См/см при T=250°C создает перспективы его использования в качестве мембраны ТЭ. Разработка композиционных полимерных систем на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и полимеров позволит улучшить механические характеристики и гидрофобные свойства мембран.

Было проведено детальное исследование протонной проводимости, структурных свойств, прочностных характеристик и морфологии композиционных электролитов (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x полимер (x-массовая доля полимера). Выбранные в качестве добавки сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26) и тетрафторэтиленом (Ф-42, Ф-2М), ультрадисперсный ПТФЭ и поливинилбутираль обладают высокими прочностными характеристиками, являются диэлектриками, обладают высокой химической и термической стойкостью. Растворимость полимеров в полярных органических растворителях делает возможным изготовление тонкопленочных мембран (~50 мкм) на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, обладающих высокими значениями прочности на разрыв (5-7 МПа), сравнимыми с используемыми полимерными мембранами. Были подобраны условия для приготовления мембран с равномерным распределением компонентов. Было изучено изменение транспортных свойств электролитов в зависимости от состава, температуры и парциального давления водяного пара. Рассматриваемые материалы (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x полимер являются представителями систем типа «проводник-изолятор», наблюдается снижение протонной проводимости за счет перколяционного эффекта, при этом при малой доле добавки значения остаются достаточно высокими для исследования мембран в ТЭ. Были оценены электрохимические характеристики водород-воздушных ТЭ с исследованными мембранами.

## POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTES BASED ON CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

I.N. Bagryantseva, Yu.E. Kungurtsev, V.G. Ponomareva

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

In recent years, interest in medium-temperature fuel cells (FC) with membranes made of solid electrolytes has grown significantly, since this temperature range (130-350°C) is optimal in terms of energy consumption and the possibility of using inexpensive structural materials. The presence of a superionic cubic phase Pm-3m in CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> with a proton conductivity of  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  S/cm at T=250°C creates prospects for its use as a fuel cell membrane. The development of composite polymer systems based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and polymers will improve the mechanical characteristics and hydrophobic properties of membranes.

A detailed study of proton conductivity, structural properties, strength characteristics and morphology of composite electrolytes (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x polymer (x-mass fraction of polymer) was carried out. The copolymers of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene (SKF-26) and tetrafluoroethylene (F-42, F-2M), ultrafine PTFE and polyvinyl butyral selected as additives have high strength characteristics, are dielectrics, and have high chemical and thermal resistance. The solubility of polymers in polar organic solvents makes it possible to produce thin-film membranes (~50 μm) based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, which have high tensile strength values (5-7 MPa), comparable to the used polymer membranes. Conditions were selected for the preparation of membranes with a uniform distribution of components. The change in the transport properties of electrolytes was studied depending on the composition, temperature and partial pressure of water vapor. The materials under consideration (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-x polymer are representatives of “conductor-insulator” type systems; a decrease in proton conductivity is observed due to the percolation effect, while at a small fraction of the additive the values remain high enough to study membranes in fuel cells. The electrochemical characteristics of hydrogen-air fuel cells with the studied membranes were assessed.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И СПЛАВОКЕРАМИЧЕСКИХ АНОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ЦИРКОНИЕВОЙ  
КЕРАМИКИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

А.В. Иванов<sup>1,2</sup>, С.А. Чикишев<sup>1</sup>, О.С. Степанова<sup>1</sup>, А.В. Кузьмин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Вятский государственный университет,*

*Московская, 36, Киров, 610000, Россия, e-mail: alehaww@gmail.com,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: alehaww@gmail.com*

В современном развитии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) основное внимание уделяется совершенствованию конструкции элементов для снижения омических потерь и снижения рабочих температур за счет использования тонких пленок электролита на подложке анода. Современные методы производства позволяют уменьшить толщину электролита до нескольких микрон и поэтому преобладающими тенденциями в этой области являются оптимизация микроструктуры слоев, таких как барьерный слой, а также развитие экономически выгодных методов изготовления и исследование их эволюции. В настоящее время композитные никель-керамические аноды не имеют конкурентов, однако они не лишены недостатков: высокая активность к разложению углерода в углеводородных топливах, деградация микроструктуры в процессе эксплуатации, взаимодействие с водяными паром, необратимое отравление серосодержащими продуктами. Перспективный путь решения этой проблемы — замена никеля сплавом. Сплав кобальта и никеля может стать многообещающей заменой чистого никеля. Однако исследования в этой области скудны. В данной работе исследовано влияние параметров изготовления и микроструктуры анодной подложки на формирование пленки электролита, изучено влияние микроструктуры барьерного слоя электролита на процессы деградации. Влияние концентрации кобальта на фазовый состав, кристаллическую структуру и микроструктуру индивидуальных  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  и композиционных материалов  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{YSZ}$ , для создания анодов ТОТЭ. Также было исследовано влияние концентрации кобальта на физико-химические и электрохимические свойства композиционных материалов  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$ .

*Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 21-79-30051.*

**FORMATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF METAL-CERAMIC  
AND ALLOY-CERAMIC ANODE MATERIALS BASED ON STABILIZED  
ZIRCONIA CERAMIC FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS**

A.V. Ivanov<sup>1,2</sup>, S.A. Chikishev<sup>1</sup>, O.S. Stepanova<sup>1</sup>, A.V. Kuzmin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Vyatka State University, Moskovskaya, 36, Kirov, 610000, Russia,*

*e-mail: alehaww@gmail.com,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia*

In contemporary solid oxide fuel cell (SOFC) advancement, the primary focus has been on refining cell designs to mitigate ohmic losses and operational temperatures by employing thin electrolyte films on the anode substrate. The modern fabrications techniques allow to reduce electrolyte thickness to few microns and thereby predominant trends in this field is optimizing of layer microstructure, such as the barrier layer, and advancement of economically viable methods for thin film cell fabrication and the exploration of their evolution. Another area of research in this field is finding and implementing new electrode materials. Currently, composite nickel-ceramic anodes are uncontested, but they are not without drawbacks caused by using nickel: highly activity towards carbon decomposition in hydrocarbon fuels, microstructure degradation during operation, interaction with water vapour, and irreversible oxidation by sulphur-containing products. A promising way to this issue, substituting nickel with alloy. A cobalt-nickel alloy could be a promising replacement for the pure nickel. However, research in this area is limited, resulting in scant and occasionally conflicting data.

In this study, the influence of deposition parameters and microstructure of the anode substrate on the processes of forming electrolyte films has been investigated. An examination was conducted on the impact of the microstructure of the electrolyte barrier layer on the chemical interaction and degradation processes of individual SOFCs. The influence of cobalt concentration on the phase composition, crystalline structure, and microstructure of individual  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  and composite materials  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{YSZ}$ , which are promising for SOFC anode creation, was established. Additionally, the effects of cobalt concentration on the physicochemical and electrochemical properties of composite materials  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}/\text{YSZ}$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{YSZ}$  were investigated.

*This work was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project No. 21-79-30051.*

**DEVELOPMENT, INVESTIGATION AND APPLICATION OF NEW MATERIALS  
BASED ON  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPINEL, MODIFIED WITH Ca<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> IONS, AS HIGHLY  
ACTIVE AND CARBONIZATION RESISTANT CATALYSTS FOR THE REACTION  
DRM INTO SYNGAS FOR ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ENERGETIC**

*A.A. Shutilov, M.N. Simonov, A.S. Marchuk, G.A. Zenkovets, K.R. Valeev*

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: alhut@catalysis.ru*

Today the global warming of the atmosphere is a significant environmental problem. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are greenhouse gases and their contribution to global warming is very large due to the large volume of emissions into the atmosphere.

Dry reforming of methane (DRM) is a reaction that converts these harmful gases into syn-gas which used in the chemical industry. Also H<sub>2</sub>, isolated from syn-gas composition can be used for environmentally friendly energetic. It is known that supported Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts demonstrate the highest activity in this reaction among non-noble metals. However, due to sintering of nickel particles and deposition of carbon on the surface of the catalyst during the reaction, rapid deactivation is occurring. A number of works note that carbonization is suppressed when modifying Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with alkaline earth elements. The composition of the support affects the stability of the catalyst and the amount and reactivity of the various forms of carbon produced during the reaction.

In this work Ni<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0.1–0.5) catalysts were developed and the influence of their composition on the physicochemical and catalytic properties in the DRM reaction was studied.

The catalysts were prepared by precipitation from aluminum, nickel and calcium nitrate solution with NH<sub>4</sub>OH, followed by washing the precipitate with distilled water, drying and calcining in air at a temperature of 700 °C for 4 hours.

According to X-ray diffraction data, in the Ni<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0.1–0.5) catalysts, a spinel phase with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure, modified with Ca<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions is formed, with a specific surface area of 110–130 m<sup>2</sup>/g. According to TEM data, after reduction in H<sub>2</sub>, highly dispersed (4–5 nm) metallic nickel particles are formed on the spinel surface. The catalysts demonstrate resistance to carbonization and exhibit high activity in the DRM reaction.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-23-10054, <https://rscf.ru/project/23-23-10054/> and the Novosibirsk region, contract No. 0000005406995998235120802/№.p-72.*

## СИСТЕМЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ПИПЕРИДИНИЯ

А.С. Улихин<sup>1</sup>, Д.А. Кызласова<sup>1,2</sup>, А.В. Измоденова<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пурогова, 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. В расплавленном состоянии органические соли представляют собой ионные жидкости с высокой ионной проводимостью. Высокотемпературные пластические фазы этих солей, существующие ниже температуры плавления, можно рассматривать как промежуточное состояние между ионными жидкостями и твердыми телами с полностью упорядоченной структурой. Локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают транспорт ионов в органических солях, носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы.

В настоящей работе изучено влияние добавки литиевой соли LiX (X - ClO<sub>4</sub>-, BF<sub>4</sub>-) на физико-химические свойства соли пиперидиния. Изучены термические свойства, структурные свойства и ионная проводимость фаз бинарных систем, проведены электрохимические и импедансные измерения с целью выяснения возможности использования исследуемых систем в качестве электролитов в литиевых источниках тока.

Для исследуемых систем была изучена проводимость в широком диапазоне температур. Исследование электрохимической стабильности относительно лития показало, что наиболее проводящие бинарные системы стабильны до 4,5-4.9 В (отн. Li).

Результаты гальваностатического циклирования симметричных ячеек с литиевыми электродами свидетельствуют о том, что в данных бинарных системах реализуется литиевый транспорт.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 23-23-00556.*



## SYSTEMS WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY BASED ON PIPERIDINIUM SALTS

A.S. Ulihin<sup>1</sup>, D.A. Kyzlasova<sup>1,2</sup>, A.V. Izmodenova<sup>1,2</sup>, N.F. Uvarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

Plastic phases of organic salts are a new and unique class of solid materials that a crystalline structure, plasticity, and relatively high ionic conductivity obtains. Organic salts are ionic liquids with high ionic conductivity at the molten state. The high-temperature plastic phases of these salts, existing below the melting point, can be considered as an intermediate state between ionic liquids and solids with a completely ordered structure. Local disorder of the crystal lattice and high orientational mobility of molecular fragments facilitate the transport of ions in organic salts; charge carriers can be relatively large organic cations or anions.

At this work, we studied the effect of the addition of lithium salt LiX (X - ClO<sub>4</sub>-, BF<sub>4</sub>-) on the physicochemical properties of piperidinium salt. The thermal properties, structural properties and ionic conductivity of phases of binary systems were studied, electrochemical and impedance measurements were carried out in order to determine the possibility of using the systems under study as electrolytes in lithium current sources.

For the systems under study, conductivity was studied over a wide temperature range. A study of electrochemical stability relative to lithium showed that the most conducting binary systems are stable up to 4.5-4.9 V (ref. Li).

The results of galvanostatic cycling of symmetrical cells with lithium electrodes indicate that lithium transport is realized in these binary systems.

*The work was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00556.*

## EFFECT OF ELECTROPHILIC OXYGEN FORMATION IN Fe(IV) OXIDES: IMPLICATIONS FOR CATALYSIS AND SOLID STATE CHEMISTRY

V.Yu. Kovalskii, I.L. Zilberberg

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: viktor.kovalskii@solid.nsc.ru*

The  $[\text{FeO}]^{2+}$  group is known to be key intermediate in the oxidation catalysis by the non-heme iron enzymes and by the FeZSM-5 species called Panov's  $\alpha$ -oxygen ( $\alpha$ -O). Especially fascinating is the fact that  $\alpha$ -O is able to oxidize methane to methanol at the negative temperatures. The origin of such extraordinary reactivity has been debated in the literature for decades without any convincing outcome. There are few competing points of view. For instance Baerend's group has attributed the  $\alpha$ -O reactivity to its ground state ferryl configuration  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  and to its low-lying empty  $\sigma^*(d_z^2(\text{Fe})-p_z(\text{O}))$  orbital capable of accepting electron from C-H group of methane [1]. Solomon's group assigns the reactivity of ferryl to the low-lying excited configuration  $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^*]$  resulting via the electron transfer from ferryl oxygen [2]. In our previous works the latter oxygen was shown to have minor spin state allows one to explain high reactivity of this radicaloid state [3].

The present work shows that analogous situation takes place for strontium ferrite for which iron center is nominally Fe(IV). Moreover, this ferrite is known as a negative ligand-to-metal electron transfer energy material meaning that the oxygen doubly occupied states lie higher than the partially occupied  $d(\text{Fe})$  shell [4]. Therefore, this material experiences a spontaneous transfer from Fe(IV) to Fe(III) accompanied by the electron hole formation on neighboring oxygens that makes them electrophilic. This transfer reveals itself by the inverted crystal field splitting –  $t_{2g}$  being above  $e_g$  [4]. The oxygen atoms containing electron holes are capable to easily abstract the C-H bonds on the perovskite surface, to associate on the surface without high barrier, and are responsible for the p-type electronic conductance of strontium and barium ferrites.

[1] C. Michel, E.J. Baerends, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3628–3639. doi:10.1021/ic802095m.

[2] B.E.R. Snyder, P. Vanelderen, M.L. Bols, S.D. Hallaert, L.H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R.A. Schoonheydt, B.F. Sels, E.I. Solomon, *Nature*, 2016, 536, 317–321. doi:10.1038/nature19059.

[3] I.L. Zilberberg, A.A. Shubin, S.P. Ruzankin, V.Y. Kovalskii, D.A. Ovchinnikov, V.N. Parmon, *AIP Conf. Proc.*, 2016, 1790, 1–5. doi:10.1063/1.4968653.

[4] A.V. Ushakov, S.V. Streltsov, D.I. Khomskii, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23, 445601. doi:10.1088/0953-8984/23/44/445601.

## MECHANOCHEMICAL PRODUCTION OF Ni/TiC METAL MATRIX COMPOSITES

T.F. Grigoreva<sup>1</sup>, D.V. Dudina<sup>1,2</sup>, T.M. Vidyuk<sup>1,3</sup>, S.A. Kovaleva<sup>4</sup>, A.V. Ukhina<sup>1</sup>,  
E.T. Devyatkina<sup>1</sup>, S.V. Vosmerikov<sup>1</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 15, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dina1807@gmail.com,*

<sup>3</sup>*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics,*

*Institutskaya str., 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tomilka.v@gmail.com,*

<sup>4</sup>*United Institute of Mechanical Engineering, Akademicheskaya str., 12, Minsk, 220072,  
Republic of Belarus, e-mail: sveta\_kovaleva@tut.by*

The development of aerospace engineering, energy and strategically important branches of the mechanical engineering and nuclear industries requires materials that are resistant to high-temperature creep and capable of operating in aggressive environments under high mechanical and thermal loads. Ni/TiC metal matrix composite materials have the required physical and mechanical properties. The high melting point of titanium carbide (~3160 °C), as well as the good mechanical strength and corrosion resistance of nickel in high-temperature environments (above 550 °C), make their composites promising for a wide range of applications. In this work, using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, the structural-phase evolution of powders in the Ni–Ti–C ternary system with 50 wt.% Ni was studied during mechanochemical synthesis in an AGO-2 planetary ball mill. The formation of titanium carbide in the presence of nickel is accelerated and proceeds in the mode of a mechanically stimulated reaction with an induction period of 2 minutes. The nickel lattice parameter  $a$  increases to 0.35733 nm with increasing mechanical activation time. The products of mechanochemical synthesis after 4 min of mechanical activation are nanosized crystallites of titanium carbide (about 15 nm) and a solid solution of titanium and carbon in nickel (about 10 nm). The resulting metal matrix mechanocomposites can serve as precursors for their subsequent consolidation using rapid sintering methods, which make it possible to maintain the submicron grain size in the material.

*The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 121032500062-4).*

## СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СВС-ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКАХ Zr-V<sub>4</sub>C-Al

М.С. Драник, Л.Д. Ягудин, А.А. Пономарчук

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-кт, 31, 119071, Москва, Россия, e-mail: m.dranik@yandex.ru*

Использование композиционных прекурсоров, изготавливаемых методами механического легирования, является перспективным вариантом улучшения различных керамик, получаемых СВС. Известно, что состав и характеристики конечного продукта существенно зависят от структурно-морфологических характеристик композиционных прекурсоров. Последние, в свою очередь, определяются режимом механической обработки и отличаются чувствительностью к малым добавкам [1].

Целью настоящей работы являлось исследование характеристик композиционных прекурсоров Zr-V<sub>4</sub>C, изготовленных в присутствии малой добавки Al; исследование структуры продуктов их СВС-превращения.

Исследования выполнены методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и оптической лазерной дифрактометрии. Установлено, что механическое легирование Zr и V<sub>4</sub>C в присутствии Al приводит к образованию фаз внедрения, содержащих цирконий, бор, углерод и кислород. Изучена эволюция параметров кристаллической решетки компонентов и удельной площади межфазной поверхности от длительности обработки.

Продукты СВС-превращения в среде воздуха представляют собой фазы ZrV<sub>2</sub> и ZrC. Увеличение продолжительности обработки прекурсора способствует снижению как среднего размера частиц продукта (с ~9 до ~6 мкм), так и размера ОКР (с 220 до 120 нм для ZrV<sub>2</sub>). Эволюция этих характеристик является, очевидно, следствием значительного увеличения дефектности частиц композиционного прекурсора. Увеличение удельной площади поверхности прекурсора должно приводить к увеличению количества оксидных примесей. Тем не менее, содержание фазы ZrO<sub>2</sub> не превышает 3 % (масс.) вне зависимости от длительности механической обработки. Промотирующее действие Al на твердофазное взаимодействие Zr и V<sub>4</sub>C можно объяснить снижением содержания свободного V<sub>4</sub>C в прекуроре и образованием в процессе СВС жидкофазного Al, препятствующего проникновению кислорода вглубь образца.

[1] Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2011. 400 с.

## STRUCTURE OF MECHANICALLY ALLOYED Zr-B<sub>4</sub>C-Al COMPOSITE POWDERS AND PRODUCTS OF THEIR SHS TRANSFORMATION

M.S. Dranik, L.D. Yagudin, A.A. Ponomarchuk

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,  
Leninsky pr., 31, Moscow, 119071, Russia, e-mail: m.dranik@yandex.ru*

The use of mechanically alloyed composite precursors presents the promising way to improve the quality of various ceramics produced by SHS-technology. It is well known that the properties of SHS-products significantly depend on the structure and composition of precursors, including the composition and content of small additives [1]. The properties of the precursor, in turn, depend on the mode of mechanical processing of powder mixtures.

The aim of the work is to elucidate the main characteristics of Zr-B<sub>4</sub>C composite precursors containing small additives of Al depending on the preparation mode, and to examine the structure of final SHS-products.

The research was conducted using electron microscopy, X-ray diffractometry, and optical laser diffractometry methods. It was found that mechanical alloying of Zr and B<sub>4</sub>C in the presence of Al leads to the formation of Zr-B<sub>4</sub>C composite and interstitial phases, containing zirconium, boron, carbon, and oxygen. The evolution of crystal lattice parameters of components and specific interfacial area with processing time was studied.

The main crystalline products of SHS in air consist of ZrB<sub>2</sub> and ZrC phases. Increasing the duration of mechanical processing of the precursor contributes to reducing both the average particle size of ceramic powder (from 9 to 6 μm) and the CSR size (from 220 to 120 nm for ZrB<sub>2</sub>). The evolution of these characteristics is evidently a consequence of a significant increase in defectiveness of composite precursor particles. The increase in specific surface area of the precursor should lead to an increase in the amount of oxide impurities. However, the content of ZrO<sub>2</sub> phase does not exceed 3 wt. % regardless of the mechanical processing duration. The promoting effect of Al on the solid-phase interaction between Zr and B<sub>4</sub>C can be explained by reducing the free B<sub>4</sub>C content in the precursor and formation of liquid-phase Al during SHS process, preventing from the oxygen penetration into the sample.

[1] Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S. (2011). *Gorenie dlya sinteza materialov* [Combustion for materials synthesis]. Moscow: FIZMATLIT. 400 p. ISBN: 978-5-9221-1441-7.

## PHASE TRANSFORMATIONS IN Cr-B MIXTURES DURING THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES

O.N. Pripisnov, E.V. Shelekhov, S.I. Rupasov

*University of Science and Technology MISiS, Leninsky Prospekt, 4, Moscow, 119049, Russia,*

*e-mail: opripisnov@yandex.ru*

A Cr-B mixture with atomic composition corresponding to  $\text{CrB}_2$  was subjected to mechanical activation in a high-energy planetary mill for 6-40 minutes at a balls to powder ratio of 20:1 in air atmosphere. Boride formation did not occur during mechanical activation. The milled powders were examined by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and other techniques.

During grinding the roll-shaped particles are formed and alternating layers of Cr and B in them are thinned up to the length of the diffusion path of boron into chromium (or quite the reverse) at elevated temperatures. During the subsequent rapid ( $\sim 6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) heating of mechanically activated mixture up to  $1000^\circ\text{C}$  the phase composition of the mixture stabilizes for milling times more than  $\sim 20$  min and reaches the maximum content of the highest boride  $\text{CrB}_2$ .

Along with the boride  $\text{CrB}_2$ , which corresponds in composition to the initial charge, up to 20% of CrB,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  and assumingly the residual B are present. The diffusion type of boride formation in the Cr-B system after mechanical treatment followed by rapid ( $\sim 6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) heating up to  $1000^\circ\text{C}$  has been confirmed.

## THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATOR TYPE ON THE CHANGE IN THE ENERGY CONTENT OF RARE METALS MINERALS AND THEIR REACTIVITY

E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov

University of Science and Technology MISIS, Leninskiy Prospekt, 4, Moscow, 119049,  
 Russia, e-mail: Helen\_Bogatureva@mail.ru, bogatyreva.ev@misis.ru

The widespread introduction of one of the promising ways to intensify chemical and metallurgical processes – mechanical activation (MA) is limited by the low reproducibility of laboratory research results on an industrial scale. This is due to large number of factors influencing the effectiveness of MA. The work [1] proposed a method for estimating the energy state of the crystal lattice (ESCL) of a material after MA using X-ray diffraction data and the equation:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_S + \Delta E_e,$$

where  $\Delta E_d$ ,  $\Delta E_S$  и  $\Delta E_e$  are the energy accumulated by the material during MA in the form of changes in crystal lattice parameters, CSR sizes and the fraction of microstrains.

For a number of target phases of rare metal (RM) concentrates, the values of energy characteristics ( $\Delta E_d$ ,  $\Delta E_S$  and  $\Delta E_e$ ) were determined, ensuring their maximum reactivity after short-term mechanical treatment [1]. The table shows changes in the energy characteristics of the mineral phases of RM concentrates after MA in the LAIR-0.015 and AGO-9 mills, and the AVL-150 vortex layer apparatus.

Table - Changes in the energy characteristics of the mineral phases of PM concentrations after MA in apparatus of various types

Apparatus	Mechanical activation modes		Change in energy characteristics, kJ/mol		
	$M_{b/w}:M_c$	$\tau_{MA}$ , min	$\Delta E_d$	$\Delta E_S + \Delta E_e$	$\Delta E_{\Sigma}$
<i>Spodumene concentrate – phase LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></i>					
LAIR-0.015	800:10	4	134.05	20.36	154.41
AVL-150	400: 100	6	35.27	5.01	40.28
	400: 100	12	70.35	7.31	77.66
	200:100	12	187.73	4.79	192.52
	300: 100	12	2.28	3.76	6.04
<i>Ilmenite concentrate – phase FeTiO<sub>3</sub></i>					
LAIR-0.015	800:10	3	468.62	50.34	518,96
AGO-9	Cycle 1		606,26	3.72	609.98
	Cycle 3		891,25	7.38	898.63
	Cycle 7		483,07	3.61	486.68

Thus, the ESCL technique can be applied to select an effective apparatus for mechanical activation.

[1] Bogatyreva E.V. Efficiency of mechanical activation application. – M.: Publishing house of NUST MISIS, 2017.

## ROLE OF HYDROCARBON DESTRUCTION IN MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGY OF TITANOMATRIX COMPOSITES WITH CARBIDE HARDENING PRODUCTION

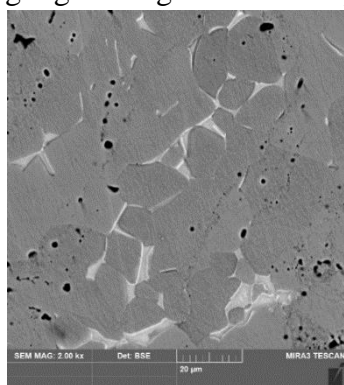
G.A. Pribytkov, A.V. Baranovskiy, I.A. Firsina

*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,*

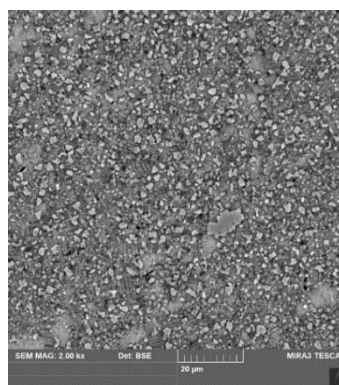
*Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: gapribyt@mail.ru*

Dispersed TiC particles are most often used as a strengthening phase in titanium-based materials and its alloys. Treatment of titanium - carbon (soot, graphite, nanodiamonds) mixtures in planetary mills, followed by thermo mechanical processing (green sample sintering, hot pressing, spark plasma sintering) is used to obtain a pore-free titanium matrix composites with carbide strengthening. A small amount of hydrocarbon liquids (gasoline, alcohol, hexane, toluene, etc.) is added to the powder mixtures to prevent plastic titanium powder from sticking to the activator balls and drum surface. Meanwhile, it does not take into account the known effect of hydrocarbons destruction in intense mechanical activation process [1, 2] with contamination of the powder mixture by destruction products (C, H, O).

We have investigated the dependence of non-metallic impurities content in titanium powders subjected to mechanical activation in ethanol and toluene on the intensity and duration of mechanical activation. The results of the chemical analysis of mechanically activated powders are discussed taking into account the possible interaction of impurities with each other, as well as the influence of the impurity content on the dynamics of powder grinding during mechanical activation. The structure, hardness and bending strength of titanium matrix composites obtained by hot compaction of mechanically activated in ethanol and toluene titanium powders. The effect of subsequent compacts heat treatment on the structure and properties were studied. Thermal treatment parameters of mechanically activated powders and for their hot compaction and heat treatment have been established, ensuring high strength of hot compacted materials.



a)



b)

Microstructure of  
composites  
compactd from Ti  
powder after MA in  
ethanol:  
a) MA 5 min.  
b) MA 10 min.  
(Additional  
annealing 870 °C -  
2 hours)

*The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2021-0005.*

[1] T.S. Suzuki, M. Nagumo. Metastable intermediate phase formation at reaction milling of titanium and n-heptane. Scripta metallurgica and materialia, 1995. Vol. 32, № 8, pp. 1215-1220.

[2] G.A. Dorofeev, V.I. Lad'yanov, A.N. Lubnin, V.V. Mukhgalin, O.M. Kanunnikova, S.S. Mikhailova, V.V. Aksenova. Mechanochemical interaction of titanium powder with organic liquids. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39, № 18, pp. 9690-9699.



## НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Е.В. Арышенский, С.В. Коновалов, В.С. Лепихов

*Сибирский государственный индустриальный университет,*

*Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия, e-mail: ar.evgenii@yandex.ru*

Разрабатываемая модель позволяет рассчитать четыре возможных варианта зарождения нового зерна на границе зерна, на частицах фаз, граничащих с твердым раствором на основе алюминия, на полосах сброса внутри зерна, на полосах деформации внутри зерна. Для расчета зародышей нового зерна на границе зерна учитывают, что субзерна по разную сторону имеют различный размер. Из-за этого они имеют, различную вероятность превратиться в зародыш с высокоугловой границей, а также различную “движущую силу роста”. Три другие границы рассматриваются аналогично. Для вычисления вероятности образования зародыша рекристаллизации вычисляется минимальный размер зародыша с высокоугловыми границами способного к росту. Для расчета количества зерен, образовавшихся по механизму PSN на частицах второй фазы, вычисляется средняя работа по системам скольжения всех зерен, а затем Минимальный размер частицы, на которой может образоваться зародыш рекристаллизации. Для расчёта количества зародышей на полосах сброса учитываются, что, зерна различным образом, ориентированные по отношению главных осей деформации, имеют различные факторы Шмидта плоскостей скольжения. В силу того, что вся совокупность зерен должна деформироваться с сохранением сплошности поликристаллического образца возникает неравномерность деформации зерен. В модели рассматриваются два вида такой неравномерности полосы деформации и полосы сброса. Для расчета количества зародышей на полосах в модели используются два метода: использование конечных элементов с высоким порядком аппроксимации и разбиение на конечные элементы таким образом, что зерно с одной ориентации представлено множеством конечных элементов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00590, <https://rscf.ru/project/24-19-00590/>.*

## NEW APPROACHES TO MODELING THE FORMATION OF RECRYSTALLIZATION NUCLEI IN ALUMINUM ALLOYS

E.V. Aryshensky, S.V. Konovalov, V.S. Lepikhov

<sup>1</sup>*Siberian State Industrial University, Kirova str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia,*

*e-mail: ar.evgenii@yandex.ru*

The model being developed allows us to calculate four possible options for the nucleation of a new grain at the grain boundary, on phase particles bordering the aluminum-solid solution, on fault and deformation bands inside the grain. To calculate the nuclei at the grain boundary, it is taken into account that the subgrains on different sides have different sizes. Because of this, they have a different probability of developing into a high-angle boundary nuclei, as well as a different “driving force for growth.” The three other boundaries are treated similarly. To calculate the probability of the formation of a recrystallization nucleus, the minimum size of a nuclei with high-angle boundaries capable of growth is calculated. To calculate the number of grains formed by the PSN mechanism on particles of the second phase, the average work on the slip systems of all grains is calculated. Then the minimum particle size on which a recrystallization nucleus can form is also calculate. To calculate the number of nuclei on fault bands, it is taken into account that grains in different ways, oriented in relation to the main axes of deformation, have different Schmidt factors of slip planes. Due to the fact that the entire set of grains must be deformed while maintaining the continuity of the polycrystalline sample, uneven deformation of the grains occurs. The model considers two types of such unevenness of the deformation band and the fault band. To calculate the number of nuclei on bands, the model uses two methods: the use of finite elements with a high order of approximation and partitioning into finite elements in such a way that a grain with one orientation is represented by many finite elements.

*The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 24-19-00590, <https://rscf.ru/project/24-19-00590/>.*

## ПОДХОДЫ МЕТОДА УФ-ВИД СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДЫ ДЕФЕКТОВ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Т.В. Ларина

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

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: larina@catalysis.ru*

Установление природы дефектов – это одна из самых важных задач химии материалов. В случае кристаллических материалов прекрасно подходят для анализа дефектов методы рентгеновской дифракции (РФА) и радиального распределения атомов (РРА). Для рентгеноаморфных тел, когда существует только ближний порядок, ситуация более сложная и оба метода не подходят. В таких случаях метод УФ-Вид спектrophотометрии наиболее эффективен, поскольку является неразрушительным и позволяет проводить локальный анализ на основе данных общей картины поглощения материала как целого, когда характеризуется центральный катион и его лигандное окружение до второй координационной сферы.

На примере аморфного материала на основе  $\text{SiO}_2$ , который является носителем различных катализаторов, рассмотрим эволюцию дефектов и их движение в материале в зависимости от условий синтеза и различных обработок материала на всех стадиях приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов. В качестве дефектов рассмотрим d элементы (0,02 % и более), стабилизированные в кислородсодержащих матрицах различной морфологии и структуры.

Метод УФ-Вид спектrophотометрии позволяет на основе полос поглощения d элементов судить о природе дефектов: степени окисления d катиона и координационном числе, а также на основании этих данных сделать вывод о размере пор или каналов различной формы, в которых стабилизируются исследуемые катионы d элементов из водных растворов их солей. Далее варьированием условий синтеза и термических обработок подбирается необходимая (та или иная) форма стабилизации дефекта – d катиона в объеме кислородсодержащей матрицы носителя катализатора, керамики или иных материалов различного назначения.

Исходя из анализа данных УФ-Вид спектrophотометрии электронного состояния d элементов (степени окисления и координационного числа), стабилизированных на поверхности или в объеме кислородсодержащей матрицы, можно судить о природе дефектов в материале, их форме, размерах и особенностях движения этих дефектов по всему объему материала под воздействием температуры или условий окружающей среды (рН среды, времени обработки, природы различных примесей и прочее).

Полученные результаты методом УФ-Вид спектrophотометрии являются очень важной характеристикой конечного дефектного (модифицированного катионами d элементов) кислородсодержащего материала при выборе условий его эксплуатации или вида каталитического процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032).*

## APPROACHES OF THE UV-VIS DR SPECTROPHOTOMETRY METHOD TO ANALYZE THE NATURE OF DEFECTS IN MATERIALS OF VARIOUS APPLICATIONS

T.V. Larina

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: larina@catalysis.ru*

Establishing the nature of defects is one of the most important problems in materials chemistry. In the case of crystalline materials, X-ray diffraction (XRD) and Pair Distribution Function (PDF) methods are excellent for defect analysis. For X-ray amorphous solids, when only short-range order exists, the situation is more complicated and both methods are not suitable. In such cases, UV-Vis DR spectrophotometry is the most effective method, since it is non-destructive and allows local analysis based on data of the material absorption as a whole, when the central cation and its ligand environment up to the second coordination sphere are characterized.

Using the example of an amorphous material based on SiO<sub>2</sub>, which is a support of various catalysts, we will consider the evolution of defects and their movement in the material depending on the synthesis conditions and various material treatments at all stages of the supported heterogeneous catalysts preparation. We will consider d elements (0,02 % and more) stabilized in oxygen-containing matrixes of various morphologies and structures as defects.

Based on the absorption bands of d elements, the UV-Vis DR spectrophotometry method allows to identify the nature of the defects – the oxidation degree and the coordination number of the d cation, and, based on these data, to evaluate the size of pores/channels of various shapes, where the studied cations of d elements are stabilized from aqueous solutions of their salts. Then, by varying the synthesis conditions and heat treatments, we select the necessary stabilization form of the defect – d cation in the bulk of the oxygen-containing matrix of the catalyst support, ceramics or other materials of various applications.

Based on the analysis of UV-Vis DR spectrophotometry data of the electronic state (oxidation state and coordination number) of d elements stabilized on the surface or in the bulk of the oxygen-containing matrix, one can define the nature of defects in the material, their shape, size and features of their movement throughout the material bulk under the action of temperature or environmental conditions (pH of the medium, treatment time, nature of various impurities, etc.).

The results obtained by UV-Vis DR spectrophotometry are a very important characteristic of the final defective (modified by d element cations) oxygen-containing material when choosing its operating conditions or the type of catalytic process.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental assignment for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0032).*

**OXIDATIVE THERMOLYSIS OF  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  
DETERMINATION OF DISORDERED STRUCTURES OF INTERMEDIATE  
PHASES**

S.V. Cherepanova<sup>1</sup>, N.A. Sinitsa<sup>1</sup>, D.A. Yatsenko<sup>1</sup>, A.A. Sidelnikov<sup>2</sup>, A.A. Matvienko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: svch@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia*

The oxidative thermolysis reaction of iron oxalate dihydrate  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  proceeds through dehydration to form anhydrous oxalate  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Interacting with atmospheric oxygen,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  transforms into ferrihydrite, which X-ray diffraction pattern is characterized by two broad peaks. Its atomic structure and composition remain unclear due in part to ambiguities in interpretation of X-ray scattering results. Further heating leads to its transformation into hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The reaction proceeds topotactically with the formation of pseudomorph. An approach was found to solve the following tasks:

1. Determination of the defect structure of anhydrous oxalate  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ;
2. Analysis of the influence of stacking faults in the cationic and anionic sublattices of hematite, as well as the influence of the shape and size of crystallites on the X-ray diffraction pattern. Determination of particle shape, type of stacking faults and their concentration depending on temperature;
3. Determination of common structural motifs in adjacent  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ -ferrihydrite- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  structures in order to analyze the structure of ferrihydrite.

To solve these tasks we calculated X-ray diffraction patterns based on the statistical models of 1D disordered crystals with use of developing by us software.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-23-10086).*

## ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТА ЦЕРИЯ В АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ МАТРИЦЕ

Н.Ю. Черкасова

*Новосибирский государственный технический университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия,*

*e-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru*

Гексаалюминат церия является одной из составляющих алюмоциркониевой керамики, которая оказывает положительное влияние на трещиностойкость. В сравнении с гексаалюминатами других химических составов вероятность формирования  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  во многом определяется видом используемых гексаалюминатообразующих добавок и условиями спекания. В данной работе изучены особенности формирования гексаалюмината церия в алюмоциркониевой матрице при использовании в качестве исходных добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Варьировали содержание оксида церия. Материалы получали методом горячего прессования. Изучали фазовый состав, структуру и механические свойства материалов.

Спекание в среде аргона позволяет сформировать гексаалюминат церия в алюмоциркониевой керамике за счет взаимодействия оксида алюминия и оксида церия. В то же время,  $\text{CeO}_2$  вступает в реакцию и с диоксидом циркония. Это приводит к его дополнительной стабилизации в тетрагональной модификации. Размеры и морфология гексаалюмината церия изменяются в зависимости от его содержания в объеме материала. Длина пластин составляет 1-3 мкм. Полученные материалы обладают высокой плотностью близкой к теоретической, открытая пористость составляет менее 1%. Критический коэффициент интенсивности напряжений увеличивается с ростом содержания гексаалюмината церия и достигает значений более  $7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Повышение трещиностойкости связано с реализацией различных механизмов изменения траектории распространяющейся трещины.

*Работа выполнена при поддержке проекта FSUN-2024-0005 «Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях».*

*Исследования выполнены на оборудовании ЦКП "Структура, механические и физические свойства материалов", НГТУ.*

## CERIUM HEXAALUMINATE FORMATION IN ALUMINA-ZIRCONIA MATRIX

N.Yu. Cherkasova

*Novosibirsk State Technical University,  
Prospekt K. Marksa., 20, Novosibirsk, 630073, Russia,  
e-mail: cherkasova.2013@corp.nstu.ru*

Cerium hexaaluminate is a component of alumina-zirconia ceramics and has a positive effect on fracture toughness. Compared with hexaaluminates of other chemical compositions, the probability of  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  formation is largely determined by the type of hexaaluminate-forming additives used and the sintering conditions. In this study, the formation of cerium hexaaluminate in an alumina-zirconia matrix was investigated using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$  as initial additives. The content of ceria varied. The materials were obtained by hot pressing. The phase composition, structure, and mechanical properties of the materials were studied.

Sintering in argon allows the formation of cerium hexaaluminate in alumina-zirconia ceramics due to the interaction of alumina and ceria. At the same time,  $\text{CeO}_2$  reacts with zirconia, leading to its additional stabilization in the tetragonal modification. The size and morphology of cerium hexaaluminate vary depending on the material content, with the platelets ranging from 1-3  $\mu\text{m}$  in length. The obtained materials have a high density close to the theoretical density, and the open porosity is less than 1%. The critical stress intensity factor increases with an increasing cerium hexaaluminate content and reaches values of more than 7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . The increase in fracture toughness is associated with the realization of various mechanisms of change in the propagating crack trajectory.

*The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as a part of the state task FSUN-2024-0005 "Structural transformations in surface layers of metal alloys under extreme thermal and deformation impacts".*

*The structural research was carried out at core facility center "Structure, mechanical and physical properties of materials", NSTU.*

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Г.В. Нечаев, В.И. Берестенко, Н.В. Лысков, В.Г. Курбатов, Г.В. Малков

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-кт акад. Семенова, 1,  
Черноголовка, 142432, Россия, e-mail: nechaevgrigory@gmail.com*

Твердотельные устройства электрохимической энергетики, например, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и высокотемпературные электролизеры для получения водорода, получают все большее распространение в современной энергетике. Основными достоинствами ТОТЭ являются высокий КПД (до 85-90%) и возможность использования широкого спектра углеводородных топлив, а также отсутствие драгоценных металлов в составе электродов. Ячейка ТОТЭ представляет собой многослойную конструкцию из функциональных слоев различного назначения, для формирования которых применяются различные по своей природе оксидные материалы. Что касается технологических особенностей изготовления самого твердотельного устройства, в том числе нанесения функциональных слоев на несущую основу, то для решения такой задачи требуются порошки определенного гранулометрического состава, имеющие, как правило, субмикронный размер частиц и высокую монодисперсность [1].

Известно, что средний размер частиц материалов, получаемых в газовых потоках, а также распределение их по размеру, определяется в основном следующими основными параметрами процесса: температурой, концентрацией исходных реагентов, временем проведения процесса. Плазмохимический синтез наноразмерных порошков является одним из способов проведения процессов получения различных классов функциональных материалов с заданными свойствами. Варьируя основными технологическими параметрами процесса (мощностью, вкладываемую в разряд, расходами реагентов, временем пребывания в зоне высоких температур), можно управлять средним размером получаемых частиц, распределением их по размерам, формой получаемых частиц, а также кристаллической структурой. Методом плазмохимического синтеза могут быть получены различные классы функциональных материалов, оксиды, нитриды, карбонитриды, некоторые металлы и различные оксидные композиции. Синтезируемые в плазме нанопорошки, как правило, отличаются малой агрегируемостью и имеют частицы правильной формы (сферические либо ограненные в зависимости от типа получаемого материала). Достоинствами метода являются высокая производительность, одностадийность процесса синтеза, легкая масштабируемость, возможность использования широкого спектра прекурсоров. Имеющаяся в ФИЦ ПХФ и МХ РАН установка плазмохимического синтеза имеет производительность от 20 до 200 г/час целевого продукта. В рамках представленного доклада рассмотрены особенности получения ряда оксидных материалов с субмикронным размером частиц с использованием данной технологии.

[1] Udomsilp D. et al. Performance benchmark of planar solid oxide cells based on material development and designs // Energy Technology. 2021. Т. 9. №. 4. С. 2001062.



## PRODUCTION OF NANOCRYSTALLINE OXIDE MATERIALS BY PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS

G.V. Nechaev, V.I. Berestenko, N.V. Lyskov, V.G. Kurbatov, G.V. Malkov

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,  
Semenov Ave., 1, Chernogolovka, 142432, Russia, e-mail: nechaevgv@icp.ac.ru*

Solid-state electrochemical devices, such as solid oxide fuel cells (SOFCs) and high-temperature electrolyzers for hydrogen production, are becoming increasingly common in modern power generation. The main advantages of the SOFCs are high efficiency (up to 85-90%) and the possibility of using a wide range of hydrocarbon fuels, as well as the absence of precious metals in the electrodes. Different oxide materials are used to produce each functional layer of the cell. For the fabrication of each functional layer of the cell, different oxide materials are used. As for the technological peculiarities of the production of the solid state device itself, including the deposition of the functional layers on the supporting base, effective solutions require fine oxide powders with a certain particle size distribution, which have submicron particle size and high monodispersity [1].

It is well known that the average particle size of materials produced in gas flows, as well as their particle size distribution, is mainly determined by the following main process parameters: temperature, concentration of initial reagents, and process time. Plasma-chemical synthesis of nanoscale powders is one of the methods for carrying out processes for obtaining various classes of functional materials with specified properties. By varying the main technological parameters of the process (power invested in the discharge, reagent concentrations, residence time in the high-temperature zone), it is possible to control the average size of the obtained product particles, their size distribution, the shape of the obtained particles, as well as the crystalline structure. Various classes of functional materials, such as oxides, nitrides, carbonitrides, some metals and various oxide compositions can be obtained by the plasma-chemical synthesis. Nanopowders synthesized in plasma often characterised by low aggregability and have particles of regular shape (spherical or faceted, depending on the type of material obtained). The advantages of the method are high productivity, a one-step synthesis process, easy scalability, and the possibility of using a wide range of precursors. The plasma-chemical synthesis unit available at the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS has a capacity from 20 to 200 g/h of the final product. In the present report, the features of obtaining some oxide materials with submicron particle size using this technology are considered.

*The work was performed in accordance with the state task for FRC PCP and MC RAS (state registration number 124013000692-4).*

[1] Udomsilp D. et al. Performance benchmark of planar solid oxide cells based on material development and designs // Energy technology. 2021. T. 9. №. 4. C. 2001062.

## SECOND-ORDER STRESSES IN A TWO-LEVEL MODELS OF COMPOSITE SYNTHESIS

A.G. Knyazeva

*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,*

*Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 630055, Russia, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru*

Multilevel models and multiphysics modeling of natural and technological processes attract attention due to the possibility of taking into account rather subtle physical effects. When applied to modern combined 3D technologies, these models can be based either on the application of the phase field method or on two-level models of combustion and explosion theory. The first way claims to take into account all kinds of processes and use state diagrams of real systems. However, all promises of building predictive models end with model calculations and individual examples of simple description of the evolution of composition when approaching equilibrium for rather simple systems. The second way allows singling out the main physicochemical stages, to detail the kinetic description of complex systems and can lead to the appearance of reduced thermokinetic models useful from the practical point of view. However, there are also problems here. One of them is related to the consideration of the accompanying processes of non-thermal nature and the ways of their description.

In this paper, a method of accounting for the second-order stresses associated with compositional changes within the framework of the model of composite synthesis from powders is proposed. The hypothesis of additivity of stress contributions from different scale levels is accepted. A method of transition from the mesolevel problem to the macroscopic problem is presented. The formulas for stresses at transition from spherical to Cartesian coordinate system using averaging over the volume of a spherical reaction cell are derived. An example of using the obtained equations for a model problem is shown. Examples of calculation of the stress field of the second kind for typical problems of selective laser sintering are given.

*The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project number is 22-11-00100, <https://rscf.ru/project/22-11-00100/>).*

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

В.Т. Кузавов

*Институт Гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева,  
15, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: kuzavov@hydro.nsc.ru*

Представлены новые экспериментальные результаты исследований образования микротрещин при динамических и статических воздействиях на материалы. Но механизм возникновения этих трещин неизвестен. Известно, что при направленном воздействии физического поля (электромагнитного, механического, акустического) в исследуемых материалах образуются спиральные и другие микроstructures [1]. Образование микротрещин, разрушение материалов связано с фокусировкой акустической энергии на оси спиральных структур.

В современной модели кавитационное разрушение происходит за счет удара кумулятивных струй, образующихся при несимметричном захлопывании кавитационных пузырьков вблизи твердой поверхности и воздействию ударных волн, образующихся при сжатии кавитационных пузырьков. Была предложена новая модель эрозионного разрушения [2]. В новой модели кавитационное разрушение происходит на небольшой глубине от свободной поверхности (10-300 мкм) при фокусировке акустической энергии в спиральных структурах. На рис. 1 представлена спиральная структура, образовавшаяся в органическом стекле толщиной 1 мм при проведении эксперимента в рамках постановки вибрационной эрозии.

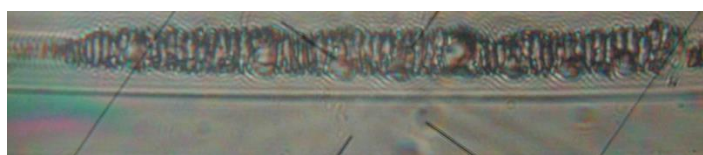


Рис. 1.

Какие структуры образуются в материалах при динамических и статических нагрузениях? С этой целью были проведены экспериментальные исследования разрушения органического стекла при статическом нагружении и при динамических испытаниях. На основании проведенных экспериментов установлено, как в статике, так и в динамике образуются спиральные и прямолинейные структуры, которые являются источниками микротрещин.

[1] Потапов А.А. Деформационная поляризация. Новосибирск. Наука, 2004.

[2] Кузавов В.Т. Новая модель эрозионного разрушения. ДАН, 2019, т. 489, № 6, с. 581-584.

## MODEL OF MICROCRACK FORMATION UNDER STATIC AND DYNAMIC LOADS

V.T. Kuzavov

*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 15, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: kuzavov@hydro.nsc.ru*

New experimental results of studies on the formation of microcracks under dynamic and static effects on materials are presented. But the mechanism of these cracks is unknown. It is known that when directed by a physical field (electromagnetic, mechanical, acoustic) spiral and other microstructures are formed in the studied materials [1]. The formation of microcracks and the destruction of materials is associated with the focusing of acoustic energy on the axis of spiral structures.

In the modern model, cavitation destruction occurs due to the impact of cumulative jets formed by the asymmetric slamming of cavitation bubbles near a solid surface and the impact of shock waves formed by compression of cavitation bubbles. A new model of erosive destruction has been proposed [2]. In the new model, cavitation destruction occurs at a shallow depth from the free surface (10-300mkm) when acoustic energy is focused in spiral structures. Figure 1 shows the spiral structure formed in organic glass with a thickness of 1 mm during the experiment in the framework of the formulation of vibration erosion.



Fig. 1.

What structures are formed in materials under dynamic and static loads? To this end, experimental studies of the destruction of organic glass under static loading and dynamic tests were carried out. Based on the experiments conducted, it was found that spiral and rectilinear structures are formed both in statics and dynamics, which are sources of microcracks.

[1] Potapov A.A. Deformation polarization. Novosibirsk. Nauka, 2004.

[2] Kuzavov V.T. A new model of erosive destruction. DAN, 2019, vol. 489, No.6, pp. 581-584.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НА РАБОЧУЮ ТЕМПЕРАТУРУ И КИСЛОРОДООБМЕННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО CeO<sub>2</sub> ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ВОДЫ**

А.П. Чернышев<sup>1,2</sup>

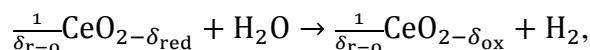
<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru,*

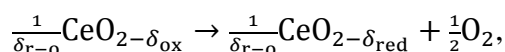
<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: a.chernyshev@corp.nstu.ru*

Несмотря на интенсивные научные исследования, получение водорода без загрязнения окружающей среды, т.е. экологически чистого «зеленого» водорода, в настоящее время является экономически нецелесообразным. Поэтому разработка эффективного наноструктурированного материала по-прежнему остается фундаментальной проблемой для получения водородного топлива с использованием солнечной энергии. Одним из способов получения «зеленого» водорода является расщепление воды с использованием следующего окислительно-восстановительного термохимического цикла: окисление диоксида церия



с последующим восстановлением диоксида церия по реакции



здесь  $\delta_{\text{red}}$  и  $\delta_{\text{ox}}$  обозначают степень отклонения диоксида церия от стехиометрического состава, которая в равновесии является функцией температуры и парциального давления кислорода;  $\delta_{r-o} = \delta_{\text{red}} - \delta_{\text{ox}}$  – кислородообменная способность диоксида церия [1]. В наноструктурированном диоксиде церия ряд физико-химических процессов протекает при более низких температурах, чем в его микро- и макроскопических образцах [2]. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию возможности снижения рабочей температуры и увеличения кислородообменной способности за счет использования фундаментальных свойств наноструктурированных материалов.

[1] A. Bayon, A. de la Calle, E.B. Stechel, C. Muhich. Energy Technol. 10 (2022) 2100222.

[2] A.P. Chernyshev. Mater. Chem. Phys. 282 (2022) 125979.

**THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF MORPHOLOGY ON THE  
OPERATING TEMPERATURE AND OXYGEN EXCHANGE CAPACITY OF  
NANOSTRUCTURED CeO<sub>2</sub> DURING WATER SPLITTING**

A.P. Chernyshev<sup>1,2</sup>

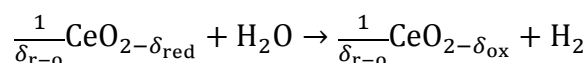
<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru,*

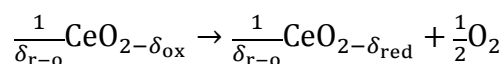
<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia, e-mail: a.chernyshev@corp.nstu.ru*

Despite intensive scientific research, the production of hydrogen without environmental pollution, i.e. environmentally friendly "green" hydrogen, is currently economically impractical. Therefore, the development of an efficient nanostructured material remains a fundamental problem for producing hydrogen fuel using solar energy. One of the ways to produce "green" hydrogen is the splitting of water using the following two-step thermochemical redox cycle: oxidation of cerium dioxide



with subsequent reduction of cerium dioxide by reaction



here  $\delta_{\text{red}}$  and  $\delta_{\text{ox}}$  denote the degree of deviation of cerium dioxide from the stoichiometric composition, which in equilibrium is a function of temperature and partial pressure of oxygen;  $\delta_{r-o} = \delta_{\text{red}} - \delta_{\text{ox}}$  is the oxygen exchange capacity of cerium dioxide [1]. In nanostructured cerium dioxide, several physico-chemical processes occur at lower temperatures than in its micro- and macroscopic samples [2]. This work is devoted to the theoretical study of the possibility of reducing the operating temperature and increasing oxygen exchange capacity by using the fundamental properties of nanostructured materials.

[1] A. Bayon, A. de la Calle, E.B. Stechel, C. Muhich. Energy Technol. 10 (2022) 2100222.

[2] A.P. Chernyshev. Mater. Chem. Phys. 282 (2022) 125979.

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ  
 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n= 1, 2, \infty$ ), ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ  
АКТИВАЦИЕЙ**

Ю.А. Иванова<sup>1</sup>, С.Н. Павлова<sup>1</sup>, Л.А. Исупова<sup>1</sup>, А.В. Нартова<sup>1</sup>, А.С. Горкуша<sup>2</sup>,  
С.В. Цыбуля<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский Государственный Университет, Пирогова, 1, Новосибирск, Россия,*

*e-mail: ivanova@catalysis.ru*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) — перспективный метод прямой конверсии природного газа до  $\text{C}_2$  – углеводородов. Катализатор ОКМ должен обладать незначительной окислительной активностью, чтобы эффективно активировать метан и вносить минимальный вклад в окисление углеводородов; такими катализаторами могут быть оксидные системы различного состава со структурой перовскита. Считается, что активными центрами являются анионы кислорода:  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ . Стадия образования метильного радикала лимитирует, а высокая основность катализатора способствует быстрой десорбции метильных радикалов и снижает вклад реакций окисления. В данной работе изучена связь между поверхностными свойствами (содержанием стронция, числом или типом кислородсодержащих активных центров) катализаторов  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n= 1, 2, \infty$ ) и их активностью в реакции ОКМ (конверсия  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$  – селективность и выход). С этой целью из прекурсоров  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  были приготовлены образцы:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  с использованием способа механохимической активации (МА), прокалены  $1300^\circ\text{C}$ . Структурные и текстурные свойства приготовленных катализаторов изучали адсорбционными методами измерений ( $S_{\text{bet}}$ ), ртутной порометрией, ИК – спектроскопией, РФА, РФЭС. Каталитическую активности катализаторов оценивали в проточном реакторе ( $750\text{-}900^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4$ ,  $\text{GHSV} = 150\ 000\ \text{ч}^{-1}$ ). Полученные однофазные образцы продемонстрировали высокие показатели активности и селективности при  $850^\circ\text{C}$ . Было показано, что метод МА позволяет получать однофазные образцы гомологического ряда перовскитоподобных оксидов, поверхность которых обогащена  $\text{SrO}$ , а в реакции ОКМ лучшими показателями активности при  $850^\circ\text{C}$  обладает образец состава  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $X_{\text{CH}_4} = 25.8\%$ ,  $S_{\text{C}_2} = 60.4\%$  и  $Y_{\text{C}_2} = 15.9\%$ ) с соотношением на поверхности  $\text{Sr}/\text{Ti} \sim 2.8$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).*

**OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANE ON CATALYSTS  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$   
( $n= 1, 2, \infty$ ) OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION**

Yu.A. Ivanova<sup>1</sup>, S.N. Pavlova<sup>1</sup>, L.A. Isupova<sup>1</sup>, A.V. Nartova<sup>1</sup>, A.S. Gorkusha<sup>2</sup>,  
S.V. Tsybulya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, Russia,*

*e-mail: ivanova@catalysis.ru*

Oxidative condensation of methane (OCM) is a promising method for the direct conversion of natural gas to C<sub>2</sub> hydrocarbons. The OCM catalyst must have insignificant oxidative activity in order to effectively activate methane and make a minimal contribution to the oxidation of hydrocarbons. Such catalysts can be oxide systems of various compositions with a perovskite structure. It is believed that the active centers are oxygen anions: O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. The stage of formation of the methyl radical is limiting, and the high basicity of the catalyst promotes rapid desorption of methyl radicals and reduces the contribution of oxidation reactions. In this work, the relationship between the surface properties (strontium content, number or type of oxygen-containing active centers) of catalysts based on strontium titanates  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n= 1, 2, \infty$ ) and their activity in the OCM reaction (conversion of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> – selectivity and yield). For this purpose, samples were prepared from precursors SrCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: SrTiO<sub>3</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> using the method of mechanochemical activation (MA), calcined at 1300°C. The structural and textural properties of the prepared catalysts were studied by adsorption measurement methods (S<sub>bet</sub>), mercury porosimetry, IR spectroscopy, XRF, and XPS. The catalytic activity of the catalysts was assessed in a flow reactor (750-900 °C, CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 4, GHSV = 150,000 h<sup>-1</sup>). The resulting single-phase samples demonstrated high activity and selectivity at 850°C. It was shown that the MA method makes it possible to obtain single-phase samples of the homologous series of perovskite-like oxides, the surface of which is enriched with SrO, and in the OCM reaction, the best activity indicators at 850 °C have a sample of the composition Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (X<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 25.8%, S<sub>C<sub>2</sub></sub> = 60.4% and Y<sub>C<sub>2</sub></sub> = 15.9%) with a surface Sr/Ti ratio of ~2.8.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental assignment for Boriskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0038).*



## NEW IDEAS FOR THE LUNAR SOILS MÖSSBAUER STUDIES IN VIEW OF THE RECENT ADVANCES OF THE «CHANG'E» MISSIONS

J.H. Wang<sup>1</sup>, N.F. Uvarov<sup>2</sup>, A.I. Rykov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Mössbauer Effect Data Center, Dalian Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China, e-mail: wangjh@dicp.ac.cn,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Robotic processing of lunar regolith has gained renewed interest with the recent landings of the newest Chang'e missions. Extracting oxygen from dry lunar regolith may involve the use of H<sub>2</sub> or C. Since H<sub>2</sub> is quite light, reducing lunar samples with hydrogen in a stationary system to produce water in situ is feasible, but transporting hydrogen to the lunar module is still estimated to be an expensive operation. Thermodynamic numerical characterization of carbothermic reduction at heating in the temperature range up to 1373 K seems to be a good approach, but the problem arises, where to get the carbon? Thermodynamic modeling of thermal decomposition in ultra-high vacuum shows the possibility of extracting oxygen and other products from regolith using solely the solar radiation. While modelling such a process we intended to cycle a laser heating system. Nanophase iron particles obtained from the decomposition of minerals in the Chang'E-5 lunar soil demonstrated that the decomposition of iron silicates leads to the formation of oxygen and iron nanoparticles.

The metal iron nanoparticles are very important ingredient for the regolith characterization. The maturity index of lunar regolith is standardly determined by the intensity of the ferromagnetic resonance signal  $I_s$  in iron nanoparticles. This signal, normalized to the total iron content (FeO), increases linearly with increasing time of exposure of the lunar soil to solar wind and micrometeorites. When micrometeorites collide with the ground, both atomization and melting of the grains occur. The impact of micrometeorites occurs only in the uppermost millimeter of soil. Mixing between the surface itself and the underlying soil occurs sporadically as larger meteorites excavate material from lower levels. The darkening of lunar soils during maturation is mainly due to the formation of opaque surface phases, especially amorphous ones, since iron and titanium are particularly effective absorbers when dissolved in the glass phase. Mössbauer spectroscopy revealed two signals (magnetic and superparamagnetic) related to zero-valent iron, caused by both shock chemical disproportionation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>0</sup>, and the Fe<sup>2+</sup> reduction to Fe<sup>0</sup> by the solar wind. Surprisingly, only a spm-signal reflects soil maturity and correlates well with  $I_s$ .

## NANODIAMONDS AS A COMPONENT OF HIGH ENERGY COMPOSITIONS

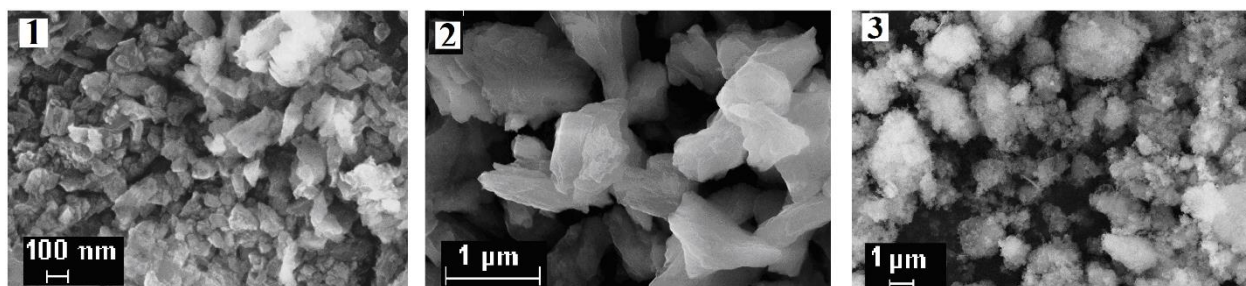
N.N. Volkova<sup>1</sup>, A.F. Zholudev<sup>1</sup>, M.B. Kislov<sup>1</sup>, A.V. Baykov<sup>1</sup>, L.S. Yanovskii<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,  
Academician Semenov Ave., 1, Chernogolovka, 142432, Russia,*

*e-mail: nvolkova@icp.ac.ru*

<sup>2</sup>*Moscow Aviation Institute (National Research University),  
Volokolamskoe shosse, 4, Moscow, 125993, Russia*

The use of detonation nanodiamonds (DND) to create materials with energy capabilities comparable to the energy of metal-containing compositions seems very promising [1]. Providing high values of volumetric heat of combustion, nanodiamonds, in addition, contribute to a noticeable increase in the combustion rate of energy compositions. This effect could be explained by the high thermal conductivity of diamond nanoparticles, but one cannot ignore such features of this material as a high specific surface area and the presence of functional groups on the surface of nanoparticles.



The results of a study of the macrokinetic regularities of combustion of a number of samples, which are energetic compositions of an oxidizer, a polymer binder and solid fillers, differing in chemical nature, particle size, density, thermal conductivity and specific surface area, showed that the decisive factor contributing to an increase in the combustion rate of energetic compositions is a high specific surface area. It has been shown, for example, that the burning rate of compositions containing 40% DND with a particle size of ~100 nm (Fig. 1) exceeds the burning rate of similar compositions with particle sizes exceeding 1 μm (Fig. 2 and 3).

*This work has been performed with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Agreement dated April 24, 2024 No. 075-15-2024-543, using equipment of the Center for Collective Use FRC PCP MC RAS.*

[1] Горбачев В.А., Шевченко И.В., Миронов С.И. Наноалмазные компоненты энергоемких конденсированных систем. 2022. М.: Изд-во «Граница». 296 р.

## СТРУКТУРА И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$ - МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

И.И. Гайнутдинов, Н.Ф. Уваров

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: ur1742@solid.nsc.ru, e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Ионные соли на основе тетраалкиламмония с различными анионами в настоящее время являются перспективными материалами для создания различного рода электрохимических устройств - суперконденсаторов, аккумуляторов, топливных элементов. Кроме того, их изучение также представляет фундаментальный научный интерес, в частности, в связи с образованием аморфных структур, фазовыми переходами и явлениями переноса.

Используя программный комплекс LAMMPS, мы провели численные эксперименты с использованием методов молекулярной динамики для нагрева ионных солей  $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$  ( $n=1-4$ ) до температуры плавления и последующего охлаждения. Были проанализированы структурные изменения и рассчитаны коэффициенты диффузии анионов и катионов. Анализировалась зависимость объема и молярной энергии системы от температуры.

Показано, что все рассмотренные системы, за исключением случая с  $n=1$ , склонны к образованию аморфного состояния (стекла) ниже температуры плавления. Зависимость коэффициента диффузии для стекла в координатах Аррениуса является линейной, что указывает на механизм активации диффузии в широком диапазоне температур ниже точки плавления.

В ряде случаев (при  $n=3,4$ ) наблюдаются фазовые превращения, связанные в основном с потерей порядка ориентации углеводородных цепочек катионов и анионов.

Все рассмотренные соединения характеризуются достаточно малой энергией плавления и иных фазовых превращений, порядка 5-10 ккал/моль.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 20-1300302.*

**MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF THE STRUCTURE AND  
TRANSPORT PROPERTIES OF IONIC SALTS  $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$**

I.I. Gainutdinov, N.F. Uvarov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: ur1742@solid.nsc.ru, e-mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Ionic salts based on tetraalkylammonium with various anions are currently promising materials for the creation of various kinds of electrochemical devices - supercapacitors, batteries, fuel cells. In addition, their study is also of fundamental scientific interest, in particular, due to the formation of amorphous structures, phase transitions and transfer phenomena.

Using the LAMMPS software package, we conducted numerical experiments using molecular dynamics methods for heating  $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$  ( $n=1-4$ ) ionic salts to the melting point and subsequent cooling. Structural changes were analyzed and the diffusion coefficients of anions and cations were calculated.

It is shown that all the considered systems, except for the case with  $n=1$ , are prone to the formation of an amorphous state (glass) below the melting point. The dependence of the diffusion coefficient for glass in Arrhenius coordinates is linear, which indicates the activation mechanism of diffusion in a wide temperature range below the melting point. The dependence of the volume and molar energy of the system on temperature was analyzed.

In a several cases (for  $n=3,4$ ), phase transformations are observed, mainly associated with a loss of orientation order for hydrocarbon chains of cations and anions.

All the considered compounds are characterized by a sufficiently low melting energy and other phase transformations, on the order of 5-10 kcal/ mol.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant No. 20-1300302.*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ РЗЭ. В  
ЗАВИСИМОСТИ ОТ КАТИОННОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ**  
В.А. Воротников<sup>1,2</sup>, А.Ю. Строева<sup>1</sup>, С.А. Чикишев<sup>1</sup>, А.М. Дувакин<sup>1</sup>, А.В. Иванов<sup>1,2</sup>,  
А.В. Кузьмин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Вятский государственный университет, Московская, 36, Киров, 610000, Россия,  
e-mail: vorotnikov130@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия*

Ионопроводящие электролиты на основе цирконатов РЗЭ со структурой пироклора известны благодаря химической стойкости, низкому сопротивлению границ зерен и наличием протонного переноса в гидратированных атмосферах. Низкий уровень кислород-ионной и протонной проводимостей по сравнению с электролитами YSZ ограничивает возможность использования цирконатов РЗЭ в электрохимических устройствах. Эта проблема традиционно решается двумя подходами: оптимизацией катионного состава и модернизацией микроструктуры.

В данном исследовании твердые растворы  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$  – LCZ) и  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$  – SCZ) со структурой пироклора были получены методом цитрат-нитратного сжигания или методом осаждения с применением ультразвукового распыления. Для материалов LCZ/SCZ была проведена комплексная аттестация фазового состава, микроструктуры, термических и транспортных свойств. Различие катионных соотношений  $\text{La}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Sm}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$  приводит к существенному отличию в свойствах систем: если LCZ является смешанным кислородно-ионным и протонным проводником с разупорядочением на границах зерен, то SCZ представляет собой униполярный кислородно-ионный проводник с доминирующим дефектообразованием в объеме зерна.

В работе предложен и реализован новый подход к увеличению протонного переноса пироклоров за счет варьирования параметров микроструктуры. Технология синтеза, основанная на ультразвуковом распылении, обеспечивает заданное распределение элементов. Она позволила значительно снизить температуру спекания и получить керамику высокой плотности ( $\rho > 95\%$ ). Результаты исследования расширили представление о цирконатах РЗЭ с фундаментальной и прикладной точек зрения.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.*

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF R.E.E. ZIRCONATES DEPENDING ON  
THE CATIONIC COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE**

V.A. Vorotnikov<sup>1,2</sup>, A.Yu. Stroeveva<sup>1</sup>, S.A. Chikishev<sup>1</sup>, A.M. Duvakin<sup>1</sup>, A.V. Ivanov<sup>1,2</sup>,  
A.V. Kuzmin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Vyatka State University, Moskovskaya, 36, Kirov, 610000, Russia,*

*e-mail: vorotnikov130@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia*

Ion-conducting electrolytes based on zirconates with a pyrochlore-like structure are known for their excellent thermal and chemical stability, low grain boundaries resistance, and the existence of proton transport in wet atmospheres. The low level of proton and oxygen-ion transfer in comparison with YSZ electrolytes limits the possibility of using REE zirconates in electrochemical devices. This problem is conventionally solved in two approaches: optimization of the cationic composition and modernization of the microstructure.

In this study, solid solutions  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$  – LCZ) and  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$  – SCZ) with a pyrochlore structure were obtained by citrate-nitrate combustion or deposition using ultrasonic spraying technique. For LCZ/SCZ materials a comprehensive attestation of the phase composition, microstructure, thermal and transport properties was carried out. The difference between the cationic ratios  $\text{La}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$   $\text{Sm}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$  leads to a significant difference in the properties of the systems: if the LCZ is a mixed oxygen-ion and proton conductor with disordering at grain boundaries, then SCZ is a unipolar oxygen-ion conductor with grain bulk defect formation.

A new approach to improve the proton transfer of pyrochlores by varying the parameters of the microstructure has been proposed and implemented. The synthesis technique based on ultrasonic spraying ensures the specified distribution of element and does not transform the defect formation of REE zirconates. It made it possible to significantly reduce sintering temperatures and to obtain high-density ceramics ( $\rho_{\text{rel}}>95\%$ ) made of nanoscale powder. The study expanded the understanding about the nature of REE zirconates defect formation, as well as established the conditions for recommending them as electrolyte materials in electrochemical devices.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-23-01121.*

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В La-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СРЕД С НИЗКИМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Е.Ю. Герасимов<sup>1</sup>, А.В. Капишников<sup>1,2</sup>, Е.А. Смаль<sup>1,2</sup>, С.В. Цыбуля<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева, 5,*

*Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: gerasimov@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский Государственный Университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия*

Сложные оксиды со структурой перовскита с общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  представляют интерес в качестве катализаторов высокотемпературных окислительных процессов. С возрастанием содержания Са возрастает подвижность кислорода и увеличивается число анионных вакансий, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую стабильность. Нестабильность структуры перовскита при больших содержаниях кальция может приводить в определенных условиях к образованию наногетерогенных состояний вследствие частичного расслоения твердых растворов или локального упорядочения вакансий.

В настоящей работе комплексом физико – химических методов (РФА, ПЭМВР, ТГ, РФЭС и пр.) было проведено исследование твердых растворов со структурой перовскита синтезированных методом Pechini в исходном состоянии, а также после термообработки в средах с разным парциальным давлением кислорода. Показано, что в исходных рентгенографически однофазных твердых растворах под воздействием различных термообработок может происходить необратимое выделение наночастиц оксидов металлов на поверхность перовскитной фазы. При этом степень расслоения и термическая стабильность исходной фазы напрямую зависят как от начального катионного состава, так и от кислородной нестехиометрии, возникающей вследствие внедрения Са в подрешетку La. В случае термообработки твердых растворов со структурой перовскита в атмосфере водорода при 400 °С происходит формирование упорядоченной фазы со структурой Раддлсдена-Поппера (РП фаза). При увеличении температуры прокаливания количество данной фазы возрастает. При 600 °С для определенных составов РП фаза становится доминирующей. Стоит отметить, что в ряде случаев процесс формирования РП фазы является обратимым.

*Данная работа поддержана грантом РФФ № 23-23-00535.*

**FORMATION OF NANOHETEROGENIC STATES IN La-CONTAINING  
PEROVSKITES UNDER THE INFLUENCE OF MEDIA WITH LOW OXYGEN  
PARTIAL PRESSURE**

E.Yu.Gerasimov<sup>1</sup>, A.V. Kapishnikov<sup>1,2</sup>, E.A. Smal<sup>1,2</sup>, S.V. Tsybulya<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*

*Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: gerasimov@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia*

Complex oxides with a perovskite structure with the general formula  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn, Fe, Co})\text{O}_{3-\delta}$  are of interest as catalysts for high-temperature oxidative processes. With increasing Ca content, oxygen mobility increases and the number of anionic vacancies increases, which positively affects the catalytic activity of the samples, but reduces their thermal stability. Instability of the perovskite structure at high calcium contents can lead, under certain conditions, to the formation of nanoheterogenic states due to partial decomposition of solid solutions or local ordering of vacancies.

In this work, a complex of physico-chemical methods (XRD, TEM, TG, XPS, etc.) was used to study solid solutions with a perovskite structure synthesized by the Pechini method in the initial state, as well as after heat treatment in media with different partial pressure of oxygen. It is shown that in the initial single-phase solid solutions, under the influence of various heat treatments, irreversible release of metal oxide nanoparticles onto the surface of the perovskite phase can occur. In this case, the degree of decomposition and thermal stability of the initial phase directly depend on both the initial cationic composition and the oxygen nonstoichiometry resulting from the introduction of Ca cations into the La sublattice.

In the case of heat treatment of solid solutions with a perovskite structure in a hydrogen atmosphere at 400 °C, an ordered phase with a Raddlesden-Popper structure (RP phase) is formed. As the calcination temperature increases, the amount of this phase increases. At 600 °C, the phase becomes dominant for certain RP formulations. It is worth noting that in some cases the process of formation of the RP phase is reversible.

*This work is supported by the RSF grant No. 23-23-00535.*



## DEFECT STRUCTURE EVOLUTION OF THE NiO-SiO<sub>2</sub> CATALYST

M.D. Mikhnenko<sup>1,2</sup>, S.V. Cherepanova<sup>1</sup>, V.P. Pakharukova<sup>1</sup>, O.A. Bulavchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru*

Ni-based catalysts are widely used in different chemical reactions. These reactions are oil refinement, biooil upgrade, syngas, steam reforming or decomposition of CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>. In order to improve textural and catalytical properties various additives are used. These additives also influence phase composition and structure of the catalyst. It was shown that Si-modified Ni-based catalysts have high surface area and small particle size [1, 2]. However, the mechanism of influence of Si doping on the particle size stabilization is not clear yet.

In the course of this work the structural features of NiO-SiO<sub>2</sub> were investigated by means of diffraction simulation of 1D-disordered crystal models and PDF. *In situ* XRD was applied to study the sintering process of NiO-SiO<sub>2</sub> catalyst. XRD pattern of NiO-SiO<sub>2</sub> significantly differs from the «ideal» NiO pattern: peaks of NiO-like phase are asymmetric, especially the 111 diffraction peak. TEM and DD showed homogeneous distribution of Si over NiO-like particles indicating formation of mixed Ni-Si oxide. PDF and XRD simulations based on statistical models of 1D disordered crystals showed the incorporation of tetrahedral SiO<sub>2</sub> layers in the structure of NiO. With the increase of the annealing temperature, SiO<sub>2</sub> layers decay with the formation of single SiO<sub>4</sub> tetrahedrons within the NiO structure and exit of the excessive SiO<sub>2</sub> to the surface. At the 900 °C the sample became composed of two parts: defected NiO with the SiO<sub>2</sub> incorporated and pure NiO, as it was shown by XRD. After annealing at 1100°C whole sample became NiO without the phase with incorporated Si, with traces of phase Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. At the same time, the CSR sizes of the sample increased drastically from 25 °C to more than 300 °C.

[1] Bykova M.V. et al. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – T. 113. – C. 296-307.

[2] Bykova M.V. et al. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts // *Catalysis in Industry*. – 2011. – T. 3. – C. 15-22.

[3] Mikhnenko M.D. et al. Defect Structure of Nanocrystalline NiO Oxide Stabilized by SiO<sub>2</sub> // *Inorganics*. – 2023. – T. 11. – №. 3. – C. 97.

**РАСЧЁТНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ СВЯЗЕЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ГНУЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ - НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМОРФНЫХ  
МОДИФИКАЦИЙ 2-ПИРАЗИНАМИДА**

А.С. Дубок<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.dubok1@g.nsu.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: denis.rychkov@solid.nsc.ru*

Органические кристаллы считаются перспективными материалами для ряда различных применений; проблеме предсказания их механических свойств уделяется значительное внимание. В последнее время стали известными довольно редкие примеры органических кристаллов, проявляющих механическую податливость, в том числе и пластически гнущиеся органические кристаллы.

Общепринятой в среде исследователей пластически гнущихся органических кристаллов является модель, которая предполагает сегрегацию и скольжение слоев при изгибе. Эта модель была предложена в 2006 году Ч. Мала Редди и др. вместе с критериями, согласно которым, гнущиеся кристаллы являются слоистыми и проявляют значительную анизотропию кристаллических структур - взаимодействия внутри слоев сильнее, чем взаимодействия между слоями. Некоторые исследователи обратили внимание на проблемы, связанные с применением критериев Редди на практике, включая их неточность в некоторых важных случаях. До сих пор нет единого взгляда на то, как исследовать гнущиеся кристаллы с помощью расчётных методов.

В данной работе гнущаяся  $\alpha$ - и хрупкая  $\delta$ - формы 2-пиразинамида изучались с использованием численных подходов, включающих расчет межмолекулярных взаимодействий и построение энергетических каркасов, а также расчет и анализ энергий связывания и скольжения слоев для того, чтобы соотнести кристаллические структуры и механические свойства этих полиморфных модификаций.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ (проект № 23-73-10142).*

**COMPUTATIONAL APPROACHES FOR STUDYING STRUCTURE-PROPERTY  
RELATION OF BENDING CRYSTALS - CASE STUDY OF 2-PYRAZINAMIDE  
POLYMORPHS**

A.S. Dubok<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.dubok1@g.nsu.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: denis.rychkov@solid.nsc.ru*

Organic crystals are assumed to be promising materials for various applications. The issue of predicting their mechanical properties has received considerable attention. Recently, researchers have increased number of research projects of rather rare examples of organic crystals that exhibit mechanical malleability, including plastically bendable organic crystals.

Traditionally, plastically bendable organic crystals are attributed to one type of model that involves segregation and sliding of layers during bending. This model was proposed back in 2006 by C. Mala Reddy et al. along with criteria for bending crystals. According to these criteria bending crystals are layered and exhibit significant anisotropy in crystal structure - interactions within layers are stronger than the interactions between layers. Some researchers drew attention to the problems associated with the application of the Reddy's criteria in practice, including the lack of quantitative character of the criteria as well as their inaccuracy in some important cases. To date there has been no consensus on how to study of bending crystals using computational methods.

In this work, the bendable  $\alpha$  and the brittle  $\delta$  forms of 2-pyrazinecarboxamide were studied using common numerical approaches, including calculation of intermolecular interactions and construction of energy frameworks as well as calculation and analysis of layer binding and slip energies in order to relate the crystal structures and mechanical properties of these polymorphic modifications.

*This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 23-73-10142.*

## СИНТЕЗ БЕСПРИМЕСНОГО БОРНИТА ИЗ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

П.Ю. Тяпкин<sup>1</sup>, Н.Д. Нуртазина<sup>2</sup>, В.Р. Хуснутдинов<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: tyapkin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,*

*пр-кт аль-Фараби, 71, Алматы, 050040, Казахстан, e-mail: nurtazina.nn@gmail.com*

Целью данной работы было найти эффективный и экологически чистый подход к синтезу борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) из исходных порошков серы, меди и железа, не содержащего других продуктов. Полученный борнит планируется исследовать на предмет его реакционной способности по отношению к различным реагентам выщелачивания.

Синтез борнита осуществляли двухстадийно. Сначала в атмосфере высокочистого аргона проводили механическую активацию (МА) смеси порошков серы (ХЧ), меди (ПМУ, 99,99 %) и железа (ПЖР, 99 %), используя планетарную мельницу АГО-2 (диаметр стальных шаров – 6 мм, ускорение – 40g, отношение массы шаров к массе смеси – 10:1). Таким образом была получена серия образцов со временами МА 10, 15, 20 и 30 минут (образцы МА10, МА15, МА20, МА30, соответственно). Затем полученные образцы в течение 1 часа подвергали отжигу в атмосфере аргона при температуре 400 °С. Из образца МА30 также дополнительно был приготовлен образец с температурой отжига 600 °С.

Исследование фазового состава всех образцов провели методом рентгенофазового анализа (РФА). Отдельные образцы были дополнительно исследованы методом мессбауэровской спектроскопии. По результатам РФА фаза ковеллина ( $\text{CuS}$ ) оказалась главным продуктом МА, однако, в образце МА10 также присутствует значительная доля дигенита ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), что может свидетельствовать о наличии непрореагировавшей серы в данном образце, хотя её рефлексы явным образом не наблюдались ни на одной из полученных дифрактограмм. Образцы МА10 и МА15 демонстрируют также наличие чистой меди. Железо, по-видимому, не участвует в реакционных процессах на данном этапе синтеза. Рефлексы  $\alpha\text{-Fe}$  присутствуют на всех дифрактограммах, при этом каких-либо иных железосодержащих фаз замечено не было.

РФА отожженных образцов показал наличие борнита (несколько структурных форм), а также дигенита и халькопирита. Фаза ковеллина в данных образцах отсутствует. Исключительно борнит был получен из образца МА30 при температуре отжига 600 °С (что подтверждено также и мессбауэровской спектроскопией).

Таким образом, установлено, что после механической активации смеси порошков серы, меди и железа возникает система ковеллин-железо-дигенит, из которой при отжиге образуются различные структурные формы борнита, халькопирит и дигенит.

Представленный в данной работе метод получения борнита не требует применения растворителей и дополнительных реагентов, достаточно прост и может быть рекомендован для синтеза чистого борнита.

## SYNTHESIS OF PURE BORNITE FROM MIXTURE OF ELEMENTS BY MECHANICAL ACTIVATION

P.Yu. Tyapkin<sup>1</sup>, N.D. Nurtazina<sup>2</sup>, V.R. Khusnutdinov<sup>1</sup>, N.F. Uvarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tyapkin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Al-Farabi Kazakh National University, np. al-Farabi Ave, 71, Almaty, 050040,*

*Republic of Kazakhstan, e-mail: nurtazina.nn@gmail.com*

The purpose of this work was to find an effective and eco-friendly approach to the synthesis of bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) from initial powders of sulfur, copper and iron, which would be free from other products. Thus obtained bornite will be examined for its reactivity with respect to various leaching reagents.

The synthesis of bornite was implemented in two stages. In the first stage, mechanical activation (MA) of a mixture of sulfur (chemically pure), copper (UCP, 99.99%) and iron (AIP, 99%) powders in an atmosphere of high-purity argon was carried out using an AGO-2 planetary mill (the diameter of steel balls - 6 mm, acceleration – 40g, ratio of the balls to mixture masses – 10:1). Thus, a series of samples with MA times of 10, 15, 20 and 30 minutes were obtained (samples MA10, MA15, MA20, MA30, respectively). Then thus obtained samples were annealed for 1 hour in an argon atmosphere at a temperature of 400 °C. An additional sample with an annealing temperature of 600 °C was also prepared from sample MA30.

The phase composition of all samples was determined using X-ray diffraction phase analysis (XRD). Individual samples were also studied by Mössbauer spectroscopy. According to the XRD results, covellite phase ( $\text{CuS}$ ) turned out to be the main product of MA, however, sample MA10 also contains a significant portion of digenite ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), that may also indicate the presence of unreacted sulfur in this sample, although sulfur reflections were clearly observed in none of obtained diffraction patterns. Samples MA10 and MA15 also reveal the presence of pure copper. Iron apparently does not participate in the reaction processes at this stage of the synthesis. Reflections of  $\alpha\text{-Fe}$  are present in all diffraction patterns, while no other iron-containing phases were detected.

XRD of annealed samples showed the presence of bornite (several structural forms), as well as digenite and chalcopyrite. There is no covellite phase in these samples. Only bornite was obtained from the sample MA30 after annealing at 600 °C (that was also confirmed by Mössbauer spectroscopy).

Thus, it has been established that after mechanical activation of a mixture of sulfur, copper and iron powders, a covellite-iron-digenite system appears, from which, upon annealing, various structural forms of bornite, chalcopyrite and digenite arise.

The method for preparing of pure bornite featured in this work is quite simple, does not require the usage of solvents and additional reagents and can be suggested for the synthesis of pure bornite.

## THE EVALUATION OF THE ABLATION RESISTANCE OF IRIIDIUM-BASED MATERIALS AT ULTRA-HIGH TEMPERATURE IN TERMS OF THEIR THERMOPHYSICAL PROPERTIES

V.V. Lozanov<sup>1,2</sup>, Y.A. Nikiforov<sup>1</sup>, M.A. Golosov<sup>1</sup>, D.A. Bannykh<sup>1</sup>, N.I. Baklanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: lozanov.25@yandex.ru*

Iridium-based intermetallics have a combination of properties such as high melting points ( $T_m > 2000^\circ\text{C}$ ), high hardness, and good oxidation and ablation resistance, which makes them promising materials for usage at high temperatures in aggressive environments [1-3]. To control the behavior of the iridium-based intermetallic materials at high temperatures, it is necessary to study their thermophysical properties. It is importantly because under conditions of non-equilibrium heating, dissipation of thermal energy of the material takes place via various mechanisms, including thermal radiation from surface, surface evaporation, thermal conductivity into the material bulk, thermionic emission, etc. Analysis of the literature data showed that the studies of the thermophysical properties of iridium-based intermetallics are very scarce. The purpose of this work was, firstly, to evaluate a set of the thermophysical properties of iridium-based intermetallics, and, secondly, to evaluate of the ablation resistance of prepared materials at ultra-high temperature in accordance with their thermophysical properties.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-19-00212.*

[1] V.V. Lozanov, N.I. Baklanova, N.V. Bulina, A.T. Titov. New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of HfIr<sub>3</sub>-Based Solid Solution // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, V. 10, N 15, 13062-13072.

[2] N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov. One-step preparation of TaIr<sub>3</sub>-based material and its ablation performance under extreme environmental conditions // Corros. Sci., 2018, V. 143, 337-346.

[3] N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov. The first evidence of the high oxidation resistance of the novel ternary tantalum-iridium-boron phase // Corros. Sci., 2019, V. 160, 108178.

**СОЕДИНЕНИЕ SiC КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ИРИДИЯ:  
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ПРОЧНОСТЬ**

М.А. Голосов, А.В. Уткин, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова

*Институт химии твердого тела и мехнохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: golosov@solid.nsc.ru*

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее востребованных материалов для высокотемпературных приложений. Однако формирование изделий сложной формы из составных SiC деталей является сложной задачей, так как спекание SiC происходит при 2200°C и выше. Перспективным подходом является соединение SiC деталей между собой с помощью промежуточного реакционного слоя [1]. Иридий можно рассматривать в качестве кандидата для формирования связывающего слоя для SiC. Он обладает высокой  $T_{пл}$  (2466°C) и самой высокой окислительной устойчивостью среди металлов при температурах выше 1500°C. Кроме того, конечными продуктами взаимодействия Ir с SiC являются силицид иридия, IrSi, и углерод, совместимые по своим свойствам (КТР и молярный объем) с карбидом кремния.

Целью данной работы является исследование фазообразования, микроструктуры и прочности реакционного слоя, образующегося на границе диффузионных пар системы Ir-SiC в широком температурном интервале, охватывающем твердофазное и жидкофазное взаимодействие.

Установлено, что в области твердофазного взаимодействия Ir с карбидом кремния ( $T < 1417^\circ\text{C}$ ) образуются углерод и силициды иридия  $\text{Ir}_x\text{Si}_y$ , где  $x > y$ . Скорость потока атомов Ir много выше скорости встречного потока атомов Si, а взаимодействие проходит при кинетическом контроле вплоть до 56 ч выдержки при 1350°C. Конечными продуктами являются IrSi и C. При 1417 – 1700°C взаимодействие проходит через промежуточную жидкую фазу. При температурах выше 1707°C ( $T_{пл}$  IrSi) среди продуктов реакции наблюдаются силициды  $\text{Ir}_x\text{Si}_y$ , где  $x < y$ .

Получены образцы SiC керамики, соединенные с помощью промежуточного иридиевого слоя. Изучена микроструктура и фазовый состав реакционного слоя. Прочность соединительного слоя на 3-точечный изгиб составила ~110 МПа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-19-00212.*

[1] Liu G. et al. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiCf/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior // J. Adv. Ceram. 2019. Vol. 8, № 1. P. 19–38.

## JOINING OF SiC CERAMICS USING IRIIDIUM: PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE, STRENGTH

M.A. Golosov, A.V. Utkin, V.V. Lozanov, N.I. Baklanova

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: golosov@solid.nsc.ru*

Silicon carbide (SiC) is one of the most desirable materials for high-temperature applications. However, the formation of complex-shaped products from SiC parts is a challenging task, considering that SiC sinters at temperatures above 2200°C. One of the promising approaches is to joint SiC parts to each other using an intermediate reaction layer [1]. Iridium can be considered as a candidate for forming a bonding layer for SiC ceramic parts. Indeed, it has a high melting point (2466°C) and the highest oxidative resistance among metals at temperatures above 1500°C. Furthermore, the final products of the interaction of iridium with silicon carbide are iridium monosilicide, IrSi, and carbon, which are compatible with silicon carbide in terms of CTE and molar volume.

The objective of this study is to study the phase composition, microstructure, and strength of the bonding layer formed between iridium and SiC in a wide temperature range, comprising both solid-state and liquid-phase interactions.

It has been demonstrated that the solid-state reaction between Ir and silicon carbide ( $T < 1417^\circ\text{C}$ ), results in the formation of carbon and iridium silicides  $\text{Ir}_x\text{Si}_y$ , where  $x > y$ . The diffusion rate of iridium atoms is significantly higher than the diffusion rate of silicon atoms. The reaction is controlled by kinetics at 1350°C (time exposure up to 56 h). The final products are iridium monosilicide (IrSi) and carbon. In the 1417 – 1700°C temperature range the interaction occurs through an intermediate liquid phase. At temperatures above 1707°C ( $T_m \text{ IrSi}$ ), the silicides  $\text{Ir}_x\text{Si}_y$ , where  $x < y$ , are observed among the reaction products.

The samples of SiC ceramics jointed using iridium plate were obtained. The microstructure and phase composition of the reaction layer have been studied. The 3-point bending test was used to determine the strength of the joining. The strength was determined to be ~110 MPa.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 23-19-00212).*

[1] Liu G. et al. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiCf/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior // J. Adv. Ceram. 2019. Vol. 8, № 1. P. 19–38.



**SYNTHESIS, PATTERNS OF CHANGES IN STRUCTURAL PARAMETERS OF  
NEW QUATERNARY TELLURIDES  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $RE = \text{Ho, Tm and Sc}$ )**

M.V. Grigoriev<sup>1,2</sup>, A.V. Ruseikina<sup>1</sup>, R.J.C. Locke<sup>2</sup>, A.V. Elyshev<sup>1</sup>, Th. Schleid<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Theory and Optimization of Chemical and Technological Processes,

Tyumen State University, Perekopskaya, 15A, Tyumen, 625003, Russia,

e-mail: ma.v.grigorev@utmn.ru,

<sup>2</sup>Institute for Inorganic Chemistry, Pfaffenwaldring, 55A, Stuttgart, D-70569, Germany,

e-mail: thomas.schleid@iac.uni-stuttgart.de

The layered orthorhombic quaternary tellurides  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $RE = \text{Ho, Tm, Sc}$ ) with  $Cmcm$  symmetry were first synthesized. Single crystals of the compounds up to 500  $\mu\text{m}$  in size were obtained by the halide flux method at 1120 K from elements taken in a ratio of  $\text{Eu:RE:Cu:Te} = 1:1:1:3$ . In the series of compounds, the changes in lattice parameters are in the ranges  $a = 4.3129(3)\text{--}4.2341(3)$   $\text{\AA}$ ,  $b = 14.3150(9)\text{--}14.1562(9)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 11.2312(7) \text{--}10.8698(7)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 693.40(8)\text{--}651.52(7)$   $\text{\AA}^3$ . In the structures, the cations  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  ( $RE = \text{Ho, Tm, Sc}$ ), and  $\text{Cu}^+$  occupy independent crystallographic positions. The structures are built with distorted copper tetrahedra forming infinite chains  $[\text{CuTe}_4]^{7-}$  and octahedra  $[\text{RETe}_6]^{9-}$  forming two-dimensional layers along the  $a$ -axis. These coordination polyhedra form parallel two-dimensional layers  $\infty\{[\text{CuRETe}_3]^{2-}\}$ . Between the layers, along the  $a$ -axis, chains of europium trigonal prisms  $[\text{EuTe}_6]^{10-}$  are located (fig.1.).

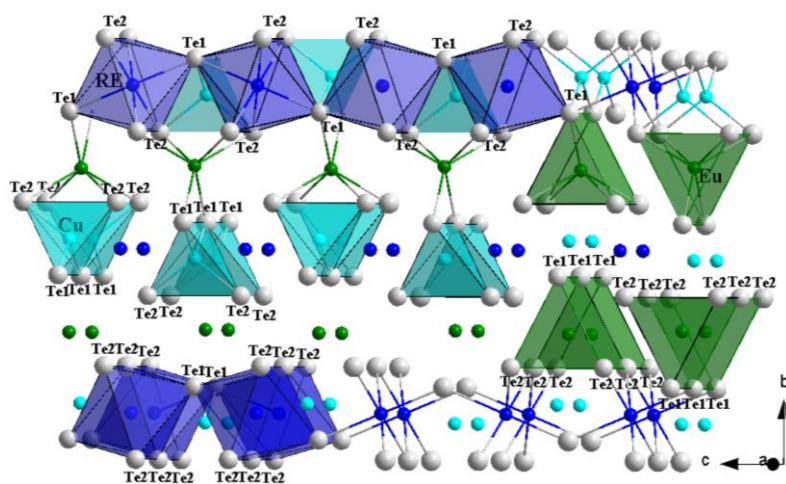


Fig. 1. Projection of the crystal structure of the  $\text{EuRECuTe}_3$  representatives in the space group  $Cmcm$

Research completed with support of Russian Science Foundation grant No. 24-23-00416,  
<https://rscf.ru/project/24-23-00416/>.

## THE PROPERTIES OF CARBONACEOUS MAGNETIC ADSORBENTS PREPARED BY THERMOLYSIS OF IRON OXALATE PRECIPITATED ONTO ACTIVATED CARBONS

A.V. Kalenskii<sup>1</sup>, A.A. Zvekov<sup>1</sup>, A.V. Ivanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kemerovo State University, Krasnaya, 6, Kemerovo, 650000, Russia,*

*e-mail: zvekov@gmail.com*

The magnetic adsorbents were prepared according to suggested earlier approach that uses thermolysis in the products' atmosphere of iron (II) oxalate preliminary precipitated onto the activated carbon. The present report is focused on the porous structure and adsorption performance of the magnetic activated carbons prepared this way.

The initial activated carbons BAU-A and AG-3 are characterized by developed microporous and mesoporous structure. The BET surface areas are 576 and 621 m<sup>2</sup>/g, the micropores' volumes are 0.185 and 0.129 cm<sup>3</sup>/g, and the mesopores' are 0.074 and 0.067 cm<sup>3</sup>/g for BAU-A and AG-3 respectively. The nitrogen adsorption isotherm show the hysteresis loops of the H4 type for both initial activated carbons that is typical for slit-shaped mesopores. The magnetite application leads to decreasing of BET surface area to 426 and 370 m<sup>2</sup>/g for BAU-A and AG-3 respectively. At the same time total pores' volume remains almost unchanged for BAU-A, while microporosity decreases to 0.132 cm<sup>3</sup>/g and mesoporosity increases to 0.134 cm<sup>3</sup>/g. In the case of AG-3 the total pore volume decreases by 14%, while microporosity decreases to 0.068 cm<sup>3</sup>/g and mesoporosity increases to 0.141 cm<sup>3</sup>/g. The hysteresis loop type changes to H3 evidencing wedge-shaped mesopores formation. The changes observed could be interpreted as partial closing of the small pores with deposited magnetite.

The essential advantage of the magnetic activated carbon preparation method is negligible degradation of the adsorption performance of the initial activated carbons. The methylene blue adsorption from the aqueous solution decreases from 100 mg/g to 68 mg/g in the case of BAU-A, while the deposition of magnetite to AG-3 makes it almost unchanged (152 mg/g and 143 mg/g after deposition).

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИЛАКТИДА В  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ НА КРЕКИНГ И  
ПОСЛЕДУЮЩИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

М.А. Михайленко<sup>1</sup>, И.М. Антонов<sup>1</sup>, М.Р. Шарафутдинов<sup>1,2</sup>, И.В. Ельцов<sup>3</sup>,  
М.В. Коробейников<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутаделадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Центр коллективного пользования "Сибирский кольцевой источник фотонов"  
Института катализа СО РАН, Морской, 2, Новосибирск, 630090, Россия,  
e-mail: marat@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет,  
Пирогова, 2, Новосибирск, Россия, e-mail: eiv@fen.nsu.ru,*

<sup>4</sup>*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,  
пр-кт Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: mkor@inp.nsk.su*

Полилактид является экологически чистой заменой традиционных пластиков. Для применения ПЛА в медицине и пищевой промышленности необходима стерилизация. Наиболее подходящим является радиационный способ стерилизации. ПЛА является частично кристаллическим, и представляло интерес сравнение характера радиационных превращений в зависимости от фазового состояния.

Получены образцы кристаллического и аморфного ПЛА. Для электронно-лучевой обработки использовали импульсный промышленный ускоритель ИЛУ-10(ИЯФ СО РАН). Дозы обработки до 40 кГр (Дж/г).

Методом гель-проникающей хроматографии исследовано молекулярно-массовое распределение исходных и обработанных образцов. Показано, что кристаллические образцы подвергаются большему радиационному крекингу.

Исследование термических превращений проводилось *in situ* с использованием синхротронного излучения. Показано повышение температуры начала кристаллизации аморфных образцов после электронно-лучевой обработки. Исследование изменения интенсивности малоуглового рассеяния показало, что электронно-лучевая обработка заметно уменьшает изменения внутренних границ раздела в образцах при нагревании.

Таким образом, электронно-лучевая обработка помимо стерилизации может рассматриваться как способ увеличения термической устойчивости изделий из ПЛА.

## EFFECT OF ELECTRON BEAM TREATMENT OF POLYLACTIDE IN CRYSTALLINE AND AMORPHOUS STATE ON CRACKING AND THERMAL TRANSFORMATIONS

M.A. Mikhailenko<sup>1</sup>, I.M. Antonov<sup>1</sup>, M.R. Sharafutdinov<sup>1,2</sup>, I.V. Eltsov<sup>3</sup>, M.V. Korobeinikov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutadeladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Shared Research Facility "Siberian Ring Photon Source" Institute of Catalysis SB  
RAS, Morskoy Ave., 2, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: marat@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: eiv@fen.nsu.ru,*

<sup>4</sup>*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Acad. Lavrentieva Pr., 11, Novosibirsk,  
630090, Russia, e-mail: mkor@inp.nsk.su*

Poly lactide is environmentally friendly replacement for traditional plastics. For application PLA in medicine and food industry, sterilization is necessary. The most suitable method is radiation sterilization. PLA is partially crystalline and it was of interest to compare of radiation transformations in different phase state.

Samples of crystalline and amorphous PLA were obtained. Electron beam treatment was carried out by pulsed industrial accelerator ILU-10 (BINP SB RAS). Treatment doses up to 40 kGy (J/g).

The molecular weight distribution was studied by gel permeation chromatography. It has been shown that crystalline samples are subject to greater radiation cracking.

Thermal transformations were studied in situ using synchrotron radiation. An increase in temperature of onset of crystallization of amorphous samples after electron beam treatment has been shown. A study of changes in the intensity of small-angle scattering showed that electron beam treatment noticeably reduces changes in the internal interfaces in samples when heated. Thus, electron beam treatment, in addition to sterilization, can be considered as a way to increase the thermal stability of PLA products.

## СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

И.Ю. Просанов

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: prosanov@mail.ru*

Соединения включения привлекают внимание широкими возможностями создания функциональных материалов на их основе. Актуальна задача расширения их перечня. Полученные автором данные указывают на существование нового класса соединений включения на основе поливинилового спирта (ПВС). К настоящему времени в литературе высказывались мнения о существовании двух соединений включения ПВС — его комплексов с йодом [1] и гидроксидом меди [2]. Структура соединения включает линейную цепь неорганического полимера, окружённую свёрнутой в спираль цепью ПВС. Прямых доказательств такого строения комплексов нет, так как они не были получены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеновской дифракции. Структура комплекса ПВС с йодом предполагается по аналогии с установленной структурой комплекса амилозы с йодом, имеющим аналогичные свойства, в частности, характерную синюю окраску. Структура комплекса ПВС с гидроксидом меди предполагается аналогичной структуре комплекса ПВС с йодом. Цепное строение гидроксида в этом комплексе было установлено на основе магнитных измерений [3]. Важным моментом является возможность обратимого йодирования-дейодирования комплекса ПВС с йодом в твёрдом состоянии. Эта особенность указывает на сохранение спиралевидной конформации ПВС.

Автором была впервые высказана [4] и развивается концепция гибридных интерполимерных комплексов ПВС, предполагающая стабилизацию в ПВС неорганических соединений в виде цепных полимеров за счёт образования комплексов с ПВС. В связи с некристаллическостью этих материалов установление их структуры затруднено. Автором предлагается «йодный тест» — метод, позволяющий обнаружить сходство структур комплекса ПВС-йод и комплексов ПВС с другими растворимыми неорганическими соединениями. Он заключается в том, что твёрдый образец не йодного комплекса выдерживается в безводном спиртовом растворе йода. При этом неорганический компонент может замещаться йодом с сохранением общей структуры комплекса. Возникновение синей окраски свидетельствует о сходстве структур исходного и йодного комплексов. Этот тест дал положительный результат для комплексов ПВС с борной кислотой, тетраборатом натрия, хлоридами алюминия, цинка и кадмия. Отрицательный результат был получен для комплексов ПВС с хлоридами двух- и четырёхвалентного олова. Таким образом, было получено подтверждение существования нового класса полимерных соединений — гибридных интерполимерных комплексов. По крайней мере, часть из них является соединениями включения.

[1] Moulay S. Journal of Polymer Engineering, 33(5), 389–443 (2013).

[2] Matsuo Y., Hatase K., Sugie Y. Chem. Mater., 10, 2266–2269 (1998).

[3] Yokoi H., Kawata S., Iwazumi M. J. Am. Chem. Soc., 108, 3358–3361 (1986).

[4] Prosanov I.Yu., Bulina N.V., Gerasimov K.B. Physics of the Solid State, 55, 2132–35 (2013).

## INCLUSION COMPOUNDS OF POLYVINYL ALCOHOL

I.Yu. Prosanov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: prosanov@mail.ru*

Inclusion compounds attract attention their wide opportunities as function materials. There is the need in their range expansion. Our data indicate that new type of inclusion compound based on polyvinyl alcohol (PVA) exists. To date two PVA based inclusion compounds were discussed. They are complexes of PVA with iodine and copper hydroxide. Their structure includes linear chain of inorganic compound surrounded by PVA helix. There is no direct evidence of such structure due to their noncrystallinity what prevent X-ray diffraction investigation. The structure of PVA-iodide complex is accepted similar to the structure of amylose-iodine complex which possesses identical properties, in particular distinctive blue coloring. Structure of PVA-copper hydroxide complex is adopted similar to that of PVA-iodine complex. Chain structure of hydroxide in this complex has been determined by means of magnetic measurements. It is important that solid PVA-iodine complex allows reversible iodination-deiodination. It means conservation of PVA's helix conformation.

It was the author who has put forward the concept of PVA's hybrid interpolymeric complexes which implies stabilizing inorganic compounds in PVA as chain polymers through formation of complexes with PVA. Their structure identification is hindered due to their noncrystallinity. The author suggests "iodine test" which allows to determine the similarity of PVA-iodine complex's structure with a structure of other PVA's complexes with soluble inorganic compounds. It involves the treatment of solid noniodine complex in nonaqueous ethanolic iodine solution. In this conditions inorganic component can be substituted by iodine with general complex's structure conservation. Blue coloring indicates similarity of pristine and final iodine complexes' structure. This test has gave positive output for PVA's complexes with boric acid, borax and chlorides of aluminum, zinc and cadmium. The negative output has been obtained for PVA's complexes with chlorides of bi- and fourvalent tin. Thus, the validation of the existence of hybrid interpolymeric complexes as a new class of polymeric compounds was achieved. At least some of them are inclusion compounds.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ ЭЛАСТИЧНЫХ И ХРУПКИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИХЛОРБЕНЗОЛОВ

И.С. Третьякова<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Россия,*

<sup>2</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,*

*Институтская, 3, 630090, Новосибирск, Россия,*

<sup>3</sup>*Новосибирский Государственный Университет,*

*Пирогова, 1, 630090, Новосибирск, Россия, e-mail: irinatr156@gmail.com*

Исследование органических кристаллов, способных к значительному пластическому изгибу все чаще представляют интерес у исследователей. Согласно принятой качественной модели такие кристаллы обладают слоистой структурой и большой разницей сил взаимодействий между молекулами внутри и между слоями [1]. Зачастую подобные материалы обладают высокой анизотропией свойств, например, пластичные и эластичные кристаллы в одном из направлений значительно деформируются, а в остальных направлениях хрупко ломаются.

Поскольку экспериментальное исследование описываемых процессов малодоступно для современных приборов, применение расчетных методов в данной области является оправданным подходом. Целью данной работы является оценить связь вычисленных механических свойств «гнущихся» кристаллов на примере 1,3,5-трихлорбензола, хрупких кристаллов 1,2,3-трихлорбензола и кристаллов с неизвестной (пластичностью) 1,2,4-трихлорбензола.

Произведен кристаллографический анализ изомеров трихлорбензолов, рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий и выделены потенциальные слои скольжения, для которых был оценен вклад энергии их ассоциации в полную энергию решетки. Получены оценки анизотропии кристаллов, а именно модулей объемного сжатия, модулей Юнга, индексов анизотропии исследуемых кристаллов, и связь с проявляемыми механическими свойствами кристаллов.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), проект № 23-73-10142.*

[1] С.М. Reddy, К.А. Padmanabhan, et al. Cryst. Growth Des., 2006, 6, 2720–2731.

**STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES RELATIONSHIP AND CRYSTAL  
STRUCTURES ANISOTROPY USING THE EXAMPLE OF ELASTIC AND  
BRITTLE TRICHLOROBENZENES CRYSTALS**

I.S. Tretyakova<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,  
Institutskaya, 3, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk State University,  
Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: irinatr156@gmail.com*

The study of organic crystals significant plastic bending capable is increasingly of interest to researchers. According to the accepted qualitative model, such crystals have a layered structure and a large difference in the interaction forces between molecules inside and between layers [1]. Often, such materials have high properties anisotropy, for example, plastic and elastic crystals are significantly deformed in one direction, and break brittly in other directions.

Since the described processes experimental study is inaccessible to modern techniques, the computational methods use in this area is a reasonable approach. This work purpose is to evaluate the relationship between the calculated mechanical properties of “bending” crystals using the example of 1,3,5-trichlorobenzene, brittle crystals of 1,2,3-trichlorobenzene and crystals with unknown (plasticity) 1,2,4-trichlorobenzene.

A crystallographic analysis of trichlorobenzene isomers was carried out, the intermolecular interactions energies were calculated, and potential slip layers were identified, for which the contribution of their association energy to the total lattice energy was assessed. Estimates of the crystals anisotropy, namely bulk moduli, Young's moduli, anisotropy indices of the investigation crystals, and the relationship with the manifested mechanical properties of the crystals were obtained.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-73-10142.*

[1] C.M. Reddy, K.A. Padmanabhan, et al. Cryst. Growth Des., 2006, 6, 2720–2731.



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ТРИАЗОЛА**

Н.А. Васильев

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,*

*Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия,*

*e-mail: nikitavasilev1995@mail.ru*

Более 70 % активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), представленных на рынке, обладают плохой растворимостью в водных средах организма и плохой проницаемостью через биологические мембраны. Таким образом, для достижения терапевтического эффекта необходимо принимать большие дозы препарата, что негативно сказывается на ослабленном организме и приводит к избыточным побочным эффектам. Подход многокомпонентных кристаллов позволяет решить данную задачу посредством образования новой супрамолекулярной системы, которая существенно увеличивает растворимости АФИ. В настоящей работе данный подход был применен для производных триазола, а именно флуконазола [1], итраконазола [2], изавуконазола [3], а также для производного бензимидазола фенбендазола [4]. Выбор данных соединений обусловлен тем, что они обладают плохой растворимостью в водных средах и, следовательно, низкой биодоступностью. Высокая востребованность данных соединений на мировом рынке определяет активные поиски их растворимых форм, поэтому применение подхода многокомпонентных кристаллов является своевременной и актуальной задачей. В рамках данной работы нами был проведён экспериментальный скрининг новых многокомпонентных твердых форм, отработаны оптимальные методики их получения, а также исследованы их физико-химические свойства актуальные для фармацевтики. Кроме того, на основании экспериментальных и литературных значений о растворимости чистых компонентов и их сокристаллов/солей была собрана база данных по термодинамическим характеристикам многокомпонентных кристаллах и проведён её многофакторный анализ.

[1] Surov A. O. et al. Cocrystals of fluconazole with aromatic carboxylic acids: Competition between anhydrous and hydrated solid forms // *Crystal Growth & Design*. 2019. 20(2). 1218-1228. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01490.

[2] Vasilev N. A. et al. Novel cocrystals of itraconazole: Insights from phase diagrams, formation thermodynamics and solubility // *International Journal of Pharmaceutics*. 2021. 599. 120441. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2021.120441.

[3] Voronin A. P. et al. Exploring the solid form landscape of the antifungal drug isavuconazole: crystal structure analysis, phase transformation behavior and dissolution performance // *CrystEngComm*. 2021. 23(48). 8513-8526. DOI: 10.1039/D1CE01353J.

[4] Surov A. O. et al. Structural features, dissolution performance and anthelmintic efficacy of multicomponent solid forms of fenbendazole with maleic and oxalic acids // *CrystEngComm*. 2023. 25(8). 1301-1312. DOI: 10.1039/D2CE01644C.

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT  
MOLECULAR CRYSTALS FOR PHARMACEUTICAL PURPOSE BASED ON  
BENZIMIDAZOLE AND TRIAZOLE DERIVATIVES**

N.A. Vasilev

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS,*

*Akademicheskaja, 1, Ivanovo, 153045, Russia, e-mail: nikitavasilev1995@mail.ru*

It is estimated that over 70% of active pharmaceutical ingredients (API) currently available on the market have poor solubility in aqueous media of the body and poor permeability through biological membranes. Consequently, in order to achieve a therapeutic effect, it is necessary to take large doses of the drug, which has a negative impact on the weakened body and leads to the occurrence of excessive side effects. The approach of multicomponent crystals allows us to resolve this problem through the formation of a new supramolecular system, which significantly increases the solubility of the API. In this study, the approach was applied to triazole derivatives, namely fluconazole [1], itraconazole [2], isavuconazole [3], as well as to the benzimidazole derivative fenbendazole [4]. The choice of these compounds is due to their poor solubility in aqueous media and, consequently, low bioavailability. The high demand for these compounds on the world market has led to an urgent need to identify soluble forms. The approach of multicomponent crystals is a timely and appropriate method for this task. As part of this work, we have carried out experimental screening of new multicomponent solid forms, developed optimal methods for their preparation, and also studied their physicochemical properties relevant for pharmaceuticals. Furthermore, a database on the thermodynamic characteristics of multicomponent crystals was compiled based on experimental and literature values on the solubility of parent components and their cocrystals/salts. This database was subjected to multivariate analysis.

[1] Surov A. O. et al. Cocrystals of fluconazole with aromatic carboxylic acids: Competition between anhydrous and hydrated solid forms // *Crystal Growth & Design*. 2019. 20(2). 1218-1228. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01490.

[2] Vasilev N. A. et al. Novel cocrystals of itraconazole: Insights from phase diagrams, formation thermodynamics and solubility // *International Journal of Pharmaceutics*. 2021. 599. 120441. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2021.120441.

[3] Voronin A. P. et al. Exploring the solid form landscape of the antifungal drug isavuconazole: crystal structure analysis, phase transformation behavior and dissolution performance // *CrystEngComm*. 2021. 23(48). 8513-8526. DOI: 10.1039/D1CE01353J.

[4] Surov A. O. et al. Structural features, dissolution performance and anthelmintic efficacy of multicomponent solid forms of fenbendazole with maleic and oxalic acids // *CrystEngComm*. 2023. 25(8). 1301-1312. DOI: 10.1039/D2CE01644C.

## FORMATION AND DECOMPOSITION OF Mn-CONTAINING SOLID SOLUTIONS AS WAY TO DEVELOP EFFECTIVE CATALYSTS FOR OXIDATION REACTIONS

O.A. Bulavchenko<sup>1,2</sup>, T.N. Afonassenko<sup>1</sup>, Z.S. Vinokurov<sup>1,2</sup>, D.D. Mishchenko<sup>1,2</sup>,

V.P. Konovalova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: obulavchenko@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*SKIF Synchrotron Radiation Facility, BIC, Pr. Kol'tsovo, 1, Russia*

Manganese based oxides are active catalysts in the oxidation reactions of CO, VOCs, hydrocarbons. Their catalytic properties arise from the ability of Mn to form oxides with wide range of oxidation states and from their oxygen storage capacity. Interaction manganese oxides with zirconia improves in the catalytic properties due to the formation of "reactive" oxygen species, which are formed both in MnOx nanoparticles and  $Mn_yZr_{1-y}O_2$  solid solutions.

In this work, two ways to develop an active catalyst were utilised: (1) formation and (2) decomposition of  $Mn_yZr_{1-y}O_2$  solid solution. The first approach was to study the influence of synthesis conditions and the ratio of components on the catalytic and structural, microstructural properties of catalysts obtained by co-precipitation [1]. The second approach includes decomposition of solid solution by the introduction of a reduction-reoxidation stage. The main idea is that under reducing conditions, the surface of the mixed oxide is enriched with  $Mn^{2+}$ . With further reoxidation, the oxidation of Mn cations is observe leading to the formation of active states of MnOx. To determine the activation conditions, the temperature of reduction and oxidation, the concentration of the reducing agent, the composition of the mixture during reoxidation, the flow rates, and the treatment mode were varied. For the first time, the processes of exolution of manganese oxides MnOx are studied in detail by *operando* XRD. XPS and TEM methods detect the segregation of manganese cations on the surface of the solid solution [2]. Thus, by adjusting the pretreatment conditions, it is possible to control the phase state and dispersion of the crystalline modifications of Mn oxides, promote the decomposition of the solid solution with the formation of a new type of active states.

[1] Bulavchenko O.A., Konovalova V.P., Saraev A.A., Kremneva A.M., Rogov V.A., Gerasimov E.Y., Afonassenko T.N. // *Catalysts*. 2023. V.13. N1. 57:1-15.

[2] Mishchenko D.D., Vinokurov Z.S., Afonassenko T.N., Saraev A.A., Simonov M.N., Gerasimov E.Y., Bulavchenko O.A. // *Materials*. 2023. V.16. N9. 3508:1-16.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНО-РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

К.И. Шефер<sup>1,2</sup>, В.Н. Рогожников<sup>1</sup>, Л.М. Ковтунова<sup>1</sup>, О.А. Стонкус<sup>1</sup>, Е.А. Супрун<sup>1</sup>,  
И.А. Четырин<sup>2</sup>, Т.В. Ларина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*ЦКП «СКИФ», пр. Никольский, 1, р.п. Кольцово, Новосибирская область, 630559,  
Россия, e-mail: shefer@catalysis.ru*

Процесс парциального каталитического окисления углеводородов имеет перспективу применения для получения синтез-газа и водорода. В данной работе проведено комплексное исследование платиново-родиевых катализаторов реакции парциального окисления углеводородов, нанесенных на оксид алюминия байеритного ряда. Рассмотрены свойства как порошковых, так и структурированных катализаторов такого же состава, закрепленных на поверхности фехральной сетки. Алюмооксидный носитель в обоих случаях получен алюминатным способом из металлического алюминия. При приготовлении катализаторов использовали разные предшественники активного компонента, хлориды и нитраты, варьировалась последовательность их нанесения. Охарактеризованы физико-химические свойства полученных катализаторов дифракционными методами, методами сканирующей и просвечивающей микроскопии, ЭСДО, РФЭС, проведено их тестирования в реакции парциального окисления метана. Активный компонент биметаллических платино-родиевых катализаторов включает в себя фазы металлических платины и родия, при этом родий находится в более дисперсном состоянии, чем платина. В составе двух порошковых биметаллических катализаторов обнаружена фаза, представляющая собой твердый раствор платины и родия в соотношении 43% платины и 57% родия. Из полученных данных по испытаниям порошковых биметаллических катализаторов в реакции парциального окисления метана следует, что лучший результат демонстрирует катализатор, полученный совместным нанесением родия и платины из хлоридов, включающий фазу, содержащую и платину, и родий. Среди структурированных биметаллических катализаторов наилучший результат в реакции показывает катализатор, по поверхности которого равномерно распределены наиболее дисперсные частицы платины и родия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.*

**STUDY OF PLATINUM-RHODIUM CATALYSTS SUPPORTED ON BAYERITE  
ALUMINA FOR PARTIAL OXILATION OF HYDROCARBONS**

K.I. Shefer<sup>1,2</sup>, V.N. Rogozhnikov<sup>1</sup>, L.M. Kovtunova<sup>1</sup>, O.A. Stonkus<sup>1</sup>, E.A. Suprun<sup>1</sup>,  
I.A. Chetyrin<sup>2</sup>, T.V. Larina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*SRF "SKIF", Nikolsky Ave., 1, r.p. Koltsovo, Novosibirsk region, 630559, Russia,*

*e-mail: shefer@catalysis.ru*

The process of partial catalytic oxidation of hydrocarbons has application prospects for the production of synthesis gas and hydrogen. In this work, a comprehensive study of platinum-rhodium catalysts for the reaction of partial oxidation of hydrocarbons supported on alumina of bayerite series has been carried out. The properties of both powder and fixed on the fechral mesh structured catalysts with the same composition are considered. Alumina support in both cases was obtained by aluminate method from metallic aluminum. In the preparation of catalysts, different precursors of the active component, chlorides and nitrates, were used, and the sequence of their deposition varied. The physicochemical properties of the obtained catalysts were characterized by diffraction methods, scanning and transmission microscopy, UV-Vis diffuse reflection spectroscopy, XPS, and the catalysts were tested in the reaction of partial oxidation of methane. The active component of bimetallic platinum-rhodium catalysts includes phases of metallic platinum and rhodium, while rhodium is in a more dispersed state than platinum. Two powder bimetallic catalysts contain a phase consisting of a solid solution of platinum and rhodium in a ratio of 43% platinum and 57% rhodium. A powder catalyst obtained by the joint deposition of rhodium and platinum from chlorides, including a phase containing both platinum and rhodium, demonstrates the best result in the reaction of partial oxidation of methane. Among structured bimetallic catalysts, the catalyst with the most dispersed and uniformly distributed on its surface particles of platinum and rhodium shows the best result in the reaction.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental assignment for Boreshkov Institute of Catalysis.*

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ВОЗДУХОМ ПРИ 1133 К

А.Н. Саланов, А.С. Жирнова

*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: salanov@catalysis.ru*

Высокотемпературное окисление  $\text{NH}_3$  воздухом до оксида  $\text{NO}$  на платиноидных сетках с преимущественным содержанием  $\text{Pt}$  применяется в промышленном производстве азотной кислоты, используемой для получения сельскохозяйственных удобрений. Для повышения эффективности каталитических сеток, применяемых в промышленном окислении  $\text{NH}_3$ , активно исследуются коррозионные процессы, инициированные окислением  $\text{NH}_3$  на платиновых металлах и их сплавах, в том числе на чистой платине. В настоящей работе методами растровой электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ ВР), рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и др. были исследованы коррозионные структуры на поверхности  $\text{Pt}(\text{poly})$  после окисления  $\text{NH}_3$  воздухом при  $T = 1133$  К и давлении 3.6 бар. По данным этих методов и результатов сравнения РЭМ ВР изображений, полученных при  $E_0 = 5$  и 20 кэВ, в широком интервале увеличений от  $\times 100$  до  $\times 300\text{k}$  были зафиксированы микрорельеф, морфология и химический состав микрозернистой коррозионной структуры, формирующейся в процессе высокотемпературного окисления  $\text{NH}_3$  на  $\text{Pt}(\text{poly})$ . На поверхности  $\text{Pt}(\text{poly})$  были зарегистрированы зерна с различной коррозионной структурой, содержащие “горячие” и “холодные” участки, образующиеся в ходе окисления  $\text{NH}_3$ . На поверхности зерен со стабильной структурой поверхности, близкой к (111) формируются кристаллические пирамиды роста с высотой около 80 нм. На поверхности зерен с менее стабильной структурой поверхности, близкой к (100) и (110) образуются ямки травления в форме регулярных, одинаково ориентированных коррозионных канавок с размерами (длина  $\times$  ширина  $\times$  глубина) равными  $3.0 \times 0.7 \times 0.35$  мкм. Обнаруженные коррозионные структуры могут формироваться в ходе испарения атомов  $\text{Pt}$  и молекул  $\text{PtO}_2$  на “горячих” участках поверхности (ямки травления) и последующей конденсации на “холодных” участках (кристаллические пирамиды).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда и Правительства Новосибирской области (проект № 24-23-20028). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».*

## CATALYTIC ETCHING OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM DURING AMMONIA OXIDATION WITH AIR AT 1133 K

A.N. Salanov, A.S. Zhirnova

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: salanov@catalysis.ru*

High-temperature oxidation of  $\text{NH}_3$  with air to NO oxide on platinum alloy gauzes with the predominant Pt content is used in the industrial production of nitric acid, which serves to obtain agricultural fertilizers. To enhance the efficiency of Pt alloy catalytic gauzes employed in the industrial  $\text{NH}_3$  oxidation, much research attention has been paid to the etching processes initiated by the oxidation of  $\text{NH}_3$  on metals and alloys, particularly on neat platinum. In this study high-resolution scanning electron microscopy (HR SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) methods were used to investigate etching structures on the Pt(poly) surface after high-temperature oxidation of  $\text{NH}_3$  with air at  $T = 1133$  K and pressure 3.6 bar. These methods and a comparison of SEM images, which were obtained at  $E_0 = 5$  and 20 keV in a wide range of magnifications from  $\times 100$  to  $\times 300k$ , revealed microrelief, morphology, chemical composition and structure of the microgranular etching structure that forms during  $\text{NH}_3$  oxidation on Pt(poly). On the Pt(poly) surface we observed grains with different etching structure containing “hot” and “cold” surface regions, which formed during  $\text{NH}_3$  oxidation. Growth pyramids (“cold” regions) with a height of ca. 80 nm are formed on the surface of grains with a surface structure close to (111). On the surface of grains with a structure close to (100) and (110), etch pits are formed as regular, similarly oriented etch grooves (“hot” regions) with the dimensions (length  $\times$  width  $\times$  depth) equal to  $3.0 \times 0.7 \times 0.35$   $\mu\text{m}$ . The observed strong etching on grains with the (100) and (110) surfaces, compared to (111) grains, may be associated with a higher stability of the (111) structure in comparison with (100) and (110). The revealed etching structures can form during evaporation of Pt atoms and  $\text{PtO}_2$  molecules on the etch pits (grooves) and subsequent condensation on the growth pyramids.

*This work was supported by the Russian Science Foundation and the Government of the Novosibirsk region (Project No. 24-23-20028). The studies were carried out using facilities of the shared research center “National Center of investigation of catalysts” at Boreskov Institute of Catalysis.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАФНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

Е.В. Арышенский<sup>1</sup>, К.А. Малкин<sup>2</sup>, А.А. Рагазин<sup>2</sup>, В.Ю. Арышенский<sup>2</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сибирский государственный индустриальный университет,*

*Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия, e-mail: ar.evgenii@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*Самарский университет, Московское шоссе, 34, Самара, 443086, Russia,*

*e-mail: sanekragazin63@mail.ru*

Сплавы Al-Mg востребованы во многих отраслях промышленности. Для улучшения свойств сплавов их легируют переходными элементами, такими как Sc, Zr, Hf и Er. Однако до сих пор не изучено как добавки гафния повлияют на образование частиц Al<sub>3</sub>Sc при термической обработке. Целью работы является исследовать влияние гафния на формирование микроструктуры при термообработке с повышенными температурами. Слитки отжигали при температуре 440°C и выдержке 4 и 48 часов с последующим охлаждением в воде для закрепления пересыщенного твердого раствора.

В результате исследования выявлено, что добавки гафния оказывают положительное влияние на формирование микроструктуры и свойства высокомагниевого алюминиевого сплава с микролегированием скандием и цирконием. Гафний увеличивает микротвердость сплавов за счет уменьшения размера и увеличения количества упрочняющих наночастиц Al<sub>3</sub>Sc.

Hf и Zr присутствуют в оболочке частиц Al<sub>3</sub>Sc. Количество Hf в оболочке частиц намного больше, чем циркония, что делает его более эффективным замедлителем роста частиц. Гафний повышает термическую стабильность частиц Al<sub>3</sub>Sc, снижая их склонность к росту и потере когерентности при повышенных температурах. При большинстве режимов термообработки количество наночастиц и микротвердость в сплаве с Hf выше, чем в сплаве без Hf, особенно при высоких температурах выдержки.

Таким образом, добавки Hf оказывают выраженное термостабилизирующее действие на наночастицы в высокомагниевого алюминиевого сплава, улучшая их прочностные характеристики.

*Исследования выполнены при поддержке проекта РФФ № 22-19-00810, <https://rscf.ru/project/22-19-00810/>.*



**STUDY OF THE EFFECT OF HAFNIUM ON THE MICROSTRUCTURE OF  
ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY DURING HIGH-TEMPERATURE  
ANNEALING**

E.V. Aryshenskii<sup>1</sup>, K.A. Malkin<sup>2</sup>, A.A. Ragazin<sup>2</sup>, V.Yu. Aryshenskii<sup>2</sup>, S.V. Kononov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Siberian State Industrial University, Kirova str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia,*

*e-mail: ar.evgenii@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*Samara University, Moskovskoe shosse, 34, Samara, 443086, Russia,*

*e-mail: sanekragazin63@mail.ru*

Al-Mg alloys are in demand in many industries. To improve the properties of alloys, they are alloyed with transition elements such as Sc, Zr, Hf and Er. However, it has not yet been studied how hafnium additions will affect the formation of Al<sub>3</sub>Sc particles during heat treatment. The purpose of the work is to investigate the effect of hafnium on the formation of microstructure during heat treatment at elevated temperatures. The ingots were annealed at a temperature of 440°C and held for 4 and 48 hours, followed by cooling in water to consolidate the supersaturated solid solution.

As a result of the study, it was revealed that hafnium additives have a positive effect on the formation of the microstructure and properties of high-magnesium aluminum alloys microalloyed with scandium and zirconium. Hafnium increases the microhardness of alloys by reducing the size and increasing the number of strengthening Al<sub>3</sub>Sc nanoparticles.

Hf and Zr are present in the shell of Al<sub>3</sub>Sc particles. The amount of Hf in the particle shell is much greater than zirconium, making it a more effective particle growth retardant. Hafnium increases the thermal stability of Al<sub>3</sub>Sc particles, reducing their tendency to grow and lose coherence at elevated temperatures. Under most heat treatment conditions, the number of nanoparticles and microhardness in the alloy with Hf are higher than in the alloy without Hf, especially at high holding temperatures.

Thus, Hf additives have a pronounced thermal stabilizing effect on nanoparticles in high-magnesium aluminum alloys, improving their strength characteristics.

*The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 22-19-00810, <https://rscf.ru/project/22-19-00810/>.*

## ГИДРОКСОСИЛИКАТ МАГНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Б.А. Буравов, О.О. Тужиков, С.М. Соломахин

*Волгоградский государственный технический университет,  
пр-кт Ленина, 28, Волгоград, 400005, Россия, e-mail:byravov@ya.ru*

Ресурсный потенциал месторождений неорганических солей Волгоградской области весьма высок, например, запас бишофита насчитывает, по приблизительным расчетам, около 80 млрд. тонн [1], также имеются большие запасы песка и галита. В совокупности с высоким промышленным потенциалом это позволяет проводить направленный синтез неорганических наполнителей, обладающих рядом ценных свойств. Например, частичная или полная замена технического углерода, как наполнителя, в автомобильных шинах на более экологичный гидроксосиликат магния.

Нами были синтезированы гидроксосиликаты магния двумя способами: при комнатной и повышенной температурах по методике, описанной авторами [2]. Полученные продукты представляли собой кристаллические порошки белого цвета.

Дериватографически установлено влияние условий синтеза гидроксосиликата магния на динамику их термодеструкции. Отмечено, что процессы деструкции продуктов, полученных разными методами, отличаются тепловыми эффектами. Пиролиз продукта, полученного при комнатной температуре, сопровождался экзо-эффектом, а пиролиз продукта, полученного при повышенных температурах, сопровождался эндо-эффектом, что косвенно свидетельствует об их различном строении. Для оценки состава получаемых гидроксосиликатов магния использовали рентгенфлуоресцентный анализ. Его результаты показали, что условия синтеза влияют на элементный состав гидроксосиликата. Бóльшее содержание  $\text{SiO}_2$  в гидроксосиликате достигается при повышенной температуре синтеза.

*Работа выполнена в рамках разработки новых полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов со специальными свойствами для перспективных автономных и беспилотных аппаратов (проект FZUS-2024-0001).*

[1] Салех Ахмед И.Ш. Волгоградский бишофит. Возможности освоения, глубокой переработки и использование природного бишофита / И.Ш. Салех Ахмед // Типография издательства «Перемена». – 2010. – Волгоград. – С. 432.

[2] Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Буравов [и др.] // Известия ВолгГТУ. – 2017. – № 4(199). – С. 75-82.

**MAGNESIUM HYDROXOSILICATE OBTAINED FROM MINERAL RAW  
MATERIALS OF THE VOLGOGRAD REGION**

B.A. Buravov, O.O. Tuzhikov, S.M. Solomakhin

*Volgograd State Technical University, Lenina Ave., 28, Volgograd, 400005, Russia,*

*e-mail:byravov@ya.ru*

The resource potential of deposits of inorganic salts in the Volgograd region is very high; for example, the reserve of bischofite is, according to rough estimates, about 80 billion tons [1], there are also large reserves of sand and halite. Together with high industrial potential, this allows for the targeted synthesis of inorganic fillers with a number of valuable properties. For example, partial or complete replacement of carbon black as a filler in car tires with more environmentally friendly magnesium hydroxo-silicate.

We synthesized magnesium hydroxo-silicates in two ways: at room and elevated temperatures according to the method described by the authors [2]. The resulting products were white crystalline powders.

The influence of the conditions for the synthesis of magnesium hydroxo-silicate on the dynamics of their thermal destruction was established derivatographically. It is noted that the process of destruction of products obtained by different methods differs in thermal effects. Pyrolysis of the product obtained at room temperature was accompanied by an exo-effect, and pyrolysis of the product obtained at elevated temperatures was accompanied by an endo-effect, which indirectly indicates their different structure. X-ray fluorescence analysis was used to assess the composition of the resulting magnesium hydroxo-silicate. His results showed that synthesis conditions affect the elemental composition of hydroxo-silicate. A higher SiO<sub>2</sub> content in hydroxo-silicate is achieved at an elevated synthesis temperature.

*The work was carried out as part of the development of new polymer, composite and hybrid functional materials with special properties for promising autonomous and unmanned vehicles (project FZUS-2024-0001).*

[1] Saleh Ahmed I.Sh. Volgograd bischofite. Possibilities of development, deep processing and use of natural bischofite / I.Sh. Saleh Ahmed // Printing house of the publishing house "Peremena". – 2010. – Volgograd. – P. 432.

[2] The influence of synthesis temperature on the structure and properties of transition metal silicates / O. O. Tuzhikov, R. B. Gadzhiev, B. A. Buravov [etc.] // Izvestia VolgSTU. – 2017. – No. 4(199). – P. 75-82.

## ПЫЛЕВЫЕ АГРЕГАТЫ: ОТ ПРОТОПЛАНЕТНЫХ ДИСКОВ ДО ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ

А.Г. Матвеева, Т.С. Скрипкина, У.Э. Никифорова, В.А. Бухтояров,  
А.Л. Бычков, И.О. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: matveeva@solid.nsc.ru*

Показано, что при механохимическом окислении бурого угля перкарбонатом натрия в планетарной шаровой мельнице образуются пылевые агрегаты двух типов. Во-первых, это нестабильные электростатически связанные агрегаты. Интересно, что они устроены так же, как и предполагаемые пылевые агрегаты в протопланетных дисках. Во-вторых, это «истинные» агрегаты, образующиеся при высоких механических напряжениях, когда перерабатываемое вещество переходит в вязко-текучее состояние. Различить два типа агрегации нам удалось, сравнив размеры частиц в режимах разрушающего и неразрушающего измерения. Эти два типа агрегации связаны друг с другом. Так, «заряжаемость» частиц в агрегатах первого типа немонотонно зависит от удельной дозы приложенной механической энергии  $D$  (растет с ростом  $D$  и начинает уменьшаться после некоторой критической точки). В этот же момент начинается «истинная» агрегация: дальнейшее увеличение энергетической нагрузки уже не уменьшает размер частиц, а начинает вызывать их рост. Переключение механизма дополнительно подтверждается скачкообразным изменением ключевой механохимической характеристики  $E_4/E_6$  (величина обратна длине  $\pi$ -системы гуминового вещества бурого угля и пропорциональна степени его окисленности), а также скачкообразным переключением в относительной интенсивности компоненты спектра ЭПР, также происходящей из окисленных фрагментов бурого угля.

Таким образом, «заряжаемость» нестабильных пылевых агрегатов является новым критерием изменения механизма. Выявленные режимы переработки будут полезны в прикладных исследованиях, поскольку продукты механохимического окисления бурых углей широко применяются: в качестве сорбентов тяжелых металлов, сырья для извлечения гуминовых кислот, а также для получения мелиорантов почв. Более того, предложенный подход — анализ зависимости размера стабильных и нестабильных агрегатов от удельной дозы приложенной энергии может быть полезен для изучения процессов в других механохимических системах.

*Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект 121032500067-9.*

## DUST AGGREGATES:

### FROM PROTOPLANET DISKS TO A PLANETARY BALL MILL

A.G. Matveeva, T.S. Skripkina, U.E. Nikiforova, V.A. Bukhtoyarov,

A.L. Bychkov, I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: matveeva@solid.nsc.ru*

We have shown that two types of aggregates are formed during mechanochemical oxidation of brown coal with sodium percarbonate in a planetary ball mill. First, there are unstable electrostatically bound dust aggregates. Interestingly, such aggregates are structured in the same way as the presumed dust aggregates in protoplanetary disks. Second, there are "true aggregates" formed at high mechanical stresses, when the processed matter switches to a viscous-fluid state. We have managed to distinguish between the two aggregation types by comparing its sizes in the non-destructive measurement mode and in the destructive one.

The two aggregation types are related to each other. Hence, the chargeability of the first type of aggregates depends non-monotonically on specific energy dose  $D$  (rises with increasing  $D$  and begins to decrease after some critical point). At the same point, "true aggregation" starts: further increase in energy load no longer reduces particle size and starts to cause its growth.

Switching of the mechanism is additionally confirmed by a jump-like change in the key chemical characteristic,  $E4/E6$ . This value is inverse to length of the pi-system of brown coal humic substance and proportional to its oxidation degree. Moreover, switching can be detected by an independent method: EPR spectroscopy: fraction of the additional component of the EPR spectrum, which also originates from oxidized fragments, also has a kink.

Hence, the chargeability of unstable dust aggregates is a new criterion for changing the mechanism through which processes occur. The revealed processing modes should be useful in applied research, since the products of mechanochemical oxidation of brown coal are applied widely: as sorbents of heavy metals, raw materials for humic acid extraction, as well as for producing soil ameliorants. Moreover, the proposed approach—analyzing the dependence of particle size on specific energy dose for stable and unstable aggregates—can be useful for studying processes in other mechanochemical systems.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 121032500067-9).*

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА УГОЛЬ-ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СЖИГАНИЯ

В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков, А.Г. Матвеева, И.О. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: buh@solid.nsc.ru*

Известно, что добавление древесных опилок уменьшает время воспламенения порошка чистого угля. Целью работы было определение оптимальных условий совместной механической обработки угля и сосновых опилок: установление оптимального состава композита с точки зрения энергопотребления оборудования и эффективности горения полученного продукта [1, 2]. При помощи электротехнического стенда была зарегистрирована текущая потребляемая мощность электрического тока (кВт) (рис. 1, а). Показано, что она аддитивна по отношению к составу обрабатываемого материала.

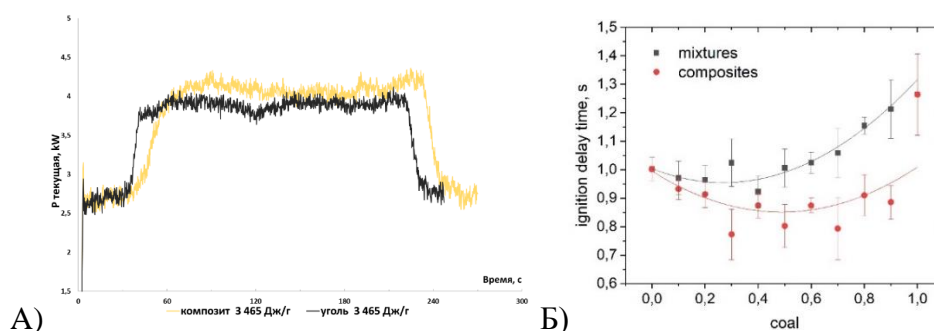


Рис. 1. А) Энергопотребление при совместной обработке угля и сосновых опилок. Б) Зависимость времени задержки воспламенения композитов и угольно-опилочных смесей от содержания угля.

Эксперименты по совместному сжиганию угля с опилками, напротив, показывают сильную зависимость от состава (рис. 1, б). С точки зрения эффективности воспламенения наилучший результат дает соотношение сосновых опилок и угля равное 30% и 70%. Кроме того, показано, что совместная обработка опилок и угля дает синергетический эффект [3], простая смесь вспыхивает хуже, чем композиционный материал за счёт геометрии системы.

*Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект 121032500067-9.*

[1] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. 75(3). 203-216.

[2] I. Lomovskiy, A. Bychkov, O. Lomovsky, T. Skripkina, Mechanochemical and size reduction machines for biorefining // Molecules. 2020. 25. 5345.

[3] A.V. Kuznetsov, A.B. Butakov, A.P. Burdukov, O.I. Lomovskiy, A.L. Bychkov // J. Phys. Conf. Ser. 2019. 1382. 012133.

## PREPARATION OF COAL-LIGNOCELLULOSE MECHANOCOMPOSITE FOR SUBSEQUENT COMBUSTION

V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov, A.G. Matveeva, I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: buh@solid.nsc.ru*

It is known that the addition of sawdust reduces the ignition time of pure coal powder. The purpose of the work was to determine the optimal conditions for joint mechanical processing of coal and pine sawdust: establishing the optimal composition in terms of energy consumption of equipment and combustion efficiency of the resulting product [1, 2]. The current electric power consumption (kW) was recorded using an electrical bench (Fig. 1, a). It is shown that it is additive with respect to the composition of the processed material.

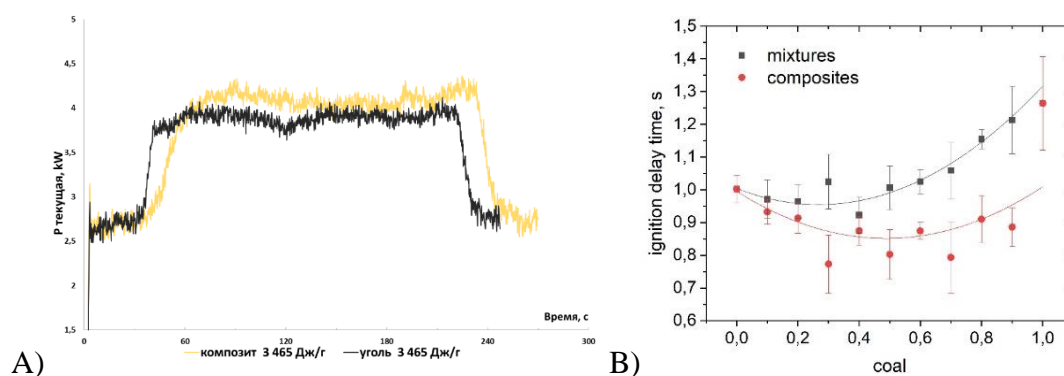


Fig. 1. A) Energy consumption during joint processing of coal and pine sawdust. B) Dependence of the ignition delay time of composites and coal-sawdust mixtures on the coal content.

Experiments on co-combustion of coal with sawdust, on the contrary, show a strong dependence on the composition (Fig. 1, b). In terms of ignition efficiency, the ratio of pine sawdust and coal equal to 30% and 70% gives the best result. In addition, it has been shown that the co-processing of sawdust and coal gives a synergistic effect [3], the simple mixture ignites worse than the composite material due to the geometry of the system.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 121032500067-9).*

[1] V.V. Boldyrev. Mechanochemistry and mechanical activation of solids // *Advances in Chemistry*. 2006. 5(3). 203-216.

[2] I. Lomovskiy, A. Bychkov, O. Lomovsky, T. Skripkina, Mechanochemical and size reduction machines for biorefining // *Molecules*. 2020. 25. 5345.

[3] A.V. Kuznetsov, A.B. Butakov, A.P. Burdukov, O.I. Lomovskiy, A.L. Bychkov // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. 1382. 012133.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРТОНИНА С КВЕРЦЕТИНОМ

С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: mamulov@solid.nsc.ru*

Серотонин — один из нейромедиаторов нервной системы человека, обладает успокаивающим действием, известен как «гормон счастья». Тем не менее, серотонин токсичен при внутривенном введении для крупных млекопитающих. Известно о возможности связывания серотонина с адипиновой кислотой, позволяющее устранить проблему токсичности.

Кверцетин – природный флавоноид, антиоксидант. Может оказаться полезной возможность введения в организм комплекса серотонина с кверцетином, где каждый из компонентов порознь обладает своими свойствами, а сам комплекс мог бы безопасно распадаться на компоненты. Необходимо оценить возможность образования различных по строению комплексов названных веществ, в т.ч., с участием адипиновой кислоты.

В структурных формулах реагентов (кверцетин, серотонин и адипиновая кислота) отметим наличие активных центров гидроксильных (все реагенты) и аминного типа (серотонин). В молекулах реагентов все гидроксильные группы потенциально активны. В молекуле серотонина можно выделить индольный остов, в котором атом азота неактивен; аминный (концевой) азот серотонина обладает высокой активностью.

Проведено квантово-химическое моделирование молекул в среде Gaussian 09, B3LYP/6-31+G\*\*, модели «газовой фазы». Для каждого из вариантов находились энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) как реагентов, возможных продуктов реакции, так и изменение  $\Delta G$  названных маршрутов превращения.

Рассматривались возможные комбинации реагентов. Полученные результаты показывают, что минимум изменения энергии Гиббса реакции отмечается при взаимодействии кверцетина с серотином по типу образования аммонийной соли. В этом случае  $\Delta G (298\text{K}) < 0$ , что обуславливает термодинамическую выгодность протекания процесса взаимодействия.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500067-9).*

*Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.*



## THERMODYNAMIC EVALUATION OF SEROTONIN-QUERCETIN INTERACTION

S.G. Mamylov, I.O. Lomovskiy, O.I. Lomovsky

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: mamylov@solid.nsc.ru*

Serotonin is one of the neurotransmitters of the human nervous system, has a calming effect, known as the "hormone of happiness." However, serotonin is toxic when administered intravenously to large mammals. The possibility of binding serotonin to adipic acid is known to eliminate the problem of toxicity.

Quercetin is a natural flavonoid, an antioxidant. The possibility of introducing a complex of serotonin with quercetin into the body may be useful, where each of components separately have their own properties, and the complex itself could safely disintegrate into components. It is necessary to evaluate the possibility of formation of various complexes of these substances, including those involving adipic acid.

In the structural formulas of the reagents (quercetin, serotonin and adipic acid), we note the presence of active centers of hydroxyl (all reagents) and amine type (serotonin). In the reagent molecules, all hydroxyl groups are potentially active. In the serotonin molecule, an indole backbone can be distinguished in which the nitrogen atom is inactive; amine (terminal) nitrogen of serotonin has high activity.

Quantum chemical modeling of molecules was carried out in the medium Gaussian 09, B3LYP/6-31 + G \*\* , gas phase model. For each of the variants, there were Gibbs energies ( $\Delta G$ ) of both reagents, possible reaction products, and a change in the  $\Delta G$  of these conversion routes.

Possible combinations of reagents were considered. The results show that the minimum change in Gibbs energy of the reaction is noted when quercetin reacts with serotonin in the form of an ammonium salt. In this case,  $G(\Delta) < 0$  298K, which determines the thermodynamic advantage of the interaction process.

*The work was supported by the Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9.*

*This study was conducted using the resources of the General-Purpose Computing Center "Siberian Supercomputer Center" Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS.*

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ КРАХМАЛЬНЫХ ЗЁРЕН,  
ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ И ГИДРОЛИЗА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ  
ВОДНО-КРАХМАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ**

А.А. Политов, С.А. Мызь, В.В. Аксёнов

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: anpolitov@yahoo.com*

Переработка биовозобновляемых ресурсов является актуальной задачей в современном мире, поскольку население планеты растёт, а ресурсы ограничены, поэтому стараются минимизировать энергозатраты для получения продуктов питания. Для этого важно понимать процессы, происходящие при разрушении биополимеров.

В данной работе сравнивается разрушение, набухание и желатинизация картофельного крахмала при термической и механической обработке водно-крахмальной суспензии в знакопеременных механических полях. Термическую обработку суспензии проводили на водяной бане с шейкером, механическую на гидроимпульсном механическом реакторе ГИФР-5, в котором за счёт трения суспензия разогревается от комнатной температуры до 95°C. Были подобраны условия работы ГИФР-5, чтобы скорость нагревания суспензии, совпадала со скоростью нагревания в водяной бане с шейкером. Таким образом, это позволило выявить роль чисто механического воздействия.

С помощью УФ-спектроскопии и гель-хроматографии было обнаружено, что при одной и той же температуре и времени обработки разрушение крахмальных гранул и выход компонентов крахмала в раствор отличаются как качественно, так и количественно.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122011700261-3).*

**INTENSIFICATION OF THE DESTRUCTION PROCESSES OF STARCH GRAINS,  
GELATINIZATION AND HYDROLYSIS DURING WATER-STARCH SUSPENSION  
MECHANICAL PROCESSING**

A.A. Politov, S.A. Myz, V.V. Aksenov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: anpolitov@yahoo.com*

The processing of biorenewable resources is a very urgent task in the modern world, since the planet's population is growing and resources are limited, so they are trying to minimize energy costs to obtain food. To do this, it is important to understand the processes that occur during the destruction of biopolymers.

This work compares the destruction, swelling and gelatinization of potato starch during thermal and mechanical treatment of a water-starch suspension in alternating mechanical fields. Thermal treatment of the suspension was carried out in a water bath with a shaker, mechanical treatment was carried out in a hydro-pulse mechanical reactor GIFR-5, in which, due to friction, the suspension is heated from room temperature to 95°C. Operating conditions for GIFR-5 were selected such that the heating rate of the suspension coincided with the heating rate in a water bath with a shaker. Thus, this made it possible to identify the role of purely mechanical effects.

Using UV spectroscopy and gel chromatography, it was found that at the same temperature and treatment time, the destruction of starch granules and the release of starch components into solution differ both qualitatively and quantitatively.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 122011700261-3).*

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КУПРИДОВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ

О.В. Слаутин, В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, Д.В. Проничев

*Волгоградский государственный технический университет,*

*пр-кт В.И. Ленина 28, Волгоград, 400005, Россия, e-mail: ovslautin@yandex.ru*

Актуальной задачей для металлургических отраслей промышленности всегда являлось увеличение срока службы медных деталей (кристаллизаторы, конвертерные и доменные фурмы и т.д.), работающих в условиях повышенного износа и температуры, а одним из способов повышения их эксплуатационных свойств является термодиффузионное насыщение поверхности легирующими элементами. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является поверхностное легирование меди титаном, поскольку износостойкость покрытий системы Ti-Cu обусловлена высокой твердостью поверхности скольжения (4,5-5,5 ГПа) и высокой химической абсорбцией к атмосфере газов, которые вызывают образование микроскопических пленок на поверхности скольжения.

Анализ проведенных исследований структуры и свойств диффузионных покрытий системы Al-Ti-Cu, сформированных после термообработки (ТО) сваренного взрывом слоистого композита с чередующимися на поверхности меди алюминиевыми и титановыми слоями показал следующее:

1. Двойная термообработка по режиму 700 °С, 2 ч + 910 °С, 1 ч сваренного взрывом композита медь М1 + титан ВТ1-0 + алюминий АД1 с толщинами слоев, обеспечивающими реализацию «сквозной» диффузии, позволяет получать на поверхности меди покрытие твердостью 4-6,5 ГПа, основными структурными составляющими которого являются твердые растворы на основе купридов титана  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_2$ , эвтектика  $TiCu_2+TiCu_4$  и  $TiCu_4$ , а поверхностный слой состоит из смеси фаз  $TiAl_3 + CuTi_2Al_5$  и двухфазной прослойки  $CuTi_2Al_5 + Al_4Cu_9$ . Его структура свободна от дефектов типа пор, трещин и т.п.

2. Легирование алюминием покрытия на основе купридов титана  $\beta TiCu_4$  и  $TiCu_2$  приводит к повышению его твердости и износостойкости в интервале температур 20-600 °С вследствие появления в его структуре интерметаллидов  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_2Al$ ,  $TiAl_3$  и  $Al_4Cu_9$ .

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>.*

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF COATINGS BASED ON TITANIUM CUPRIDES DOPED WITH ALUMINUM

O.V. Slautin, V.G. Shmorgun, V.P. Kulevich, D.V. Pronichev

*Volgograd State Technical University,*

*V.I. Lenina Ave., 28, Volgograd, 400005, Russia, e-mail: ovslautin@yandex.ru*

An urgent task for the metallurgical industries has always been to increase the service life of copper parts (crystallizers, converter and blast furnace tuyeres, etc.) operating under conditions of increased wear and temperature, and one of the ways to increase their performance properties is thermal diffusion saturation of the surface with alloying elements. One of the promising directions for solving this problem is surface alloying of copper with titanium, since the wear resistance of coatings of the Ti-Cu system is due to the high hardness of the sliding surface (4.5-5.5 GPa) and high chemical absorption of gases to the atmosphere, which cause the formation of microscopic films on the surface slip.

An analysis of recent studies of the structure and properties of diffusion coatings of the Al-Ti-Cu system formed after heat treatment (HT) of an explosion-welded layered composite with aluminum and titanium layers alternating on the copper surface showed the following:

1. Double heat treatment at 700 °C, 2 h + 910 °C, 1 h of explosion-welded composite copper M1 + titanium VT1-0 + aluminum AD1 with layer thicknesses that ensure the implementation of “through” diffusion, allows you to obtain a coating of hardness on the copper surface 4-6.5 GPa, the main structural components of which are solid solutions based on titanium cuprides  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_2$ , eutectic  $TiCu_2+TiCu_4$  and  $TiCu_4$ , and the surface layer consists of a mixture of  $TiAl_3$  +  $CuTi_2Al_5$  phases and a two-phase interlayer  $CuTi_2Al_5$  +  $Al_4Cu_9$ . Its structure is free from defects such as pores, cracks, etc.

2. Alloying a coating based on titanium cuprides  $\beta TiCu_4$  and  $TiCu_2$  with aluminum leads to an increase in its hardness and wear resistance in the temperature range of 20-600 °C due to the appearance of intermetallic compounds  $Ti_3Cu_4$ ,  $TiCu_2Al$ ,  $TiAl_3$  and  $Al_4Cu_9$  in its structure.

*The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>.*

## ALKALI ACTIVATED BINDERS BASED ON FLY ASH AND COPPER-NICKEL SLAG

A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, E.A. Kruglyak, A.G. Ivanova

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia,  
e-mail: a.kalinkin@ksc.ru*

Within the concept of sustainable development, the construction and building materials industry is aimed at energy and resource saving, including the replacement of natural raw materials with industrial waste, as well as the development and introduction of clinker-free environmentally safer alkali activated binders (geopolymers). These binders, according to literature data, are a promising alternative to traditional Portland cement, as they surpass it in acid resistance, frost resistance, ability to immobilize toxic and radioactive waste and other properties [1]. Geopolymers are subclass of alkaline activation binders, which are prepared by mixing natural and anthropogenic low-calcium aluminosilicate raw materials, such as fly ash from thermal power plants, with an alkaline agent (sodium hydroxide solution or liquid glass) [2]. Alkali activated binders can also be produced using non-ferrous metallurgical slag [3].

In this work, we prepared for the first time the composite alkali activated binder based on the mixture of fly ash Apatity Thermal Power Plant and copper-nickel slag from “Severonickel” combine (Murmansk Region). To increase the reactivity the raw material mechanical activation was applied. Liquid glass was used as the alkaline agent and curing was carried out at normal conditions. It was found that combining fly ash and slag allowed to obtain geopolymers with compressive strength up to 70-80 MPa. At the same time, synergetic effect was observed. In other words, the strength of the binder based on the mixture exceeded the strength of the binder based on 100% slag and 100% fly ash. The processes occurring during the hardening of composite binder and the factors contributing to the strength growth were discussed.

[1] Kriven W.M., Leonelli C., Provis J.L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2024, 1–19.  
<https://doi.org/10.1111/jace.19828>

[2] Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 5th ed.; Institut Géopolymère: Saint-Quentin, France, 2020. 585 p.

[3] Kalinkin A.M., Kumar S., Gurevich B.I. et al. // Int. J. Miner. Process. 2012. V. 112-113. P. 101-106.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ $Ti_2Fe$ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ СПЕКАНИЕМ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет,

пр-кт им. Ленина, 28, Волгоград, 400005, Россия, e-mail: kroch58@yandex.ru

Материалы были получены с использованием взрывного нагружения порошковых смесей Fe и Ti с содержанием титана, превышающим стехиометрическое для интерметаллида TiFe (50 ат. %). После процесса прессования материалы спекались при 1100°C. В результате спекания исходные компоненты прессовок реагировали друг с другом и спеченные материалы имели структуру, состоящую из интерметаллидов TiFe и  $Ti_2Fe$  с незначительным количеством  $\beta$ -Ti. При этом сопутствующие примеси внедрения (O, N и C) оказались связанными в оксикарбонитриды (рис. 1).

Увеличение содержания Ti с 57,3 до 67,95 ат. % позволило увеличить содержание  $Ti_2Fe$  с 17,4 до 73,3 об.% при содержании  $\beta$ -Ti, не превышающем 13,5 об.%, что в соответствии с данными по растворимости водорода в фазах означает возможность повышения водородной емкости материала с 108,0 до 171,2 кг/м<sup>3</sup>.

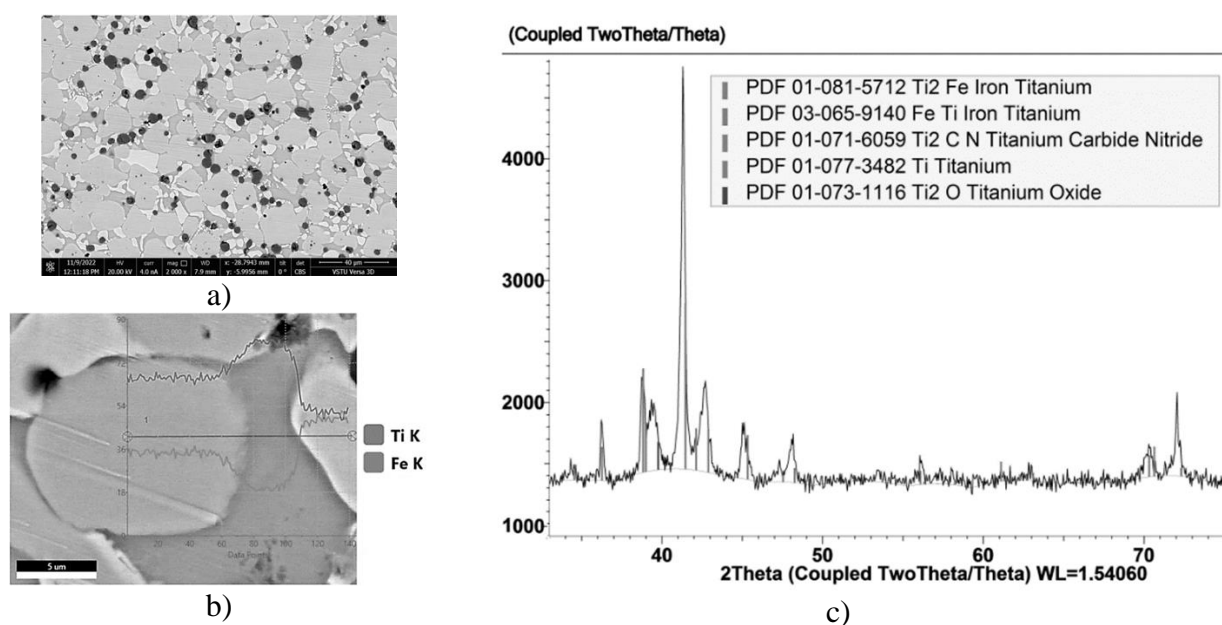


Рис. 1. Структура (а), фазовый состав (б) и распределение элементов между фазами (с) в материалах системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания.

## PREPARATION OF MATERIALS BASED ON THE METASTABLE $Ti_2Fe$ PHASE BY EXPLOSIVE PRESSING AND SUBSEQUENT SINTERING OF MIXTURES OF TITANIUM AND IRON POWDERS

D.R. Chernikov, A.V. Krokhaliev, V.O. Kharlamov, S.V. Kuzmin, V.I. Lysak  
*Volgograd State Technical University, Lenin Ave., 28, Volgograd, 400005, Russia,*  
*e-mail: kroch58@yandex.ru*

The materials were prepared using explosive loading of Fe and Ti powder mixtures with a titanium content exceeding the stoichiometric value for TiFe intermetallic compound (50 at.%). After the pressing process, the materials were sintered at 1100 °C. As a result of sintering, the initial components of the compacts reacted with each other and the sintered materials had a structure consisting of intermetallic compounds TiFe and  $Ti_2Fe$  with a small amount of  $\beta$ -Ti. In this case, the accompanying interstitial impurities (O, N, and C) were bound to oxycarbonitrides (Fig. 1).

Increase in the Ti content from 57.3 to 67.95 at.% Ti It was possible to increase the  $Ti_2Fe$  content from 17.4 to 73.3 vol% with a beta-Ti content not exceeding 13.5 vol%, which, according to the data on the solubility of hydrogen in phases, means that the hydrogen capacity of the material can be increased from 108.0 to 171.2 kg/m<sup>3</sup>.

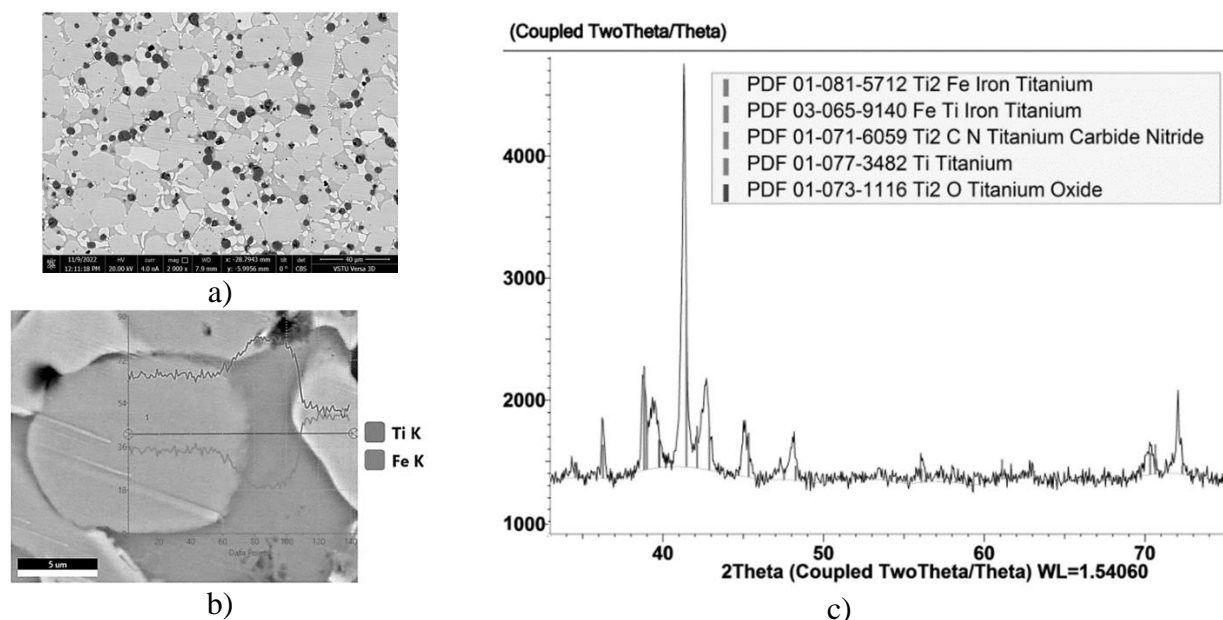


Fig. 1. Structure (a), phase composition (b), and element distribution between phases (c) in materials of the Ti-Fe system obtained by explosive pressing and reaction sintering.



## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ Ti-Fe С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТИТАНА

А.В. Крохалев, Д.Р. Черников, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет,

пр-кт им. Ленина, 28, Волгоград, 400005, Россия, e-mail: kroch58@yandex.ru

Исследованы сплавы, полученные методом взрывного прессования порошковых смесей Fe и Ti с содержанием последнего, превышающим стехиометрическое для TiFe, последующе спеченные при 1100 °С. Полученные материалы имели структуру, состоящую из интерметаллических соединений TiFe и Ti<sub>2</sub>Fe с незначительным количеством β-Ti. Для определения водородсорбционных свойств использовался электрохимический метод измерения, осуществленный в трехэлектродной ячейке с 9М КОН в качестве электролита, Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH-контрэлектрод и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments P-40X.

Проверка обратимого процесса поглощения водорода происходила снятием вольтамперограмм при циклическом изменении потенциала.

Показано, что сплавы с содержанием Ti до 66,9 ат.% сохраняют способность к обратимому гидрированию. Водородная емкость при этом достигает 138,9 кг/м<sup>3</sup>, что заметно выше емкости TiFe и LaNi<sub>5</sub>, не превышающей 120 кг/м<sup>3</sup>.

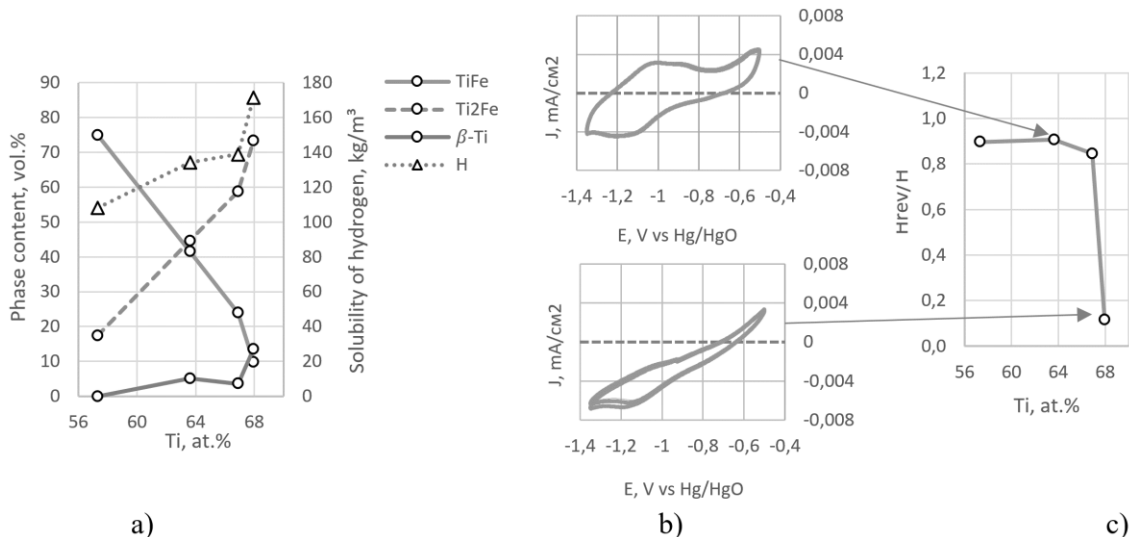


Рис. 1. Фазовый состав и растворимость водорода при первичном гидрировании (а); вид вольтамперограмм (b) и отношение обратимой водородной емкости к емкости первичного гидрирования (c) исследованных материалов.

## PHASE COMPOSITION AND SOLUBILITY OF HYDROGEN IN Ti-Fe SYSTEM MATERIALS WITH HIGH TITANIUM CONTENT

A.V. Krokhaley, D.R. Chernikov, V.O. Kharlamov, S.V. Kuzmin, V.I. Lysak

*Volgograd State Technical University, Lenina Ave., 28, Volgograd, 400005, Russia,*

*e-mail: kroch58@yandex.ru*

Alloys obtained by explosive pressing of powder mixtures of Fe and Ti with a content of the latter exceeding the stoichiometric level for TiFe, subsequently sintered at 1100 °C, were studied. The resulting materials had a structure consisting of intermetallic compounds TiFe and Ti<sub>2</sub>Fe with a small amount of β-Ti. To determine the hydrogen sorption properties, an electrochemical measurement method was used, carried out in a three-electrode cell with 9M KOH as an electrolyte, a Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH counter electrode and an Hg/HgO reference electrode on a potentiostat Electrochemical Instruments P-40X.

The reversible process of hydrogen absorption was checked by taking voltammograms with a cyclic change in potential.

It has been shown that alloys with a Ti content of up to 66.9 at.% retain the ability to undergo reversible hydrogenation. The hydrogen capacity reaches 138.9 kg/m<sup>3</sup>, which is noticeably higher than the capacity of TiFe and LaNi<sub>5</sub>, which does not exceed 120 kg/m<sup>3</sup>.

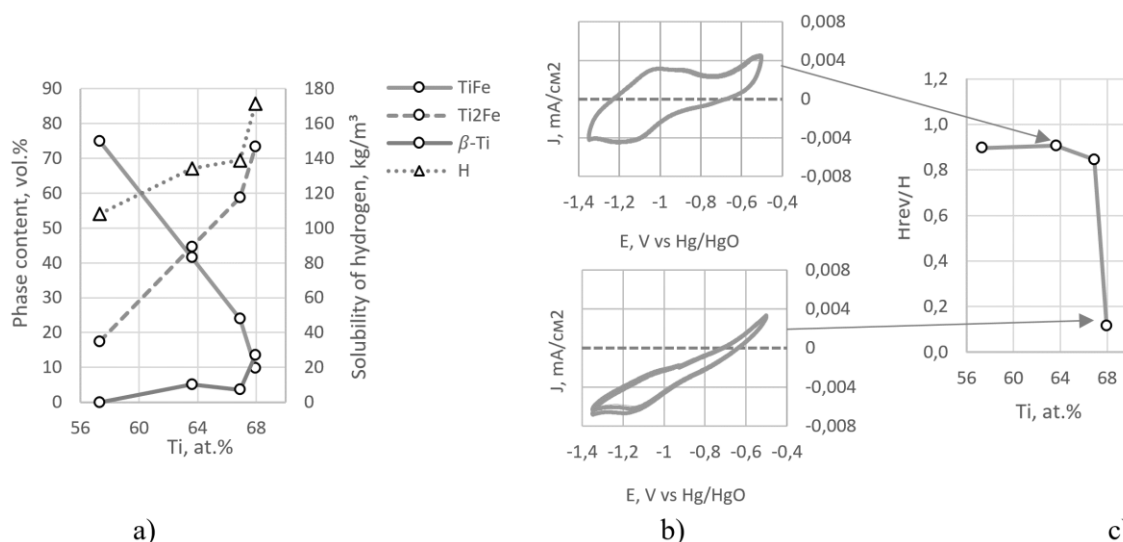


Fig. 1. Phase composition and solubility of hydrogen during primary hydrogenation (a); type of voltammograms (b) and the ratio of the reversible hydrogen capacity to the primary hydrogenation capacity (c) of the studied materials.

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТИ  
МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ  
СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti + Al**

А.В. Собачкин<sup>1</sup>, М.В. Логинова<sup>1</sup>, А.А. Ситников<sup>1</sup>, В.Ю. Филимонов<sup>1,2</sup>, В.И. Яковлев<sup>1</sup>,  
А.Ю. Мясников<sup>1,3</sup>, А.З. Негодяев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038, Россия, e-mail: anicpt@rambler.ru,*

<sup>2</sup>*Институт водных и экологических проблем СО РАН,  
Молодежная, 1, Барнаул, 656038, Россия, e-mail: anicpt@rambler.ru,*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: anicpt@rambler.ru*

Использование прекурсоров, получаемых в результате механического воздействия на порошковую смесь, обеспечивает реализацию высокотемпературного синтеза в твердофазном режиме, при этом концентрационные пределы горения расширяются и формируется продукт реакции заданного фазового состава. В работе изучалось влияние продолжительности механической активации и интенсивности силовой нагрузки на порошковую смесь Ti + Al, которая является технологически значимой системой для многих отраслей промышленности. Критерием рационального режима механоактивации выбрано формирование максимально возможных микродеформаций без появления продуктов механического синтеза. С увеличением продолжительности механоактивации параметры ячеек Ti и Al немонотонно изменяются, а размер кристаллитов уменьшается до наномасштабного уровня уже на первой минуте обработки. После определенного времени воздействия на больших энергонапряженностях начинает формироваться Ti<sub>3</sub>Al. При интенсивности силовой нагрузки на смесь в 20 г требуется длительное механоактивационное воздействие, а при 60 г смесь быстро «отравляется» продуктами механосинтеза, что ограничивает интервал времени механоактивационной обработки. Для реализации высокотемпературного синтеза рациональным следует считать режим 7 минут механоактивации при 40 г. В этом случае структура механокомпозитов представляет собой алюминиевую матрицу, в объеме которой распределены фрагменты частиц титана. Сформировавшийся механокомпозит можно рассматривать как элементарный реактор, где созданы максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

*Работа выполнялась в рамках государственного задания, проект FZMM-2023-0003.*

**EFFECT OF TIME AND ENERGY INTENSITY OF MECHANICAL ACTIVATION  
TREATMENT ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF Ti + Al POWDER  
MIXTURE**

A.V. Sobachkin<sup>1</sup>, M.V. Loginova<sup>1</sup>, A.A. Sitnikov<sup>1</sup>, V.Yu. Filimonov<sup>1,2</sup>, V.I. Yakovlev<sup>1</sup>,  
A.Yu. Myasnikov<sup>1,3</sup>, A.Z. Negodyaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Polzunov Altai State Technical University, Lenina, 46, Barnaul, 656038, Russia,*

*e-mail: anicpt@rambler.ru,*

<sup>2</sup>*Institute for Water and Environment Problems, Molodezhnaya, 1, Barnaul, 656038, Russia,*

*e-mail: anicpt@rambler.ru,*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: anicpt@rambler.ru*

The use of precursors, obtained as a result of mechanical action on the powder mixture, ensures the implementation of high-temperature synthesis in a solid-phase mode. The concentration limits of combustion are expanded and a reaction product with a given phase composition is formed.

The paper studied the effect of the duration of mechanical activation and the intensity of the force load on a Ti + Al powder mixture, a technologically significant system for many industries. A criterion for the rational mode of mechanical activation is the formation of maximum possible microdeformations without the occurrence of products of mechanical synthesis.

With an increase in the duration of mechanical activation, parameters of Ti and Al change non-monotonically, and the size of crystallites decreases to nanoscale levels already in the first minute of processing. After a certain exposure time under high energy conditions, Ti<sub>3</sub>Al starts to form. At the intensity of the force load of 20 g, a long-term mechanical activation effect is required. However, at 60 g, the mixture is quickly «poisoned» by the products of mechanosynthesis, limiting the time interval for mechanical activation treatment.

For the implementation of high-temperature synthesis, it would be rational to consider a mode of 7 minutes of mechanical activation at 40 g. In this case, the resulting mechanocomposite would have an aluminum matrix with titanium particles distributed throughout its volume. This mechanocomposite could be considered an elementary reactor where the most favorable conditions for solid-phase diffusion can be created.

*This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (project FZMM-2023-0003).*

## TiC-Ni COMPOSITES OBTAINED BY HIGH-ENERGY BALL MILLING AND SPARK PLASMA SINTERING

T.M. Vidyuk<sup>1,2</sup>, D.V. Dudina<sup>1,3</sup>, T.F. Grigoreva<sup>1</sup>, E.T. Devyatkina<sup>1</sup>, S.V. Vosmerikov<sup>1</sup>,  
A.V. Ukhina<sup>1</sup>, S.A. Kovaleva<sup>4</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tomilka.v@gmail.com,*

<sup>2</sup>*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,*

*Institutskaya, 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>3</sup>*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 15, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>4</sup>*Joint Institute of Mechanical Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,*

*Academicheskaya, 12, Minsk, 220072, Belarus*

In this study, 30 wt%TiC–Ni, 40 wt%TiC–Ni and 50 wt%TiC–Ni composites were fabricated by high-energy ball milling of the elemental powder mixtures and subsequent spark plasma sintering. The products of milling were nanostructured TiC–Ni composite agglomerates consisting of a nickel-based solid solution and submicron TiC particles. The following SPS at temperatures of 1000 and 1100°C resulted in the formation of unique microstructures due to local melting of the material at the inter-particle contacts caused by the electrical current passage. Two types of regions are present in the structure: the composite agglomerates inherited from the milled powders and the brighter Ni-rich regions formed due to the partial melting. The phase composition of the sintered materials is represented by a nickel-based solid solution and non-stoichiometric titanium carbide TiC<sub>0.65–0.8</sub>. The TiC–Ni composites fabricated by SPS at a temperature of 1100 °C showed a relative density of 98–99 %. The Vickers hardness of the composites obtained by SPS at a temperature of 1100 °C from the 30 wt%(Ti–C)–Ni, 40 wt%(Ti–C)–Ni and 50 wt%(Ti–C)–Ni mixtures was 740 ± 10 HV<sub>1</sub>, 910 ± 20 HV<sub>1</sub> and 980 ± 30 HV<sub>1</sub>, respectively. A high hardness level in the composites is achieved due to the action of several strengthening mechanisms. From the practical point of view, obtained TiC–Ni materials are promising for application in the aerospace and automotive fields, as cutting tools and interconnects in solid oxide fuel cells.

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Fe-Co-Al POWDERED NANOCOMPOSITES

S.F. Tikhov<sup>1</sup>, A.A. Pomazanov<sup>1</sup>, K.R. Valeev<sup>1</sup>, T.Yu. Kardash<sup>1</sup>, E.Yu. Gerasimov<sup>1</sup>,  
A.N. Salanov<sup>1</sup>, S.A. Petrov<sup>2</sup>, O.I. Lomovsky<sup>2</sup>, D.V. Dudina<sup>2</sup>

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: tikhov@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomov@solid.ru*

The hydrogenation of CO<sub>2</sub> into higher alcohols is one of the possible ways to replace non-renewable fossil types of organic substances [1]. One of the methods for synthesizing catalysts is the hydrothermal treatment of powdered nanocomposites obtained by mechanochemical synthesis (MC) from powdered metals. Mechanical chemistry in high-energy mills makes it possible to obtain highly dispersed, highly defective powders with increased reactivity. This facilitates the synthesis of high-strength, porous ceramic-metallic catalysts active in catalysis. Our work is devoted to MC of active precursors of ceramometal catalysts from Fe-Co-Al powdered metals. MC was carried out in one stage (Fe+Co+Al) or in two stages: 1) Fe+Co, 2) FeCo<sub>x</sub>+Al. We used iron powder of two brands, differing in dispersion. It was discovered using XRF, thermal analysis, SEM, TEM, Mössbauer spectroscopy (MS), EDS with mapping, that a multiphase nanocomposite product is formed. It was found that dispersity of iron has little effect on the phase composition of the products. The main contribution is the order of the mechanical chemistry: the products obtained in two stages contain mainly the phases of Al and FeCo<sub>x</sub> solid solution, and in one stage - additionally the phases of Co and FeAl. The MS method detected a large amount of iron for all MC products, which was not detected by XRF. It has been suggested that this iron is in an X-ray amorphous state, with a particle size of less than 2 nm. Schemes of solid-phase transformations during mechanical chemistry have been proposed.

*This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0033).*

[1] Minyukova T.P., Dokuchits E.V. Hydrogen for CO<sub>2</sub> processing in heterogeneous catalytic reactions // Int. J. Hydrogen Energy. Hydrogen Energy Publications LLC, 2023. Vol. 48, № 59. P. 22462–22483.

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF COPPER GLYCINATE FROM COPPER CARBONATE BASIC

A.A. Zvekov, A.A. Stasenko, V.M. Pugachev, A.V. Kalenskii

*Kemerovo State University, Krasnaya, 6, Kemerovo, 650000, Russia,*

*e-mail:zvekov@gmail.com*

The metal glycinate are considered as a convenient form for the administration as food additives. The stability constants allow the metal cations to get into the intestine without degradation in the stomach. Thus the development of the glycinate's synthesis is a relevant practical task. The mechanochemical synthesis of metal glycinate was suggested earlier, but the kinetics of reaction was not studied thoroughly. In the case of copper glycinate most of studies was performed with copper oxide as a precursor. We suggest using copper carbonate basic as a copper precursor in the present work.

The synthesis was performed via co-grinding of copper carbonate basic and glycine in the agate mortar. A couple of experiments were done with vibration ball mill. We tried to grind reagents in the air-dry state or adding a couple of drops of water or ethanol. The product was characterized with X-ray diffraction, UV-vis diffusive reflectance spectroscopy, and infrared spectroscopy. The wet synthesis of copper glycinate was done also.

The co-grinding without water or in the presence of 96-% ethanol gives pale green-to-blue powder, while addition of several drops of water lead to blue powder. The difference was followed with UV-vis spectroscopy. A broad adsorption band with maxima around 650 nm appeared in the last case. The IR study revealed the development of new bands and intensity decreasing of the glycines' and copper carbonate basics' ones. The spectra changes agree with the spectra of copper glycinate obtained in solution. The X-ray diffraction results showed that the products of co-grinding contain copper glycinate, precursors, as well as unknown phase. The phase is face-centered cubic with lattice parameter 0.70524 nm.

Thus, the co-grinding of copper carbonate basic and glycine leads to copper glycinate. Reaction intensification in the special mills is prospective for increasing the main product's yield. The nature of the detected with X-ray diffraction new phase will be done in the future works.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ: ОТ МИКРОНИЗАЦИИ ДО МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Е.С. Кузьмина, Е.В. Успенская

ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы",  
Миклухо-Маклая, 8, Москва, 117198, Россия, e-mail: [kkuz11@inbox.ru](mailto:kkuz11@inbox.ru)

Вещество, подвергаемое механической обработке, например, в результате трибохимического воздействия, претерпевает этапы измельчения и активации. Тонкий помол сменяется накоплением энергии в виде дефектов и переходом к пластической деформации, что способствует протеканию твердофазных превращений и модификации свойств активированного вещества. Целью настоящей работы является исследование многостадийного процесса активации фармацевтических субстанций на примере противоэпилептического препарата лакосамид (Lcs) путем физико-химического и хемометрического анализа.

Трибохимический цикл  $t=90$  минут осуществлялся в лабораторной мельнице (Stegler LM-250, 28 000 об/мин, 13 кВт) и сопровождался выгрузкой навески порошка Lcs каждые 10 минут с замером температуры *in situ*. Для анализа морфологии частиц Lcs применяли метод сканирующей электронной микроскопии (SEM, LYRA3, Tescan). Исследование светорассеяния от поверхности образцов при изменении их топологии был применен подход обратного двумерного светорассеяния (light scattering 2D-LS).

Если считать изменение температуры внутри реактора за отклик дисперсной системы на производимое механическое воздействие, сопровождаемое увеличением деформации, то оно аналогично типичному виду «stress–strain» curve. Стадия тонкого помола (0-20 min) характеризуется специфической спекл-структурой поверхности образца, отличающейся своей вариабельностью от исходного. При  $t=60$  min система достигает предела прочности, образец характеризуется, как квазикристаллический, состоящий из многочисленных агрегатов. На заключительном этапе механической активации образец переходит в стеклообразное (метастабильное) состояние, что соответствует спекл-структур с максимальной вариабельностью и отсутствием вырождения дескрипторов.

Проведенное исследование раскрывает границы в понимании механизма перехода от рутинного диспергирования к активации в процессе механического нагружения. Дальнейшее изучение регулирования процесса активации может лежать в основе получения твердых тел с заданными свойствами.



## STUDY OF THE ACTIVATION MECHANISM OF PHARMACEUTICAL SUBSTANCES: FROM MICRONIZATION TO MECHANICAL ACTIVATION

E.S. Kuzmina, E.V. Uspenskaya

*Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry, Peoples Friendship University  
of Russia named after Patrice Lumumba, Miklukho-Maklaya Str., 6, Moscow, 117198, Russia,  
e-mail: kkuz11@inbox.ru*

A substance subjected to mechanical processing undergoes stages of grinding and activation. Fine grinding is replaced by the accumulation of energy in the form of defects and transition to plastic deformation, which promotes the course of solid-phase transformations and modification of properties of the activated substance.

The purpose of the present work is to investigate the multistage activation process of pharmaceutical substances using the example of the antiepileptic drug lacosamide by means of physicochemical and chemometric analysis.

A tribochemical cycle of  $t=90$  minutes was conducted in a laboratory mill (Stegler LM-250, 28,000 rpm, 13 kW) and co-rotated by discharging a suspension of powdered substance powder every 10 minutes with in-situ temperature measurement. Scanning electron microscopy (SEM, LYRA3, Tescan) was used to analyze the morphology of Lcs particles. Inverse two-dimensional light scattering (2D-LS) approach was applied to study the light scattering from the surface of the samples when their topology changed.

If we consider the temperature change inside the reactor as a response of the dispersed system to the mechanical action produced along with an increase in strain, it is analogous to a typical "stress-strain" curve. The stage of fine grinding (0-20 min) is characterized by a specific speckle structure of the sample surface, which differs by its variability from the initial one. At  $t_{ML}=60$  min, the system reaches the strength limit. The sample is characterized as quasi-crystalline, consisting of numerous aggregates. At the final stage of mechanical activation, the sample transitions into a glassy (metastable) state, characterized by speckle structures with maximum variability and no degradation of descriptors.

The conducted study reveals the boundaries in understanding the mechanism of transitioning from routine dispersion to activation in the process of mechanical loading. Further study of the regulation of the activation process may serve as the foundation for obtaining solids with specific properties.

## СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

А.В. Уткин<sup>1,2</sup>, Р.А. Орбант<sup>1,2</sup>, Я.М. Шершов<sup>1,2</sup>, Д.А. Банных<sup>1</sup>, М.А. Голосов<sup>1</sup>,  
Н.И. Бакланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: utkin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия*

В последние годы растет интерес к разработке и применению керамики на основе диборидов циркония и гафния, которая может быть использована для изготовления теплонагруженных деталей, режущего инструмента, электродуговых электродов и др. Было показано, что механическая прочность, трещиностойкость и устойчивость к окислению монокристаллической керамики  $\text{HfB}_2/\text{ZrB}_2$  могут быть улучшены путем введения второго компонента, карбида кремния  $\text{SiC}$ , который замедляет высокотемпературное окисление за счет образования стеклообразного пассивирующего слоя. Для придания монокристаллической керамике повышенной трещиностойкости в настоящее время ведутся исследования по введению различных армирующих компонентов, таких как углеродные или  $\text{SiC}$  вискеры, нанотрубки и волокна.

Данная работа посвящена исследованию микроструктурных особенностей и некоторых механических свойств композиционных материалов на основе  $\text{HfB}_2/\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  матрицы, армированной непрерывным углеродным волокном. Исследованы морфология, текстура и прочность на изгиб керамических композитов  $\text{C}/\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  и  $\text{C}/\text{HfB}_2$ - $\text{SiC}$ , полученных новым методом, основанным на пропитке углеродного жгута керамической суспензией, формировании однонаправленных керамических лент, последующем пиролизе и силицировании.

Было показано, что при использовании в качестве керамических наполнителей порошков  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{HfB}_2$  субмикронного размера, возможно получение композитов с пористостью менее 4 % и низкой долей закрытых пор. Изучены реологические свойства керамических суспензий и определены составы суспензий, оптимальные с точки зрения пропитывающей способности. Разработанный подход позволяет достаточно равномерно распределить армирующий компонент в керамической матрице и получить композиты с контролируемыми свойствами.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-19-00212).*

**THE PROPERTIES OF COMPOSITES WITH REFRACTORY BORIDES  
MATRICES OBTAINED FROM PRECERAMIC SUSPENSIONS**

A.V. Utkin<sup>1,2</sup>, R.A. Orbant<sup>1,2</sup>, Ya.M. Shershov<sup>1,2</sup>, D.A. Bannykh<sup>1</sup>, M.A. Golosov<sup>1</sup>,  
N.I. Baklanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: utkin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

In recent years, there has been a growing interest in the development and application of ceramics based on zirconium and hafnium diborides, which can be used for the fabrication of heat-loaded parts, cutting tools, electric arc electrodes, and others. It has been demonstrated that the mechanical strength, crack resistance, and oxidation resistance of monolithic HfB<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> ceramics can be enhanced by incorporating a second component, silicon carbide (SiC), which impedes high-temperature oxidation through the formation of a glassy passivation layer. To enhance the crack resistance of monolithic ceramics, research is currently underway to introduce various reinforcing components, including carbon or SiC whiskers, nanotubes, and fibers.

This work is dedicated to the investigation of microstructural characteristics and select mechanical properties of composite materials based on an HfB<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC matrix reinforced with continuous carbon fiber. The morphology, texture, and flexural strength of C/ZrB<sub>2</sub>-SiC and C/HfB<sub>2</sub>-SiC ceramic composites obtained by a novel method based on the impregnation of carbon fiber tows with ceramic slurry, the formation of unidirectional ceramic ribbons, subsequent pyrolysis and silicon melt infiltration have been investigated.

It was demonstrated that the use of submicron-sized ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> powders as ceramic fillers enables the fabrication of composites with porosity below 4% and a low proportion of closed pores. Furthermore, the rheological properties of ceramic suspensions have been investigated, and compositions of suspensions exhibiting optimal impregnation ability have been identified. The developed approach allows for the uniform distribution of the reinforcing component within the ceramic matrix, thereby enabling the fabrication of composites with controlled properties.

*The research was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-19-00212).*

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИ $ZnMn_2O_4$ ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ ПРИ КЕРАМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Н.А. Зайцева<sup>1,2</sup>, Р.Ф. Самигуллина<sup>2</sup>, И.В. Иванова<sup>2</sup>, Т.И. Красненко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет,

Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144, Россия, e-mail: natalzay@yandex.ru,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН,

Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219, Россия

Шпинель  $ZnMn_2O_4$  (гетеролит) - перспективный материал для фотовольтаики, суперконденсаторов, литий-ионных и цинк-ионных батарей. Исследован процесс синтеза гетеролита в реакции соединения простых оксидов  $ZnO$  и  $Mn_2O_3$  при нагревании. Казалось бы, эта реакция не требует изменения степени окисления марганца, однако было обнаружено, что керамический синтез  $ZnMn_2O_4$  протекает через образование промежуточных фаз, содержащих ионы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Присутствие этих примесных фаз может заметно влиять на физико-химические свойства продукта реакции, что делает важным понимание этапов процесса фазообразования при синтезе шпинели  $ZnMn_2O_4$ .

В работе изучена последовательность фазообразования при термоактивации смеси оксидов  $ZnO$  и  $Mn_2O_3$  в двух режимах: в динамическом при фиксированной скорости нагрева и в статическом режиме при ступенчатых изохронных отжигах. Используются методы дифференциально-термического, термогравиметрического, и рентгенофазового анализов.

Установлено, что взаимодействие  $ZnO$  и  $Mn_2O_3$  при нагревании их эквимольной смеси начинается около  $700\text{ }^\circ\text{C}$  с образования небольшого количества гетеролита. Затем  $ZnMn_2O_4$  вступает в реакцию с  $Mn_2O_3$ , образуя твердый раствор со структурой шпинели  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  с градиентом  $x$  по толщине продукта реакции. Этот процесс идет по принципу домино с постоянным ростом  $x$  до полного исчерпания  $Mn_2O_3$ . В интервале температур  $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  на границе  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  с  $ZnO$  регистрируется неустойчивое соединение  $ZnMnO_3$ . Завершающей стадией процесса синтеза является медленное взаимодействие твердого раствора  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  с оставшимся  $ZnO$  с образованием гетеролита, и при температуре  $880\text{ }^\circ\text{C}$  исследуемый образец становится однофазным. Установлено, что  $ZnMn_2O_4$  термически устойчив до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . По достижении этой температуры  $ZnMn_2O_4$  разлагается на  $ZnO$  и  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  с выделением кислорода.

## THE MECHANISM OF FORMATION OF $ZnMn_2O_4$ SPINEL FROM SIMPLE OXIDES DURING CERAMIC SYNTHESIS

N.A. Zaytseva<sup>1,2</sup>, R.F. Samigullina<sup>2</sup>, I.V. Ivanova<sup>2</sup>, T.I. Krasnenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ural State Mining University,*

*Kuibysheva, 30, Yekaterinburg, 620144, Russia, e-mail: natalzay@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry UB RAS,*

*Pervomayskaya, 91, Yekaterinburg, 620990, Russia*

The spinel  $ZnMn_2O_4$  (hetaerolite) is a promising material for photovoltaics, supercapacitors, lithium-ion and zinc-ion batteries. The process of hetaerolite synthesis in the reaction of combining simple oxides  $ZnO$  and  $Mn_2O_3$  upon heating has been studied. It would seem that this reaction does not require a change in the oxidation state of manganese, but it was discovered that the ceramic synthesis of  $ZnMn_2O_4$  proceeds through the formation of intermediate phases containing  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  ions. The presence of these impurity phases can significantly affect the physicochemical properties of the reaction product, which makes it important to understand the stages of the phase formation process during the synthesis of  $ZnMn_2O_4$  spinel.

In this work, the sequence of phase formation during thermal activation of a mixture of  $ZnO$  and  $Mn_2O_3$  oxides in two modes was studied: in dynamic mode at a fixed heating rate and in static mode with stepwise isochronous annealing. Methods of differential thermal, thermogravimetric, and X-ray phase diffraction analyzes were used.

It has been established that the interaction of  $ZnO$  and  $Mn_2O_3$  when heating their equimolar mixture begins at about 700 °C with the formation of a small amount of hetaerolite. Then  $ZnMn_2O_4$  reacts with  $Mn_2O_3$ , forming a solid solution with a spinel structure  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  with a gradient  $x$  throughout the thickness of the reaction product. This process follows a domino principle with a constant increase in  $x$  until the complete depletion of  $Mn_2O_3$ . In the temperature range 800-850 °C, an unstable compound  $ZnMnO_3$  is recorded at the boundary of  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  with  $ZnO$ . The final stage of the synthesis process is the slow interaction of the  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  solid solution with the remaining  $ZnO$  to form a hetaerolite, and at a temperature of 880 °C the sample under study becomes single-phase.

It has been established that  $ZnMn_2O_4$  is thermally stable up to 1300 °C. Upon reaching this temperature,  $ZnMn_2O_4$  decomposes into  $ZnO$  and  $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$  with the release of oxygen.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА И ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ НА ИХ ОБРАБОТКУ

Т.М. Зима<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: zima@solid.nsc.ru, e-mail: uvarov@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630092, Россия*

Триоксид молибдена орторомбической модификации ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) в последние годы активно исследуют в качестве анодного материала для перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов. Интерес к соединению обусловлен, прежде всего, его высокой теоретической емкостью (1117 мА·ч/г), термической и химической стабильностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью. Тем не менее, применение  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ограничено из-за возможного объемного расширения в процессе циклирования. Для смягчения механической деградации анода на поверхность частиц  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> наносят ультратонкие слои углеродсодержащих компонентов.

В настоящей работе сообщается о гидротермальном синтезе  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> в виде одномерных структур и влиянии водных растворов сахарозы на их обработку, проводимой двумя способами – методом погружения и при гидротермальных условиях. Показано, что одномерные структуры  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> при пропитке методом погружения взаимодействуют с молекулами сахарозы. Прокаливание такого материала в вакууме при 550 °С приводит к частичному восстановлению поверхности одномерных структур. Гидротермальная обработка структур  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> в водных растворах сахарозы с последующим прокаливанием в вакууме при 550 °С заметно усиливает процесс восстановления. Более того, в этом случае, взаимодействие пероксиомолибденовых соединений с молекулами сахарозы приводит не только к образованию ультратонких слоев MoO<sub>2</sub> на поверхности одномерных структур, но и к кристаллизации продукта восстановления – MoO<sub>2</sub> в растворе в виде неординарных гантеле-подобных структур.

Такая стратегия дизайна одномерных структур  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> путем их частичного восстановления до MoO<sub>2</sub> может быть направлена на контроль электрохимической деградации электродов большой емкости и регулирования связанной с ней динамики деформации.

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MOLYBDEUM TRIOXIDE  
ONE-DIMENSIONAL STRUCTURES AND THE EFFECT OF AQUEOUS SUCROSE  
SOLUTION ON THEIR TREATMENT**

T.M. Zima<sup>1,2</sup>, N.F. Uvarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: zima@solid.nsc.ru, e-mail: uvarov@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630092, Russia*

Molybdenum trioxide of the orthorhombic modification ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) has been actively studied in recent years as an anode material for rechargeable lithium-ion batteries. Interest in the compound is primarily due to its high theoretical capacity (1117 mAh/g), thermal and chemical stability, low cost and environmental safety. However, the use of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> is limited due to possible volumetric expansion during cycling. To mitigate the mechanical degradation of the anode, ultrathin layers of carbon-containing components are applied to the surface of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> particles.

This work reports on the synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> in the form of one-dimensional structures and the effect of aqueous sucrose solutions on their processing, carried out in two ways - by immersion and under hydrothermal conditions. It has been shown that one-dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> structures interact with sucrose molecules when impregnated by immersion. Calcination of such a material in a vacuum at 550 °C leads to partial chemical reduction of the surface of one-dimensional structures. Hydrothermal treatment of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> structures in aqueous sucrose solutions followed by calcination in vacuum at 550 °C noticeably enhances the reduction process. Moreover, in this case, the interaction of peroxymolybdenum compounds with sucrose molecules leads not only to the formation of ultrathin layers of MoO<sub>2</sub> on the surface of one-dimensional structures, but also to the crystallization of the reduction product, MoO<sub>2</sub>, in solution in the form of extraordinary dumbbell-like structures.

Such material design strategy of surface of one-dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> structures by partial chemical reduction to MoO<sub>2</sub> could be aimed at controlling the electrochemical degradation of high-capacity electrodes and regulating the associated deformation dynamics.

**ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА, СШИТЫХ  
КОМПЛЕКСНЫМ СШИВАТЕЛЕМ ФЕНОЛЬНО-АЛЬДЕГИДНОЙ ПРИРОДЫ,  
СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ  
ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ ВОДЫ И ЛИКВИДАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЙ В СКВАЖИНАХ**

Р.Н. Якубов<sup>1</sup>, Л.Е. Ленченкова<sup>1</sup>, В.А. Стрижнев<sup>2</sup>, А.А. Политов<sup>3</sup>,

Е.И. Гусарова<sup>2</sup>, Г.А. Тептерева<sup>1</sup>, А.Г. Телин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет,*

*Космонавтов, 1, Уфа, 450062, Россия, e-mail: rav\_rb@bk.ru,*

<sup>2</sup>*ООО «Уфимский научно-технический центр»,*

*Кирова, 99/3, Уфа, 450078, Россия, e-mail: telinag@ufntc.ru,*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: anpolitov@yahoo.com*

Гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида широко применяются в технологических процессах добычи нефти. Введение дисперсии механоактивированной рисовой шелухи в гидрогель приводит к увеличению структурно-механических свойств и изолирующего действия в трещиновато-поровых средах. Ранее отмечалось, что гидрогели с дисперсным наполнителем, образованные за счет ковалентных связей более устойчивы к сдвиговым нагрузкам при фильтрации в трещинах по сравнению с гелями, образованными за счет ионно-координационных связей.

Настоящее сообщение посвящено системному изучению гидрогелей с микро- и наноразмерными добавками различной природы, а также с дополнительным введением волокон длиной 4-6 мм. В качестве дисперсий рассматривались нанокремнезем, хризотил, гидролизный лигнин, в том числе механоактивированная рисовая шелуха, древесная мука, сажа; а в качестве волокнистого компонента - базальтовая и пропиленовая фибра, а также углеродные волокна.

Все композиционные материалы тестировались с помощью сдвиговой и осцилляционной реометрии, определялись эффективная вязкость в широком интервале скоростей сдвига, предельное напряжение сдвига, модуль упругости и модуль вязкости. Лучшие композиты тестировались на фильтрационной установке, при этом определялись максимальный (критический) градиент давления и фактор остаточного сопротивления.

Образцы, которые показали большую эффективность водоизоляции при фильтрации, испытывались на скважинах в промышленных условиях. В частности, проводились испытания на шести скважинах для ликвидации катастрофических поглощений бурового раствора и на трех скважинах - при ликвидации негерметичности эксплуатационной колонны путем изоляции выработанного поглощающего пласта. Все испытания прошли успешно, новые тампонирующие материалы с дисперсными наполнителями рекомендованы к расширенному внедрению.



**APPLICATION OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS CROSS-LINKED WITH  
COMPLEX CROSS-LINKER OF PHENOL-ALDEHYDE NATURE, STRUCTURED  
WITH MICRO- AND NANODISPERSE ADDITIVES FOR WATER SHUTOFF AND  
FLUID LOSS CONTROL IN WELLS**

R.N. Yakubov<sup>1</sup>, L.E. Lenchenkova<sup>1</sup>, V.A. Strizhnev<sup>2</sup>, A.A. Politov<sup>3</sup>, E.I. Gusarova<sup>2</sup>,  
G.A. Teptereva<sup>1</sup>, A.G. Telin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov str., 1, Ufa, 450062, Russia,  
e-mail: rav\_rb@bk.ru,*

<sup>2</sup>*"Ufa Scientific and Technical Centre" LLC, Kirov St., 99/3, Ufa, 450078, Russia,  
e-mail: telinag@ufntc.ru,*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: anpolitov@yahoo.com*

Hydrogels based on partially hydrolysed polyacrylamide are widely used in technological processes of oil production. The introduction of mechanically activated rice husk dispersion into the hydrogel leads to an increase in structural-mechanical properties and sealing action in fractured-pore media. It was noted earlier that hydrogels with dispersed filler formed due to covalent bonds are more resistant to shear stresses during filtration in fractures compared to gels formed due to ionic coordination bonds.

This thesis is devoted to the systematic study of hydrogels with micro- and nanoscale additives of different natures, as well as with the additional introduction of 4-6 mm long fibres. Nanosilica, chrysotile, hydrolysed lignin, including mechanically activated rice husk, wood flour, and carbon black were considered as dispersions; basalt and propylene fibre, as well as carbon fibres were considered as a fibrous components.

All composites were tested using shear and oscillation rheometry, determining effective viscosity over a wide range of shear rates, ultimate shear stress, modulus of elasticity, and modulus of viscosity. The best composites were tested on a filtration unit, and the maximum (critical) pressure gradient and residual resistance factor were determined.

Those samples that showed greater water shutoff efficiency during filtration were tested on wells under field conditions. In particular, field tests were carried out on six wells to eliminate catastrophic drilling mud circulation loss and on three wells to eliminate leaks in the production casing by sealing the depleted absorbing formation. All tests were successful, and the new sealing materials with dispersed fillers were recommended for extended implementation.

**КАПЕЛЬНАЯ ЭПИТАКСИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ GaN НА ПОДЛОЖКАХ GaAs  
(МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ)**

А.Г. Настовьяк<sup>1,2</sup>, Н.Л. Шварц<sup>1,2</sup>, G. Tsamo<sup>3</sup>, G. Monier<sup>3</sup>, C. Robert-Goumet<sup>3</sup>, L. Bideux<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,*

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: alla@isp.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия,*

<sup>3</sup>*Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal UMR 6602,*

*F-63000 Clermont-Ferrand, France, e-mail: guillaume.monier@uca.fr*

Полупроводниковые нанокластеры на основе материалов АШВV являются перспективными нанообъектами для изготовления на их основе солнечных элементов, светодиодов, фотодидов, фотодетекторов. Одним из способов получения таких нанокластеров является метод капельной эпитаксии. Он состоит из двух стадий: формирование капель металла III группы и их кристаллизация в потоке элемента V группы. Настоящая работа посвящена исследованию формирования нанокластеров GaN на подложках GaAs(111)A методом капельной эпитаксии. Целью работы было получить массив нанокластеров GaN высокой плотности, для чего осаждение капель галлия и их кристаллизация в потоке азота проводились при низких температурах (100-300°C). Данные XPS для полученных структур показали, что при 100-200°C имеет место неполное превращение капель Ga в нанокластеры GaN, в полученных кластерах есть включения жидкого галлия и антиструктурные дефекты [1]. Наилучшее качество кристаллизации наблюдалось при 300°C, полученные нанокластеры имели структуру цинковой обманки, и плотность их была порядка  $2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Для понимания явлений, протекающих при капельной эпитаксии нанокластеров GaN, было проведено Монте-Карло моделирование этого процесса. Моделирование показало, что при низких температурах кристаллизации вместо формирования кластера GaN образуется структура ядро-оболочка Ga-GaN. При повышении температуры процесса до 300°C наблюдается послойная кристаллизация капель в виде нанокластеров GaN.

*Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ (№ FWGW-2022-0008).*

[1] G. Tsamo, A.G. Nastovjak, N.L. Shwartz, P.E. Hoggan, C. Robert-Goumet, A. Pimpinelli, M. Petit, A. Ranguis, E. Gardes, M. Sall, L. Bideux, G. Monier. J. Phys. Chem. C, 2024, Vol. 128, No. 12, p. 5168-5178.

## GaN NANOCUSTER DROPLET EPITAXY ON GaAs SUBSTRATE (MONTE CARLO SIMULATION)

A.G. Nastovjak<sup>1,2</sup>, N.L. Shwartz<sup>1,2</sup>, G. Tsamo<sup>3</sup>, G. Monier<sup>3</sup>, C. Robert-Goumet<sup>3</sup>, L. Bideux<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
Lavrentiev Ave., 13, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: alla@isp.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,*

<sup>3</sup>*Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal UMR 6602,  
F-63000 Clermont-Ferrand, France, e-mail: guillaume.monier@uca.fr*

Semiconductor nanoclusters based on III-BV materials are promising nanoobjects for the fabrication of solar cells, light-emitting diodes, photodiodes, and photodetectors. One of the ways to obtain such nanoclusters is the droplet epitaxy technique. It consists of two stages: formation of droplets of group III metal and their crystallization in the flow of group V element.

The present work is devoted to the study of GaN nanocluster formation on GaAs(111)A substrates by droplet epitaxy. The aim of the work was to obtain an array of high-density GaN nanoclusters. For this purpose the gallium droplets deposition and their crystallization in nitrogen flow were carried out at low temperatures (100-300°C). XPS analysis of the obtained structures showed that at 100-200°C there is incomplete transformation of Ga droplets into GaN nanoclusters, the obtained clusters contain inclusions of liquid gallium and antistructural defects [1]. The best quality of crystallization corresponds to 300°C. The obtained nanoclusters had zinc blende structure, and their density was  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Monte Carlo simulation of this process was carried out to elucidate details of droplet epitaxy of GaN nanoclusters on GaAs substrates. The simulation showed that at low crystallization temperatures, instead of GaN cluster formation, a Ga-GaN core-shell structure is formed. When the process temperature was increased up to 300°C, layer-by-layer GaN nanocluster crystallization was observed.

*The authors gratefully acknowledge support by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FWGW-2022-0008).*

[1] G. Tsamo, A.G. Nastovjak, N.L. Shwartz, P.E. Hoggan, C. Robert-Goumet, A. Pimpinelli, M. Petit, A. Ranguis, E. Gardes, M. Sall, L. Bideux, G. Monier. Growth Mechanisms of GaN/GaAs Nanostructures by Droplet Epitaxy Explained by Complementary Experiments and Simulations. *J. Phys. Chem. C*, 2024, Vol. 128, No. 12, p. 5168-5178.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ГЕКСАНА ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИИ «АЛЮМИНИЙ – АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ - ГРАФИТ»

А.В. Ишутин, Д.А. Булатников, А.В. Тимаков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Россия, e-mail: ishutin71dd@mail.ru*

Механическое легирование порошковых металлов в шаровых мельницах-активаторах является одним из способов получения новых высокоэнергетических материалов. Синтез подобных композиций часто проводят в среде жидких углеводородов (УВ), поэтому одной из проблем является определение процессов, протекающих в жидкой фазе. В процессе механоактивации (МА) температура внутри размольного барабана может достигать 500 °С в моменты соударения мелющих тел [1]. В таких температурных режимах протекает крекинг УВ, что приводит к образованию различных комплексов, способных влиять на состав и свойства конечного продукта.

Целью данной работы является определение состава продуктов разложения гексана в процессе МА системы «Al – C<sub>yt</sub> – C<sub>гр</sub>».

Рассмотренные композиционные порошки были получены с использованием шаровой мельницы "Активатор-4М" в среде гексана.

При помощи хромато-масс-спектрометрии определены концентрации веществ в исходном гексане и в размольной среде после помола в течение 15-30 мин. Из таблицы 1 видно, что с увеличением времени помола, растёт концентрация соединений, присутствующих в размольной среде. Установлено, что в результате механохимического синтеза, происходит деструкция УВ с образованием не только изомеров гексана, но и более разветвлённых углеродных цепей.

Таблица 1 – Концентрация соединений в размольной среде до и после МА

Обнаруженные соединения	Концентрация, мг/мл				
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	15	20	25	30
Pentane, 2,4-dimethyl-	0,65	1,13	1,59	1,59	1,46
Cyclopentane, methyl-	0,45	0,42	0,34	0,73	0,64
Pentane, 3,3-dimethyl-	0,02	0,09	0,15	0,09	0,14
Hexane, 2-methyl-	0,99	1,56	2,13	2,07	2,14
Pentane, 2,3-dimethyl-	0,06	0,10	0,30	0,27	0,14
Hexane, 3-methyl-	0,06	0,17	0,25	0,19	0,23

[1] E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova, Simulation of the motion and heating of balls in a planetary ball mill. Effect of treatment modes on the products of mechanical activation of Ni and Nb powders. Materialovedenie, 10 (1999) 13-22.

**DETERMINATION OF HEXANE DEGRADATION PRODUCTS DURING  
SYNTHESIS OF "ALUMINUM-ACTIVATED CARBON-GRAPHITE"  
COMPOSITION**

A.V. Ishutin, D.A. Bulatnikov, A.V. Timakov

*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,*

*Leninsky Prospekt, 31 b. 4, Moscow, 119071, Russia, e-mail: ishutin71dd@mail.ru*

Mechanical alloying of powder metals in ball mills-activators is one of the ways to obtain new high-energy materials. Synthesis of such compositions is often carried out in the environment of liquid hydrocarbons (HC), so one of the problems is to determine the processes occurring in the liquid phase. In the process of mechanical activation (MA), the temperature inside the grinding drum can reach 500 °C at the moments of impact of grinding balls [1]. In such temperature regimes, hydrocarbon cracking is possible, which leads to the formation of various complexes that can affect the composition and properties of the final product. The purpose of this work is to identify decomposition products of hexane in the process of mechanoactivation of the system «aluminum-activated carbon-graphite».

The considered composite powders were obtained using ball mill "Activator-4M" in hexane medium. Concentrations of compounds in the initial hexane and in the liquid after grinding for 15-30 min were determined by chromatography-mass spectrometry. Table 1 shows that with increasing grinding time, the concentration of compounds present in the grinding liquid increases. It was found that as a result of mechanochemical synthesis, the degradation of HC occurs with the formation of not only isomers of hexane, but also more branched carbon chains.

Table 1 – Concentrations of the compound in pure hexane and after MA

Detected compounds	Concentration, mg/ml				
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	15	20	25	30
Pentane, 2,4-dimethyl-	0.65	1.13	1.59	1.59	1.46
Cyclopentane, methyl-	0.45	0.42	0.34	0.73	0.64
Pentane, 3,3-dimethyl-	0.02	0.09	0.15	0.09	0.14
Hexane, 2-methyl-	0.99	1.56	2.13	2.07	2.14
Pentane, 2,3-dimethyl-	0.06	0.10	0.30	0.27	0.14
Hexane, 3-methyl-	0.06	0.17	0.25	0.19	0.23

[1] E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova, Simulation of the motion and heating of balls in a planetary ball mill. Effect of treatment modes on the products of mechanical activation of Ni and Nb powders. *Materialovedenie*, 10 (1999) 13-22.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ  
ПРЕДПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ  
"АЛЮМИНИЙ-АКТИВИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД-ГРАФИТ", ПОЛУЧЕННЫХ  
СИНТЕЗОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬСИИ**

Д.А. Булатников, А.В. Иштугин, А.В. Тимаков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-кт, 31, Москва, 119071, Россия, e-mail: bulat46@outlook.com*

Основными задачами при разработке новых энергоемких композиционных материалов на основе алюминия являются интенсификация его предпламенного окисления, обеспечение совместимости порошковых наполнителей на основе алюминия с матричными материалами и оптимизация гранулометрического состава композиционных порошков. В выполненных ранее работах была обоснована принципиальная возможность использования метода механического легирования алюминиевых порошков газообразующими промоторами высокотемпературного окисления в присутствии эмульсионных размольных сред [1].

Целью данной работы является изучение кинетики предпламенного окисления композиционного порошка "алюминий-активированный углерод-графит", полученного путем механической обработки в эмульсионной размольной среде "ацетонитрил-гексан".

Композиционные порошки "алюминий-активированный углерод-графит" изготавливались с использованием шаровой мельницы "Активатор-4М". Обработка проводилась в эмульсии "ацетонитрил-гексан", стабилизированной фторкаучуком ФПМ-26-30, и для сравнения, в чистом гексане. Установлено, что применение в качестве размольной среды эмульсии "ацетонитрил-гексан" позволяет получить частицы преимущественно сфероидальной формы и однородного гранулометрического состава. В результате полнота высокотемпературного окисления в области 600...1000 °С повышается более, чем в 2 раза: с 6-7 % масс. при обработке в присутствии поверхностно-активного гексана до 15-16 % масс. для композиций, полученных с использованием эмульсии.

[1] Булатников Д.А., Иштугин А.В., Тимаков А.В. Синтез композиционных порошков "алюминий-активированный углерод-графит" в эмульсионной размольной среде. XVIII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4 - 8 декабря 2023 года. Сборник тезисов докладов. - М.: ИФХЭ РАН, 2023, С.72-73.

**STUDY OF KINETIC LAWS OF PRE-FLAME OXIDATION OF «ALUMINUM-ACTIVATED CARBON-GRAPHITE» COMPOSITE POWDERS OBTAINED BY SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF EMULSION**

D.A. Bulatnikov, A.V. Ishutin, A.V. Timakov

*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,*

*Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119071, Russia, e-mail: bulat46@outlook.com*

The main tasks in the development of new energy-intensive composite materials based on aluminum are intensification of its pre-flame oxidation, ensuring compatibility of powder fillers based on aluminum with matrix materials and optimization of particle size distribution of composite powders. In earlier works the fundamental possibility of using the method of mechanical alloying of aluminum powders with gas-forming promoters of high-temperature oxidation in the presence of emulsion was substantiated [1].

The purpose of this work is to study the kinetics of pre-flame oxidation of composite powder "aluminum-activated carbon-graphite" obtained by mechanical treatment in emulsion "acetonitrile-hexane".

Composite powders "aluminum-activated carbon-graphite" were produced using a cooled ball mill "Activator-4M". Processing was carried out in the emulsion "acetonitrile-hexane" stabilized with fluorocarbon FPM-26-30 and for comparison, in pure hexane.

It is established that the use of "acetonitrile-hexane" emulsion as a process control agent (PCA) allows to obtain particles of mainly spheroidal shape and homogeneous particle size distribution. At the same time, processing in emulsion leads to a decrease in the temperature of the onset of intensive oxidation into the pre-melting region (about 620 C). As a result, the completeness of high-temperature oxidation in the region of 600...1000 C increases more than twofold: from 6-7% wt. when treated in the presence of surface-inactive hexane to 15-16% wt. for compositions obtained using emulsion as a PCA.

[1] Bulatnikov D.A., Ishutin A.V., Timakov A.V. Synthesis of composite powders "aluminum-activated carbon-graphite" in emulsion grinding medium. XVIII Conference of Young Scientists, Postgraduates and students of IPCE RAS. December 4 - 8, 2023. Collection of abstracts reports. - M.: IPHE RAS, 2023, P.72-73.

## МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ НИТРИДОМ БОРА

Л.Д. Ягудин, М.С. Драник, А.А. Пономарчук

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-кт, 31, Москва, 119071, Россия, e-mail: yagudinld@icloud.com*

Механически легированные композиционные порошки на основе Ti, Zr и Hf представляют практический интерес для изготовления керамических материалов методом СВС. Интенсивные механические нагрузки способствуют протеканию сложных химических и физико-химических процессов с образованием высокодефектных и метастабильных структур, например, синтез карбогидридов циркония при измельчении циркония в среде углеводородов [1]. Однако механизмы образования таких структур и их влияние на фазообразование в процессе СВС изучены далеко недостаточно. Целью работы является изучение эволюции структуры и морфологии композиционных порошков Zr-BN в процессе совместной механообработки и закономерностей фазообразования в процессе их СВС-превращений.

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской и оптической лазерной дифрактометрии изучена эволюция структуры и фракционного состава порошков 98% Zr-2% h-BN в процессе механоактивации в среде гексана. Показано, что на начальном этапе обработки (3 мин) доминирующими процессами являются пластическое течение циркония и образование слабосвязанных агрегатов с анизометрической структурой, сопровождающееся появлением аморфизованных ГЦК фаз  $ZrH_{1.66}$  и сложной смеси карбогидридов циркония. Образование карбогидридов, вероятно, обусловлено адсорбцией молекул гексана с последующим разрывом связей C-H и миграцией водорода в объем высокодефектного циркония. Увеличение продолжительности обработки приводит к уплотнению агрегатов, искажению решетки циркония и значительному накоплению дефектов. Продукт, полученный методом СВС в условиях дефицита воздуха, представлял собой смесь кристаллических фаз  $Zr_3O$ , fcc-ZrB, fcc-Zr<sub>2</sub>CN, hcp-Zr<sub>2</sub>CH, с примесью t-ZrO<sub>2</sub>. Увеличение времени обработки прекурсора приводит к увеличению содержания ГЦК фаз и уменьшению содержания гексагональных фаз. Очевидно, что содержание бора в порошках слишком мало для образования значительного количества ZrB. Кубические фазы представляют собой твердые растворы, содержащие C, B, N, O в Zr, образующиеся, по-видимому, в результате растворения аморфных зернограничных фаз.

[1] M. Nagumo, T. S. Suzuki, K. Tsuchida. Mat. Sci. Forum, 225-227(1) (1996) 581-586.



## MECHANICAL ALLOYING OF ZIRCONIUM WITH BORON NITRIDE

L.D. Yagudin, M.S. Dranik, A.A. Ponomarchuk

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,*

*Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119071, Russia, e-mail: yagudinld@icloud.com*

Mechanically alloyed composite powders based on Ti, Zr and Hf are of practical interest for SHS-producing of ceramic materials. The formation of highly defective and metastable structures is a result of intense mechanical stresses that lead to complicated chemical and physicochemical processes. As an illustration, the formation of FCC-like zirconium carbohydrides occurs when zirconium is milled in the presence of hydrocarbons [1]. However, the mechanisms of formation of such structures and their influence on phase formation in the SHS process have not been sufficiently studied.

The main purpose of this work is to study the structure and morphology evolution of Zr-BN composite powders during joint mechanical processing and the regularities of phase formation around SHS.

The evolution of structure and fractional composition of 98% Zr-2% h-BN powders in the process of mechanoactivation in hexane medium has been studied by scanning electron microscopy, X-ray and optical laser diffraction. It is shown that at the initial stage (3 min) of mechanoactivation the dominant processes are the plastic flow of zirconium and the formation of weakly bounded aggregates with anisometric structure, accompanied by the appearance of amorphized FCC-like phases  $ZrH_{1.66}$  and a complex mixture of zirconium carbohydrides. Carbohydrides formations are probably caused by adsorption of hexane molecules with subsequent breaking of C-H bonds and hydrogen migration into the volume of highly defective zirconium. Increasing the duration of treatment leads to compaction of aggregates, distortion of zirconium lattice and significant accumulation of defects.

The product obtained by SHS under air-deficient conditions was a mixture of crystalline phases  $Zr_3O$ , fcc-ZrB, fcc- $Zr_2CN$ , hcp- $Zr_2CH$ , with an admixture of t- $ZrO_2$ . Increasing the precursor processing time leads to an increase in the content of FCC phases and a decrease in the content of hexagonal phases. Obviously, the boron content in the powders is too low to form a significant amount of ZrB. Cubic phases are solid solutions containing C, B, N, O in Zr, apparently formed as a result of dissolution of amorphous grain-boundary phases.

[1] M. Nagumo, T. S. Suzuki, K. Tsuchida. Mat. Sci. Forum, 225-227(1) (1996) 581-586.

**ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ Zr,  
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

А.А. Пономарчук, Л.Д. Ягудин, М.С. Драник, А.В. Маркин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-кт, 31, к.4, Москва, 119071, Россия, e-mail: APmailforwork@gmail.com*

Хорошо известно, что обработка порошков металлов в органических размольных средах часто сопровождается механодеструкцией исходных органических компонентов и сорбцией продуктов их механического разложения. Однако кинетика и механизмы этих процессов изучены далеко недостаточно.

Цель работы заключается в установлении закономерностей сорбции водорода и образовании карбогидридных фаз в процессе механоактивации порошков циркония, оценка количественного содержания водорода в зависимости от времени обработки.

Механическую обработку порошка Zr (ПЦрК-1) проводили в планетарной мельнице-активаторе АГО-2У в среде гексана (3÷12 мин). Аналитические исследования проводились методами термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и рентгенофазового анализа (РФА).

Установлено, что количество сорбированного водорода в цирконии растет с увеличением продолжительности механической обработки. К 12 минутам обработки количество водорода возрастает приблизительно в 3 раза, что, по-видимому, обусловлено увеличением площади поверхности частиц порошка.

Анализ спектров ТДС показал, что десорбция водорода, вне зависимости от продолжительности механообработки, протекает в диапазоне температур 400-800 °С. При длительности обработки до 6 мин на спектрограмме присутствует один пик, с увеличением длительности происходит его разделение на два. Это свидетельствует о двухстадийном характере процесса, обусловленном как минимум двумя состояниями водорода в цирконии.

Механоактивация циркония сопровождается образованием сильно аморфизованных карбидных, гидридных и карбогидридных фаз. Вакуумный отжиг при ~650 °С приводит к кристаллизации Zr<sub>3</sub>O. При этом кристаллических фаз, содержащих водород, не обнаружено. Нагрев до 850 °С приводит к образованию смеси хорошо кристаллизованных фаз Zr<sub>3</sub>O и ZrC. Увеличение длительности механообработки приводит к увеличению содержания ZrC после отжига. Очевидно, что в процессе вакуумного отжига сорбированные фрагменты механодеструкции гексана разлагаются на водород и сажу, с которой и начинает взаимодействовать с цирконий при температуре ~600 °С.

## THERMODESORPTION SPECTROSCOPY OF Zr MECHANOACTIVATED IN HYDROCARBON MEDIUM

A.A. Ponomarchuk, L.D. Yagudin, M.S. Dranik, A.V. Markin

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,*

*Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119071, Russia, e-mail: APmailforwork@gmail.com.*

It is well known that mechanical processing of metal powders in organic milling media is often accompanied by mechanodestruction of initial organic components and sorption of the products of their mechanical decomposition. However, the kinetics and mechanisms of these processes have been studied far insufficiently.

The aim of the work is to establish the pattern of hydrogen sorption and formation of carbohydride phases in the process of zirconium powders mechanoactivation, to estimate the quantitative hydrogen content depending on the processing time.

Mechanical processing of Zr in hexane medium powder was carried out by the use of activator AGO-2 (3÷12 min). Analytical studies were conducted using thermodesorption spectroscopy (TDS) and X-ray powder diffraction (XRD).

It was found that the amount of sorbed hydrogen in zirconium increases with the duration of mechanical processing increase. The amount of hydrogen increases approximately 3 times by 12 min of processing, which is apparently due to the increase in the surface area of the powder particles.

Analysis of TDS spectra showed that hydrogen desorption, regardless of the duration of mechanical processing, occurs in the temperature range of 400-800 °C. TPD spectra of the samples up to 6 min of processing contain a single peak. Increasing the processing time the TPD spectra are divided into two peaks. It indicates the two-stage character of the process due to at least two states of hydrogen in zirconium.

Mechanoactivation of zirconium is accompanied by the formation of strongly amorphized carbide, hydride and carbohydride phases. Vacuum annealing at ~650 °C leads to crystallization of Zr<sub>3</sub>O. No crystalline phases containing hydrogen were found. Heating up to 850 °C leads to the formation of a mixture of well crystallized Zr<sub>3</sub>O and ZrC phases. Increasing the duration of processing leads to an increase in the ZrC content after annealing. Obviously, in the process of vacuum annealing sorbed mechanodestruction fragments of hexane decompose into hydrogen and soot, with which the zirconium begins to interact at ~600 °C.

## OVERCOMING SOLUBILITY AND STABILITY CHALLENGES IN DRUG DEVELOPMENT: THE POTENTIAL OF MECHANOCHEMICAL PROCESSING TECHNIQUES

W. Xu<sup>1</sup>, Q. Zhang<sup>1</sup>, W. Su<sup>1</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>, N.E. Polyakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China, e-mail: xuwenhao@zjut.edu.cn,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru*

In pharmaceutical formulation, developing stable and bioavailable dosage forms for low melting point and low boiling point active pharmaceutical ingredients presents significant technological challenges. Due to low solubility or melting behavior, traditional formulation methods often struggle to effectively deliver these “hard-to-formulate” drugs, hindering bioavailability and therapeutic efficacy.

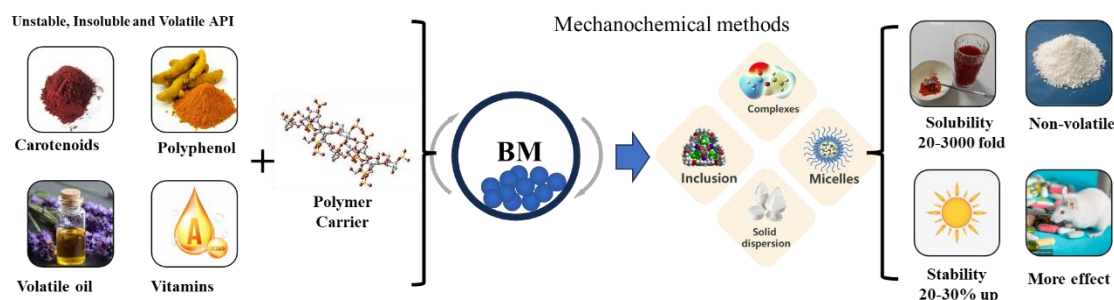


Fig. 1. Mechanochemical approaches to make solid preparation

Now we had developed several mechanochemical methods to prepare mix micelle, inclusion complex and intermolecular complex system on unstable and oil drug <sup>[1,2]</sup>, significantly improved solubility to 30-1000 folds; heat stability, photo stability to 20-50%, bioavailability to 1.5-3-fold and pharmacodynamics also improved. Considering the long-term development of pharmaceutical sciences, mechanochemical synthesis of supramolecular carriers for APIs holds both practical and theoretical interest. Directly encapsulating liquid and low-boiling APIs with solid-state mechanochemistry offers promise to achieve these goals. It effectively avoids losses from thermal volatilization through a non-thermal process. It shows considerable promise as an industrializable platform fulfilling critical needs in pharmaceutical formulation and manufacturing.

## МЕХАНОХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В РУКАХ СИНТЕТИКОВ

И.О. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru*

В рамках доклада проводится мини обзор трендов последнего десятилетия в области химии твердого тела и механохимии в приложении к органическому синтезу. Обсуждаются размерные эффекты, возникающие при мелком и сверхмелком измельчении, аморфизации веществ, эффект “кинетического перелёта” при растворении высокоразупорядоченных форм лекарственных веществ.

Представлены примеры механохимического галогенирования и дегалогенирования. Обсуждаются вопросы описания механизмов и кинетики данных процессов. Показано, что механохимия применима для целого ряда химических реакций, таких как реакция Дильса-Альдера, клик-химии, реакции Шолля и др., обсуждаются примеры механохимического синтеза MOF.

Представлены примеры твердофазной полимеризации как способа получения полимеров, недостижимых растворным методом и твердофазной деполимеризации для рациональной переработки полимеров.

*Работа выполнена в рамках проекта ГосЗадания ИХТТМ СО РАН FWUS-2024-0002.*

## MECHANOCHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY IN APPLICATION TO SYNTHESIS

I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru*

The report provides a mini review of the trends of the last decade in the field of solid state chemistry and mechanochemistry as applied to organic synthesis. The size effects that arise during fine and ultrafine grinding, amorphization of substances, and the effect of “kinetic flight” during the dissolution of highly disordered forms of medicinal substances are discussed.

Examples of mechanochemical halogenation and dehalogenation are presented. The issues of describing the mechanisms and kinetics of these processes are discussed. It has been shown that mechanochemistry is applicable to a number of chemicals. reactions, such as the Diels-Alder reaction, click chemistry, Scholl reaction, etc., examples of mechanochemical synthesis of MOFs are discussed

Examples of solid-phase polymerization are presented as a method for producing polymers that are unattainable by the solution method and solid-phase depolymerization for the rational processing of polymers.

*The work was carried out within the framework of the State Assignment project of the ISSCM SB RAS FWUS-2024-0002.*

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ-ε-ПОЛИЛИЗИНА  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

П.А. Хаптаханова<sup>1,2</sup>, С.А. Успенский<sup>1,2</sup>, А.И. Александров<sup>1</sup>, Ю.Л. Рыжиков<sup>3</sup>,  
И.П. Охрименко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Профсоюзная, 70, Москва, 117393, Россия,*

<sup>2</sup>*Международный научно-исследовательский центр инновационных технологий  
Мартинекс, Павловская, 7, Москва, 115093, Россия,  
e-mail: khaptakhanova@ispm.ru,*

<sup>3</sup>*Московский физико-технический университет,  
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701, Россия*

Системы доставки лекарств на основе полимерных материалов играют значительную роль в улучшении фармакологических и терапевтических свойств лекарственных веществ путем контроля их фармакокинетики, биораспределения, токсичности. Среди широкого спектра биосовместимых и биоразлагаемых полимеров, используемых для разработки систем доставки лекарств, биополиэфиры и полиаминокислоты являются перспективными кандидатами для капсулирования гидрофобных препаратов. В работе представлен синтез привитого сополимера поли-L-молочной кислоты и ε-полилизина с применением импульсной механоактивации, реализованная в условиях реакционного смешения на вибрационной мельнице, при варьировании исходного соотношения гомополимеров. Охарактеризованы структура и свойства полученного сополимера, методами ИК-спектроскопии, <sup>1</sup>H ЯМР, динамического светорассеяния, МУРР, ГПХ, ТЭМ. Исследовано влияния наполнителя в виде наночастиц элементного бора [1, 2], на свойства и выход сополимера поли-L-молочной кислоты-ε-полилизина.

[1] С.А. Успенский, П.А. Хаптаханова, А.А. Заборонок и др. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020, 491, с. 20-24.

[2] A. Zaboronok, P. Khaptakhanova, S. Uspenskii, et.al. Pharmaceutics. 2022, 14, 761.

## SYNTHESIS OF POLY-L-LACTIC ACID- $\epsilon$ -POLYLYSINE COPOLYMER USING PULSE MECHANOACTIVATION

P.A. Khaptakhanova<sup>1,2</sup>, S.A. Uspensky<sup>1,2</sup>, A.I. Alexandrov<sup>1</sup>, Yu.L. Ryzhikau<sup>3</sup>,  
I.P. Okhrimenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials,  
Profsoyuznaya str., 70, Moscow, 117373, Russia,*

<sup>2</sup>*International Research Center for Innovative Technologies Martinex,  
Pavlovskaya str., 7, Moscow, 115093, Russia,*

<sup>3</sup>*Moscow University of Physics and Technology,  
Institutsky lane, 9, Dolgoprudny, 141701, Russia,*

*e-mail: khaptakhanova@ispm.ru*

Drug delivery systems based on polymeric materials play a significant role in improving the pharmacological and therapeutic properties of drugs by controlling their pharmacokinetics, biodistribution, and toxicity. Among the wide range of biocompatible and biodegradable polymers used for the development of drug delivery systems, biopolyesters and polyamic acids are promising candidates for encapsulating hydrophobic drugs. The work presents the synthesis of a graft copolymer of poly-L-lactic acid and  $\epsilon$ -polylysine using pulsed mechanical activation, implemented under reaction mixing conditions in a vibration mill, while varying the initial ratio of homopolymers. The structure and properties of the resulting copolymer were characterized by IR spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR, dynamic light scattering, SAXS, GPC, and TEM. The influence of a filler in the form of nanoparticles of elemental boron [1, 2] on the properties and yield of the poly-L-lactic acid- $\epsilon$ -polylysine copolymer was studied.

*The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FFSM-2022-0003).*

[1] Uspensky S.A., Khaptakhanova P.A., Zaboronok A.A. et al. Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, materials science. 2020, 491, p. 20-24.

[2] A. Zaboronok, P. Khaptakhanova, S. Uspenskii, et al. Pharmaceutics. 2022, 14, 761.



## INTERACTION OF POLYPHENYLSILSESQUIOXANE WITH COBALT (II) AND (III) ACETYLACETONATES BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

V.V. Libanov, A.A. Kapustina, N.P. Shapkin

*Institute of High Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University,  
FEFU Campus, 10 Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690922, Russia,*

*e-mail: libanov.vv@dvfu.ru*

In the presented work, the interaction of polyphenylsilsesquioxane (PPSSO) with di- and trivalent cobalt acetylacetonates by mechanochemical activation was studied. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has established that the joint activation of PPSSO and cobalt (II) bis-(acetylacetonate) for three minutes leads to the formation of polycobaltphenylsiloxane, the chain of which simultaneously contains cobalt atoms in two oxidation states (+2 and +3). The resulting Si/Co ratio was 4.75:1 with a  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ratio in the polymer of 1.1:1. When carrying out activation in a dry argon environment, polycobaltphenylsiloxane was isolated with a lower cobalt content (Si/Co=11.2:1) and the initial valence state of the metal ( $\text{Co}^{2+}$ ).

Activation of PPSSO and cobalt tris-(acetylacetonate) resulted in the formation of a mixture consisting of polycobaltphenylsiloxane and a coordination polymer. The resulting Si/Co ratio was 1.6:1. This mixture could not be divided into fractions, which may indicate the formation of strong coordination bonds between them. This is confirmed by gel permeation chromatography data, according to which the polymers come out in one fraction. Using XPS, it was established that the cobalt atom in the products of this synthesis was in the initial valence state ( $\text{Co}^{3+}$ ).

The resulting high-molecular compounds were studied using various physical and physicochemical methods of analysis. It has been established that polycobalt(III)phenylsiloxane has the greatest magnetic properties ( $H_c = 690$  Oe) than a polymer containing cobalt atoms in its structure with different oxidation states ( $H_c = 60$  Oe). However, according to scanning electron microscopy data, polycobalt(II,III)phenylsiloxane has a more developed surface.

Thermogravimetric analysis established that all the resulting polymers are less resistant to heating and, above all, to oxidation than the original PPSSO.

Mechanisms for solid-phase synthesis of polycobaltphenylsiloxanes have been proposed.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В  
КАЧЕСТВЕ ГАЗООБРАЗУЮЩЕГО ПРОМОТОРА НА КИНЕТИКУ  
ПРЕДПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ  
"Al-C", ПОЛУЧЕННЫХ В ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНОЙ РАЗМОЛЬНОЙ  
СРЕДЕ**

А.В. Тимаков, Д.А. Булатников, А.В. Ишутин

*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-кт, 31, Москва, 119071, Россия, e-mail: aletimakov@yandex.ru*

Исследование в области применения порошковых наполнителей на основе алюминия в качестве компонента энергетических материалов имеют многолетнюю историю. Хорошо известно, что основной проблемой при использовании алюминия является обеспечение достаточно высокой скорости и полноты его сгорания. Одним из перспективных путей решения проблемы является механическое легирование алюминия промоторами высокотемпературного окисления и горения, обеспечивающими нарушение сплошности оксидной пленки при окислении и предотвращение конденсации оксидов при горении парофазного алюминия [1].

В настоящей работе предложено введение газообразующего промотора предпламенного окисления алюминия – графитизированного активированного угля.

Композиционные порошки «алюминий-активированный уголь-графит» изготавливались с использованием охлаждаемой шаровой мельницы «Активатор-4М», обработка проводилась в среде гексана. Время помола варьировалось от 15 до 45 минут. Термоаналитические исследования проб композиционных порошков, содержащих активированный уголь, показали значительное увеличение скорости высокотемпературного окисления по сравнению с чистым порошком алюминия марки АСД-4. Установлено значительное повышение скорости и полноты высокотемпературного окисления полученного композита по сравнению с чистым алюминием. Так, для системы «Al-C» привес порошковых проб при окислении в области температур 600 – 800 °С повышается более, чем в 3 раза, по сравнению с чистым алюминием и составляет 6-7% (для систем чистого алюминия 2%). Установлено значительное снижение энергии активации композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» по сравнению с чистым алюминием.

[1] Parimi V.S., Huang S., Zheng X. Enhancing ignition and combustion of micron-sized aluminum by adding porous silicon. Proceedings of the Combustion Institute. 2017. Vol. 36. Iss. 2. P. 2317-2324.

**STUDY OF THE ACTIVATED CARBON ADDITION INFLUENCE AS A GAS-FORMING PROMOTER ON THE PRE-FLAME OXIDATION OF "Al-C" COMPOSITE POWDERS KINETICS PRODUCED IN THE SURFACE-INACTIVE MILLING LIQUID**

A.V. Timakov, D.A. Bulatnikov, A.V. Ishutin

*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,*

*Leninsky Prospekt, 31, Moscow, 119071, Russia, e-mail: aletimakov@yandex.ru*

Research in the field of aluminum-based powder fillers as a component of energy materials application has a long history. It is well known that the main problem in the use of aluminum is to ensure a sufficiently high rate and completeness of its combustion. One of the promising ways to solve the problem is mechanical doping of aluminum with promoters of high-temperature oxidation and combustion, which provide disruption of the continuity of the oxide film during oxidation and prevention of oxide condensation during combustion of vapor-phase aluminum [1].

In the present work, the introduction of a gas-forming promoter of pre-flame oxidation of aluminum - graphitized activated carbon is proposed.

Aluminum-activated carbon-graphite composite powders were produced using a cooled ball mill "Activator-4M", processing was carried out in hexane. The grinding time varied from 15 to 45 minutes.

Thermal analytical studies of composite powders samples containing activated carbon showed a significant increase in the rate of high-temperature oxidation compared to pure aluminum powder of ASD-4 grade. A significant increase in the rate and completeness of high-temperature oxidation of the obtained composite compared to pure aluminum was found. Thus, for the system "Al-C" the weight of powder samples at oxidation in the temperature range 600 - 800 C increases more than 3 times in comparison with pure aluminum and makes 6-7% (for pure aluminum systems 2%). A significant decrease in the activation energy of composite powders "aluminum-activated carbon-graphite" compared to pure aluminum has been established.

[1] Parimi V.S., Huang S., Zheng X. Enhancing ignition and combustion of micron-sized aluminum by adding porous silicon. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2017. Vol. 36. Iss. 2. P. 2317-2324.

## ТРАНСФОРМАЦИИ АНГЕЛЬМИНТНОЙ СУБСТАНЦИИ ТРИКЛАБЕНДАЗОЛА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

С.С. Халиков

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Вавилова, 28/1, Москва, 119334, Россия, e-mail: khalikov\_ss@ineos.ac.ru*

Субстанция триклабендазола (ТКБ) обладает высокой эффективностью против молодых и взрослых фасциол, но ввиду низкой растворимости в воде, отечественных препаратов на его основе до наших работ не было известно [1]. Применяя метод механохимической модификации, были получены твердые дисперсии (ТД) ТКБ с такими полимерными веществами как ПВП и арабиногалактан (АГ). Эти ТД представляют собой полидисперсные порошки, в которых частицы ТКБ (средний размер 1,9 - 2,0 мкм) преимущественно распределялись на поверхности полимеров (средний размер около 10 мкм) и обладали повышенной растворимостью и противofасциолоидной активностью как в лабораторных экспериментах, так и в полевых опытах на овцах [2].

Как известно, высвобождение лекарственных субстанций через полупроницаемую мембрану из их лекарственных форм является одним из важных этапов в поиске и разработке перспективного препарата [3]. Для объяснения свойств, полученных нами ТД, изучен процесс высвобождения ТКБ из их ТД на модели желудка и показано, что содержание ТКБ в диализатах составляет 93,0% (из субстанции ТКБ), 76,6% (из ТД состава ТКБ: АГ) и 51,9% (из ТД состава ТКБ:ПВП). Более того, анализ остатков ТКБ в диализных мешках был соответственно: 6,6%, 23,0% и 47,8%, что подтверждает образование комплексов в условиях диализа и поэтому высвобождение ТКБ замедляется по мере формирования дополнительных связей между функциональными группами ТКБ и полимеров.

Учитывая, что субстанция ТКБ является слабым основанием, предприняты попытки получения его солевых форм с янтарной кислотой, которая является и биологически активной молекулой [4,5]. Включение в структуру ТД состава ТКБ:АГ янтарной кислоты (ЯК) позволило получить ТД состава ТКБ:ЯК:АГ (1:1:8). Увеличение растворимости полученных ТД как с АГ, так и с ПВП, позволяет надеяться на существенное усиление и их биологической активности.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

- [1] Халиков М.С. Рос. паразитол. журнал, 2023, 17(1):163-169.  
[2] Мусаев М.Б. и др. Биофарм. журнал, 2021, 13 (5): 31-37.  
[3] Халиков С.С. и др. Междунар. журнал прикл. фонд.исслед., 2024, 1: 33-39.  
[4] Кондрашова М.Н. и др. Янтарная кислота в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве. Пушино, 1996.  
[5] Лебедев А.Ф. и др. Ветеринария, 2009, 3: 48-51.

## TRANSFORMATIONS OF THE ANHELMINTH SUBSTANCE TRICLABENDAZOLE DURING MECHANOCHEMICAL TREATMENT

S.S. Khalikov

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS,  
Vavilov str., 28/1, Moscow, 119334, Russia, e-mail: khalikov\_ss@ineos.ac.ru*

The substance triclabendazole (TCB) is highly effective against young and adult fascioli, but due to its low solubility in water, no domestic drugs based on it were known before our work [1]. Using the mechanochemical modification, solid dispersions (SD) of TCB with such polymeric substances as PVP and arabinogalactan (AG) were obtained. These SDs are polydisperse powders in which TCB particles (average size 1.9 - 2.0  $\mu\text{m}$ ) were predominantly distributed on the surface of polymers (average size about 10  $\mu\text{m}$ ) and had increased solubility and antifasciloid activity both in laboratory experiments and in field experiments on sheep [2].

As is known, the release of medicinal substances through a semi-permeable membrane from their dosage forms is one of the important stages in the search and development of a promising drug [3]. To explain the properties of obtained SDs, the process of TCB release from their SDs was studied in a stomach model and it was shown that the TCB content in dialysates is 93.0% (from the TCB substance), 76.6% (from SDs of the TCB:AG composition) and 51.9% (from SD composition TCB:PVP). Moreover, the analysis of TCB residues in dialysis bags was respectively: 6.6%, 23.0% and 47.8%, which confirms the formation of complexes under dialysis conditions and therefore the release of TCB slows down as additional bonds are formed between the functional groups of TCB and polymers.

Considering that the TCB substance is a weak base, attempts have been made to obtain its salt forms with succinic acid, which is also a biologically active molecule [4,5]. The inclusion of succinic acid (SA) in the structure of the SD composition TCB:AG made it possible to obtain a SD composition TCB:SA:AG (1:1:8). An increase in the solubility of the obtained SDs with both AG and PVP allows to hope for a significant increase in their biological activity.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075-00277-24-00).*

[1] Khalikov M.S. *Rus J Parasitol.*, 2023, 17(1):163-169.

[2] Musaev M.B. et al. *Biopharm. J.*, 2021, 13 (5):31-37.

[3] Khalikov S.S., et al. *Int J Applied Basic Res.*, 2024, 1:33-39.

[4] Kondrashova M.N. et al. *Succinic acid in medicine, food industry, agriculture.* 1996.

[5] Lebedev A.F. et al. *Veterinary*, 2009, 3:48-51.

## INFLUENCE OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF LIGNOCELLULOSIC RAW MATERIALS ON THE PROCESS OF CELLULOSE RECRYSTALLIZATION

E.M. Podgorbunskikh, T.E. Kuskov, V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: podgorbunskikh@solid.nsc.ru*

Lignocellulosic plant raw materials can be conditionally divided into woody, coniferous and herbaceous species, the sources of which are wastes from woodworking, pulp and paper industries and agriculture. These types of raw materials differ in chemical composition, supramolecular structure and, as a consequence, physicochemical properties. Cellulose in plant raw materials has specific supramolecular properties, for which the effect of recrystallization is still insufficiently studied. Lignocellulosic materials differ from isolated cellulose by the presence of lignin, a polyphenolic constituent, which in the process of preliminary preparation can redistribute to the surface, additionally shielding cellulose in heterogeneous transformations.

In the claimed work, the process of cellulose recrystallization is considered for cellulose both in the composition of plant raw materials and in supramolecular complexes with different chemical composition and structure, which will allow us to consider the influence of each component on the process of cellulose recrystallization.

The recrystallization of cellulose was examined on amorphized isolated cellulose I, plant materials and supramolecular complexes. Model samples of supramolecular complexes with different ratios between structure-forming polymers “cellulose - hemicellulose - lignin” were prepared by sequential extraction of components: extractives, hemicellulose, and lignin.

It is shown that native cellulose recrystallizes with a phase transition of cellulose I to cellulose II, forming a mixture of cellulose I and II during recrystallization [1]. The analysis of parameters (crystallinity index, degree of recrystallization, initial rate, yield of reducing sugars) related to the state of cellulose in the process of recrystallization indicates that there is no dependence on the duration of water treatment. It is shown that the process of structure orderliness restoration is influenced by the cellulose source (chemical composition) and recrystallization temperature.

*This research was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-73-00124).*

[1] Podgorbunskikh E., Kuskov T., Bukhtoyarov V., Lomovsky O., Bychkov A. Recrystallization of Cellulose, Chitin and Starch in Their Individual and Native Forms // *Polymers*. 2024. 16. 980.

## РЕЗИСТЕНТНЫЙ КРАХМАЛ КАК ОБЪЕКТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Д.В. Масленников<sup>1,2</sup>, А.А. Догадина<sup>1,2</sup>, А.А. Ворошнина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: daniel@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: d.maslennikov@g.nsu.ru*

Крахмал является одним из наиболее привлекательных видов возобновляемого сырья благодаря своим уникальным свойствам. Важным свойством крахмала является устойчивость к воздействию амилолитических ферментов. Фракция крахмала, обладающая этим свойством, называется «резистентным крахмалом». Степень устойчивости к такому ферментативному воздействию определяет пребиотические свойства крахмала, поскольку только резистентная фракция крахмала может достигать толстой кишки и становится питательной средой для кишечной микрофлоры. Существует пять основных типов резистентного крахмала (RS1-RS5), резистентность которых зависит от разных факторов. Первые два из них являются нативными, и их резистентность зависит от степени измельчения сырья (RS1) и специфической структуры гранулы нативного крахмала (RS2). Резистентные крахмалы 3-5 типов можно получить искусственно, используя различные физические и химические подходы. RS3 представляет собой так называемый ретроградированный крахмал, образующийся при охлаждении желатинизированного крахмала. Ключевым процессом, происходящим при этом, является рекристаллизация амилозы. Установлено, что содержание амилозы в нативном крахмале и ее кристалличность после перекристаллизации являются решающими факторами, определяющими ферментативную устойчивость ретроградированного крахмала. Крахмал RS4 представляет собой химически модифицированный крахмал. В отличие от RS3, ферментативная устойчивость RS4 не зависит от качества кристаллов. В большинстве случаев химическая модификация крахмала приводит к необратимой потере кристалличности крахмала. Причина ферментативной устойчивости заключается в том, что введенные функциональные группы препятствуют прикреплению фермента к субстрату. RS5 представляет собой спиральный комплекс амилозы с жирными кислотами. Кристалличность комплекса играет важную роль, как и в случае RS3. В докладе будут освещены некоторые результаты, полученные на RS3-5 в лаборатории механо-ферментативной конверсии твердых биополимеров ИХТТМ СО РАН.

## RESISTANT STARCH AS AN OBJECT OF SOLID STATE CHEMISTRY

D.V. Maslennikov<sup>1,2</sup>, A.A. Dogadina<sup>1,2</sup>, A.A. Voroshnina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: daniel@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogov Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: d.maslennikov@g.nsu.ru*

Starch is one of the most attractive raw materials due to its own unique properties as well as the opportunity to obtain wide spectra of substances and materials using starch as a precursor. An important property of starch is the resistance to attack by amylolytic enzymes. The starch fraction possessing the property is called «resistant starch», the term was introduced by Englyst, Wiggins and Cummings in 1982. The extent of resistance to such enzymatic impact determines the prebiotic properties of starch, because only a resistant fraction of starch can reach the colon and become a growth medium for gut microflora. There are five main types of resistant starch (RS1-RS5), resistance of which depends on different factors. First two of them are native and their resistance depends on the raw material grinding degree (RS1) and specific structure of a native starch granule (RS2). Resistant starches of types 3-5 can be artificially obtained using different physical and chemical approaches. RS3 is a so-called retrograded starch forming upon retrogradation of gelatinized starch. The key process occurring in the course of starch retrogradation is amylose recrystallisation. The amylose content in native starch and its crystallinity after recrystallisation were found to be crucial factors determining the enzymatic resistance of retrograded starch. RS4 starch is a chemically modified starch, which can be obtained using various reagents and a wide variety of synthetic methods. Unlike RS3, the enzymatic resistance of RS4 does not depend on the amylose crystal quality. In the most cases, chemical modification of starch leads to irreversible crystallinity loss in starch. The reason for the enzymatic resistance is that introduced functional groups prevent approaching amylolytic enzymes to amylose and amylopectin macromolecules. RS5 has been the most recently discovered (in the 2000s) and this is amylose helical complex with fatty acids. The complex exists in two forms: amorphous amylose-lipid complex (form I) and crystalline complex (form II). Crystallinity of the complex plays an important role as well as in the case of RS3. The crystalline complex displays a higher melting temperature and is more enzyme-resistant than the amorphous complex. The presentation will highlight some results obtained on RS3-5 in the laboratory of mechano-enzymatic conversion of solid biopolymers ISSCM SB RAS.



## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРОТИНОИДОВ

Н.Э. Поляков<sup>1,2</sup>, А.В. Душкин<sup>2</sup>, В. Су<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения СО РАН,*

*Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, e-mail: pharmlab@zjut.edu.cn*

Природные каротиноиды обладают разнообразной фармакологической активностью, такой как антиоксидантная, противораковая, улучшающая память, антидепрессивная, снижающая кровяное давление и др. Однако их практическое применение ограничено низкой стабильностью в водных растворах и высокой чувствительностью к свету, ионам металлов и активным формам кислорода. Включение каротиноидов в супрамолекулярные комплексы может существенно изменить их физико-химические и биологические свойства, а также терапевтический потенциал. Механохимическая инкапсуляция каротиноидов является эффективной стратегией улучшения их устойчивости к теплу, свету, кислороду, ионам металлов и условиям применения, а также для повышения растворимости в воде. В нашем исследовании мы используем две системы доставки каротиноидов: полисахарид арабиногалактан (АГ) и сапонин глицирризин или глицирризиновую кислоту (ГК). Ранее мы показали, что эти системы доставки лекарств образуют прочные супрамолекулярные комплексы с различными липофильными каротиноидами и позволяют существенно улучшить их стабильность и растворимость [1]. В настоящей работе было показано, что даже водорастворимый каротиноид кроцин образует с ГК и АГ смешанные мицеллы или наноразмерные агрегаты с повышенной окислительной и фото стабильностью [2].

[1] N.E. Polyakov, A.L. Focsan, Yu. Gao, L.D. Kispert, The endless world of carotenoids – structural, chemical and biological aspects of some rare carotenoids. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24.

[2] Su, W.; Mastova, A.V.; Ul'yanova, M.A.; Kononova, P.A.; Selyutina, O.Y.; Evseenko, V.I.; Meteleva, E.S.; Dushkin, A.V.; Su, W.; Polyakov, N.E. NMR Study of Water-Soluble Carotenoid Crocin: Formation of Mixed Micelles, Interaction with Lipid Membrane and Antioxidant Activity. Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 3194.

**MECHANOCHEMICAL PREPARATION AND PHYSICOCHEMICAL  
PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF CAROTENOIDS**

N.E. Polyakov<sup>1,2</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>, W. Su<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,*

*Institutskaya, 3, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,*

*Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, e-mail: pharmlab@zjut.edu.cn*

Natural carotenoids have a variety of pharmacological activities, such as antioxidant, anti-cancer, memory improvement, antidepressant, blood pressure lowering and other activities. However, their practical application is restricted by low stability in aqueous solution and high sensitivity to light, metal ions and oxygen species. Incorporation of carotenoids in supramolecular carriers can significantly change their physicochemical and biological properties, as well as their therapeutic potential. Mechanochemically driven encapsulation of carotenoids is an effective strategy to improve their stability towards heat, light, oxygen, metal ions and processing conditions, as well as to increase water solubility. In our study we use two delivery systems for carotenoids, polysaccharide arabinogalactan (AG) and saponin glycyrrhizin or glycyrrhizic acid (GA). Earlier we have shown that these drug delivery systems form strong supramolecular complexes with various lipophilic carotenoids and can significantly improve their stability and solubility [1]. In the present study, it was demonstrated that even water-soluble carotenoid crocin form mixed micelles or nanosized aggregates with GA and AG of enhanced oxidation and photostability [2].

[1] N.E. Polyakov, A.L. Focsan, Yu. Gao, L.D. Kispert, The endless world of carotenoids – structural, chemical and biological aspects of some rare carotenoids. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 9885, DOI: 10.3390/ijms24129885.

[2] Su,W.; Mastova, A.V.; Ul'yanova, M.A.; Kononova, P.A.; Selyutina, O.Y.; Evseenko, V.I.; Meteleva, E.S.; Dushkin, A.V.; Su,W.; Polyakov, N.E. NMR Study of Water-Soluble Carotenoid Crocin: Formation of Mixed Micelles, Interaction with Lipid Membrane and Antioxidant Activity. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 3194. <https://doi.org/10.3390/ijms25063194>.

## MECHANOCHEMICALLY PREPARED MIXED MICELLES OF WATER SOLUBLE CAROTENOID CROCIN WITH NATURAL SAPONIN GLYCYRRHIZIC ACID: PHYSICOCHEMICAL STUDY OF WATER SOLUTIONS AND MOLECULAR MODELLING

O.Yu. Selyutina<sup>1,2</sup>, W. Su<sup>3</sup>, A.V. Mastova<sup>1</sup>, M. Ul'yanova<sup>1</sup>, P.A. Kononova<sup>1</sup>,  
V.I. Evseenko<sup>2</sup>, E.S. Meteleva<sup>2</sup>, M.V. Zelikman<sup>2</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>, W. Su<sup>3</sup>, N.E. Polyakov<sup>1,2</sup>

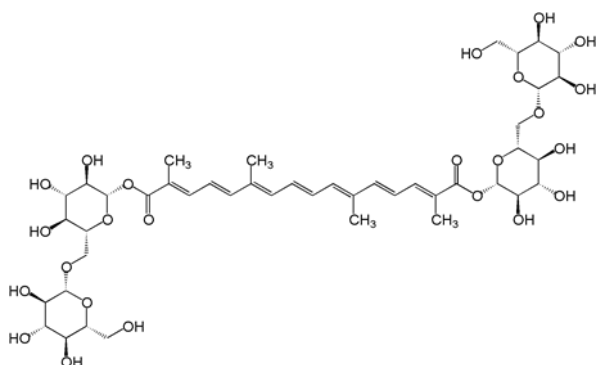
<sup>1</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,*

*Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: gluschenko@kinetics.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, e-mail: pharmlab@zjut.edu.cn*



Crocin is a unique water-soluble carotenoid found in crocus and gardenia flowers. Crocin has been shown to have a variety of pharmacological activities, such as antioxidant, anti-cancer, memory improvement, antidepressant, anti-ischemia, blood pressure lowering and aphrodisiac, gene protection and detoxification activities. However, its practical application is restricted by low stability of crocin in aqueous solution and high sensitivity to light, metal ions and oxygen species. The purpose of our study was to answer the questions, does crocin form mixed micelles or nanosized aggregates with water-soluble drug delivery systems glycyrrhizin [1]. It was demonstrated by a number of physical methods (NMR relaxation, selective NOESY, dynamic light scattering and molecular modeling) that due to amphiphilicity of crocin molecules, it forms concentration-dependent self-associates in water solution, as well as mixed micelles with saponin glycyrrhizin. In addition, the interaction of crocin with model lipid membrane has been investigated by nuclear magnetic resonance techniques and molecular dynamic simulation [2].

[1] O.Yu. Selyutina, N.E. Polyakov, Glycyrrhizic acid as a multifunctional drug carrier – from physicochemical properties to biomedical applications: a modern insight on the ancient drug. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, 559, 271–279.

[2] Su W., et al., NMR Study of Water-Soluble Carotenoid Crocin: Formation of Mixed Micelles, Interaction with Lipid Membrane and Antioxidant Activity. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 3194.

## STUDYING THE DISTRIBUTION OF MOLECULAR WEIGHTS OF PROTEINS IN HYDROLYSATES OF PLANT RAW MATERIALS

I.O. Lomovskiy<sup>1</sup>, A.I. Zhelnova<sup>2</sup>, Zh.B. Baktybekova<sup>2</sup>, L.N. Rozhdestvenskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073,*

*Russia, e-mail: rozhdestvenskaya@corp.nstu.ru*

Currently, a current trend in the nutrition industry is the development of food products with increased nutrient density due to the enrichment of protein and macro- and micronutrients from plant sources. The value and prospects of using bean raw materials for this purpose have been sufficiently studied. However, apart from soybeans and peas, there are virtually no examples of active implementation of the use of other legumes: lentils, chickpeas, beans, mung beans, etc.

The Department of Technology and Organization of Food Production, together with the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB RAS, has developed recipes for sauces obtained using mechanochemical processing and enzymatic hydrolysis of lentil biomass. The main raw material for the study was lentil flour, which is a valuable source of vegetable protein, containing dietary fiber and a wide range of micro- and macronutrients. In the process of studying the functional and technological characteristics of the resulting hydrolyzate, solubility, foaming and emulsifying properties, fat and water-holding capacity were determined for the samples. Relationships were also identified between the distribution of molecular weights of the proteins included in lentil flour obtained as a result of hydrolysis and the functional and technological properties demonstrated by the hydrolyzate.

During the selected hydrolysis parameter regimes, it was possible to change the quality of the lentil flour protein, making it predominantly low-molecular. Using gel electrophoresis in 12% polyacrylamide gel (PAGE) in the presence of the detergent sodium dodecyl sulfate (SDS) according to the Laemmli method, it was determined that during hydrolysis there was a decrease in the number average molecular weight of lentil flour from 25 kDa to 4 kDa after the process.

**MECHANOCHEMISTRY OF LIGNITE AND ITS COMPONENTS FOR THE  
PRODUCTION OF HEAVY METAL SORBENTS, SOIL REMEDIATION  
PRODUCTS AND RARE EARTH ELEMENT CONCENTRATES**

T.S. Skripkina, A.L. Bychkov, I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: urazovatanya@mail.ru*

Mechanochemical treatment of lignite is used in various industries including energy, carbon chemistry, pharmaceuticals and agriculture, including the production of feed additives and plant growth stimulants. Mechanochemical technologies are in line with the concept of green chemistry due to their efficiency and the possibility of reducing the number of steps, lowering the temperature and minimising the use of solvents. Mechanochemistry involves reactions occurring during or immediately after impact, percussion or abrasion actions, most often realised by means of mechanoactivators (mortars, mills, disintegrators, extruders, attritors, etc.). In the case of coal processing, intensive interaction leads to activation of coal organic matter and changes in its physical and chemical properties. Mechanically activated coal primarily leads to an increase in free surface area, pore opening and intensive electrification. Mechanically activated coals have increased reactivity, which leads to higher yields of various extractable substances, increased degree of transformation of coal organic matter during subsequent processing. Some processes, such as oxidation, neutralisation of acid groups, decarbonisation, can take place directly in the mechanoactivator.

The presentation will include the results of work on mechanochemical modification of coals (brown and hard coal) and their individual components with different objectives: to obtain heavy metal sorbents, for the production of ameliorants, for the concentration of rare earth elements in the soluble fraction of coal, as well as for the creation of composites for co-combustion. The products of mechanochemical modification of coals were characterised using a number of physicochemical methods: CHNO-analysis, inverse potentiometric titration, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, EPR spectroscopy, spectrophotometry, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and others. Laboratory and field tests of the obtained sorbents and ameliorants were carried out. It is shown that mechanochemical oxidation can increase the content of carboxyl and phenolic groups on the coal surface, increase the yields of humic acids and their salts. The main conditions affecting the energy efficiency of mechanochemical oxidation of coal in laboratory planetary-type activators and flowing centrifugal-elliptical activators have been established.

**THE EFFECT OF SURFACTANT ON THE THERMAL STABILITY OF  
MECHANOSYNTHEZIZED  $Ti_5Si_3C_x$**

M.A. Eryomina, S.F. Lomayeva

*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of  
Sciences, T. Baramzina str., 34, Izhevsk, 426067, Russia, e-mail: mrrere@mail.ru*

Ternary compounds of the Ti-Si-C system ( $Ti_5Si_3C_x$  phase and MAX-phases) have attracted much attention due to the advantageous combination of mechanical and physical-chemical properties, as well as the possibility of their use as heat-resistant and wear-resistant materials.  $Ti_5Si_3$  silicide and  $Ti_5Si_3C_x$  carbosilicide are classified as high-temperature phases, however,  $Ti_5Si_3$  is oxidized in air at 800 °C.  $Ti_5Si_3C_x$  has a high oxidation resistance at least at 1000 °C [1, 2], however, it depends on the carbon content. The resistance to thermo-oxidative decomposition can be enhanced by the formation of "protective" phase layers on the surface of particles and interfacial boundaries that do not dissolve silicon and hinder its diffusion. Carbon layers can act as barrier layers and as a carbon source for silicide carburization.

For the synthesis of  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_3C_x$  phases from the starting Ti and Si powders, heat treatment above 1700 °C is required, and above 850 °C when using mechanical alloying [3]. To obtain  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_3C_x$  particles with a carbon layer, mechanical alloying of titanium and silicon in liquid hydrocarbons with dissolved surface modifiers can be effective.

The  $Ti_5Si_3C_x$ -based composites were obtained by mechanical alloying of Ti and Si powders (mass ratio 83:17) in petroleum ether with the addition of 3 wt.% stearic acid (or graphite, for comparison) using a Fritsch P-7 planetary ball mill. By X-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetry it has been shown that surfactant-assisted mechanosynthesis promotes the formation of a carbon layer, carbosilicide carburization during heat treatment, increasing its stability during annealing at 1300°C, and the formation of an accompanying silicon-containing phase ( $Ti_3SiC_2$ ). Unlike graphite-assisted mechanosynthesis, surfactant-assisted mechanosynthesis makes it possible to effectively sinter refractory powders.

*The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (reg. No. FUUE-2024-0011) with equipment of the Center for Physical and Physical-Chemical Methods of Analysis, Investigation of Properties and Characteristics of Surfaces, Nanostructures, Materials and Products of the UdmFRC UrBr RAS.*

[1] Z. Tang, J.J. Williams, A.J. Thom, M. Akinc // Intermetallics. 2008. V. 16. P. 1118–1124.

[2] J.J. Williams, M. Akinc // Oxidation of Metals. 2002. V. 58(1/2). P. 57–71.

[3] S. Sabooni, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi // Bull. Mater. Sci. 2012. V. 35(3). P. 439–447.

## BIOCONVERSION OF PEAS AND PEA STARCH IN A MECHANO-ENZYMATIC REACTOR

V.V. Aksenov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: padova2008@yandex.ru*

The source of feed ingredients and starch, along with grain raw materials, are leguminous crops. In the Russian Federation, peas are the most common of leguminous crops. In 2022, 3,616 thousand tons of dry peas were harvested. The leaders in the collection of dry peas are: Stavropol and Krasnodar Territories – 380.0 and 330.0 thousand tons, respectively, then the Altai Territory – 278.0 thousand tons and the Novosibirsk Region – 260.0 thousand tons.

Worldwide, the demand for these legumes is growing with increasing demand for vegetarian and sports nutrition and the development of technologies for deep processing of peas. In Russia, peas are constantly being given attention as a food raw material. Recently, there has been an increased interest in peas as a feed additive, due to the presence of protein and starch in peas.

Table 1.

Component	The content of peas in the grain, %			
	Pace	Spartacus	Amius-98-891	Amih-99-1132
Ash	3.34	2.80	2.73	3.35
Protein	24.09	23.33	26.42	28.12
Fat	2.48	2.10	1.63	2.36
Fiber	6.30	6.11	7.13	6.89
Starch	44.19	39.74	37.98	39.10
Amyloses in starch	47.14	37.95	50.79	59.00

The processing of leguminous raw materials is carried out in two directions: without starch extraction and with the separation of protein and starch. Feed additives are obtained without starch extraction to reduce the cost of products and simplify processing. The technology of processing peas into feed additives containing amino acids and carbohydrates is a complex biotechnological process that proceeds sequentially at high viscosity and different temperatures. In the first stage, protein is subjected to enzymatic hydrolysis, in the second stage, pea starch. The enzymatic bioconversion of native pea starch was carried out in a hydroimpulse enzymatic reactor: GIFR-120, of original design. As a result, glucose molasses with a glucose content of 20.4 – 23.6% was obtained.

[1] Shulenina N.V., Yakunina M.I. Assessment of starch quality of modern pea varieties. News of universities. Food technology. 2009. No. 2-3. P. 115-116.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ РАНЕНЫХ

О.И. Ломовский, И.О. Ломовский, Д.С. Ильиных

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomov@solid.nsc.ru*

В современных условиях актуально развитие реабилитации раненых - комплекса мероприятий, направленных на скорейшее восстановление утраченных функций и возвращение в строй действующей армии или к общественно полезному труду. Медицинская реабилитация бывших военнослужащих занимает ведущее место в решении медико-социальных и экономических задач послевоенного периода. В условиях вооруженных конфликтов с применением современных видов обычного оружия в медицинской реабилитации нуждается около 90% раненых [1]. В США существенная роль в реабилитации раненых признается за специализированными нутрицевтиками, которые в РФ причисляют к пищевым добавкам. Отечественные медики также отмечают существенную роль фитопрепаратов в лечении заболеваний, которые часто встречаются в ходе реабилитации раненых.

Рассмотрены перспективы получения специализированных препаратов для лечения ранений опорно-двигательного аппарата, кишечника и постоперационных инфекций. На основании литературных и предварительно полученных в коллаборации со специалистами - биологами данных предполагается, что эффективными будут механохимические полученные препараты молекулярных комплексов с серотонином – для реабилитации повреждений кишечника [2], комплексов диоксида кремния с серотонином – для лечения повреждений костей [3], механохимические препараты селективного антибактериального действия из растительного сырья [4].

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500067-9.*

[1] С.В. Русева, Г.Н. Пономаренко, И.Т. Русев, В.Б. Дергачёв. Эффективность медицинской реабилитации раненых военнослужащих в вооружённых конфликтах. Вестник Российской военно-медицинской академии (2014), 11(45) –116-120.

[2] Keszthelyi D., Troost F J., Masclee A.A.M. Understanding the role of tryptophan and serotonin metabolism in gastrointestinal function. *Neurogastroenterology & Motility* (2009), 21(12), 1239-1249.

[3] Bychkov A., Koptev V., Zaharova V., Reshetnikova P., Trofimova E., Bychkova E., Lomovsky O. Experimental Testing of the Action of Vitamin D and Silicon Chelates in Bone Fracture Healing and Bone Turnover in Mice and Rats. *Nutrients*, 2022, 14(10), 1992.

[4] Ломовский И.О., Коптев В.Ю., Балыбина Н.Ю., Тихова В.Д., Скрипкина Т.С., Ломовский О.И. Antibacterial activity of polyphenols derived mechanochemically from natural raw materials. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2023, 16(1), 16 – 27.



## PROMISING MECHANOCHEMICAL PREPARATIONS FROM PLANT RAW MATERIALS FOR THE REHABILITATION OF THE WOUNDED

O.I. Lomovsky, I.O. Lomovskiy, D.S. Ilinykh

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomov@solid.nsc.ru*

In modern conditions, the development of rehabilitation of the wounded is relevant - a set of measures aimed at the speedy restoration of lost functions and the return to the ranks of the active army or to socially useful work. Medical rehabilitation of former military personnel occupies a leading place in solving medical, social and economic problems of the post-war period. In the context of armed conflicts with the use of modern types of conventional weapons, about 90% of the wounded need medical rehabilitation [1]. In the United States, a significant role in the rehabilitation of the wounded is recognized for specialized nutraceuticals, which in the Russian Federation are classified as food additives. Domestic doctors also note the significant role of herbal medicines in the treatment of diseases, which are often encountered during the rehabilitation of the wounded.

The prospects for obtaining specialized drugs for the treatment of injuries of the musculoskeletal system, intestines and postoperative infections are considered. Based on the literature and preliminary data obtained in collaboration with biologists, it is assumed that mechanochemical preparations of molecular complexes with serotonin will be effective for the rehabilitation of intestinal injuries [2], complexes of silicon dioxide with serotonin for the treatment of bone injuries [3], mechanochemical preparations of selective antibacterial action from plant raw materials [4].

*Supported by the Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9.*

[1] S.V. Ruseva, G.N. Ponomarenko, I.T. Rusev, V.B. Dergachev. Effectiveness of medical rehabilitation of wounded servicemen in armed conflicts. Bulletin of the Russian Military Medical Academy (2014), 11(45) –116-120.

[2] D. Keszthelyi, F J. Troost, A.A.M. Masclee. Understanding the role of tryptophan and serotonin metabolism in gastrointestinal function. Neurogastroenterology & Motility (2009), 21(12), 1239-1249.

[3] A. Bychkov, V. Koptev, V. Zaharova, P. Reshetnikova, E. Trofimova, E. Bychkova, O. Lomovsky. Experimental Testing of the Action of Vitamin D and Silicon Chelates in Bone Fracture Healing and Bone Turnover in Mice and Rats. Nutrients (2022), 14(10), 1992.

[4] I. Lomovsky, V. Koptev, N. Balybina, V. Tikhova, T. Skriprina, O. Lomovsky. Antibacterial activity of polyphenols derived mechanochemically from natural raw materials. J Siberian Federal Univ. Chemistry (2023), 16(1), 16 – 27.

## РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

О.П. Сбытов<sup>1</sup>, Ю.А. Шундрик<sup>1</sup>, Е.А. Кочубей<sup>1</sup>, А. Андреева<sup>1</sup>, Е.С. Бычкова<sup>1</sup>,  
И.О. Ломовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет ИТМО,  
Кронверкский пр-кт, 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия, e-mail: yushund@mail.ru,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru

Функциональные продукты питания становятся важным направлением пищевой промышленности за счет наличия в их составе биологически активных компонентов, оказывающих положительное влияние на функции человеческого организма. Растительное сырье содержит широкий спектр полезных макро- и микронутриентов, в том числе является и источником белка. Однако, ввиду наличия антипитательных веществ и неполноценности аминокислотного состава, усвоение растительного белка затрудняется. Для повышения его биологической доступности, эффективным является применение прогрессивных технологических решений, например, механоферментативный гидролиз.

В работе рассматривается влияние механохимической технологии с последующей ферментацией на изменение физико-химических, функционально – технологических и реологических свойств гороховой муки. Предобработка растительного сырья позволяет интенсифицировать последующую стадию ферментативного гидролиза. В результате образуется реакционноспособный композит, для которого свойственны высокие выходы водорастворимых веществ. Установлено, что дополнительная стадия механической активации позволяет увеличить выход водорастворимых веществ в 3 раза. Методом электрофореза было выяснено, что белки гидролизованной муки представляют собой пептиды с молекулярной массой от 25 кДа до менее 10 кДа, причем большая часть белков находится во фракции 10 и менее кДа. В результате такой обработки, полученная гороховая мука может применяться в качестве источника легкоусвояемых белковых комплексов в составе функциональных продуктов питания [1].

[1] Bychkova E., Rozhdestvenskaya L., Podgorbunskikh E., Kudachyova P. The problems and prospects of developing food products from high-protein raw materials // Food Bioscience. 2023. Vol. 56. 103286.

## DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS UTILIZING MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGY

O.P. Sbytov<sup>1</sup>, Y.A. Shundrik<sup>1</sup>, E.A. Kochubey<sup>1</sup>, A. Andreeva<sup>1</sup>, E.S. Bychkova<sup>1</sup>,  
I.O. Lomovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ITMO University, Kronverksky pr., 49, lit. A, Saint Petersburg, 197101, Russia,  
e-mail: yushund@mail.ru*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru*

Functional food products are becoming an important direction in the food industry due to the presence of biologically active components in their composition that have a positive influence on human body functions. Plant raw materials contain a diverse range of beneficial macro- and micronutrients, including being a source of protein. Nevertheless, impediments to the absorption of plant – based proteins arise due to the presence of anti – nutritional compounds and the suboptimal amino acid profile. Addressing this challenge, the adoption of innovative technological methodologies, such as mechano – enzymatic hydrolysis, has proven efficacious in enhancing the bioavailability of plant proteins.

This work considers the comprehensive impact of mechanochemical technology with subsequent fermentation on the alteration of physico – chemical, functional – technological, and rheological properties of pea flour. Pretreatment of plant raw materials allows for the intensification of the subsequent stage of enzymatic hydrolysis. Consequently, the resultant product manifests as a reactively responsive composite, characterized by heightened yields of water – soluble substances. Notably, the integration of an additional mechanical activation stage yields a notable threefold amplification in water – soluble substances. Electrophoretic analyses revealed that the proteins of hydrolyzed pea flour consist of peptides with molecular weights ranging from 25 kDa to less than 10 kDa, with a predominant concentration observed within the  $\leq 10$  kDa. fraction. As a result of such processing, the obtained pea flour can be used as a source of easily digestible protein complexes in the composition of functional food products [1].

[1] Bychkova E., Rozhdestvenskaya L., Podgorbunskikh E., Kudachyova P. The problems and prospects of developing food products from high-protein raw materials // Food Bioscience. 2023. Vol. 56. 103286.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ WS<sub>2</sub>

А.С. АКИМОВ, Н. Жиров, А.С. Акимов

*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,*

*Akademicheskoy Ave., 4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: akimov149@yandex.ru*

В настоящее время в связи с наблюдающейся тенденцией к ужесточению экологических стандартов моторных топлив становится актуальным вопрос разработки более совершенных катализаторов для гидроочистки нефти и нефтепродуктов. На территории РФ также актуальность дополнительно подкрепляется стоящими задачами по достижению полного научно-технического суверенитета в области катализа нефтеперерабатывающей промышленности.

Оптимальными катализаторами для процессов гидроочистки на текущий момент являются Co(Ni)Mo(W)S-фазой на базе различных носителей, вытеснившие нанесенные катализаторы на основе благородных металлов ввиду устойчивости к дезактивации и большей доступности при конкурирующей активности. Традиционно в качестве источника Mo (и/или W) применяются парамолибдатные/паравольфраматные соединения ввиду их высокой доступности [1, 2]. Однако поскольку они обладают низкой растворимостью, встает вопрос увеличения их растворимости, а это неизбежно ведет к росту числа стадий, и как следствие, к усложнению технологического оформления и увеличению капитальных затрат.

Поэтому научным коллективом предлагается методика, основанная на использовании взамен молибдатных и вольфраматных солей их дисульфидов.

Целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств предшественников активного компонента каталитических систем гидропереработки углеводородного сырья.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 24-29-00582.*

[1] Zheng B. [et al.]. WO<sub>3</sub>-WS<sub>2</sub> Vertical Bilayer Heterostructures with High Photoluminescence Quantum Yield // Journal of the American Chemical Society. 2019. V. 141. P. 11754-11758.

[2] Cao S. [et al.]. The WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> nanostructures: Preparation, characterization and optical absorption properties // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2016. V. 81. P. 235–239.

## SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITES BASED ON WS<sub>2</sub>

A.I.S. Akimov, N. Zhirov, A.S. Akimov

*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,*

*Akademicheskoy Ave., 4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: akimov149@yandex.ru*

At present, due to the observed tendency to tighten the environmental standards of motor fuels, the issue of development of more advanced catalysts for hydrotreating of crude oil and petroleum products becomes urgent. On the territory of the Russian Federation the relevance is also additionally supported by the tasks to achieve full scientific and technical sovereignty in the field of catalysis of the oil refining industry.

The optimal catalysts for hydrotreating processes are currently Co(Ni)Mo(W)S-phase catalysts based on various carriers, which have displaced noble metal-based applied catalysts due to resistance to deactivation and higher availability with competing activity. Traditionally, paramolybdate/paratungstate compounds have been used as a source of Mo (and/or W) due to their high availability [1, 2]. However, since they have low solubility, there is a question of increasing their solubility, and this inevitably leads to an increase in the number of stages, and as a consequence, to the complication of technological design and increase in capital costs.

Therefore, the scientific team proposes a method based on the use of their disulfides instead of molybdate and tungsten salts.

The purpose of this work is to synthesize and study some physicochemical properties of precursors of the active component of catalytic systems of hydrocarbon feedstock hydrotreating.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 24-29-00582.*

[1] Zheng B. [et al.]. WO<sub>3</sub>-WS<sub>2</sub> Vertical Bilayer Heterostructures with High Photoluminescence Quantum Yield // Journal of the American Chemical Society. 2019. V. 141. P. 11754-11758.

[2] Cao S. [et al.]. The WO<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> nanostructures: Preparation, characterization and optical absorption properties // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2016. V. 81. P. 235-239.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3$ -BaO

К.А. Антропова

*Новосибирский государственный технический университет,  
пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru*

Несмотря на большое количество исследований и широкое применение керамик на основе оксида алюминия, вопрос повышения уровня надежности этих материалов остается открытым. Особое внимание уделяется структурному подходу к повышению трещиностойкости за счет фаз с удлинённой или уплощённой морфологией, таких как волокна, усы и т.д. Одним из направлений работ является *in situ* формирование в структуре гексаалюминатов - соединений  $Al_2O_3$  и некоторых оксидов щелочных (Na), щелочноземельных (Ca, Ba и т.д.) и редкоземельных (Ce, La и т.д.) металлов. Особенности кристаллического строения гексаалюминатов обеспечивают высокое соотношение длины и толщины формируемых пластинчатых кристаллов [1, 2]. При этом, данные о влиянии различных гексаалюминатов и их количества на свойства  $Al_2O_3$ -керамик являются разрозненными, что можно объяснить различными исходными материалами и технологией получения.

В данной работе исследованию подлежат материалы системы  $Al_2O_3$ -BaO, полученные по отличающимся технологиям. Проведена оценка комплекса физико-механических характеристик с учетом особенностей сформированного фазового состава и структуры. Зерна разных фаз равномерно распределены в материале, отсутствуют крупные поры и прочие дефекты. Установлено, что материалы на основе  $Al_2O_3$  с добавкой BaO характеризуются повышенным уровнем трещиностойкости в сравнении с материалами без добавок. В то же время, варьирование технологических параметров оказывает влияние на все характеристики материалов, что делает возможным формирование оптимального комплекса эксплуатационных свойств.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект FSUN-2024-0005. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

[1] Tian M., Wang X.D., Zhang T. Catal. Sci. Technol., 6(7) (2016) 1984–2004.

[2] Heveling J. Ind. Eng. Chem. Res., 62(6) (2023) 2353–2386.

## INVESTIGATION OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO CERAMIC MATERIALS

K.A. Antropova

*Novosibirsk State Technical University,  
Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,  
e-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru*

Despite a large number of studies and widespread use of ceramics based on alumina, the issue of increasing the reliability of these materials remains open. Special attention is paid to structural approaches for increasing fracture toughness via phases with elongated and/or flattened morphology, such as fibers, whiskers, etc. One of the areas of works is the in-situ formation of hexaaluminates within the structure – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compounds with some alkaline (Na), alkaline earth (Ca, Ba, etc.) and rare earth (Ce, La etc.) metals. The crystal structure features of hexaaluminates provide a high aspect ratio for the formed lamellar crystals [1, 2]. At the same time, data on the effect of various hexaaluminates and their amounts on the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics materials is scattered, which can be explained by different starting materials and production technology.

In this research, materials of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO system obtained using different techniques are investigated. A complex of physical and mechanical properties has been assessed, taking into account the characteristics of the phase composition and structure formed. Grains of different phases are evenly distributed in the material, there are no large pores and other defects. It has been found that materials based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with BaO additive have an increased level of fracture toughness compared to materials without additives. At the same time, changes in technological parameters affect all the characteristics of the materials, making it possible to achieve an optimal set of operational properties.

*The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as a part of the state task FSUN-2024-0005 “Structural transformations in surface layers of metal alloys under extreme thermal and deformation impacts”. The structural research was carried out at core facility center “Structure, mechanical and physical properties of materials”, NSTU.*

[1] Tian M., Wang X.D., Zhang T. Catal. Sci. Technol., 6(7) (2016) 1984–2004.

[2] Heveling J. Ind. Eng. Chem. Res., 62(6) (2023) 2353–2386.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И  
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПРОКАТКЕ НОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ  
АЛТЕК**

Е.В. Арышенский<sup>1</sup>, А.А. Левагина<sup>1</sup>, С.О. Черкасов<sup>2</sup>, Е.А. Алексеева<sup>1</sup>, С.В. Коновалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сибирский государственный индустриальный университет,  
Центральный р-н, Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия,  
e-mail: ar.evgenii@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*НИТУ МИСИС, Ленинский пр-кт, 4, Москва, 119049, Россия,  
e-mail: ch3rkasov@gmail.com*

В настоящее время в отечественной электроэнергетике растет доля сухих трансформаторов. Их конструкционные особенности делают сухие трансформаторы более безопасными и экологичными, чем масляные. В то же время сухие трансформаторы испытывают более значительные перегрев, поэтому их обмотка должна изготавливаться из материалов, имеющих повышенную термостабильность. К таким материалам относятся сплавы системы Al-Cu-Mn (Zr) АЛТЕК, разработанные под руководством проф. Н.А. Белова. Сплавы данной системы демонстрируют высокие прочностные показатели при минимальном снижении электропроводности [1]. В то же время особенности формирования микроструктуры и механических свойств в данных сплавах еще недостаточно изучены, что затрудняет производство из них полуфабрикатов.

Исследование посвящено формированию микроструктуры и механических свойств при производстве лент для обмотки сухого трансформатора из двух сплавов  $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Mn}$  ( $<0,2\text{Fe}$ ,  $<0,2\text{Si}$ ),  $1,5\text{Cu}1,5\text{Mn}0,3\text{Zr}$  ( $<0,2\text{Fe}$ ,  $<0,2\text{Si}$ ), относящихся к системе АЛТЕК. На каждом этапе термо-деформационной обработки определялись зеренная структура, размер и количество интерметаллидных частиц, а также механические свойства ленты. Анализ результатов показал, что ключевым этапом для получения необходимой комбинации приемлемой электропроводности и высокого уровня прочностных свойств является заключительный отжиг.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00064,  
<https://rscf.ru/project/24-19-00064/>.*

[1] Белов Н.А. Обоснование состава и структуры деформируемых сплавов на базе системы Al–Cu–Mn (Zr), не требующих гомогенизации и закалки // МашТех 2022. Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении. 2022. С. 10-13.



**INVESTIGATION OF FORMATION OF THE MICROSTRUCTURE AND  
MECHANICAL PROPERTIES DURING ROLLING OF THE ALTEK SYSTEM**

E.V. Aryshenskii<sup>1</sup>, A.A. Levagina<sup>1</sup>, S.O. Cherkasov<sup>2</sup>, E.A. Alekseeva<sup>1</sup>, S.V. Konovalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Siberian State Industrial University,*

*Kirov str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia, e-mail: ar.evgenii@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*National University of Science and Technology MISIS,*

*Leninsky Prospekt, 4, Moscow, 119049, Russia, e-mail: ch3rkasov@gmail.com*

Currently, the share of dry-type transformers in the domestic power industry is growing. Their design features make dry transformers safer and more environmentally friendly than oil transformers. At the same time, dry transformers experience more significant overheating, so their windings must be made of materials with increased thermal stability. These materials include alloys of the Al-Cu-Mn (Zr) ALTEK system, developed under the guidance of Prof. N.A. Belov. Alloys of this system demonstrate high strength properties with a minimal decrease in electrical conductivity [1]. At the same time, the features of the formation of microstructure and mechanical properties in these alloys have not yet been sufficiently studied, which complicates the production of semi-finished products from them.

The study is devoted to the formation of microstructure and mechanical properties during the production of tapes for winding dry transformers from two alloys Al<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Mn (<0.2Fe, <0.2Si), 1.5Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr (<0.2Fe, <0.2Si) related to ALTEC system. At each stage of thermal-deformation processing, the grain structure, size and number of intermetallic particles, as well as the mechanical properties of the tape were determined. Analysis of the results showed that the key stage to obtain the required combination of acceptable electrical conductivity and high level of strength properties is final annealing.

*The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 24-19-00064, <https://rscf.ru/project/24-19-00064/>.*

[1] Belov N. A. Justification of the composition and structure of deformable alloys based on the Al–Cu–Mn (Zr) system which do not require homogenization and hardening // MashTech 2022. Innovative technologies, equipment and material blanks in mechanical engineering. 2022. P. 10-13.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОФОСФАТАМИ АММОНИЯ, КАЛИЯ И НАТРИЯ

Т.П. Солобоева<sup>1</sup>, О.Н. Дабижа<sup>2</sup>, О.А. Шилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Иркутский государственный университет путей сообщения,*

*Чернышевского, 15, Иркутск, 664074, Россия, e-mail: laperdina.lapi@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В.*

*Гребенищикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия,*

*e-mail: dabiga75@mail.ru*

Получение новых электропроводящих материалов на основе цеолитов для разных электрохимических устройств со стабильными во времени значениями проводимости представляет актуальное направление исследований. Проводимость клиноптилолита обусловлена высокой миграцией внекаркасных катионов и молекул воды по его каркасу. Механохимическая модификация этого минерала кислыми солями щелочных металлов повышает проводимость образцов [1].

Цель работы – изучение стабильности электрических характеристик клиноптилолитовых пород, модифицированных гидрофосфатом аммония, калия и натрия. Для достижения поставленной цели измеряли электропроводность вначале и через пять лет выдерживания на воздухе при 25 °С и влажности 30 % таблетированных образцов из механоактивированных в течение 3, 5 и 7 минут в истирателе вибрационном ИВЧ-3 клиноптилолитовых пород совместно с ионными солями. Измерения проводили с помощью тераомметра Е6-13А ( $\delta = 5\%$ ; DC;  $U = 100$  В;  $W = 26\%$ ) в интервале температур 25-100 °С на таблетках, диаметром 16 мм и толщиной 3-4 мм, полученных методом сухого прессования на прессе ИП-1А-1000.

Установлено, что механохимически модифицированные кислыми солями клиноптилолитовые породы имеют воспроизводимые во времени значения электропроводности, составляющие  $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$  и  $\sim 10^{-4} - 10^{-6}$  См/м при температурах 25 и 100 °С, соответственно. Найдено, что наиболее стабильные значения электрической проводимости характерны для образцов клиноптилолит-стильбитовой породы, модифицированной гидрофосфатом калия и клиноптилолитовой породы, модифицированной гидрофосфатом натрия.

[1] Дабижа О.Н., Солобоева Т.П., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механоактивация клиноптилолитов с гидрофосфатами натрия и аммония для улучшения их электрофизических свойств // Физика и химия стекла. – 2023. – № 3. – С. 330 – 345.

**STABILITY OF ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF NATURAL ZEOLITES  
MODIFIED WITH AMMONIUM, POTASSIUM AND SODIUM  
HYDROPHOSPHATES**

T.P. Soloboeva<sup>1</sup>, O.N. Dabizha<sup>2</sup>, O.A. Shilova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk State Transport University,*

*Chernyshevskogo, 15, Irkutsk, 664074, Russia, e-mail: laperdina.lapi@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of NRC «Kurchatov Institute»,*

*Makarov Emb., 2, Saint Petersburg, 199039, Russia, e-mail: dabiga75@mail.ru*

The obtaining of new electrically conductive materials based on zeolites for various electrochemical devices with time-stable conductivity values is an actual direction of research. The conductivity of clinoptilolite is due to the high migration of extraframework cations and water molecules along its framework. The mechanochemical modification of this mineral with acidic salts of alkali metals increases the conductivity of the samples [1].

The aim of the work is to study the stability of electrical characteristics of clinoptilolite rocks (Kholinskoe and Shivyrtuiskoe occurrences) modified with ammonium, potassium and sodium hydrophosphate. The aim of the work is to study the stability of the electrical characteristics of clinoptilolite rocks modified with ammonium, potassium and sodium hydrophosphate. To achieve this goal, the electrical conductivity was measured at the beginning and after five years of exposure to air at 25 °C and humidity of 30 % of tableted samples from mechanically activated for 3, 5 and 7 minutes clinoptilolite rocks together with ionic salts in a vibrating grinder IVCh-3. Measurements were carried out using a teraohmmeter E6-13A ( $\delta = 5\%$ ; DC; U = 100 V; W = 26 %) in the temperature range 25 - 100 oC on tablets, 16 mm in diameter and 3-4 mm thick, obtained by dry pressing on the press IP-1A-1000.

It has been established that clinoptilolite rocks mechanochemically modified with acid salts have time-reproducible electrical conductivity values of  $\sim 10^{-7}$  -  $10^{-8}$  and  $\sim 10^{-4}$  -  $10^{-6}$  Sm/m at temperatures of 25 and 100 °C, respectively. It was found that the most stable values of electrical conductivity are typical for samples of clinoptilolite-stilbite rock modified with potassium hydrophosphate and clinoptilolite rock modified with sodium hydrophosphate.

[1] Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Khamova T.V., Shilova O.A. Mechanical activation of clinoptilolites with sodium and ammonium hydrophosphates to improve their electrophysical properties // Glass Physics and Chemistry, 2023. Vol. 49. N 3. P. 293 - 305. DOI: 10.1134/S1087659623600059.

**GROWTH OF  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  SCINTILLATION CRYSTALS  
BY THE LOW-THERMAL-GRADIENT CZOCHRALSKI TECHNIQUE**

A.F. Bondareva<sup>1</sup>, V.D. Grigorieva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.bondareva04@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia*

A unique modification of the Czochralski method [1] was developed at NIIC SB RAS. The conventional method involves pulling the crystal up from the free surface of the melt with a seed crystal. The modification makes it possible to lower temperature gradients by 100 times to a value of 0.1-1 K/cm, therefore, the modification is called the low-thermal-gradient Czochralski technique (LTG Cz). LTG Cz made it possible to grow scintillation crystals of record size and quality to participate in global astrophysics projects [2, 3].

CUPID-Mo and AMoRE-II are leading projects for the study of neutrinos in neutrinoless double beta-decay. This decay is assumed for a number of nuclei,  $^{100}\text{Mo}$  among the most promising ones. Therefore, light alkali metal molybdates with high molybdenum ratio, one of which is  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ , are of high interest.

Initial charge was obtained by solid-state synthesis from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{MoO}_3$  powders. Faceted  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  crystals with a length of 70 mm and a uniform light yellow color without inclusions and cracks were obtained. The compound melts congruently at a temperature of 529°C, exhibits anisotropy, and crystallizes in orthorhombic and monoclinic structures. Photoluminescence at room temperature was registered, with an increase in intensity as the temperature decreases.

*This work was supported by the Russian Science Foundation No. 23-23-10068 and Novosibirsk Region Grant No. p-49 (<https://rscf.ru/project/23-23-10068>).*

[1] Vasiliev Ya.V. et al., Low gradient technology for the growth of scintillation oxide crystals, Scintillation materials, Engineering, devices, and applications. Kharkov: ISMA. 2011, 119-180.

[2] Yoomin Oh, AMoRE-II preparation status, PoS (TAUP2023), 2024, 441, 214, <https://doi.org/10.22323/1.441.0214>.

[3] C. Augier et al., Final results on the  $0\nu\beta\beta$  decay half-life limit of  $^{100}\text{Mo}$  from the CUPID-Mo experiment, Eur. Phys. J. C. 2022, 82, 11, 1-20, <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-022-10942-5>.

## КЕРАМИКА $B_4C-CrB_2$ , ПОЛУЧЕННАЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ОДНОВРЕМЕННО С РЕАКЦИЕЙ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

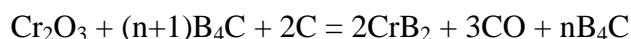
Д.В. Дик, Н.Ю. Бурхинова, А.А. Филиппов

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
Институтская, 4/1, 630090, Новосибирск, e-mail: dickdmit@yandex.ru*

Карбид бора, как основа керамических изделий, обладает высокими значениями твердости, прочности, жаростойкости и химической инерции. Однако низкая трещиностойкость ограничивает его области применения [1]. Так же формование изделий на основе чистого карбида бора технически сложно осуществимо.

Повысить вязкость разрушения и облегчить формование такой керамики позволяют спекающие добавки. Расширить область ее применения позволяет получение материалов с немонотонностью распределения спекающей добавки по объему, а, следовательно, и свойств (функционально-градиентных материалов).

В данной работе внедрение добавки дихорида хрома ( $CrB_2$ ) происходит в ходе химической реакции карбидоборного восстановления по формуле:



Получение градиентных керамических материалов осуществлялось методом горячего прессования порошков реакционной шихты с расчетом на молярное содержание  $CrB_2$  в слоях образца 5, 15, 25 мол. %. Общий вид и зависимость микротвердости от высоты таблетки представлен на рисунке 1.

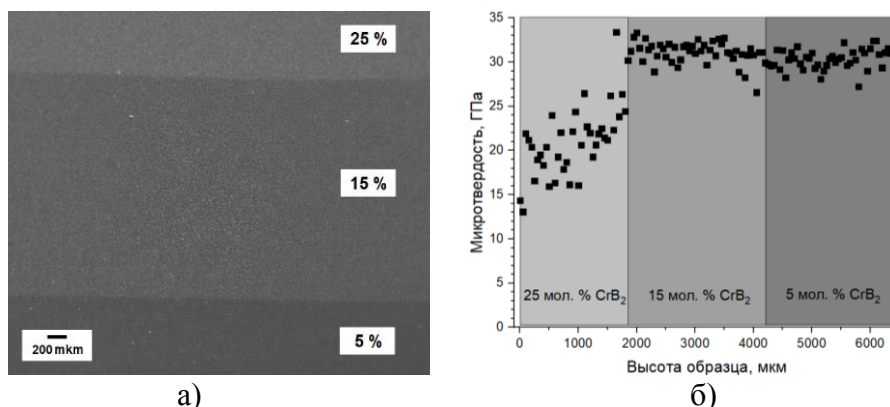


Рис. 1. Слоистая керамика  $B_4C/5-15-25$  мол. %  $CrB_2$ :  
а) Общий вид микроструктуры; б) Микротвердость

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 24-21-00353).*

[1] Thévenot F. Boron carbide - A comprehensive review // Journal of the European Ceramic Society. 1990. №4. С. 205-225.

## **B<sub>4</sub>C-CrB<sub>2</sub> CERAMICS OBTAINED BY HOT PRESSING SIMULTANEOUSLY WITH THE REACTION OF BORON-CARBIDE REDUCTION**

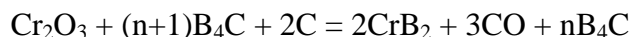
D.V. Dik, N.Y. Burkhinova, A.A. Filippov

*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SAB RAS,  
Institutskaya, 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dickdmit@yandex.ru*

Boron carbide, as the basis of ceramic products, has high values of hardness, strength, heat resistance and chemical inertia. However, its low fracture resistance limits its applications [1]. Also, molding of products based on pure boron carbide is technically difficult.

Sintering additives can increase the fracture toughness and facilitate the molding of such ceramics. To expand the field of its application it is possible to obtain materials with non-monotonicity of sintering additive distribution over the volume and, consequently, properties (functional-gradient materials).

In this work, the introduction of chromium diboride (CrB<sub>2</sub>) additive occurs during the chemical reaction of carbide reduction according to the formula:



Obtaining of gradient ceramic materials was carried out by hot pressing of powders of reaction charge with the calculation for molar content of CrB<sub>2</sub> in the sample layers of 5, 15, 25 mol %. The general view and the dependence of microhardness on the tablet height are shown in Fig. 1.

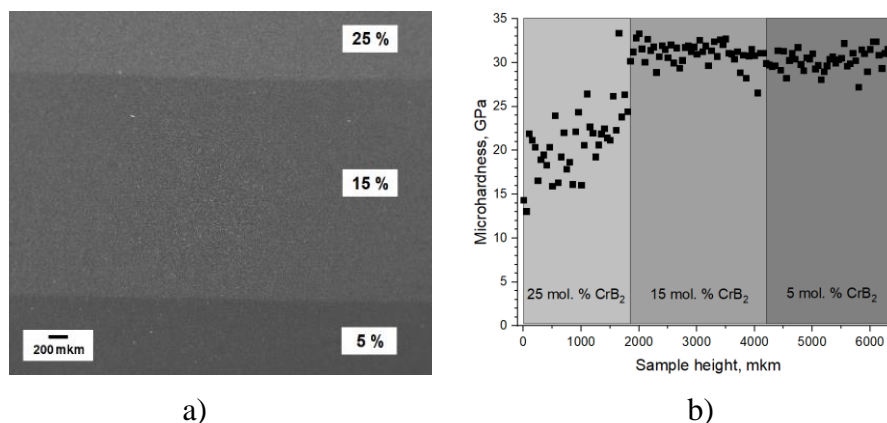


Fig. 1. Layered ceramics B<sub>4</sub>C/5-15-25 mol% CrB<sub>2</sub>:  
a) General view of the microstructure; b) Microhardness

*This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-21-00353).*

[1] Thévenot F. Boron carbide - A comprehensive review // Journal of the European Ceramic Society. 1990. №4. S. 205-225.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ СТАЛИ ШХ15 ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТОПЛИВНОЙ АППАРАТУРЫ COMMON RAIL

М.Н. Зенин, С.Г. Иванов

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
пр-кт Ленина, 46, Барнаул, 656038, Россия, e-mail: mikhail.zenin.96@mail.ru*

Современное отечественное машиностроение широко использует специализированные конструкционные стали такие как шарикоподшипниковая сталь ШХ15 и другие. Стали данного класса обладают высокими показателями контактной выносливости, твердости и ударной вязкости в закаленном состоянии. На данный момент из стали ШХ15 изготавливают широкий спектр изделий, одними из которых являются втулки плунжера топливной аппаратуры системы Common Rail.

Наличие остаточного аустенита нежелательно в случае изготовления из стали ШХ15 деталей прецизионного назначения в силу того, что при эксплуатации неизбежно его превращение в мартенсит, следствием которого является изменение геометрических размеров деталей, что в итоге может привести к заклиниванию прецизионных пар, либо образованию трещин и выходу из строя прецизионного узла или агрегата. В настоящем исследовании показано изменение структурно-фазового состояния и микроструктуры закаленной стали ШХ15 в зависимости от режима температуры отпуска 170 °С и 260 °С, сопряженного с обработкой холодом (исследовали обработку при -60 °С и криогенную обработку в жидком азоте при -196 °С). Актуальность и необходимость проведения данного исследования представлены в первой части работы [1], там же представлены режимы термической обработки. В данной работе представлены результаты исследования структурно-фазового состояния и микроструктурного анализа термообработанных по соответствующим режимам образцов.

[1] Земляков С.А., Зенин М.Н., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Гурьев А.М., Зюзин Д.И., Спицын А.Е. Оценка влияния режимов термической обработки с использованием отрицательных температур на механические свойства стали ШХ15. Часть I: влияние режимов термообработки на твердость, прочность и ударную вязкость // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 1. С. 82–90. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.010.

**THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES ON THE STRUCTURAL AND  
PHASE STATE AND MICROSTRUCTURE OF STEEL ShKh15 FOR FUEL  
EQUIPMENT PARTS COMMON RAIL**

M.N. Zenin, S.G. Ivanov

*I.I. Polzunov Altai State Technical University,*

*Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia, email: mikhail.zenin.96@mail.ru*

Modern domestic mechanical engineering widely uses specialized structural steels such as ball bearing steel ShKh15 and others. Steels of this class have high indicators of contact endurance, hardness and toughness in a hardened state. At the moment, a wide range of products are made of ShKh15 steel, one of which is the plunger bushings of the fuel equipment of the Common Rail system.

The presence of residual austenite is undesirable in the case of manufacturing precision parts from ShKh15 steel due to the fact that during operation it inevitably turns into martensite, which results in a change in the geometric dimensions of the parts, which can eventually lead to jamming of precision pairs, or the formation of cracks and failure of a precision assembly or unit. This study shows a change in the structural and phase state and microstructure of hardened steel ShKh15 depending on the tempering temperature of 170 °C and 260 °C associated with cold treatment (treatment at -60 °C and cryogenic treatment in liquid nitrogen at -196 °C were studied). The relevance and necessity of this study are presented in the first part of the work [1], where the modes of heat treatment are also presented. This paper presents the results of a study of the structural-phase state and microstructural analysis of samples heat-treated according to the appropriate modes.

[1] Zemlyakov S.A., Zenin M.N., Ivanov S.G., Guryev M.A., Chernykh E.V., Guryev A.M., Ziuzin D.I., Spitsyn A.E. (2024). Estimation of the influence of heat treatment modes using negative temperatures on the mechanical properties of ShKh15 steel. Part I: the influence of heat treatment modes on hardness, strength and toughness. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 82–90. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.010.



**APPLICATION OF NATURAL AND TECHNOGENIC MINERAL RAW  
MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA FOR SYNTHESIS OF CERIUM-  
CONTAINING ZIRCON USING MECHANICAL ACTIVATION**

V.Yu. Vinogradov, A.M. Kalinkin

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia,  
e-mail: vinogradov-vu@yandex.ru / v.vinogradov@ksc.ru*

Mineral-like ceramics with a tetragonal zircon structure ( $ZrSiO_4$ ) [1], due to a combination of properties useful from a practical point of view [1-3], are promising for the accumulation of plutonium waste. In our previously published works devoted to the solid-phase synthesis of cerium-containing solid solutions based on  $ZrSiO_4$  using the process of mechanical activation (MA) of a mixture of silica, zirconium and cerium oxides with a molar ratio of  $SiO_2:ZrO_2:CeO_2$  in the charge equal to 1.00:0.95:0.05 [4] and 1.00:(0.90–1.20):0.10 [5], the studied solid solutions based on  $ZrSiO_4$  with an isomorphic content of cerium, as an analogue of plutonium, were synthesized due to the proximity of their ionic radii  $Pu^{4+}$  (0.96 Å) and  $Ce^{4+}$  (0.97 Å) [3].

In this work, the usage of zirconium dioxide obtained from the baddeleyite concentrate of Kovdorskiy GOK and silica extracted from the dump slag of the Pechenganikel Combine of the Kola GMK [6] makes it possible to obtain zircon and solid solutions based on it with an isomorphic cerium content (~3 at.%) already at 1100 °C (zircon yield - 75.3%) using the mechanical activation process in the AGO-2S centrifugal planetary mill. With an increase in the calcination temperature to 1300 °C, the content of the main phase of zircon increases to 90-91% with an increase in the amount of immobilized cerium (up to 5.5 at.%).

[1] Finch R., Hanchar J. Rev. Mineral. Geochem., 53(1) (2003) 1–25.

[2] Orlova A.I., Ojovan M.I. Mater., 12 (2019) 26–38.

[3] Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Ceram. Int., 41 (2015) 8046–8050.

[4] Vinogradov V.Yu., Kalinkin A.M., Kuznetsov V.Ya. Trans. Kola Sci. Cent. Chem. Mater. Ser. 5, 11(2) (2021) 66–71.

[5] Vinogradov V.Yu., Kalinkin A.M. Trans. Kola Sci. Cent. RAS Ser. Eng. Sci., 14(5) (2023) 24–28.

[6] Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Timoshchik O.A., Semushin V.V. Metals. 13(7) (2023) 1265.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ «НЕСУЩЕСТВУЮЩЕЙ» ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ 4-БРОМФЕНИЛ 4-БРОМБЕНЗОАТА

### РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

И.А. Исупова<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: i.isupova@g.nsu.ru*

Несмотря на научную этику, фальсификации научных данных, как экспериментальных, так и теоретических случаются регулярно и в самых разных масштабах [1]. Безусловно, встречаются и непреднамеренные ошибки или неточности в полученных и опубликованных материалах, что может быть связано с различными причинами, начиная от точности оборудования и заканчивая профессиональным уровнем исполнителей. Ключевая проблема состоит в том, что на основе таких некорректных данных могут проводиться исследования другими группами и строиться ложные бесперспективные гипотезы, влекущие за собой трату ресурсов и времени.

В ходе исследования механических свойств молекулярных кристаллов, относительная энергия одного из полиморфов 4-бромфенил 4-бромбензоата, рассчитанная методом DFT, оказалась аномально высокой (более 25 кДж/моль), что значительно превышает типичные значения в 1-7кДж/моль [2]. Помимо странностей, обнаруженных с помощью расчетов, позднее в литературе появились комментарии о возможно неверной расшифровке структуры авторами исходной статьи [3].

В данной работе нами предложены структуры смешанных кристаллов пластической полиморфной формы 4-бромфенил 4-бромбензоата, рассчитаны их энергии и ряд свойств с целью поиска наиболее стабильной структуры. Полученные результаты подчеркивают важность использования расчетных методов для верификации экспериментальных данных.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.*

[1] Bimler D. Better Living through Coordination Chemistry: A descriptive study of a prolific papermill that combines crystallography and medicine. 2022. P. 1–21.

[2] Cruz-Cabeza A.J., Reutzel-Edens S.M., Bernstein J. Facts and fictions about polymorphism // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 23. P. 8619–8635.

[3] Saha S., Desiraju G.R., Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 49. P. 6348–6351.

**DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF THE “NON-EXISTENT” PLASTIC  
POLYMORPHOUS MODIFICATION OF 4-BROMOPHENYL 4-BROMOBENZOATE  
VIA COMPUTATIONAL METHODS**

I.A. Isupova<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: i.isupova@g.nsu.ru*

Despite scientific ethics, falsifications of scientific data, both experimental and theoretical, occur regularly and in various scales [1]. Additionally, unintentional errors or inaccuracies in received and published materials are commonplace, stemming from factors such as equipment accuracy and the proficiency of researchers. Such flawed data can lead other groups to conduct research and develop unfounded hypotheses, wasting resources and time.

During a study on the mechanical properties of molecular crystals, an interesting anomaly arose: the relative energy of one polymorph of 4-bromophenyl 4-bromobenzoate, calculated via the DFT method, was exceptionally high (exceeding 25 kJ/mol), far beyond the typical range of 1-7 kJ/mol [2]. Aside from the oddities identified through calculations, subsequent comments in the literature questioned the potential misinterpretation of the structure by the authors of the original article [3].

In our study, we proposed structures for mixed crystals of the plastic polymorphic form of 4-bromophenyl 4-bromobenzoate, calculated their energies, and assessed several properties to identify the most stable structure. These findings underscore the necessity of employing computational methods to validate experimental data.

*This work was supported by Russian Science Foundation, grant number 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.*

[1] Bimler D. Better Living through Coordination Chemistry: A descriptive study of a prolific papermill that combines crystallography and medicine. 2022. P. 1–21.

[2] Cruz-Cabeza A.J., Reutzel-Edens S.M., Bernstein J. Facts and fictions about polymorphism // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 23. P. 8619–8635.

[3] Saha S., Desiraju G.R., Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 49. P. 6348–6351.

**СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАБОРИДА  
ЛАНТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ,  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ШИХТЫ**

Д.А. Краснов, Б.П. Толочко, А.А. Жданок, Л.К. Бердникова, З.А. Коротаева,  
В.А. Кузнецов, М.А. Михайленко, В.В. Булгаков

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: Danilare99@mail.ru*

Использование гексаборида лантана нашло наиболее широкое применение в качестве термоэмиссионных катодов из-за низкой работы выхода электронов и способности поддерживать свою работу как в низком, так и высоком вакууме. Высокая температура плавления  $\text{LaB}_6$  ( $2715^\circ\text{C}$ ) и низкая подвижность дислокаций затрудняет получение термомеханически качественного материала для катодов с высоким сроком службы методами свободного спекания ( $T_{\text{спекания}}$  для данных материалов составляет 0,8 от температуры плавления). В работе для получения катодных материалов использовали печь горячего прессования. Получены катодные материалы спеканием при  $1600^\circ\text{C}$  и давлении прессования 42 МПа. Для подготовки шихты использовали порошки  $\text{LaB}_6$ , полученные разными способами: промышленный  $\text{LaB}_6$  марки А (ГОСТ 48-7-52-523-90) и синтезированный методом СВС. Порошки предварительно обрабатывали с использованием высокоэнергетической мельницы АГО-2 в течении 1 минуты. В качестве спекающей добавки использовали никель. Согласно данным таблицы 1 видно, что при использовании метода горячего прессования, керамика состава 1 достигает плотности  $3,85 \text{ г/см}^3$  (~82% от теоретической). Добавка 2% никеля (состав 2) увеличивает плотность до 94,7% от теоретической. Образцы составов 3 и 4 спекали из порошка  $\text{LaB}_6$ , полученного методом СВС. Максимальная плотность составила  $3,00 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 1. Состав, условия горячего прессования и плотность образцов

Образец	Состав	Давление прессования, МПа	Режим	Плотность, $\text{г/см}^3$
1	$\text{LaB}_6$	42	Вакуум	3,85
2	$\text{LaB}_6+\text{Ni}$ (2%)	42	Аргон	4,45
3	$\text{LaB}_6$ (СВС)	42	Вакуум	2,93
4	$\text{LaB}_6$ (СВС)	42	Вакуум	3,00

**PROPERTIES OF LANTHANUM HEXABORIDE CERAMIC MATERIALS  
OBTAINED BY HOT PRESSING, DEPENDING ON THE CHARGE COMPOSITION**

D.A. Krasnov, B.P. Tolochko, A.A. Zhdanok, L.K. Berdnikova, Z.A. Korotaeva,

V.A. Kuznetsov, M.A. Mikhailenko, V.V. Bulgakov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: Danilare99@mail.ru*

The use of lanthanum hexaboride has found the most widespread use as thermionic cathodes due to the low electron yield and the ability to maintain its operation in both low and high vacuum. The high melting point of LaB<sub>6</sub> (2715°C) and low mobility of dislocations make it difficult to obtain thermomechanically high-quality material for cathodes with a long service life by free sintering methods (melting for these materials is 0.8 of the melting point). In the work, a hot pressing furnace was used to obtain cathode materials. Cathode materials were obtained by sintering at 1600°C under pressure of 42 MPa. To prepare the charge, LaB<sub>6</sub> powders were used, obtained by various methods: industrial LaB<sub>6</sub> grade A (GOST 48-7-52-523-90) and synthesized by the SHS method. The powders were pre-processed using a high-energy AGO-2 mill for 1 minute. Nickel was used as a sintering additive. According to Table 1, it can be seen that when using the hot pressing method, ceramics of composition 1 reach a density of 3.85 g/cm<sup>3</sup> (~82% of the theoretical). The addition of 2% nickel (composition 2) increases the density to 94.7% of the theoretical one. Samples of compositions 3 and 4 were sintered from LaB<sub>6</sub> powder obtained by the SHS method. The maximum density was 3.00 g/cm<sup>3</sup>.

Table 1. Composition, hot pressing conditions and density of samples

Sample	Composition	Pressing pressure, MPa	Mode	Density, g/cm <sup>3</sup>
1	LaB <sub>6</sub>	42	vacuum	3.85
2	LaB <sub>6</sub> +Ni (2%)	42	argon	4.45
3	LaB <sub>6</sub> (SHS)	42	vacuum	2.93
4	LaB <sub>6</sub> (SHS)	42	vacuum	3.00

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ $\alpha$ - И $\beta$ - ХИТИНА

Т.Е. Кусков, Е.М. Подгорбунских, В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: t.kuskov@g.nsu.ru, podgorbunskikh@solid.nsc.ru*

Хитин – природный биополимер, химическая структура которого представлена звеньями N-ацетил-D-глюкозамина, соединенными с помощью  $\beta$ -(1→4)-гликозидной связи. В природе хитин встречается в виде трех полиморфных модификаций –  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -хитина, которые отличаются относительным пространственным расположением полимерных цепей. Хитозан – деацетилованное производное хитина, химическая структура которого представлена звеньями D-глюкозамина, соединенными  $\beta$ -(1→4)-гликозидной связью. Хитозан является перспективным веществом для применения в пищевой, косметической, текстильной, бумажной промышленности, а также в медицине, благодаря низкой токсичности и биоразлагаемости. Хитозан получается из хитина в процессе реакции деацетилирования – отщепления ацетильных остатков от ацетамидных групп хитина в результате разрыва ацетамидной связи под действием концентрированных растворов щелочей [1]. Выяснение механизма гетерогенного деацетилирования хитина является актуальным научным интересом для ученых по всему миру.

Целью данной работы является выяснение механизма гетерогенного деацетилирования хитина, а также изучение влияния полиморфизма на характер реакции.

В ходе работы было выяснено, что деацетилирование  $\alpha$ -хитина представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии, в течение первых 30 минут, происходит быстрая реакция на поверхности частицы  $\alpha$ -хитина с образованием полианиона хитозана. На второй стадии, после накопления отрицательного заряда на поверхности, реакция затрудняется и контролируется внешней диффузией гидроксильных анионов, и, как следствие, кинетика второй стадии гетерогенного деацетилирования  $\alpha$ -хитина является линейной. Деацетилирование  $\beta$ -хитина аппроксимируется кинетикой реакции псевдопервого порядка из-за обновляемости поверхности.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №121032500067-9).*

## INVESTIGATION OF THE DEACETYLATION PROCESS OF $\alpha$ - AND $\beta$ - CHITIN

T.E. Kuskov, E.M. Podgorbunskikh, V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: t.kuskov@g.nsu.ru,*

*e-mail: podgorbunskikh@solid.nsc.ru*

Chitin is a natural biopolymer whose chemical structure is represented by N-acetyl-D-glucosamine links connected by a  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidic bond. In nature, chitin occurs as three polymorphic modifications,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -chitin, which differ in the relative spatial arrangement of the polymer chains. Chitosan is a deacetylated derivative of chitin, the chemical structure of which is represented by D-glucosamine links connected by  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidic bonds. Chitosan is a promising substance for use in the food, cosmetic, textile, paper and medical industries due to its low toxicity and biodegradability. Chitosan is obtained from chitin in the process of deacetylation reaction - the detachment of acetyl residues from acetamide groups of chitin as a result of breaking the acetamide bond under the action of concentrated alkali solutions [1]. The mechanism of heterogeneous deacetylation of chitin is of current scientific interest to scientists all over the world.

The aim of this work is to discover the mechanism of heterogeneous deacetylation of chitin, as well as to study the effect of polymorphism on the nature of the reaction.

It was found that deacetylation of  $\alpha$ -chitin is a two-step process. In the first stage, during the first 30 minutes, a rapid reaction takes place on the surface of the  $\alpha$ -chitin particle with the formation of chitosan polyanion. In the second stage, after the accumulation of negative charge on the surface, the reaction is slowed and controlled by the external diffusion of hydroxyl anions and, as a consequence, the kinetics of the second stage of heterogeneous deacetylation of  $\alpha$ -chitin is linear. The deacetylation of  $\beta$ -chitin is approximated by pseudo-first order reaction kinetics due to surface renewability.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 121032500067-9).*

[1] Tsurkan M.V., et al. Progress in chitin analytics. Carbohydr. Polym. 2021. 252. No. 117204.

**ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ZrO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДНЫХ  
ВАКАНСИЙ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

А.А. Нашивочников, А.И. Костюков, В.Н. Снытников

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: mataiassaiatam17@gmail.com*

Ежегодно растущий спрос на низшие олефины стимулирует активное развитие процессов каталитического дегидрирования легких алканов. В последние несколько лет в качестве катализатора дегидрирования внимание исследователей привлек диоксид циркония, каталитическая активность которого напрямую зависит от числа кислородных вакансий. Однако до настоящего момента дизайн для получения ZrO<sub>2</sub>-катализаторов с заданными свойствами не применялся и, как следствие, взаимосвязь множества структурных характеристик ZrO<sub>2</sub> и его активности все еще остро нуждается в изучении.

В данном исследовании впервые методом лазерного испарения синтезирован ZrO<sub>2</sub>-катализатор дегидрирования алканов. Использование окислительной (Ar + O<sub>2</sub>), восстановительной (Ar + H<sub>2</sub>, He + H<sub>2</sub>) и инертной (Ar, He) газовых сред во время синтеза позволило получить образцы ZrO<sub>2</sub> различного стехиометрического состава. Методами РФА, ПЭМ и БЭТ установлено, что катализаторы представлены сферическими частицами (~9 нм) с тетрагональной фазой ZrO<sub>2</sub> и удельной поверхностью ~ 100 м<sup>2</sup>/г. Согласно результатам ЭСДО, NH<sub>3</sub>-ТПД и ТГА, состав атмосферы во время синтеза позволяет управлять как количеством кислородных вакансий, так и кислотно-основными свойствами ZrO<sub>2</sub>. На кислотность влияет основной буферный газ, тогда как добавка H<sub>2</sub> или O<sub>2</sub> позволяет управлять стехиометрией и, следовательно, числом активных центров.

В реакции дегидрирования изобутана показано, что катализаторы демонстрируют высокую активность, селективность и стабильность как минимум в течении 35 циклов реакции/регенерации. При этом выход *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> более чем в 1.25 раз выше для образцов, полученных в восстановительной атмосфере. Максимальный выход *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> достигается для большинства образцов через 10 минут реакции, что связано с генерацией вакансий непосредственно во время реакции. Однако ZrO<sub>2</sub> (He + H<sub>2</sub>) демонстрирует максимальный выход *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 49% без стадии активации вследствие содержания наибольшего числа вакансий. Таким образом, активность ZrO<sub>2</sub>-катализаторов определяется количеством вакансий, а не восстанавливаемостью ZrO<sub>2</sub>, как считалось ранее, что открывает принципиально новый взгляд на подходы к дизайну ZrO<sub>2</sub>-катализаторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-23-20066.*



**LASER SYNTHESIS OF HIGHLY ACTIVE ZrO<sub>2</sub> CATALYSTS FOR  
DEHYDROGENATION OF LIGHT ALKANES AND STUDY OF THE INFLUENCE  
OF OXYGEN VACANCIES ON THEIR CATALYTIC CHARACTERISTICS**

A.A. Nashivochnikov, A.I. Kostyukov, V.N. Snytnikov

*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: mataiassaiatam17@gmail.com*

The annually growing demand for olefins stimulates the active development of catalytic dehydrogenation of light alkanes. Over the past few years, ZrO<sub>2</sub>, in which the catalytic activity directly depends on the number of oxygen vacancies, have attracted the great attention of researchers as a dehydrogenation catalyst. However, until now, the design for obtaining ZrO<sub>2</sub> dehydrogenation catalysts with desired properties has not been applied and, consequently, the relationship between the many structural properties of ZrO<sub>2</sub> and its catalytic activity is still needs to be actively studied.

In this work, a ZrO<sub>2</sub> catalyst for the dehydrogenation of alkanes was synthesized for the first time by using the laser vaporization method. The use of oxidizing (Ar + O<sub>2</sub>), reducing (Ar + H<sub>2</sub>, He + H<sub>2</sub>) and inert (Ar, He) gas environments during synthesis made it possible to obtain ZrO<sub>2</sub> samples with various stoichiometric compositions. By using XRD and BET analyses, it was revealed that the catalysts are represented by particles with the tetragonal phase and S<sub>BET</sub> of ~ 100 m<sup>2</sup>/g. According to the results of UV-vis DRS, NH<sub>3</sub>-TPD and thermal analysis, the composition of the atmosphere during synthesis makes it possible to control both the number of oxygen vacancies and the acidic properties of ZrO<sub>2</sub> catalysts. The acidity of the samples is affected by the main buffer gas, while the addition of H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> to the main buffer gas makes it possible to regulate the stoichiometric composition.

In the reaction of isobutane dehydrogenation, it was shown that the ZrO<sub>2</sub> catalysts demonstrate high activity, selectivity, and stability for at least 35 reaction/regeneration cycles. Moreover, the yield of i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> is more than 1.25 times higher for samples obtained in reducing atmospheres. The maximum yield of i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> is achieved for most samples after 10 minutes of reaction, which is related to the generation of vacancies during the reaction. However, ZrO<sub>2</sub> (He + H<sub>2</sub>) demonstrates the maximum i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> yield of 49% without activation step due to the largest number of vacancies. Thus, the activity of ZrO<sub>2</sub> catalysts is determined precisely by the number of oxygen vacancies, and not by the reducibility of ZrO<sub>2</sub>, as previously thought in the literature, which opens up a fundamentally new perspective on approaches to design of ZrO<sub>2</sub> dehydrogenation catalysts.

*This work was supported by the RSF (project No. 24-23-20066).*

## ВЛИЯНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ

Я.А. Никифоров, Н.И. Бакланова

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутумеладзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: y.nikiforov@g.nsu.ru*

Система иридий — карбид циркония имеет перспективы применения в ряде высокотемпературных приложений, в частности в качестве материала для создания антиокислительных покрытий. При температурах выше 1000°C в данной системе протекает твердофазная реакция с образованием интерметаллида  $ZrIr_3$  и C [1]. Для того, чтобы оптимизировать процесс формирования покрытий определенного состава и свойств, необходимо изучить кинетику взаимодействия иридия с карбидом циркония, которая на данный момент остается неизученной.

Целью данной работы является исследование кинетики твердофазной реакции иридия с карбидом циркония.

Кинетику данной реакции изучали в геометрии реакционных пар Ir/ZrC, которые выдерживались в инертной атмосфере при заданной температуре (1500, 1550 и 1600°C) в течение времени от 2 до 16 часов. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской спектроскопии с дисперсией по длине волны.

По изображениям СЭМ была определена средняя толщина слоя продуктов для каждого образца и построены кинетические зависимости. При 1500°C скорость роста слоя продуктов контролируется кинетикой реакции на границе  $ZrIr_3/ZrC$ , при 1600°C — диффузией через слой  $ZrIr_3$ . При этом в последнем случае на кинетику твердофазного процесса оказывает рост зерен интерметаллида, приводящий к изменению коэффициента химической диффузии во времени, и как следствие, к непараболической кинетике ( $l \sim t^{1/3}$ ). При 1550°C наблюдается смешанный режим кинетического контроля и непараболического роста, что выражается в схожей с 1500°C кинетике на малых временах и существенном замедлении скорости роста на больших временах.

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 23-19-00212.*

[1] Nikiforov Y.A., et al. High-temperature solid-state reaction between zirconium carbide and iridium: New insights into the phase formation // J. Am. Ceram. Soc. 2024, V. 107 (5), P. 3587–3599.

## EFFECT OF GRAIN STRUCTURE EVOLUTION ON SOLID STATE REACTION KINETICS: CASE OF REACTION BETWEEN IRIDIUM AND ZIRCONIUM CARBIDE

Ya.A. Nikiforov, N.I. Baklanova

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, y.nikiforov@g.nsu.ru*

The iridium-zirconium carbide system has prospects for use in a number of high-temperature applications, in particular as a material for anti-oxidation coatings. At temperatures above 1000°C, a solid-state reaction occurs in this system with the formation of the intermetallic compound ZrIr<sub>3</sub> and carbon [1]. In order to optimize the process of forming coatings of a certain composition and properties, it is necessary to study the kinetics of the interaction of iridium with zirconium carbide, which currently remains unexplored.

The aim of this work is to study the kinetics of the solid-phase reaction of iridium with zirconium carbide.

The kinetics of this reaction was studied in the geometry of Ir/ZrC reaction pairs, which were kept in an inert atmosphere at a given temperature (1500, 1550 and 1600°C) for a period of time from 2 to 16 hours. The resulting samples were characterized with scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and wavelength dispersive X-ray spectroscopy.

Using SEM images, the average thickness of the product layer for each sample was determined and kinetic plots obtained. At 1500°C, the growth rate of the product layer is controlled by the kinetics of the reaction at the ZrIr<sub>3</sub>/ZrC interface, and at 1600°C by diffusion through the ZrIr<sub>3</sub> layer. Moreover, in the latter case, the kinetics of this solid-state reaction is affected by the growth of grains of intermetallic phase, leading to a change in the chemical diffusion coefficient over time, and as a consequence, to non-parabolic kinetics ( $l \sim t^{1/3}$ ). At 1550°C, a mixed regime of kinetic control and non-parabolic growth is observed, which is expressed in kinetics similar to 1500°C at shorter times and a significant slowdown in the growth rate at longer times.

*This study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-19-00212).*

[1] Nikiforov Y.A., et al. High-temperature solid-state reaction between zirconium carbide and iridium: New insights into the phase formation // J. Am. Ceram. Soc. 2024, V. 107 (5), P. 3587–3599.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ  
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  
 $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В  
РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА**

А.Д. Новиков<sup>1,2</sup>, О.А. Брагина<sup>1</sup>, Е.В. Шубникова<sup>1</sup>, М.В. Арапова<sup>1</sup>, О.В. Черендина<sup>1,2</sup>,  
А.П. Немудрый<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: bragina@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.novikov9@g.nsu.ru*

Разработка композитных материалов на основе нестехиометрических оксидов является перспективным направлением для получения кислород-проницаемых мембран, используемых в каталитических мембранных реакторах конверсии углеводородов в ценные продукты. Цель данного исследования заключается в изучении фазового состава и микроструктуры микротрубчатых мембран на основе  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  оксидов, потоков кислорода через них в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и фазового состава, а также каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования этана.

Синтез нестехиометрических оксидов состава  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита и  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  со структурой флюорита проводился керамическим и цитрат-нитратным методом, соответственно. Полученные оксиды исследовались методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Методом фазовой инверсии были получены микротрубчатые мембраны состава  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  с развитой микроструктурой, включающей газоплотный слой, расположенный между пористыми слоями. На установке для нагрева микротрубчатых мембран электрическим током при различных температурах и парциальных давлениях кислорода были получены зависимости потоков кислорода от температуры и парциального давления кислорода. Проведено исследование каталитической активности мембран  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  в реакции ОДЭ в градиентах воздух/этан и углекислый газ/этан. Полученные данные свидетельствуют о высокой степени селективности реакции по целевому продукту – этилену при температурах порядка 800 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-43-00130.*

**STUDY OF OXYGEN PERMEABILITY OF HOLLOW FIBER MEMBRANES  
BASED ON COMPOSITE MATERIAL  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  AND  
THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF OXIDATIVE  
DEHYDROGENATION OF ETHANE**

A.D. Novikov<sup>1,2</sup>, O.A. Bragina<sup>1</sup>, E.V. Shubnikova<sup>1</sup>, M.V. Arapova<sup>1</sup>, O.V. Cherendina<sup>1,2</sup>,  
A.P. Nemudry<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: bragina@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,  
Pirogova St., 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.novikov9@g.nsu.ru*

The development of composite materials based on non-stoichiometric oxides is a promising direction for obtaining oxygen-permeable membranes used in catalytic membrane reactors for the conversion of hydrocarbons into valuable products. The aim of this study is to investigate the phase composition and microstructure of hollow fiber membranes based on  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  oxides, oxygen fluxes through them as a function of temperature, oxygen partial pressure and phase composition, as well as catalytic activity in the oxidative dehydrogenation reaction of ethane.

Non-stoichiometric oxides of the composition  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  with the structure of perovskite and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  with the structure of fluorite were synthesized by ceramic and citrate-nitrate methods, respectively. The obtained oxides were investigated by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy.  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  hollow fiber membranes with a developed microstructure including a gas-dense layer located between the porous layers were prepared by the phase inversion method. Dependences of oxygen fluxes on temperature and oxygen partial pressure were obtained on the unit for heating of hollow fiber membranes by electric current at different temperatures and oxygen partial pressures. The catalytic activity of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  membranes in the ODE reaction in air/ethane and carbon dioxide/ethane gradients was also investigated. The obtained data indicate a high degree of selectivity of the reaction for the target product, ethylene, at temperatures of about 800°C.

*The work was financially supported by RSF grant No. 23-43-00130.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУСПЕНЗИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ $ZrB_2$ -SiC/C МЕТОДОМ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ ЛЕНТ- ПРЕПРЕГОВ

Р.А. Орбант<sup>1,2</sup>, А.В. Уткин<sup>1</sup>, Я.М. Шершов<sup>1,2</sup>, Д.А. Банных<sup>1</sup>, М.А. Голосов<sup>1</sup>,  
Н.И. Бакланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: roman.kudryakov.01@mail.ru*

Композиционные материалы со сверхвысокотемпературной матрицей, армированные непрерывными углеродными волокнами, призваны работать в условиях экстремальных воздействий, механических нагрузок, окислительной среды и радиации, благодаря ряду исключительных свойств: высокой температуре плавления, абляционной устойчивости и хорошей теплопроводности.

В настоящее время существует немного примеров получения композитов с такими тугоплавкими матрицами. Малочисленность работ в этом направлении свидетельствует о том, что у этой проблемы нет простого решения. В лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН ведутся работы по разработке нового метода получения композитов со сверхвысокотемпературными матрицами. Ранее были представлены первые результаты исследования микроструктуры и механических свойств композитов C/ $ZrB_2$ -SiC, полученных новым методом предкерамических лент-препрегов, однако он требует исследования зависимости между составом суспензий и конечными свойствами композитов.

Целью данной работы является исследование закономерностей формирования предкерамических суспензий на основе  $ZrB_2$  и поиск взаимосвязи между составом суспензий и свойствами композитов. Были сформированы композиты C/ $ZrB_2$ -SiC, была изучена морфология, пористость и механические свойства полученных композитов и реологические свойства широкого диапазона суспензий на основе  $ZrB_2$  и установлено их влияние на свойства композитов. Было показано, что наилучшее распределение углеродного волокна демонстрируют композиты полученные из суспензией с вязкостью < 100 мПа·с. Для таких композитов достигаются значения пористости  $\approx 1$  % и прочности на изгиб более 100 МПа.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-19-00212).*

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SLURRIES COMPOSITION ON  
FORMATION OF ZrB<sub>2</sub>-SiC/C COMPOSITES BY THE METHOD OF PRECERAMIC  
PREPREGS**

R.A. Orbant<sup>1,2</sup>, A.V. Utkin<sup>1</sup>, YA.M. Shershov<sup>1,2</sup>, D.A. Bannykh<sup>1</sup>, M.A. Golosov<sup>1</sup>,  
N.I. Baklanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: roman.kudryakov.01@mail.ru*

Composite materials with ultrahigh-temperature matrix reinforced with continuous carbon fibers are designed to work under conditions of extreme impacts, mechanical loads, oxidizing environment and radiation due to a number of exceptional properties: high melting point, ablative stability and good thermal conductivity.

Currently, there are few examples of obtaining composites with such refractory matrices. The small number of works in this direction indicates that this problem has no simple solution. In the laboratory of chemical materials science of ISSCM SB RAS works on the development of a new method of obtaining composites with ultrahigh-temperature matrices are being carried out. Earlier the first results of the study of microstructure and mechanical properties of C/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites obtained by the new method of pre-ceramic prepreg tapes were presented, but it requires the study of the dependence between the composition of suspensions and the final properties of composites.

The aim of this work is to investigate the regularities of formation of ZrB<sub>2</sub>-based pre-ceramic suspensions and to find the relationship between the composition of the suspensions and the properties of the composites. C/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites were formed, morphology, porosity and mechanical properties of the obtained composites and rheological properties of a wide range of ZrB<sub>2</sub>-based suspensions were studied and their influence on the properties of composites was established. It has been shown that the best carbon fibre distribution is demonstrated by composites obtained from slurries with viscosity < 100 mPa·s. For such composites, porosity values of ≈ 1 % and flexural strength of more than 100 MPa are achieved.

*The work was supported by RSF, project No. 23-19-00212.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА С УГЛЕВОДАМИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Д.С. Ильиных, И.О. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: diana@solid.nsc.ru*

Флавоноиды как продукты видового метаболизма растений представляют интерес в качестве основы для разработки новых лекарственных форм. Среди всех флавоноидов важную роль играют флавоноиды группы кверцетина и, прежде всего, рутин. Одним из перспективных источников рутина является лабазник вязолистный (*Filipendula Ulmaria* Maxim.) с преобладанием агликона рутина - кверцетина. Одним из способов повышения экстрагируемости является использование механоактивации и проведение реакции гликозилирования.

Известно, что, чем длиннее полисахаридный “хвост” флавоноида, тем лучше растворимость, а, следовательно, и выше их биодоступность. Однако химический синтез гликозидов в растворе крайне затруднен из-за окисления и побочных реакций. Поэтому, целью данной работы является исследование твердофазной реакции гликозилирования кверцетина и ее продуктов реакции.

В результате проведенных исследований мы установили, что гликозилирование кверцетина наблюдается только при использовании оксида магния в качестве водоотнимающего агента с выходом реакции 20,7 %, что в 15 раз выше, чем по ранее известным методикам. В растительном сырье при ручной механической обработке с использованием оксида магния и глюкозы происходит гликозилирование кверцетина с выходом 1,2 %, что в ~ 2,5 раза больше, чем выход рутина из лабазника вязолистного при экстракции в обычных условиях. Данная методика твердофазного гликозилирования была опробована также и на полисахаридах на примере мальтодекстрина. Кроме того, был исследован полученный гликозид кверцетина (QMG). Установили, что QMG стимулирует экспрессию интерферона- $\gamma$ , ИЛ-1- $\beta$ , ФНО- $\alpha$  в концентрации 1 мкмоль/ л, что может говорить о его противовоспалительном действии и ингибирует рост ГМ-КСФ и ИЛ-12- $\alpha$  в концентрации 10 мкмоль/ л, что свидетельствует о его иммуностимулирующем действии.

Таким образом, данная методика гликозилирования кверцетина может быть применена для создания и производства лекарственных средств, ветеринарных и пищевых добавок, содержащих лекарственное растительное сырье.



## QUERCETIN INTERACTION WITH CARBOHYDRATES BY MECHANICAL ACTIVATION

D.S. Ilinykh, I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: diana@solid.nsc.ru*

Flavonoids as products of species-specific metabolism of plants are of interest as a basis for the development of new pharmaceutical forms. The flavonoids of the quercetin group play the most important role among all flavonoids, especially rutin. One of the promising sources of rutin is *Filipendula Ulmaria* Maxim. with predominance of rutin aglycone – quercetin. One of the way to increase extractability is the use of mechanoactivation and glycosylation reaction.

It is known that increasing the length of the polysaccharide "tail" of a flavonoid improves its solubility and, consequently, its bioavailability. However, chemical synthesis of glycosides in solution is extremely difficult due to oxidation and side reactions. Therefore, the aim of this work is to investigate the solid-phase glycosylation reaction of quercetin and its reaction products.

As a result of this work we found that glycosylation of quercetin is observed only when magnesium oxide is used as a water-removing agent with a reaction yield of 20.7 %, which is 15 times higher than previously known methods. In plant raw materials at manual mechanical processing in the presence of magnesium oxide and glucose glycosylation of quercetin occurs with a yield of 1.2 %, which is ~ 2.5 times higher than the yield of rutin from *Labaznus elmifolia* during extraction under normal conditions. This technique of solid-phase glycosylation was also tested on polysaccharides using maltodextrin as an example. In addition, the resulting quercetin glycoside (QMG) was investigated. QMG was found to stimulate the expression of interferon- $\gamma$ , IL-1- $\beta$ , TNF- $\alpha$  at 1  $\mu\text{mol/L}$ , which may suggest its anti-inflammatory action and inhibit the growth of GM-CSF and IL-12- $\alpha$  at 10  $\mu\text{mol/L}$ , which indicates its immunostimulatory action.

Thus, this technique of quercetin glycosylation can be applied to the development and production of medicines, veterinary and food supplements containing medicinal plant raw materials.

## THE SYNTHESIS OF $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ USING MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND THE ADDITION OF AN ALLOYING COMPONENT $\text{ZnO}$

N.S. Ridel, A.A. Gusev

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: shevchenko.2506@mail.ru*

The work is dedicated to the synthesis of  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  doped with  $\text{ZnO}$  using high-energy mechanochemical activation and annealing at temperatures ranging from  $600^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$ . The synthesis process was carried out according to the following equation:  $1-X (2\text{PbO}+\text{MgO}+\text{WO}_3) + X(2\text{PbO}+\text{ZnO}+\text{WO}_3)$ , where  $X=0.1; 0.2; 0.3$  wt. represents different amounts of zinc oxide that were introduced in order to study their effect on the final product's structure. Different amounts of zinc oxide were introduced in order to study their effect on the final product's structure. The synthesis technique is explained in the article [1].

According to the results of the mechanochemical activation process, a well-defined  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  phase is formed at all values of  $X$ . The intensity of the diffraction peaks is higher for  $X=0.3$  compared to  $X=0.1$  and  $0.2$ , although an amorphous halo can be observed. X-ray diffraction analysis suggests the formation of the  $\text{PbWO}_4$  phase.

After annealing the samples at  $600^\circ\text{C}$ , the second phase of  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  begins to form and persists throughout the firing interval.  $\text{PbWO}_4$  reflexes are absent at higher firing temperatures.

With an increase in temperature up to  $800^\circ\text{C}$  with the amount of  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  phase increases. At  $X=0.1$ ,  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  reflexes are present, but at  $X=0.2, 0.3$ , only  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  reflexes are present. After grinding the samples, there is mainly a  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  phase with a small amount of  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ . The same phase ratio is maintained during firing up to  $1000^\circ\text{C}$ .

Based on the analysis of the sample density data, it can be concluded that as the  $X$  value increases, the sample density also increases. For all  $X$  values, the most dense samples were obtained at  $700^\circ\text{C}$ . The most dense sample was obtained when  $X=0.3$ , with a density of  $8.83 \text{ g/cm}^3$ .

[1] N.S. Ridel, A.A. Gusev, Mechanochemical synthesis of  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  doped with  $\text{ZnO}$  // X International Russian-Kazakh Scientific and Practical Conference "Chemical Technologies of Functional Materials", April 25-26, 2024.

## ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦА ВИСМУТИСТОГО С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ВИСМУТА

О.Д. Шеина<sup>1</sup>, А.С. Даминов<sup>2</sup>, Ю.М. Юхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: lesschein@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*ООО «Завод редких металлов», Векторное шоссе, 24, Новосибирская обл., р.п.*

*Кольцово, 630559, Россия, e-mail: info@cesium.ru*

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi). В процессе рафинирования чернового свинца на стадии выделения из него висмута получают промпродукт – висмутистый свинец, который является основным продуктом при получении висмута. Целесообразно получать соединения свинца и висмута из висмутистого свинца, минуя стадию получения чистых металлов.

Разработан гидрометаллургический процесс для эффективного разделения и извлечения висмута и свинца из свинца висмутистого. Процесс разделения включал растворение свинца висмутистого в растворе азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л, содержащем 5,0 мас.% карбамида, при температуре 70–90 °С с последующим осаждением висмута из раствора путем добавления карбоната свинца для осаждения основного нитрата висмута технической чистоты состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Раствор, содержащий свинец, дополнительно упаривали с получением нитрата свинца состава  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  квалификации «х.ч.», а осадок основного нитрата висмута подвергали дальнейшей очистке от металлов примесей. Процесс очистки основного нитрата висмута включал его растворение в азотной кислоте с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60–70 °С, двукратное разбавление раствора дистиллированной водой и прибавление водного раствора карбоната аммония до значения рН 0,9 при температуре 55 °С с целью осаждения висмута. После промывки и сушки осадка при температуре 90–100 °С получен основной нитрат висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.». Проведенные укрупненные лабораторные испытания подтвердили целесообразность переработки свинца висмутистого по гидролитической технологии с получением соединений свинца и висмута высокой чистоты.

## PROCESSING OF LEAD BISMUTHITE TO OBTAIN LEAD AND BISMUTH COMPOUNDS

O.D. Sheina<sup>1</sup>, A.S. Daminov<sup>2</sup>, Yu.M. Yukhin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lesschein@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*Rare Metals Plant Co. Ltd., Vector highway, 24, Novosibirsk Region, d.v. Koltsovo,*

*630559, Russia, e-mail: info@cesium.ru*

Compounds of lead and bismuth are widely used in diverse areas of modern technology. The initial raw material for obtaining these compounds is pure metal: lead of C2 grade (not less than 99% Pb) and bismuth of Bi1 grade (not less than 98% Bi). During lead bullion refining, at the stage of bismuth extraction, an intermediate product lead bismuthite is obtained; this is the main product for obtaining bismuth. It is reasonable to obtain the compounds of bismuth and lead from lead bismuthite directly avoiding the stage of obtaining pure metals.

A hydrometallurgical process was proposed to efficiently separate and recover bismuth and lead from lead bismuthite. It included the dissolution of lead bismuthite in a 4.2 mol/L nitric acid solution containing 5.0 wt.% of carbamide at a temperature of 70–90°C followed by bismuth precipitation by adding lead carbonate to precipitate basic bismuth nitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  of a technical grade. The lead-containing solution was further evaporated to obtain lead nitrate  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  of a chemically pure grade, while the basic bismuth nitrate was further purified from metal impurities. Basic bismuth nitrate was dissolved in a 6.0 mol/L nitric acid solution at a temperature of 60–70°C, diluted with distilled water two times and mixed with an aqueous ammonium carbonate solution to adjust the pH to 0.9 at a temperature of 55°C to precipitate bismuth. After washing and drying of the precipitate at a temperature of 90–100°C, basic bismuth nitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  of a chemically pure grade was obtained. The large-scale laboratory trials confirmed the reliability of lead bismuthite production using hydrolytic technology, producing high-purity lead and bismuth compounds.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ $ZrB_2/HfB_2$ И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Я.М. Шершов<sup>1,2</sup>, Д.А. Банных<sup>1</sup>, Р.А. Орбант<sup>1,2</sup>, Н.И. Бакланова<sup>1</sup>, А.В. Уткин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: y.shershov@g.nsu.ru*

Сверхвысокотемпературная керамика на основе боридов и карбидов переходных металлов является перспективным конструкционным материалом для компонентов авиационных и энергетических систем, работающих в экстремальных условиях. Хотя в разработке этих материалов достигнуты значительные успехи, проблема их недостаточной трещиностойкости остается актуальной. Для повышения трещиностойкости создаются композиты, армированные непрерывными углеродными волокнами.

Метод пропитки волокна полимером с последующим его пиролизом широко используется для производства такой керамики. Этот метод позволяет гибко изменять свойства материала, сохраняя простоту и экономичность процесса. Важным аспектом является внедрение карбидов и боридов в матрицу при формировании композитов, что достигается добавлением порошков этих соединений в состав суспензий. Исследование структуры таких суспензий и их поведения в различных условиях важно для создания новых материалов. Целью данной работы было исследование реологических свойств суспензий для разработки новых материалов и методов их получения.

Суспензии готовили из фенолформальдегидной смолы СФ-010, уротропина и порошков  $ZrB_2/HfB_2$  с ацетоном в планетарной шаровой мельнице. Измерение динамической вязкости проводили на реометре RheolabQC при 20°C в интервале скоростей 10-1000 с<sup>-1</sup>. Содержание смолы в растворе варьировалось в пределах 2-50 % об., а твердых частиц – 0-50 % об. Исследованы зависимости динамической вязкости смесей от содержания наполнителя. Определены факторы, влияющие на вязкость. При низких скоростях растворы смолы проявляют в основном дилатантный характер поведения, а суспензии – псевдопластичный. Определен верхний предел насыщения суспензии дисперсным наполнителем, который не превышает 40 % об., что накладывает некоторые ограничения на состав формируемой керамической матрицы.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-19-00212).*

## INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS BASED ON $ZrB_2/HfB_2$ POWDERS AND PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN

Ya.M. Shershov<sup>1,2</sup>, D.A. Bannykh<sup>1</sup>, R.A. Orbant<sup>1,2</sup>, N.I. Baklanova<sup>1</sup>, A.V. Utkin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk National Research State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: y.shershov@g.nsu.ru*

Ultrahigh-temperature ceramics based on transition metal borides and carbides are promising structural materials for components of aviation and power systems operating under extreme conditions. Although significant progress has been made in the development of these materials, the problem of their insufficient crack resistance remains relevant. To improve crack resistance, composites reinforced with continuous carbon fibers are created.

The method of fiber impregnation with polymer followed by its pyrolysis is widely used for the production of such ceramics. This method allows flexible variation of material properties while keeping the process simple and economical. An important aspect is the introduction of carbides and borides into the matrix during the formation of composites, which is achieved by adding powders of these compounds to suspensions. The study of the structure of such suspensions and their behavior under different conditions is important for the creation of new materials. The purpose of this work was to study the rheological properties of suspensions for the development of new materials and methods of their production.

Suspensions were prepared from phenol-formaldehyde resin SF-010, urotropine and  $ZrB_2/HfB_2$  powders with acetone in a planetary ball mill. Dynamic viscosity was measured on a RheolabQC rheometer at 20°C in the velocity range of 10-1000 s<sup>-1</sup>. The resin content in the solution was varied within the range of 2-50 % vol. and solids - 0-50 % vol. The dependences of the dynamic viscosity of the mixtures on the filler content were investigated. Factors affecting the viscosity were determined. At low velocities resin solutions show mainly dilatant behavior, and suspensions - pseudoplastic. The upper limit of suspension saturation with dispersed filler was determined, which does not exceed 40 % vol., which imposes some restrictions on the composition of the ceramic matrix to be formed.

*The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-19-00212).*

## СИНТЕЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ

### ОДНОФАЗНЫХ $Ni_{100-x}Sn_x$ СПЛАВОВ

Д.М. ШИВЦОВ<sup>1,2</sup>, Ю.И. Бауман<sup>1</sup>, Ю.В. Шубин<sup>2,3</sup>, И.В. Мишаков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: bauman@catalysis.ru, mishakov@catalysis.ru,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: d.shivtsov@g.nsu.ru,

<sup>3</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-кт Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: shubin@niic.nsc.ru

Углеродные наноструктуры в настоящее время становятся все более ценными материалами для решения прикладных задач. Одним из перспективных методов их синтеза является каталитический пиролиз углеводородов  $C_1-C_4$ .

Наиболее активными катализаторами в данном процессе являются системы, содержащие переходные металлы (Ni, Fe и Co). Для синтеза углеродных нановолокон в основном применяют никелевые катализаторы. Каталитические характеристики систем на основе Ni при разложении углеводородов с точки зрения эффективности и стабильности могут быть улучшены добавлением второго металла в качестве промотора (Cu, Fe, Co, Sn и т.д.). Олово является наименее изученной промотирующей добавкой.

В процессе каталитического пиролиза углеводородов могут использоваться как нанесенные, так и массивные катализаторы. Последние являются предпочтительными с точки зрения простоты удаления их примесей из углеродного нанопродукта. Одним из методов синтеза массивных сплавов является механохимическое сплавление (МХС).

Целью данной работы является механохимический синтез массивных сплавов  $Ni_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0-25$  ат.%) и исследование их активности в каталитическом пиролизе углеводородов. В докладе будет рассмотрен процесс образования однофазного металлического  $Ni_{100-x}Sn_x$  сплава в зависимости от параметров МХС (размер мелющих тел, центробежное ускорение, время сплавления). Также будет обсуждена промотирующая роль олова на каталитическую активность никеля в процессе пиролиза  $C_2-C_4$  углеводородов с получением углеродного материала.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова (проект № FWUR-2024-0034).*

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SINGLE-PHASE $\text{Ni}_{100-x}\text{Sn}_x$ ALLOYS BY MECHANOCHEMICAL METHOD

D.M. Shivtsov<sup>1,2</sup>, Y.I. Bauman<sup>1</sup>, Y.V. Shubin<sup>2,3</sup>, I.V. Mishakov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: bauman@catalysis.ru, mishakov@catalysis.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogov Street, 2, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: d.shivtsov@g.nsu.ru,*

<sup>3</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
Lavrentiev Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: shubin@niic.nsc.ru*

Carbon nanostructures are currently becoming more and more valuable materials for applied tasks. One of the promising methods of their synthesis is the catalytic pyrolysis of  $\text{C}_1\text{-C}_4$  hydrocarbons.

The most active catalysts in this process are systems containing transition metals (Ni, Fe and Co). Nickel catalysts are mainly used for the synthesis of carbon nanofibers. The catalytic performance for hydrocarbons decomposition of the Ni-based catalysts in terms of efficiency and stability can be modified by the doping of a second metal as a promoter (Cu, Fe, Co, Sn and etc.). Tin is the least studied as a promotional additive.

In the process of catalytic pyrolysis of hydrocarbons, both supported and massive catalysts can be used. The latter are preferable in terms of simplicity of removing their impurities from the carbon nanoparticle. One of the methods of synthesis of massive alloys is mechanochemical alloying (MCA).

The purpose of this work is the synthesis of massive alloys  $\text{Ni}_{100-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0\text{-}25$  at.%) by mechanochemical method and the study of their activity in the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. The report will consider the process of forming a single-phase  $\text{Ni}_{100-x}\text{Sn}_x$  metal alloy depending on the parameters of the MCA (size of grinding media, radial speed, alloying time). The promoting role of tin on the catalytic activity of nickel in the pyrolysis of  $\text{C}_1\text{-C}_4$  hydrocarbons to produce carbon nanomaterial will also be discussed.

*This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project No. FWUR-2024-0034).*



## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА И АНИОНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ

И.А. Стебницкий<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Матейшина<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru*

В связи с развитием электрохимических накопителей энергии активно ведутся поиски перспективных ион-проводящих материалов, в частности твёрдых электролитов. Многообещающим классом твёрдых электролитов являются соли замещенного аммония благодаря высокой термической и электрохимической стабильности, пластичности и относительно высокой ионной проводимости. Проводимость многих солей замещенного аммония приближается к  $10^{-5}$  См/см вблизи температуры плавления. Для практического использования требуется улучшить транспортные свойства.

Интересным способом модификации транспортных свойств ионных соединений представляется гетерогенное допирование. В качестве добавок, как правило, используются инертные наноразмерные частицы: различные оксиды ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) и наноалмазы. Применимость метода гетерогенного допирования была продемонстрирована для некоторых представителей солей замещенного аммония: так, нами ранее показано, что введение наноалмазов в  $(n-C_4H_9)_4NBF_4$  позволило улучшить электропроводность до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 150 С, что более, чем на 3 порядка выше, по сравнению с исходной солью. Однако в литературе почти не встречаются работы, посвященные систематическому исследованию физико-химических свойств композитов на основе солей замещенного аммония.

В данной работе мы исследовали влияние строения катиона и аниона соли на структурные, термические и транспортные свойства композитов с одинаковой гетерогенной добавкой – наноалмазами с  $S_{уд} = 300 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г. В качестве солей использовались  $(n-C_4H_9)_{4-y}(CH_3)_yNBF_4$  ( $0 \leq y \leq 3$ ),  $(n-C_4H_9)_4NClO_4$  и  $(n-C_3H_7)_4NClO_4$ . Результаты работы обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.*

**THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF THE CATION AND ANION ON THE  
TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SUBSTITUTED  
AMMONIUM SALTS**

I.A. Stebnitskii<sup>1,2</sup>, Yu.G. Mateyshina<sup>1,2</sup>, N.F. Uvarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk National Research State University,*

*Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: i.stebnitskii@g.nsu.ru*

In connection with the development of electrochemical energy storage, the search for promising ion-conducting materials, in particular solid electrolytes, is actively underway. A promising class of solid electrolytes are salts of substituted ammonium due to their high thermal and electrochemical stability, plasticity and relatively high ionic conductivity. The conductivity of many salts of substituted ammonium approaches  $10^{-5}$  S/cm near the melting point. For practical use, it is necessary to improve the transport properties.

Heterogeneous doping is an interesting way to modify the transport properties of ionic compounds. Inert nanoscale particles are usually used as additives: various oxides (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and nanodiamonds. The applicability of the heterogeneous doping method has been demonstrated for some representatives of substituted ammonium salts: for example, we previously showed that the introduction of nanodiamonds into (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> improved the electrical conductivity to  $1.2 \cdot 10^{-3}$  S/cm at 150 C, which is more than 3 orders of magnitude higher than the initial salt. However, there are almost no works in the literature devoted to the systematic study of the physico-chemical properties of composites based on salts of substituted ammonium.

In this work, we investigated the effect of the structure of the salt cation and anion on the structural, thermal and transport properties of composites with the same heterogeneous additive – nanodiamonds with a density of  $300 \pm 20$  m<sup>2</sup>/g. (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4-y</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>NBF<sub>4</sub> ( $0 \leq y \leq 3$ ), (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> and (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> were used as salts. The results of the work are discussed in the report.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302.*

**СРАВНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СЕМЕЙСТВА PMX  
В ЗАДАЧЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫХ КОНФОРМЕРОВ  
ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО КВЕРЦЕТИНА**

А.А. Вахрушев<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.vakhrushev1@g.nsu.ru*

Полуэмпирические методы занимают важное место в иерархии расчетных подходов, в теории сочетая точность продвинутых методов теории функционала плотности (DFT) и скорость молекулярной механики (FF). Основным конкурентным преимуществом является возможность обработки больших массивов данных в ограниченные сроки с хорошей точностью. Тем не менее, в литературе редко можно встретить оценку и сравнение реализаций полуэмпирических методов с точки зрения точности и универсальности.

В данном исследовании проводилось сравнение работы двух полуэмпирических методов PM6-D3H4 и PM7 на изомерах гликозида кверцетина, как модельного объекта. Сравнение проводилось относительно результатов ДФТ моделирования. Были промоделированы потенциальные продукты гликозилирование кверцетина по пяти положениям, где для каждого изомера был получен набор из 200 конформеров. Генерирование конформеров проводилось в рамках knowledge-based подхода, реализованного в программном обеспечении Mercury 2023. Расчет энергий конформеров в рамках оптимизации полуэмпирическими методами проводилось в программе MORAC 2016, а квантово-химические расчеты в Gaussian 09.

Результаты, полученные методами PM6-D3H4 и PM7, оценивались как относительно друг друга, так и в сравнении с современными DFT подходами. Было показано, что оценка стабильности конформеров значительно варьируется, однако относительные энергии изомеров согласуются достаточно хорошо.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500067-9).*

## COMPARISON OF SEMI-EMPIRICAL METHODS OF THE PMX FAMILY FOR DETERMINING THE MOST STABLE CONFORMERS OF GLYCOSYLATED QUERCETIN

A.A. Vakhrushev<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.vakhrushev1@g.nsu.ru*

Semi-empirical methods occupy an important place in the hierarchy of computational approaches, theoretically combining the accuracy of advanced density functional theory (DFT) methods and the speed of molecular mechanics (FF). The main competitive advantage is the ability to process large amounts of data in a limited time with good accuracy. However, it is rare in the literature to evaluate and compare implementations of semi-empirical methods in terms of accuracy and generality.

This study compared the work of two semi-empirical methods PM6-D3H4 and PM7 on isomers of quercetin glycoside as a model object. The comparison was made with respect to the results of DFT modeling. Potential glycosylation products of quercetin were modeled at five positions, where a set of 200 conformers was obtained for each isomer. The generation of conformers was carried out within the framework of a knowledge-based approach implemented in the Mercury 2023 software. The calculation of conformer energies within the framework of optimization using semi-empirical methods was carried out in the MOPAC 2016 software, and quantum chemical calculations in Gaussian 09.

The results obtained by the PM6-D3H4 and PM7 methods were evaluated both relative to each other and in comparison with modern DFT approaches. It has been shown that the estimates of conformer stability vary considerably, but the relative energies of the isomers agree reasonably.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 121032500067-9).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЛОКНА

Д.В. Валяев<sup>1,2</sup>, М.А. Голосов<sup>1</sup>, В.В. Лозанов<sup>1</sup>, Н.И. Бакланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: d.valyaev@g.nsu.ru*

Карбидокремниевые волокна обладают высокой прочностью, окислительной устойчивостью и низкой плотностью. Они применяются в качестве армирующего компонента в SiC/SiC композиционных материалах. Такие материалы способны работать при высоких температурах в течение длительного времени и используются в таких областях, как авиастроение и ядерная энергетика. Известно, что при окислении и воздействии высоких температур прочность SiC волокон уменьшается, что приводит к ухудшению механических свойств композиционных материалов. В данной работе исследовались волокна производства АО «Композит» — один из первых прототипов непрерывного карбидокремниевое волокна в России.

Целью данной работы является изучение влияния высокой температуры и окислительной среды на свойства отечественного карбидокремниевое волокна. Для этого волокна прогревались на воздухе при 900-1000 °С и в вакууме при 1000 °С. Исходные и прогретые волокна были исследованы такими методами, как РФА, СЭМ, ИК и КР спектроскопия, ЭДС. Кроме того, у волокон был определён диаметр и прочность на растяжение. Было обнаружено, что после прогрева в вакууме на поверхности волокна образовались новые дефекты в виде крупных зёрен. Прочность волокна при прогреве в вакууме уменьшается и составляет 70% от исходной после 28 часов при 1000 °С. После окисления на воздухе волокно полностью покрылось оксидным слоем. Прочность волокна составила 82% от исходной после 28 часов при 1000 °С. Были определены кинетические параметры реакции окисления волокна по двум моделям, а также энергия активации, равная  $72 \pm 8$  кДж/моль, что сравнимо с зарубежными аналогами SiC волокон. Таким образом, можно сказать, что термообработка при 1000 °С на воздухе и в вакууме приводит к существенной деградации прочности волокна. Скорость окисления отечественного волокна сравнима с зарубежными аналогами.

*Работа поддержана грантом РФФ № 23-19-00212.*

## EFFECT OF HEAT TREATMENT AND OXIDATION ON PROPERTIES OF SILICON CARBIDE FIBERS

D.V. Valiaev<sup>1,2</sup>, M.A. Golosov<sup>1</sup>, V.V. Lozanov<sup>1</sup>, N.I. Baklanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: d.valyaev@g.nsu.ru*

Silicon carbide fibers have excellent properties such as high strength, oxidation resistance and low density. They are used as reinforcing component in fabrication of SiC/SiC composite materials. Such materials are capable of operating at high temperatures for long periods of time. They are mostly used in aerospace and nuclear applications. Prolonged oxidation and exposure to high temperatures will lead to decrease in SiC fiber strength and deterioration in the mechanical properties of composite materials. In this work, we studied SiC fibers fabricated by domestic company "Composite". These fibers are one of the first prototypes of continuous silicon carbide fiber in Russia.

The goal of this work was to study the influence of high temperature and oxidizing environment on the properties of domestic silicon carbide fibers. Fibers were heat treated at 900-1000 °C in air and at 1000 °C in vacuum. As-received and heat treated fibers were studied using XRD, SEM, IR and Raman spectroscopy, EDS. In addition, the diameter and tensile strength of the fibers were also determined. Heat treatment in vacuum caused the formation of new defects in the form of large grains on the surface of the fibers. The strength of the fiber heat treated in vacuum decreased to 70% of the original strength after 28 hours of heat treatment at 1000 °C. After oxidation in air, the fibers were completely covered with an oxide layer. Tensile strength of fibers oxidized for 28 hours at 1000 °C was determined to be 82% of the original strength. The kinetic parameters for silicon carbide fiber oxidation were also determined using two different kinetic models. Activation energy of  $72 \pm 8$  kJ/mol was determined, which is comparable to literature data for foreign SiC fibers.

Based on the results of our work, we can conclude that heat treatment in air and vacuum at 1000 °C leads to significant strength degradation of domestic silicon carbide fibers. The oxidation rate of fibers studied is comparable with foreign analogues of SiC fibers.

*The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-19-00212.*

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУРЫХ УГЛЯХ

Л.И. Юдина<sup>1,2</sup>, Т.С. Скрипкина<sup>2</sup>, И.О. Ломовский<sup>2</sup>, С.С. Шацкая

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,

Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: l.yudina@g.nsu.ru,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются ключевыми компонентами в различных передовых отраслях промышленности. Эти элементы не встречаются естественным образом в чистом виде, поэтому минералы являются основным источником РЗЭ. Из-за неравномерного распределения редкоземельных элементов в мире возникает необходимость исследования альтернативных источников. Бурый уголь стал многообещающим вариантом в этом поиске.

Бурый состоит из минеральной составляющей, содержащей различные минералы редкоземельных элементов, и органической составляющей, состоящей из гуминовых веществ. В настоящее время были предложены различные механохимические методики для эффективного извлечения гуминовых кислот (ГК) из бурого угля с целью увеличения выхода гуминовых веществ и увеличения количества функциональных групп.

Целью этого исследования было изучение процессов, связанных с механохимической обработкой угля, чтобы определить оптимальные условия для превращения РЗЭ в растворимую форму.

Механохимическая обработка угля и гуминовых кислот проводилась с использованием планетарной мельницы АГО-2. Морфология образцов была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 с приставкой ЭДС. Анализ рентгеновского дифракционного рассеяния образцов проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance XRD. Элементный состав всех видов угля проводился с использованием метода высокочувствительной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent Technologies, США.

Исследование показало, что угли Ванчин и Спец- содержат высокие концентрации редкоземельных элементов (соответственно 2456 г/т и 150 г/т). Угли Итатский и Азейский содержат 24 г/т и 968 г/т РЗЭ соответственно. До обработки было отмечено, что 37% всех РЗЭ в Азейском были связаны с фракцией гуминовых кислот, и 0,7% и 1,9% РЗЭ в углях Ванчин и Спец-. После механохимической обработки эти значения возросли до 93% для угля Азейский, но уменьшились для углей Ванчин и Спец-.

## STUDY OF THE INFLUENCE OF MECHANICAL PROCESSING ON THE REDISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN BROWN COALS

L.I. Yudina<sup>1,2</sup>, T.S. Skripkina<sup>2</sup>, I.O. Lomovskiy<sup>2</sup>, S.S. Shatskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Natural Sciences, Novosibirsk State University,  
Pirogova, 1, Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: l.yudina@g.nsu.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia*

Rare earth elements (REEs) are crucial components in various advanced industries. These elements are not found naturally in their pure form; therefore, minerals are the primary source of REEs. Due to the uneven distribution of rare earth elements globally, there is a need to explore alternative sources. Brown coal has emerged as a promising option in this quest.

Brown coal comprises a mineral component containing various rare earth element minerals and an organic component consisting of humic substances. Currently, different mechanochemical techniques have been proposed to extract humic acids (HA) from brown coal efficiently, aiming to enhance the yield of humic substances and increase the presence of functional groups.

The objective of this study was to investigate the processes involved in the mechanochemical treatment of coal to determine optimal conditions for converting REEs into a soluble form.

The mechanochemical treatment of coal and humic acids was conducted using the AGO-2 planetary-type laboratory activator. The samples' morphology was examined using a Hitachi TM-1000 scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). X-ray diffraction (XRD) analysis of the samples was performed using a Bruker D8 Advance XRD diffractometer. The elemental compositions of all coal types were analyzed using high-sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) from Agilent Technologies, USA.

The study revealed that Vanchin and Spetsugli coals exhibit high rare earth element contents (2456 g/t and 150 g/t, respectively). Itatsky and Azeysky coals contain 24 g/t and 968 g/t of REEs, respectively, along with significant levels of humic acids. Prior to processing, it was observed that 37% of all REEs in Azeysky coal were linked to the humic acid fraction, compared to only 0.7% and 1.9% in Vanchin and Spetsugli coals, respectively. Following mechanochemical treatment, these values rose to 95% for Azeysky coal but decreased for Vanchin and Spetsugli coals.



## РАЗМЕЩЕНИЕ ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В ПРОСТРАНСТВЕ

Е.Г. Аввакумов, А.А. Политов

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ega@academ.org*

Изотопы элементов были открыты только в 1906 году, протон - в 1919, а нейтрон - в 1932 году. Модель строения атомного ядра создана Иваненко и Гайзенбергом в 1934 году. Согласно этой модели ядро состоит из протонов и нейтронов, причем число нейтронов может существенно превышать число протонов. Массы протонов и нейтронов одинаковы, а порядковый номер элемента равен числу протонов в ядре атома, число же нейтронов равно разности между массовым числом (атомным весом элемента) и числом протонов в ядре. Поскольку число нейтронов может превосходить число протонов, то этим и определяется большое число изотопов у элементов. Согласно данным, приведенным в монографии [1], их число приближается к 600. Из них стабильных 276, остальные радиоактивные. Сводные таблицы изотопов представлены в [2]. Причем они разделены по порядковым номерам (по числу протонов в ядре) на две большие группы – с нечетными порядковыми числами и с четными. В литературе отсутствуют попытки изобразить изотопы в систематизированном виде для проведения поиска закономерностей в их свойствах. Так, уже признается существование среди них изотопов с магическими числами. С целью перехода от плоскостного изображения изотопов к пространственному в настоящей статье реализован один из таких вариантов. Это сделано путем размещения изотопов с двух сторон пластин (на одной стороне изотопы с четными массовыми числами, а с другой - с нечетными), а на ребре пластины размещены элементы с усредненным массовым числом из таблицы Д.И. Менделеева. Каждая пластина соответствует одной группе таблицы, общее число - 12. Пластины закреплены на общем вертикальном валу, и имеется возможность вращения пластин вокруг него и листать как книгу. Причем, в отличие от приведенных в энциклопедии таблиц, разделение изотопов на четные и нечетные сделано не по порядковым номерам, а, следуя Менделееву, по массовым числам (атомным весам). Число пластин больше, чем групп в таблице, что обусловлено необходимостью учесть изотопы лантанидов и актинидов.

[1] Бродский А.И. Химия изотопов, М.: Изд-во АН СССР, 1952. с.352.

[2] Краткая химическая энциклопедия. Т.2. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1963. С. 201.

## PLACEMENT OF ISOTOPES OF ELEMENTS OF THE D.I. MENDELEEV TABLE IN SPACE

E.G. Avvakumov, A.A. Politov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ega@academ.org*

Isotopes of the elements were discovered only in 1906, the proton in 1919, and the neutron in 1932. The model of the atomic nucleus structure was created by Ivanenko and Heisenberg in 1934. According to this model, the nucleus consists of both protons and neutrons, and the number of neutrons can significantly exceed the number of protons. The mass of protons and neutrons are the same, and the ordinal number of an element is equal to the number of protons in the nucleus of an atom, while the number of neutrons is equal to the difference between the mass number (atomic weight of the element) and the number of protons in the nucleus. Since the number of neutrons can exceed the number of protons, this determines the large number of isotopes in the elements. According to the data given in the monograph [1], their number is approaching 600. Of these, 276 are stable, the rest are radioactive. Summary tables of isotopes are presented in [2]. Moreover, they are divided by ordinal numbers (the number of protons in the nucleus) into two large groups – with odd ordinal numbers and with an even one. There are no attempts in the literature to depict isotopes in a systematic way to search for patterns in their properties. Thus, the existence of isotopes with magic numbers among them is already recognized. In order to move from a planar image of isotopes to a spatial one, this article implements one of these options. This is done by placing isotopes on both sides of the plates (on one side isotopes with even mass numbers, and on the other with odd ones), and on the edge of the plate there are elements with an average mass number from the D.I. Mendeleev table. Each plate corresponds to one group of the table, the total number is 12. The plates are mounted on a common vertical shaft and it is possible to rotate the plates around it and flip through like a book. Moreover, unlike the tables listed in the encyclopedia, the separation of isotopes into even and odd is not done by ordinal numbers, but following Mendeleev, by mass numbers (atomic weights). The number of plates is greater than the groups in the table, which is due to the need to take into account the isotopes of lanthanides and actinides.

[1] Brodsky A.I. Chemistry of isotopes. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1952. P. 352.

[2] Brief chemical encyclopedia. Vol. 2. M.: Publishing house "Soviet Encyclopedia, 1963. P. 201.

## TRIBOTECHNICAL MECHANOACTIVATED COMPOSITE MATERIALS

T.F. Grigoreva, Y.V. Auchynnikau, E.I. Eisymont, A.Y. Auchynnikau

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozhesko, 22, Grodno, 230021, Belarus*

Studies have been carried out on the morphology of composite materials modified with mechanically activated (MA) nanophase particles using optical and scanning microscopy, according to which it is possible to assume that an increase in the dispersion values of mechanically activated particles leads to an increase in the modifying effect in the polymer, polymer-oligomer and oligomer matrix. This effect is due to the high energy states of mechanically activated particles in a highly dispersed state. Regardless of the structure of MA particles and their activity, in the general case, agglomeration of low-dimensional data of low-dimensional objects is observed in a number of cases with the formation of micron-sized structures. In most cases, the structures formed in the bulk of the polymer are lamellar, whisker, or globular. A physical model for the formation of mechanically activated particles is proposed based on the formation of charge active centers during the joint dispersion of inorganic and organic components. It has been shown that with an increase in the number of active centers on the core of a mechanically activated particle, the activity of the MA-formed particle increases. The maximum concentration of the modifier has been established, which allows increasing the values of the physical and mechanical characteristics of photopolymer materials and coatings. The tribological characteristics of composite materials based on an epoxy matrix modified by mechanically activated particles of kaolinite-PVA, kaolinite-polyvinyl buteral particles have been studied. It has been shown that the cluster structure of mechanically activated particles of kaolinite-PVA, kaolinite- polyvinylbuteral , representing a combination of nano-sized elements of the polymer fraction and oligomeric products of various masses, located on the surface of an ultra-small or nano-sized kaolinite particle allows the formation of transferred (separation) layers in the friction contact zone, synergistically combining the most favorable tribological characteristics for metal-polymer friction pairs.

## СИНТЕЗ MoW-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ МЕХАНОХИМИИ

А.С. АКИМОВ<sup>1</sup>, С.П. Журавков<sup>2</sup>, Н. Жиров<sup>1</sup>, Ал.С. Акимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СО РАН, Академический проспект, 4, Томск, 634055, Россия,  
e-mail: zerobox70@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр-кт Ленина, 30, Томск, 634050, Россия,  
e-mail: tpi@tpi.ru*

Молибден и вольфрам, благодаря особенностям строения атома, имеют разнообразную химию полиоксоанионов (представители полиоксометаллатов). Полиоксометаллаты, как класс соединений, известны достаточно давно, над определением их свойств, состава, структур в течение многих лет интенсивно работали научные группы со всего мира. Существенный вклад в химию полиоксосоединений переходных металлов (полиоксомолибдатов, полиоксовольфраматов, полиоксованадатов и др.) внесли исследования А. Мюллера и его научной группы. Полученные ими кристаллические образцы, выделенные из растворов молибденовой сини (частный случай полиоксомолибдатов), были подробно изучены с привлечением метода монокристаллического рентгеноструктурного анализа, результате был обнаружен кластер находящейся в наноразмерном диапазоне с тороидальной формой. Далее было показано, что нанокластеры могут быть сформированы в иные формы: сферическую, в форме «лимона» и «наноежа». Описанные соединения благодаря уникальному пространственному строению и ряду физико-химических свойств могут быть перспективны в самых разных приложениях: создание сенсорных материалов, тонкий органический синтез, платформы для адресной доставки лекарственных препаратов и т.д. Но вместе с тем в научной и научно-практической литературе имеется крайне фрагментарные сведения о применении полиоксометаллатов, в частности молибденовых (вольфрамовых) синей в составе каталитических систем.

В этой связи особый интерес представляет изучение способов формирования устойчивых синей с привлечением подходов механохимии и создание на их основе перспективных отечественных каталитических материалов для процессов углубленной переработки и облагораживания углеводородного сырья.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00582.*

## SYNTHESIS OF MoW-CONTAINING POLYOXOMETALATES USING MECHANOCHEMISTRY

A.S. Akimov<sup>1</sup>, S.P. Zhuravkov<sup>2</sup>, N. Zhironov<sup>1</sup>, A.I.S. Akimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,*

*Academicheskoy Prospekt, 4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: zerobox70@mail.ru,*

<sup>2</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Ave., 30, Tomsk, 634050, Russia,*

*e-mail: tpu@tpu.ru*

Molybdenum and tungsten, due to the structural features of the atom, have a diverse chemistry of polyoxoanions (representatives of polyoxometalates). Polyoxometalates, as a class of compounds, have been known for quite a long time; scientific groups from all over the world have been intensively working on determining their properties, composition, and structures for many years. A significant contribution to the chemistry of polyoxocompounds of transition metals (polyoxomolybdates, polyoxotungstates, polyoxovanadates, etc.) was made by the research of A. Müller and his scientific group. The crystalline samples they obtained, isolated from solutions of molybdenum blue (a special case of polyoxomolybdates), were studied in detail using the method of single-crystal X-ray diffraction analysis; as a result, a cluster in the nanoscale range with a toroidal shape was discovered. It was further shown that nanoclusters can be formed into other shapes: spherical, “lemon” and “nano-hedgehog-type” shaped. The described compounds, due to their unique spatial structure and a number of physicochemical properties, can be promising in a variety of applications: the creation of sensor materials, fine organic synthesis, platforms for targeted delivery of drugs, etc. But at the same time, in the scientific and scientific-practical literature there is extremely fragmentary information on the use of polyoxometalates, in particular molybdenum (tungsten) blue as part of catalytic systems.

In this regard, of particular interest is the study of methods for the formation of stable blue using mechanochemical approaches and the creation on their basis of promising domestic catalytic materials for processes of advanced processing and upgrading of hydrocarbon raw materials.

*The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-29-00582.*

## SILICON CARBON MODIFIERS FOR HIGH MOLECULAR COMPOUNDS

T.O. Povshok<sup>1</sup>, E.I. Eisyment<sup>2</sup>, S.A. Yadyk<sup>1</sup>, T.F. Grigoreva<sup>3</sup>, Y.V. Auchynnikau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Yanka Kupala State University of Grodno,*

*Ozhesko, 22, Grodno, 230021, Belarus, e-mail: ovchin@grsu.by,*

<sup>2</sup>*NST Group, Tel Aviv, Israel, e-mail: yadykin.sergey@gmail.com,*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

It is advisable to consider silicate particles as modifiers of various types of polymer materials. Depending on the chemical composition, structure and morphology, these particles have different activities, which determine their degree of modifying effect on the high-molecular matrix. In this regard, one of the main tasks of modern materials science is to study the physicochemical properties of nano-sized particles of various chemical compounds. Currently, there is insufficient data on the results of studies using the TSD method of the electret properties of polymer materials, including those modified with nanoparticles. The purpose of this work was to study the structure and properties of nanodispersed SiC particles obtained by heat treatment of organic raw materials at high temperatures. Consider the physical and mechanical characteristics of nano-sized carbon particles and their effect on composite polymer materials. Nanosized silicon carbide particles to the polymer matrix leads to changes in the TCT spectra. Additional peaks appear in the spectra in the temperature range of 123 °C, 155 °C, 205 °C. The appearance of additional peaks in the TSC spectra obviously indicates the formation of additional charge carriers upon the addition of SiC particles. This is due to the processes of interaction of modifier nanoparticles with polymer macromolecules and changes in the course of oxidative processes in modified polymer samples. Differences in the intensity of the TCT spectra of the control and modified polymer samples may indicate the influence of nanosized SiC particles on the electrical properties of the polymer matrix. The mechanism that explains the modifying effect of these particles is the formation of a labile network of physical bonds in the polymer matrix between the modifier particles and the polymer molecules.

**COMPOSITE ELECTRODES BASED ON  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  IN CONTACT  
WITH PROTON-CONDUCTING ELECTROLYTE  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ :  
ELECTRODE KINETICS STUDY**

E.P. Antonova<sup>1,2</sup>, E.V. Gordeev<sup>1,2</sup>, K.A. Fedorova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS,*

*Akademicheskaya, 20, Ekaterinburg, 620066, Russia,*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Mira Str., 19, Ekaterinburg, 620002, Russia,*

*e-mail: antonova\_ek@list.ru*

Proton conducting oxides attract much research attention in recent decades due to their possible application in solid oxide fuel cells ( $\text{H}^+$ -SOFCs). To date, a lot of solid state proton conductors are already developed and studied. However, the issue of suitable and efficient electrode materials for  $\text{H}^+$ -SOFCs has not been resolved. Due to possible mixed conductivity in proton conducting oxides, various electrode reaction mechanisms are possible. Therefore, the study of electrode kinetics is important for understanding the nature of the stages, determining the electrode activity.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) and composites based on it are known to be efficient electrodes for conventional SOFCs. In the current study, we focused on the investigation of electrochemical activity of BSCF-based electrodes in contact with  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYb) proton conducting electrolyte.

Electrode and electrolyte powders were prepared by a solid state technique. BCZYYb ceramics were sintered at 1550°C for 10 hours with a resulting relative density of about 98%. Three electrode compositions were studied: pure BSCF, 90 wt.% BSCF - 10 wt.% SDC, and 80 wt.% BSCF - 20 wt.% SDC. Symmetric electrochemical cells were prepared using the screen printing method with subsequent sintering at 1150 °C for 2 hours. Impedance spectroscopy measurements (Elins P-40X) were carried out in the temperature range of 500-700°C in the air atmosphere, humidified with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ .

It has been established that the polarization resistance of the electrodes increases with increasing content of the electrolyte component in the electrodes. DRT analysis of the obtained spectra revealed the multi-stage electrode process, with the main contribution of the low-frequency stage to the electrode polarization. Moreover, the resistance of only this stage increased with the change of  $\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{D}_2\text{O}$ . Possible routes of the electrode process are discussed.

*The study was supported by a grant of Russian Science Foundation No. 24-23-00238, <https://rscf.ru/project/24-23-00238>.*

## OXIDATION OF LIGNIN BY MECHANOCHEMICAL METHODS IN ORDER TO IMPROVE SORPTION PROPERTIES

S.A. Agarkin<sup>1,2</sup>, I.O. Lomovskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: s.a.agarkin@gmail.com*

Lignin is a natural biopolymer with a complex and unstable structure; it is a by-product of the pulp and paper industry, due to which it is released in the amount of tens of millions of tons per year. Due to the complex structure, only a small part of lignin is used in industry. At the same time, lignin has great potential for use as a sorbent, luminophore or biofuel. Mechanochemical methods can change the structure and physical properties of lignin, which opens up new horizons in the use of this substance as a functional material.

The purpose of this work is the oxidation of lignin by a mechanochemical method using sodium percarbonate (adduct of sodium carbonate and hydrogen peroxide) to obtain a functional material. The focus of the work is on the change in the properties of lignin as a sorbent as a result of oxidation.

The oxidation technique involves mechanical processing of a mixture of lignin and sodium percarbonate in a planetary mill, subsequent washing out of the inorganic part using hydrochloric acid and lyophilic drying of the obtained samples of oxidized lignin. The oxidized lignin and the feedstock were compared for the content of functional groups (by potentiometric titration), specific surface area (using the SORBTOMETER-M device), luminescent properties in aqueous solutions and sorption capacity. The sorption capacity was determined by recording the isotherms of sorption of heavy metals in solution (zinc, tin, cadmium), the metal content in solution was determined by voltammetry. The results showed the ability to change the sorption and luminescent properties of lignin.

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project FWUS-2024-0002).*



**ЭЛЕКТРОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА. СИНТЕЗ  
СОПОЛИМЕРА ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА**  
**И.М. Антонов<sup>1</sup>, Б.П. Толочко<sup>1,2</sup>, М.А. Михайленко<sup>1</sup>, Т.П. Шахтшнейдер<sup>1</sup>, И.В. Ельцов<sup>3</sup>,**  
**А.А. Брызгин<sup>2</sup>, Е.Б. Смирнов<sup>4</sup>**  
*<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru,  
<sup>2</sup>Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН,  
пр-кт Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия,  
<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия,  
<sup>4</sup>Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский  
институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина,  
Васильева, 13, Снежинск, 456770, Россия*

Полимеры на основе эфиров метакриловой кислоты с объемными заместителями представляют интерес в качестве клеев, термопластов, самовосстанавливающихся материалов, материалов для электрооптических устройств, сенсоров и поверхностно-активных веществ, систем доставки лекарств и для других медицинских применений.

Целью данной работы было изучение возможности использования радиационного инициирования для полимеризации эфиров метакриловой кислоты с большими заместителями (изодецилметакрилат, бензилметакрилат), получения их сополимера, а также изучение принципов синтеза гомогенного сополимера.

Изучена полимеризация производных метакриловой кислоты с объемистыми заместителями (изодецилом и бензилом) после радиационного инициирования и последующей термообработки. Были получены сополимеры ИДМА и БзМА. Показано увеличение вязкости сополимера с повышением температуры. Показано, что оптимальная температура получения гомогенного сополимера после радиационного облучения составляет 70 °С. Установлено, что скорость процесса полимеризации в смесях значительно превышает скорость в чистых мономерах. Это можно объяснить тем, что в чистых мономерах существует стереохимически замороженное состояние мономеров, а в смесях это состояние отсутствует из-за межмолекулярного взаимодействия изодецилметакрилата и бензилметакрилата.

**ELECTRON BEAM INDUCED POLYMERIZATION OF ISODECYL AND BENZYL METHACRYLATE. SYNTHESIS OF COPOLYMER OF ISODECYL AND BENZYL METHACRYLATE**

I. Antonov<sup>1</sup>, B.Tolochko<sup>1,2</sup>, M. Mikhailenko<sup>1</sup>, T. Shakhtshneider<sup>1</sup>, I. Eltsov<sup>3</sup>, A. Bryazgin<sup>2</sup>,  
E. Smirnov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru,*

<sup>2</sup>*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS,  
Acad. Lavrentieva Pr., 11, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>4</sup>*Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Research Institute of Technical  
Physics, Vasilyeva, 13, Snezhinsk, 456770, Russia*

Polymers based on methacrylic acid esters with bulky substituents are of interest as adhesives, thermoplastics, self-healing materials, materials for electro-optical devices, sensors and surfactants, drug delivery systems, and other medical applications. Polymer hydrogels are sensitive to possible macro- and microdamage that occurs during stress, fatigue, or degradation.

The purpose of this work was to study the possibility of using radiation initiation for the polymerization of methacrylic acid esters with large substituents (isodecyl methacrylate, benzyl methacrylate), obtaining their copolymer, as well as studying the principles of the synthesis of a homogeneous copolymer.

The polymerization of methacrylic acid derivatives with bulky substituents (isodecyl and benzyl) after radiation initiation and subsequent heat treatment has been studied. Copolymers of IDMA and BzMA were obtained. An increase in the viscosity of the copolymer with increasing temperature was shown. It has been shown that the optimal temperature for obtaining a homogeneous copolymer is 70 °C after radiation irradiation. It has been established that the rate of the polymerization process in mixtures significantly exceeds the rate in pure monomers. This can be explained by the fact that in pure monomers, there is a stereochemically frozen state of the monomers, while in mixtures, this state is absent due to the intermolecular interaction between isodecyl methacrylate and benzyl methacrylate.

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА НА  
ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТА  $\text{SrFeO}_{3-d}$  И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
АКТИВНОСТИ НА ПРИМЕРЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА**

Н.А. Афимченко, И.Л. Зильберберг

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: n.afimchenko@solid.nsc.ru*

Перовскит  $\text{SrFeO}_{3-d}$  обладает высокой кислородной проводимостью. Высокая подвижность ионов кислорода делает данный перовскит подходящим материалом для кислород проводящих мембран в ТОТЭ, каталитического окисления углеводородов, устройств очистки кислорода и пр.

Окислительная активность кислорода в перовските зависит от его электронного состояния. Так, кислород с заполненной электронной оболочкой проявляет активность в окислении только при относительно высоких температурах из-за значительной высоты барьеров активации С-Н связи. Напротив, радикалоподобный кислород с пониженной электронной плотностью способен к активации С-Н связи с более низкими энергетическими барьерами.

В данной работе связь электронного состояния кислорода на поверхности перовскита и его активность в окислении метана исследована в рамках DFT в базисе плоских волн в пакете VASP. В качестве дескрипторов электронного состояния кислорода использованы рассчитанные плотности состояний и магнетизация окислительного кислородного центра. В качестве меры активности кислорода в реакциях окисления выбрана величина рассчитанного барьера отрыва водорода метана на поверхности феррита стронция. Описанные факторы были определены для модельной поверхности  $\text{FeO}_2$  перовскита  $\text{SrFeO}_{3-d}$ , включающей кислородную вакансию и/или адатом кислорода. Поверхностный кислород имеет малое значение магнетизации. Барьер реакции отрыва водорода на поверхностном кислороде превышает 1 эВ. Присутствие кислородной вакансии на поверхности не способствует активации кислорода. Адатом кислорода обладает большей магнетизацией по сравнению с поверхностным кислородом. Такой кислород проявляет высокую окислительную активность, снижая барьер разрыва С-Н связи метана до 0.4 эВ. Таким образом, величина магнетизации является индикатором окислительной активности кислорода.

**RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTRONIC STATE OF OXYGEN ON THE SURFACE OF PEROVSKITE  $\text{SrFeO}_{3-d}$  AND ITS OXIDATIVE ACTIVITY USING THE EXAMPLE OF METHANE DECOMPOSITION**

N.A. Afimchenko, I.L. Zilberberg

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: n.afimchenko@solid.nsc.ru*

Perovskite  $\text{SrFeO}_{3-d}$  has high oxygen conductivity. The high mobility of oxygen ions makes this perovskite a suitable material for oxygen-conducting membranes in SOFCs, catalytic oxidation of hydrocarbons, oxygen purification devices, etc.

The oxidative activity of oxygen in a perovskite depends on its electronic state. Thus, oxygen with a filled electron shell exhibits oxidation activity only at relatively high temperatures due to the significant height of the C-H bond activation barriers. In contrast, radical-like oxygen with reduced electron density is capable of activating C-H bonds with lower energy barriers. In this work, the relationship between the electronic state of oxygen on the perovskite surface and its activity in methane oxidation was studied in DFT terms within the plane wave basis and VASP package. Calculated densities of states and magnetization of the oxidizing oxygen center were used as descriptors of the electronic state of oxygen. As a measure of the activity of oxygen in oxidation reactions, the value of the calculated barrier to the abstraction of methane hydrogen on the surface of strontium ferrite was chosen. The described factors were determined for the model  $\text{FeO}_2$  perovskite surface  $\text{SrFeO}_{3-d}$ , including an oxygen vacancy and/or an oxygen adatom. Surface oxygen has a low magnetization value. The barrier to the reaction of hydrogen abstraction on surface oxygen exceeds 1 eV. The presence of an oxygen vacancy on the surface does not contribute to the activation of oxygen. Oxygen adatom has greater magnetization compared to surface oxygen. Such oxygen exhibits high oxidative activity, reducing the barrier to breaking the C-H bond of methane to 0.4 eV. Thus, the magnitude of magnetization is an indicator of the oxidative activity of oxygen.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $L_{12}$ -TiAl<sub>3</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Н.С. Александрова

*Новосибирский Государственный Технический Университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия,*

*e-mail: aleksandrovanatalie99@gmail.com*

Триалюминид титана имеет большой потенциал использования в аэрокосмической отрасли, однако крайне низкий уровень пластичности до сих пор ограничивает его применение. По этой причине повышение уровня пластических свойств сплавов на основе TiAl<sub>3</sub> является первостепенной задачей. Одним из подходов к решению отмеченной проблемы является легирование TiAl<sub>3</sub> переходными металлами с целью стабилизации более пластичной фазы с  $L_{12}$  решеткой. В ходе исследований сплавов с добавками Fe, Co и Ni, было обнаружено, что в данных материалах образуется хрупкий интерметаллид типа TiXAl<sub>2</sub>. С целью подбора режимов термической обработки для оптимизации структуры были выполнены расчеты свободной энергии Гиббса с использованием теории функционала плотности. Результаты моделирования показали (рис. 1), что фазы типа TiXAl<sub>2</sub> во всем диапазоне температур более стабильны, чем кубическая  $L_{12}$ -TiAl<sub>3</sub> структура. Таким образом, можно прийти к выводу, что гомогенизирующий отжиг не изменит фазовый состав данных сплавов.

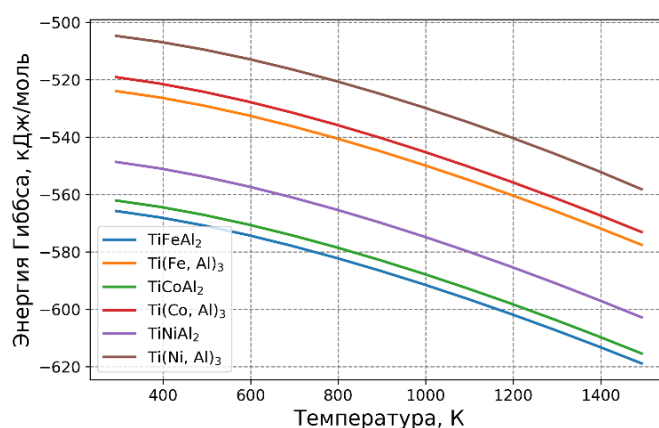


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплавов с Fe, Co и Ni

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания FSUN-2024-0005 «Структурные преобразования в поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальных термических и деформационных воздействиях».*

## INVESTIGATION ON PHASE STABILITY IN L1<sub>2</sub>-TiAl<sub>3</sub>-BASED ALLOYS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

N.S. Aleksandrova

*Novosibirsk State Technical University,  
Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,  
e-mail: aleksandrovanatalie99@gmail.com*

Titanium trialuminide have a great potential for aerospace industry, however its application is still restricted by its extremely low ductility. For this reason increase of plasticity of TiAl<sub>3</sub>-based alloys is a major issue. One approach to solving this problem is to alloy TiAl<sub>3</sub> with transition metals in order to stabilize a more ductile phase with an L1<sub>2</sub> lattice. The research of TiAl<sub>3</sub> alloys with Fe, Co and Ni additions have shown that a brittle TiXAl<sub>2</sub>-type intermetallic is formed in these materials. To select the heat treatment modes for optimizing the structure, calculations of the Gibbs free energy were performed using the density functional theory. The results of the simulation showed (Fig. 1) that the TiXAl<sub>2</sub>-type phase is more stable at the entire temperature range compared to the cubic L1<sub>2</sub>-TiAl<sub>3</sub> structure. Thus, it can be concluded that homogenizing annealing is not able to change the phase composition of these alloys.

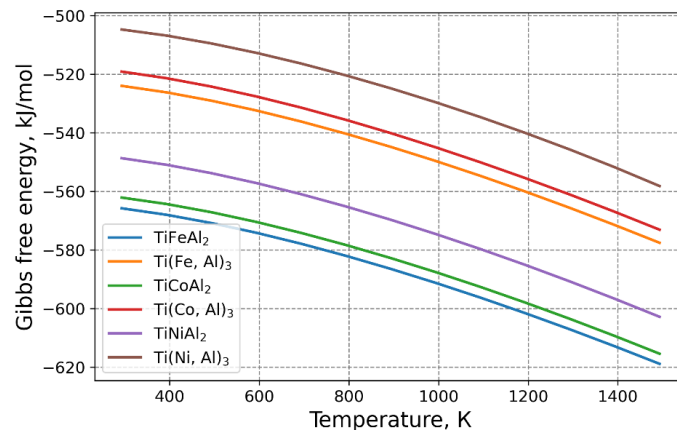


Fig 1. Gibbs free energy as a function of temperature for alloys with Fe, Co and Ni

*The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as a part of the state task FSUN-2024-0005 “Structural transformations in surface layers of metal alloys under extreme thermal and deformation impacts”.*

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ДЛЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.Н. Бузмаков<sup>1,2</sup>, А.В. Сивак<sup>1</sup>, Е.А. Левченко<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ»,

2-й Котляковский переулок, 18, Москва, 115201, Россия,

<sup>2</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия

В последнее время усилия в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) сфокусированы на создании устройств, функционирующих в области средних температур (500-700 °С). Высокая температура работы ТОТЭ вызывает множество проблем, связанных с особым выбором материалов и проектированием компоновок и геометрий. Токовые коллекторы для воздушного электрода в микротрубчатых ТОТЭ (МТ-ТОТЭ) являются наиболее узкими местами в их развитии [1].

Целью данной работы является исследование и оптимизация геометрии катодных токовых коллекторов МТ-ТОТЭ на основе серебро-палладиевого сплава. Геометрия токовых коллекторов имеет ключевое значение для эффективности токосъёма с поверхности электрода.

Для сравнения были изготовлены несколько МТ-ТОТЭ с токовыми коллекторами различной геометрии: в виде 1-2 прямых полос, в виде спирали и в виде прямой полосы с 3-мя огибающими кольцами. Площадь внешнего катодного слоя образцов составила 4.5 см<sup>2</sup>.

При 0.7 В образец с одним витком спиральной шины показал удельный ток 0.35 А/см<sup>2</sup>, с двумя витками - 0.27 А/см<sup>2</sup>, с одной прямой шиной - 0.24 А/см<sup>2</sup> (Рисунок 1). Образец со спиральной шиной показал наилучшие электрохимические характеристики.

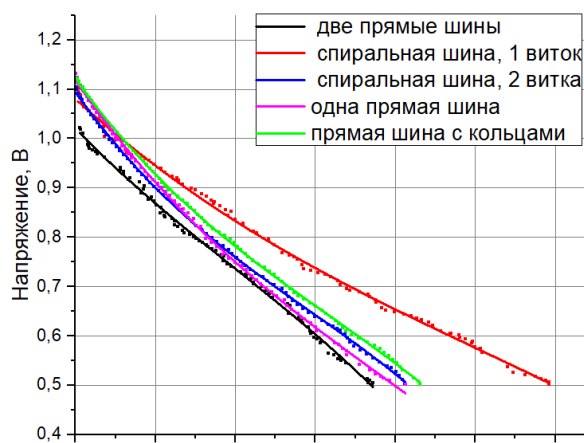


Рис. 1. Поляризационные кривые образцов МТ-ТОТЭ с шинами различной геометрии

[1] Bove R., Sammes N.M. The effect of current collectors configuration on the performance of a tubular SOFC // ECS Proceedings Volumes. – 2005. – Т. 2005. – №. 1. – С. 780.

## GEOMETRY OPTIMIZATION OF SILVER-PALLADIUM CURRENT COLLECTORS FOR MICROTUBE SOLID OXIDE FUEL CELLS

I.N. Buzmakov<sup>1,2</sup>, A.V. Sivak<sup>1</sup>, E.A. Levchenko<sup>1</sup>, A.P. Nemudry<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The TOPAZ Research Center,

Kotlyakovo Plaza, 2nd Kotlyakovsky Pereulok, 18, Moscow, 115201, Russia,

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,

Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia

Recently, efforts in the field of solid oxide fuel cells (SOFC) have focused on the development of devices operating in the medium temperature region (500-700 °C). The high operating temperature of SOFC raises many challenges related to the specific choice of materials and the design of layouts and geometries. Current collectors for the air electrode in microtubular SOFC (MT-SOFC) are the most bottlenecks in their development [1].

The purpose of this work is to investigate and optimize the geometry of cathode current collectors of MT-SOFC based on silver-palladium alloy. The geometry of the current collectors is of key importance for the current draw efficiency from the electrode surface.

For comparison, several MT-SOFC with current collectors of different geometries were fabricated: in the form of 1-2 straight strips, in the form of a spiral and in the form of a straight strip with three enveloping rings. The area of the outer cathode layer of the samples was 4.5 cm<sup>2</sup>.

At 0.7 V, the sample with one coil of spiral collector showed a specific current of 0.35 A/cm<sup>2</sup>, with two coils - 0.27 A/cm<sup>2</sup>, with one straight bar - 0.24 A/cm<sup>2</sup> (Fig. 1). The sample with spiral current collector showed the best electrochemical performance.

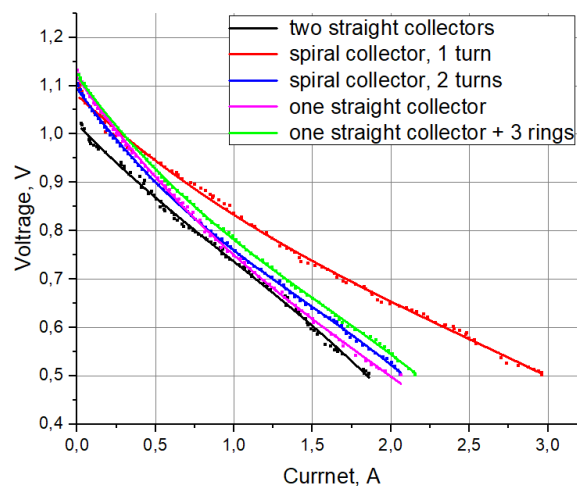


Fig. 1 Polarization curves of MT-SOFC samples with Ag/Pd collectors of various geometries

[1] Bove R., Sammes N.M. The effect of current collectors configuration on the performance of a tubular SOFC // ECS Proceedings Volumes. - 2005. - T. 2005. - №. 1. - C. 780.



## INFLUENCE OF AMORPHOUS SILICON THICKNESS ON THE ALUMINUM-INDUCED CRYSTALLIZATION PROCESS

E.A. Baranov, A.O. Zamchiy, V.O. Konstantinov, F.A. Samokhvalov, A.A. Rodionov,  
E.M. Starinskaya

*Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS,*

*Lavrentyev Ave., 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: [itpbaranov@gmail.com](mailto:itpbaranov@gmail.com)*

The method of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon (a-Si) is a promising approach for obtaining thin films of polycrystalline silicon (poly-Si) on low-temperature substrates. This method allows to obtain poly-Si films via solid-phase macroscopic layer exchange between aluminum and a-Si at low temperatures and short annealing times. In this work, aluminum-induced crystallization with different film thickness of a-Si as a function of temperature and annealing time was investigated.

The initial layered samples had the structure "substrate/Al (105 nm)/AlO<sub>x</sub> (2 nm)/a-Si". The a-Si films had thicknesses of 65, 80, 95, and 125 nm. Thus, the thickness ratio of the a-Si/Al layers in the initial samples was: 0.6, 0.8, 0.9, 1.2. The samples were subjected to high-vacuum annealing at pressures of about 10<sup>-5</sup> Pa and temperatures of 470, 490, and 510 °C for 45-88 hours.

It was found that in the aluminum-induced crystallization of a-Si, the resulting poly-Si exhibited a preferred crystallographic orientation (111). The process of aluminum-induced crystallization is accompanied by layer exchange and growth of silicon crystallites with the formation of dendritic structure, indicating a growth pattern based on diffusion-limited aggregation. The degree of coverage ranges from 15% to 25%. Complete crystallization of the top layer is most likely the limiting process in aluminum-induced crystallization with layer exchange.

*The research was supported by the Russian Science Foundation Grant No. 22 79 10079, <https://rscf.ru/project/22-79-10079>.*

## ЗАВИСИМОСТЬ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ, ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Т.А. Борисенко, А.И. Титков, А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: tanya.borisenko.97@mail.ru*

Серебряные нанопластины и нанопризмы, новый класс наноструктур с двумерной анизотропией, представляют особый интерес для применения в сенсорах и диагностике из-за их уникальных свойств, которые в целом превосходят свойства сферических наночастиц сопоставимого размера [1]. В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования восстановления ионов серебра этиленгликолем в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты (МЭЭАА) и глюкозы с целью разработки простого метода получения серебряных нанопластин.

СЭМ микрофотографии наночастиц серебра, полученных в присутствии глюкозы  $Ag^+:NaR = 1:3$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 72\text{ ч}$ ;  $Ag^+:Glu = 1:2$  (а) и  $1:4$  (б) и влияние pH (в) и температуры (г) на размер нанопластин серебра.  $Ag^+:NaR:Glu = 1:3:2$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (б),  $\tau = 72\text{ ч}$ ;  $Ag:NaOH = 1:0,1$  (в) и  $1:0$  (г) представлены на рисунке 1 [2].

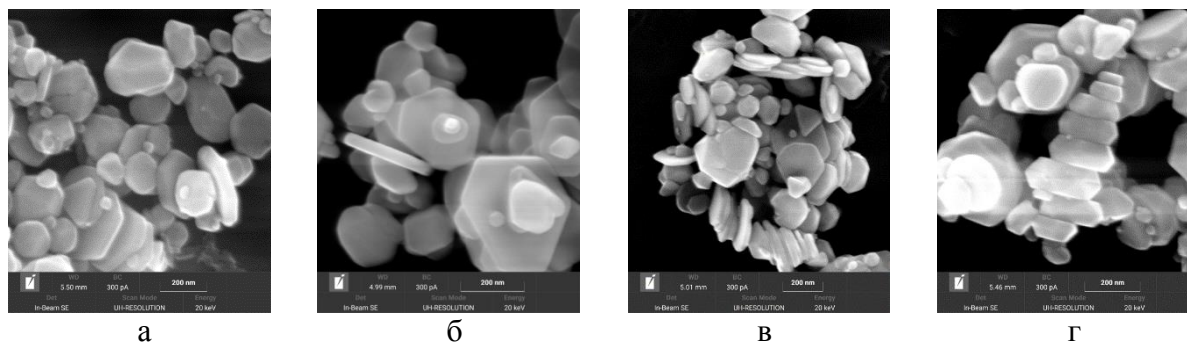


Рис. 1. СЭМ полученных нанопластин Ag.

Добавление глюкозы способствует синтезу серебряных нанопластин и нанопризм при комнатной температуре и увеличивает их выход. Было обнаружено, что при повышении температуры серебряные нанопластины претерпевают трансформацию формы в нанопризмы. Добавление NaOH в реакционную смесь увеличивает выход пластинчатых структур и их соотношение размеров.

[1] Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing/ Loiseau A, Asila V, Boitel-Aullen G, Lam M, Salmain M. // Biosensors. 2019.

[2] Glucose-assisted polyol synthesis of silver nano- and microprisms in the presence of oxyethylated carboxylic acid/ Titkov A.I., Borisenko T.A., Logutenko O.A. // Chim. Techno Acta. 2022. Vol. 9 (3).

## DEPENDENCE OF THE MORPHOLOGY OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED WITH OXYETHYLATED CARBOXYLIC ACID ON SYNTHESIS CONDITIONS

T.A. Borisenko, A.I. Titkov, A.M. Vorobyev, O.A. Logutenko

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tanya.borisenko.97@mail.ru*

Silver nanoplates and nanoprisms, a new class of nanostructures with two-dimensional anisotropy, have been of special interest for the applications in sensors and diagnostics due to their unique properties, which are generally superior to those of spherical nanoparticles of comparable size [1]. Herein, we report the results of the study on the reduction of silver ions with ethylene glycol in the presence of 2-[2-(2 methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid (MEEAA) and glucose aiming to develop a simple method to prepare silver nanoplates. SEM images of the silver nanoparticles prepared in the presence of glucose.  $\text{Ag}^+:\text{NaR} = 1:3$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 72\text{ h}$ ;  $\text{Ag}^+:\text{Glu} = 1:2$  (a) and  $1:4$  (b) and effect of pH (c) and temperature (d) on the size of silver nanoplates.  $\text{Ag}^+:\text{NaR}:\text{Glu} = 1:3:2$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  (c) and  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (d),  $\tau = 72\text{ h}$ ;  $\text{Ag}:\text{NaOH} = 1:0.1$  (c) and  $1:0$  (d) are presented in Figure 1 [2].

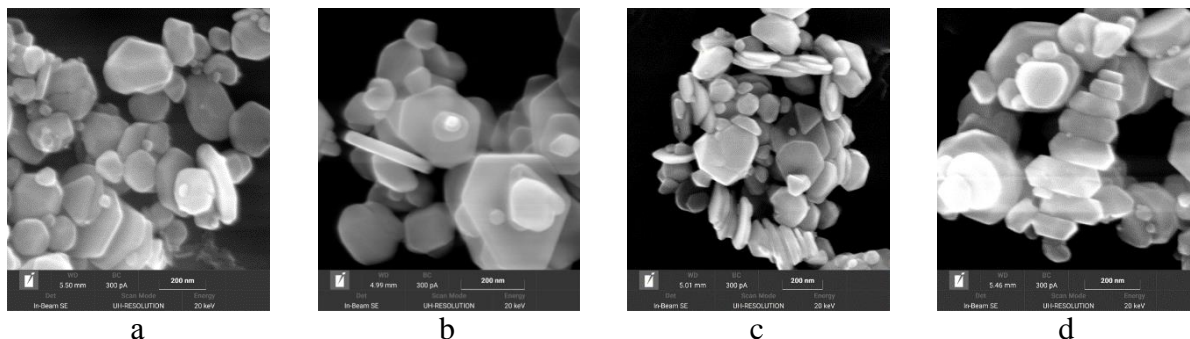


Fig. 1. SEM of the resulting Ag nanoplates.

Adding glucose promotes the synthesis of silver nanoplates and nanoprisms at room temperature and increases their yield. When the temperature is increased, the silver nanoplates were found to undergo a shape transformation to nanoprisms. The addition of NaOH to the reaction mixtures increases the yield of platelike structures and their aspect ratios.

[1] Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing / Loiseau A, Asila V, Boitel-Aullen G, Lam M, Salmain M. // Biosensors. 2019.

[2] Glucose-assisted polyol synthesis of silver nano- and microprisms in the presence of oxyethylated carboxylic acid / Titkov A.I., Borisenko T.A., Logutenko O.A. // Chim. Techno Acta. 2022. Vol. 9 (3).

## Мn-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

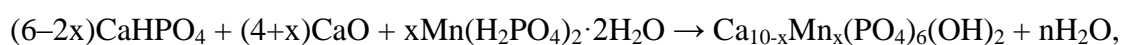
Н.В. Булина, Н.В. Еремина, М.А. Михайленко, И.Ю. Просанов, О.Б. Винокурова

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: eremina@solid.nsc.ru*

Широкое применение синтетического гидроксиапатита  $\{ГА, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\}$  в медицине объясняется его химическим сходством с основной минеральной компонентой костной ткани человека. Синтетический ГА является нетоксичным материалом, обладающим биосовместимостью и остеокондуктивностью. Введение катионов марганца в структуру ГА позволяет значительно усилить имеющиеся свойства за счет увеличения активности и пролиферации остеобластов, синтезирующих межклеточный матрикс растущей костной ткани.

В данной работе приведены результаты исследования серии образцов Мn-замещенного ГА, полученных путем механохимической обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2 смеси исходных реагентов в соответствии с реакцией:



где  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$

Установлено, что при проведении механохимической обработки в течение 30 минут можно получить серию однофазных образцов ГА с разной степенью замещения, при этом зарядовое состояние марганца после обработки в мельнице не меняется. Катионы  $Mn^{2+}$  занимают позиции катионов  $Ca^{2+}$  с преобладанием в позиции Ca2. Исследования методами рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектроскопии указывают на то, что  $x = 1$  является пределом замещения для механохимического способа.

Катионы марганца имеют меньший ионный радиус, по сравнению с замещаемыми катионами кальция, что делает кристаллическую решетку ГА менее устойчивой к нагреву. В отличие от ГА, устойчивого до 1300 °С, Мn-ГА начинает разлагаться уже при 700-800 °С с выделением фаз незамещенного ГА,  $Ca_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$  и  $Mn_3O_4$ .

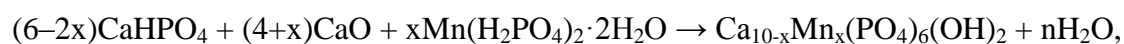
*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 121032500064-8).*

## Mn-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE: SYNTHESIS, STRUCTURE, THERMAL PROPERTIES

N.V. Bulina, N.V. Eremina, M.A. Mikhailenko, I.Y. Prosanov, O.B. Vinokurova  
*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: eremina@solid.nsc.ru*

The widespread use of synthetic hydroxyapatite {HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>} in medicine is explained by its chemical similarity to the main mineral component of human bone tissue. Synthetic HA is a non-toxic material that is biocompatible and osteoconductive. The introduction of manganese cations into the structure of HA can significantly enhance the existing properties by increasing the activity and proliferation of osteoblasts that synthesize the intercellular matrix of growing bone tissue.

This paper presents the results of study of a set of Mn-substituted HA samples obtained by mechanochemical treatment in a planetary ball mill AGO-2 of a mixture of initial reagents according to reaction:



where  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$

It has been established that a set of single-phase HA samples with different degrees of substitution can be obtained by mechanochemical treatment of the mixture for 30 minutes while maintaining the charge state of manganese. Mn<sup>2+</sup> cations occupy the positions of Ca<sup>2+</sup> cations with predominating in Ca2 position. Studies by X-ray diffraction analysis and EPR spectroscopy indicate that  $x = 1$  is the limit of substitution for the mechanochemical method.

Manganese cations have a smaller ionic radius compared to calcium cations, which are substituted, making the HA crystal lattice less stable to heating. Unlike HA, which is stable up to 1300 °C, Mn-HA decomposes already at 700-800 °C with releasing of unsubstituted HA, Ca<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

*The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (project No. 121032500064-8).*

## INVESTIGATION OF SINTERED IRON MATRIX COMPOSITES WITH CARBIDE STRENGTHNING

A.V. Baranovskiy, G.A. Pribytkov

*Institute of Strength Physics and Materials Science SAB RAS,  
 Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: tonbitt@ispms.ru*

Iron matrix composites, strengthened by solid dispersed inclusions, are used as construction materials in friction and abrasive wear units [1]. The most promising reinforcing material in such composites is TiC, which has the highest hardness among metal carbides, depending on the stoichiometry state of the compound and an equiaxial particle shape. It is promising to synthesize “TiC + Me-binder” metal matrix composites (MMC) with submicron carbide phase using of  $Ti_xFe_y$  intermetallic compounds. Most intermetallic compounds have high hardness and low plasticity and therefore can be milled to micron and submicron powders with high specific reaction surface values.

Iron matrix composites for research were obtained by sintering of mechanically activated powder mixture of carbon (soot) with TiFe or  $Fe_2Ti$ . The phase composition of composites is represented by titanium carbide and alpha iron (Table 1). In the structure of a composite sintered from a mixture containing the  $Fe_2Ti$  intermetallic compound, the main part of the carbide is localized in the form of dispersed inclusions in the volume of the steel binder. In a composite sintered from a mixture with FeTi, the volume fraction of carbide is one and a half times higher than the fraction of  $\alpha$ -Fe, so the metal phase is present in the structure in the form of a mechanical mixture with titanium carbide.

Table 1. Phase composition (vol. %) of sintered products from mechanically activated mixtures.

№	Sample	Phase composition, vol. %		
		$\alpha$ -Fe(Cr)	TiC	Others
1	$Fe_2Ti+C$	54	45	1.0 (Ti)
2	FeTi+C	40.3	57.3	0.8 ( $\gamma$ -Fe), 1.6 (FeTi)

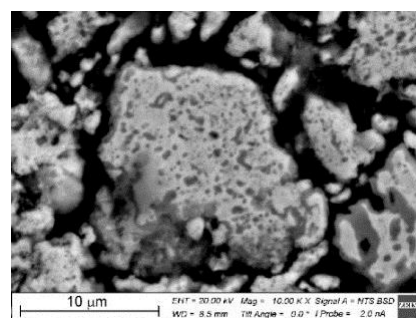


Fig. 1. SEM image of sintered MA mixture of  $Fe_2Ti+C$  composition.

*The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00106.*

[1] Svistun L.I. Constructional carbide steels: A review of their fabrication, properties, and application. Russ. J. Non-ferrous Metals, 2010. № 51, pp. 188–196.

## СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА



В.И. Чемберлиди<sup>1,2</sup>, А.С. Улихин<sup>1</sup>, М.А. Михайленко<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

Известно, что электролиты с ионной проводимостью не только применяются в промышленности (производство аккумуляторов, топливных элементов), но и являются неотъемлемой частью электрохимии (электролиз) и биологии (передача нервных импульсов). С упоминанием электрохимии стоит сказать, что к ионной проводимости можно отнести не только растворы, но и твердые соли вместе с ионными расплавами.

В настоящее время электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов являются наиболее приоритетной областью исследования, особенно электролиты по ионам натрия и лития, так как считается, что они обладают высокой электропроводительной способностью. За последние годы наблюдается рост количества работ направленных на поиск новых твердых электролитов.

Твердые растворы на основе алюмината калия являются одними из наиболее высокопроводящих твердых калий-катионных проводников, что является весомым аргументом в пользу продолжения исследования их свойств с целью дальнейшего использования в качестве ионпроводящей компоненты в твердотельных электрохимических устройствах.

Работа посвящена синтезу соединения состава  $1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2,25\text{K}_2\text{O}$  и влиянию способа спекания на его транспортные свойства.

*Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500065-5.*

## SYNTHESIS AND TRANSPORT PROPERTIES OF THE COMPOUND

### $1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2.25\text{K}_2\text{O}$

V.I. Chemberlidi<sup>1,2</sup>, A.S. Ulihin<sup>1</sup>, M.A. Mikhailenko<sup>1</sup>, N.F. Uvarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

It is known that electrolytes with ionic conductivity are not only used in industry (production of batteries, fuel cells), but are also an integral part of electrochemistry (electrolysis) and biology (transmission of nerve impulses). With the mention of electrochemistry, it is worth saying that ionic conductivity can include not only solutions, but also solid salts along with ionic melts.

Currently, electrolytes with conductivity through alkali metal cations are the highest priority area of research, especially electrolytes through sodium and lithium ions, since they are believed to have high electrical conductivity. In recent years, there has been an increase in the number of works aimed at searching for new solid electrolytes.

Solid solutions based on potassium aluminate are among the most highly conductive solid potassium cation conductors, which is a strong argument in favor of continuing the study of their properties with a view to further use as an ion-conducting component in solid-state electrochemical devices.

The work is devoted to the synthesis of a compound with the composition  $1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2.25\text{K}_2\text{O}$  and the influence of the sintering method on its transport properties.

*The work was supported by the State Assignment of the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, project No. 121032500065-5.*



## ДВУХФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ ТИПА «ПЕРОВСКИТ-ФЛЮОРИТ» КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА

О.В. Черендина, Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, М.О. Хохлова, М.В. Арапова,  
А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: cherendina@solid.nsc.ru*

Этилен является одним из самых производимых углеводородов в мире, занимая чрезвычайно важную роль в промышленности. Окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) является энергоэффективным и экономически выгодным способом получения этилена, который может значительным образом снизить углеродный след. Целью данной работы являлось исследование микротрубчатых (МТ) мембран на основе композита SFM5-GDC в реакции ОДЭ [1].

Композиты SFM5-GDC (20 масс. %, 80 масс. %) были получены методом Пекини и аттестованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Измерения кислородной проницаемости были проведены на МТ мембранах, полученных из композитов SFM5-GDC методом фазовой инверсии. Высокотемпературные эксперименты по исследованию каталитической активности МТ мембран в реакции ОДЭ проводились на воздухе и в CO<sub>2</sub>-содержащей атмосфере.

В данной работе получены зависимости потоков кислорода от температуры и парциального давления кислорода в МТ мембранах состава SFM5-GDC. Определена энергия активации процесса кислородного транспорта. Исследована каталитическая активность МТ мембран на основе SFM5-GDC в реакции ОДЭ в зависимости от температуры. Продемонстрирована возможность получения этилена в МТ кислород-проницаемой мембране на основе SFM5-GDC с помощью нагрева переменным током. Показано, что при использовании альтернативного нагрева МТ мембраны переменным током может быть достигнута высокая селективность по этилену (~96%).

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 23-43-00130.*

[1] *Liang F. et al. Cobalt-free dual-phase oxygen transporting membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane // Separation and Purification Technology. – 2019. – Т. 211. – С. 966-971.*

**«PEROVSKITE-FLUORITE» DUAL-PHASE SYSTEMS AS CATALYTIC  
MEMBRANE REACTORS FOR ETHYLENE PRODUCTION**

O.V. Cherendina, E.V. Shubnikova, O.A. Bragina, M.O. Khokhlova, M.V. Arapova,  
A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: cherendina@solid.nsc.ru*

Ethylene is a commercially important product in the fields of automotive and petroleum refining, and the gas itself is one of the most commonly produced hydrocarbons globally. A promising direction in this field is the use of a microtubular oxygen permeable membrane as a membrane reactor, which is represented by non-stoichiometric MIEC oxides with perovskite structure, possessing high mixed oxygen-electron conductivity. In this work, we present dual phase system based on SFM5-GDC as catalytic microtubular membrane reactor for ethylene production. [1].

SFM5-GDC composites (20 wt%, 80 wt%) were prepared by the Pechini method and validated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Oxygen permeability measurements were performed on microtubular membranes prepared from SFM5-GDC composites by the phase inversion method. High-temperature experiments to investigate the catalytic activity of the membranes in the oxidative dehydrogenation reaction of ethane were carried out in air and in a CO<sub>2</sub>-containing atmosphere.

In this work, the dependences of oxygen fluxes on temperature and oxygen partial pressure on MT membranes of SFM5-GDC composition were obtained. The activation energy of the oxygen permeation process was determined. The catalytic activity of SFM5-GDC-based MT membranes in the reaction of oxidative dehydrogenation of ethane as a function of temperature was investigated. The possibility of ethylene production by oxidative dehydrogenation of ethane in SFM5-20GDC-based microtubular oxygen-permeable membrane reactor with alternating current has been demonstrated. It is shown that high selectivity for ethylene can be achieved by using AC heating.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-43-00130.*

[1] *Liang F. et al.* Cobalt-free dual-phase oxygen transporting membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane // Separation and Purification Technology. – 2019. – T. 211. – C. 966-971.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ**

Д.О. Дормидонова<sup>1</sup>, И.Н. Багрянцева<sup>1</sup>, А.А. Алексеенко<sup>2</sup>, В.Г. Пономарева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [ponomareva@solid.nsc.ru](mailto:ponomareva@solid.nsc.ru),*

<sup>2</sup>*ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, 344006, Россия*

В среднетемпературном диапазоне (150-250°C) высокой протонной проводимостью обладает кислая соль CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, претерпевающая обратимый фазовый переход, сопровождающийся увеличением проводимости на несколько порядков величины (6\*10<sup>-2</sup> См/см, T=235°C). ТЭ с мембранами на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> обладают рядом преимуществ, таких как устойчивость к отравлению Pt-катализатора сопутствующими газами (CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>), высокие скорости электродных реакций. В то же время поиск оптимальных составов электродов и способов создания эффективного интерфейса с электролитом остаются важными вопросами для данного типа ТЭ.

Целью данной работы являлось исследование электрохимических характеристик ТЭ с мембраной из CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с электродными композициями на различных углеродных носителях. В качестве электродных композиций использовались электрокатализаторы с различным содержанием нанесенной платины, полученные в ООО «Прометей РД» и осаждением Pt на одностенные нанотрубки фирмы OCSiAl (ОУНТ). Одна из задач изучения состояла в минимизации содержания платины при максимальной площади поверхности носителя, что обычно проводят в присутствии различных стабилизаторов агрегации, как правило, поверхностно-активных веществ (поливинилпирролидон).

Были исследованы фазовый состав и морфологические характеристики электродных композиций из Pt, нанесенных на ОУНТ, оценен размер ОКР частиц. Методом ЦВА была определена площадь электрохимически активной поверхности. Показана стабильность размера частиц Pt при рабочей температуре ТЭ (T~245°C). Были проведены испытания МЭБ с твердым электролитом CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, а также CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – NDs. Электродные композиции состояли из мелкодисперсной соли CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (~200 нм), полученной с помощью бисерной мельницы и Pt на углеродном носителе Vulcan XC72 (Pt 30–60 масс. %), а также на ОУНТ. На мембрану (l=0.6 мм, d=1.2 см) с помощью одноосного прессования наносили электродные композиции для получения хорошего механического контакта. Для измерений была создана специальная электрохимическая ячейка, предусматривающая контроль температуры, скорость, влажность и состав подаваемых газов. Первые экспериментальные данные по удельным электрохимическим характеристикам ТЭ (130 мА/см<sup>2</sup>) показывают перспективу дальнейших исследований и совершенствования состава электродных композиций, метода сборки, а также уменьшения толщины мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23–23–00619.*

## RESEARCH ON THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MEDIUM-TEMPERATURE FUEL CELLS BASED ON CESIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE

D. Dormidonova<sup>1</sup>, I. Bagryantseva<sup>1</sup>, A. Alekseenko<sup>2</sup>, V. Ponomareva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Southern Federal University, Zorge Str., 7, Rostov-on-Don, 344006, Russia*

In the medium temperature range (150-250°C), the acid salt CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> has high proton conductivity, undergoing a reversible phase transition, accompanied by an increase in conductivity by several orders of magnitude ( $6 \cdot 10^{-2}$  S/cm, T=235°C). Fuel cells with membranes based on CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> have a number of advantages, such as resistance to poisoning of the Pt catalyst by accompanying gases (CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>), and high rates of electrode reactions. At the same time, the search for optimal electrode compositions and methods for creating an effective interface with the electrolyte remain important issues for this type of fuel cell.

The purpose of this work was to study the electrochemical characteristics of FCs with a CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> membrane and electrode compositions on various carbon supports. As electrode compositions, we used electrocatalysts with different contents of supported platinum, obtained at Prometey RD LLC and by deposition of Pt on single-walled carbon nanotubes from OCSiAl (SWCNT). One of the aim of the study was to minimize the platinum content while maximizing the surface area of the support, which is usually carried out in the presence of various aggregation stabilizers, usually surfactants like polyvinylpyrrolidone.

The phase composition and morphological characteristics of Pt electrode compositions deposited on SWCNTs were investigated, and the particle size distribution was assessed. The area of the electrochemically active surface was determined using the cyclic voltammetry method. The stability of the Pt particle size at the operating temperature of the fuel cell (T~245°C) has been demonstrated. Tests were conducted on membrane-electrode assemblies with solid electrolyte CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, as well as CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – NDs. The electrode compositions consisted of finely dispersed salt CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (~200 nm), obtained using a bead mill and Pt on a Vulcan XC72 carbon support (Pt 30–60 wt.%), as well as on SWCNTs. Electrode compositions were applied to the membrane (l=0.6 mm, d=1.2 cm) using uniaxial pressing to obtain good mechanical contact. A special electrochemical measuring cell was created, which provides control of temperature, flowing rate, humidity and composition of the supplied gases. The first experimental data on the specific electrochemical characteristics of FCs (130 mA/cm<sup>2</sup>) show the prospect of further research and improvement of the composition of the electrodes, the assembly method, as well as reducing the thickness of the membrane.

*This work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00619.*

## БИКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CuO/ZnO ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В.Р. Чжоу<sup>1,2</sup>, О.В. Бакина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
пр-кт Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия, e-mail: chzhou.vr@ispms.ru,*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия*

Загрязнение воды токсичными органическими соединениями вызывает обеспокоенность научного сообщества. Низкое качество воды является причиной различных заболеваний. В связи со сложившейся экологической ситуацией возникает необходимость в более эффективном методе очистки воды [1]. Фотохимическое окисление воды в присутствии бикомпонентных наночастиц фотокатализаторов является перспективным решением данной проблемы. Значительное внимание привлекли наночастицы ZnO и CuO благодаря своей зонной структуре. Формирование *p-n* гетероперехода между такими частицами приводит к разделению электроно-дырочных пар, способствуя активному формированию активных форм кислорода. [2].

В представленной работе наночастицы ZnO/CuO со средним размером до 100 нм были получены электрическим взрывом проволочек. Фотохимическая активность была исследована в реакции разложения модельного красителя Метиленового синего при облучении видимым светом. Показано, что гетерофазные фотокатализаторы демонстрируют повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с ZnO. Кроме того, активность увеличивалась при увеличении содержания ZnO в наночастицах. При оценке антимикробной активности лучший результат также был получен при использовании частиц с наибольшим содержанием ZnO.

*Работа выполнена при поддержке Программы развития ТГУ («Приоритет-2030»).*

[1] Nguyen T.T.T., Nguyen Y.N.N., Tram X.T. et al. Green synthesis of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanoparticles using Annona glabra leaf extract for antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Т. 11. - №5. – С. 111003.

[2] Zhang G., Liu J., Zhu Y. et al. Enhanced antibacterial efficacies, corrosion resistance, and cytocompatibility of ZnO/CuO composite coatings through designed sputtering orders // Applied Surface Science. – 2023. – С. 157724.

## BICOMPONENT CuO/ZnO NANOPARTICLES FOR PERSISTENT ORGANIC COMPOUNDS DEGRADATION

V.R. Chzhou<sup>1,2</sup>, O.V. Bakina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
pr. Akademicheskii, 2/4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: chzhou.vr@ispms.ru,*

<sup>2</sup>*Tomsk State University, pr. Lenina, 36, Tomsk, 634050, Russia*

Contamination of water with toxic organic substances is currently of concern to the international scientific community. Some diseases can be caused by low water quality. Due to the current ecological situation there is a need for more effective and environmentally friendly method of water purification [1]. Photochemical oxidation of water can be a promising solution for this problem. Bicomponent nanoparticles application in the field of photocatalytic purification is promising. The combination of two components allows to form a heterojunction at the interface. ZnO and CuO nanoparticles have attracted great interest due to their zone structure. The formation of a *p-n* heterojunction between such particles will effectively inhibit electron-hole recombination, providing active formation of free radicals species [2].

In present work ZnO/CuO nanoparticles with average size up to 100 nm and spherical morphology were synthesized by electrical explosion of two twisted wires. Photocatalytic activity was studied in the reaction of Methylene blue ( $\lambda_{\max}=668$  nm) degradation under visible light irradiation. It was shown that heterostructured photocatalysts show higher photocatalytic activity in comparison to ZnO. In addition, the photodegradation efficiency of methylene blue increased with increasing zinc oxide content in the nanoparticles. The antimicrobial activity of the nanoparticles was determined by suspension method. The best result was also obtained in the presence of nanoparticles with the highest ZnO content.

*This work was supported by TSU Development Program («Ипуопумем-2030»).*

[1] Nguyen T.T.T., Nguyen Y.N.N., Tram X.T. et al. Green synthesis of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanoparticles using *Annona glabra* leaf extract for antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – T. 11. - №5. – C. 111003.

[2] Zhang G., Liu J., Zhu Y. et al. Enhanced antibacterial efficacies, corrosion resistance, and cytocompatibility of ZnO/CuO composite coatings through designed sputtering orders // Applied Surface Science. – 2023. – C. 157724.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ  
ЭТЕРИФИКАЦИИ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

А.А. Догадина<sup>1,2</sup>, Д.В. Масленников<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: anna.dogadina16@gmail.com*

Благодаря распространённости, низкой стоимости и нетоксичности, крахмал представляет интерес в качестве материала для различных областей человеческой деятельности. Для расширения функциональных свойств крахмала используется его модифицирование. Существует широкий спектр физических и химических методик модификации крахмала, которые для улучшения эффективности могут быть использованы в комплексе. В данной работе исследуется влияние предварительной термической обработки крахмала в различных условиях на эффективность его этерификации лимонной кислотой. Целью данной работы является улучшение функциональных свойств модифицированных цитратов крахмала.

В работе использовалась термическая предобработка крахмала в отсутствие и в избытке воды на основе методик, описанных в литературе [1, 2]. Проведён сравнительный анализ цитратов из термически обработанных крахмалов с образцом цитрата на основе нативного крахмала. Показано, что термообработка существенно не влияет на степень замещения при реакции этерификации, но при этом оказывает значительное влияние на функциональные свойства конечных цитратов крахмала. Обнаружено, что цитраты, полученные из крахмалов, подвергшихся сухой термообработке, имеют улучшенную способность к сорбции воды. Цитрат крахмала, подвергшийся термообработке в избытке воды, проявляет свойства гидрогеля. Все полученные цитраты показали высокую резистентность к действию пищеварительных амилолитических ферментов.

[1] Lei N. et al. Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 147. P. 109–116.

[2] Gao W. et al. Physicochemical properties of corn starch affected by the separation of granule shells // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 164. P. 242–252.

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THERMAL PRE-TREATMENT OF STARCH ON THE EFFECTIVENESS OF THE ETHERIFICATION REACTION WITH CITRIC ACID AND THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF THE FINAL PRODUCTS

A.A. Dogadina<sup>1,2</sup>, D.V. Maslennikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: anna.dogadina16@gmail.com*

Due to its widespread availability, low cost, and non-toxicity, starch is of interest as a material for various areas of human activity. To expand the functional properties of starch, its modification is used. There is a wide range of physical and chemical methods for starch modification, which can be used in combination to improve efficiency. This study investigates the effect of preliminary thermal treatment of starch under various conditions on the efficiency of its esterification with citric acid. The aim of this study is to improve the functional properties of modified starch citrates.

The study used thermal pre-treatments of starch in the absence and excess of water, based on methods described in the literature [1, 2]. A comparative analysis was conducted of citrates from thermally treated starches with a sample of citrate based on native starch. It was shown that thermal pretreatments do not significantly affect the degree of substitution in the esterification reaction, but at the same time have a significant effect on the functional properties of the final starch citrates. It was found that citrates obtained from starches subjected to dry thermal treatment have an improved ability to absorb water. The starch citrate subjected to thermal treatment in excess water exhibits hydrogel properties. All obtained citrates showed high resistance to the action of digestive amylolytic enzymes.

[1] Lei N. et al. Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 147. P. 109–116.

[2] Gao W. et al. Physicochemical properties of corn starch affected by the separation of granule shells // *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 164. P. 242–252.



## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЕЙ ВИСМУТА НА ПРИМЕРЕ СУКЦИНАТОВ

Т.Н. Дребушак<sup>1</sup>, Е.В. Тимакова<sup>1,2</sup>, Л.И. Афолина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: dtn0409@solid.nsc.ru,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия

Соединения висмута и, в частности, алифатические карбоксилаты, широко используются в медицине благодаря своему противомикробному и антибактериальному действию. Но интерес к такого рода соединениям связан не только с медицинским применением. Соли висмута могут образовывать координационные полимеры разной размерности. А в настоящее время наблюдается повышение интереса к металлорганическим гибридным материалам в связи с потенциальным применением во многих областях, таких как люминесценция, нелинейная оптика, адсорбция газов, катализ и т. д.

В данной работе представлены результаты анализа кристаллических структур двух новых солей висмута с янтарной кислотой [1]. Соединение  $[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**) - это двумерный полимер, в котором полимерные слои, соединены друг с другом водородными связями. Соединение  $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**II**) - трехмерный полимерный каркас. Оба соединения содержат в своей структуре депротонированные молекулы янтарной кислоты ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ) в двух разных конформациях (*trans* и *gauche*). Некоторые молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  координируют катионы  $\text{Bi}^{3+}$ . «Свободные» молекулы воды располагаются в межслоевом пространстве в **I** и в порах полимерного каркаса в **II**. Координационные полиэдры ( $\text{BiO}_9$  в **I**,  $\text{BiO}_9$  и  $\text{BiO}_7$  в **II**) сильно искажены. В соединении **II** геометрия полиэдров такова, что возможно присутствие активной неподеленной электронной пары, что требует дальнейшего изучения физико-химических свойств этого полимера.

[1] E.V. Timakova, L.I. Afonina, T.N. Drebushchak, B.A. Zakharov. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2023. Vol. 79. 409-416.

## STRUCTURAL FEATURES OF BISMUTH SALTS BY THE EXAMPLE OF SUCCINATES

T.N. Drebuschak<sup>1</sup>, E.V. Timakova<sup>1,2</sup>, L.I. Afonina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dtn0409@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University,  
Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia*

Bismuth compounds, and in particular aliphatic carboxylates, are widely used in medicine due to their antimicrobial and antibacterial effects. But interest in these types of compounds is associated not only with medical use. Bismuth salts can form coordination polymers of different dimensions. And currently, there is an increasing interest in metal-organic hybrid materials due to potential applications in many fields, such as luminescence, nonlinear optics, gas adsorption, catalysis, etc.

This paper presents the results of an analysis of the crystal structures of two new bismuth salts with succinic acid [1]. The compound  $[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**) is a two-dimensional polymer in which the polymer layers are connected to each other by hydrogen bonds. The compound  $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**II**) is a three-dimensional polymer framework. Both compounds contain in their structure the fully deprotonated succinic acid molecules ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ) in two different conformations (*trans* and *gauche*). Some  $\text{H}_2\text{O}$  molecules coordinate  $\text{Bi}^{3+}$  cations. “Free” water molecules are located in the interlayer space in **I** or in the pores of the polymer framework in **II**. The coordination polyhedra ( $\text{BiO}_9$  in **I**,  $\text{BiO}_9$  and  $\text{BiO}_7$  in **II**) are highly distorted. In compound **II**, the geometry of the polyhedra is such that the presence of an active lone pair of electrons is possible, which requires further study of the physicochemical properties of this polymer.

[1] E.V. Timakova, L.I. Afonina, T.N. Drebuschak, B.A. Zakharov. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2023. Vol. 79. 409-416.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА  
 $\alpha$ -ПИРАЗИНАМИДА РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ ПРИ ПОМОЩИ  
ПРОГРАММНОГО КОДА DEFORMCELL И ПАКЕТА VASP**

А.С. Дубок<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.dubok1@g.nsu.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: denis.rychkov@solid.nsc.ru*

В последние десятилетия были разработаны различные подходы к прогнозированию механических свойств кристаллов с помощью компьютерного моделирования. Важные для современной химии твердого тела и материаловедения упругие постоянные могут быть получены с помощью экспериментальных и расчетных методов. В этой связи важно рассчитывать и анализировать механические свойства молекулярных кристаллов, используя современное программное обеспечение для расчётов методом DFT и скрипты для автоматизации этих расчетов.

Механические характеристики полиморфных модификации пиразинамида монокристаллов в значительной степени определяются межмолекулярными взаимодействиями. Кристаллы  $\alpha$ -формы пиразинамида проявляют пластичность при механических нагрузках. В современной литературе приведены только экспериментальные данные о его пластичности, поэтому для понимания механизма этого явления необходимо дополнить их DFT-расчетами.

Расчеты механических свойств проводились в полу-автоматизированном режиме с использованием скрипта Deformcell python2.4, предназначенного для расчетов с использованием пакета Vienna ab initio simulation package и способного модифицировать его стандартные геометрические файлы. Для кристаллов  $\alpha$ -пиразинамида были проведены виртуальные испытания на изотропное и одноосное сжатие, а также получены и проанализированы соответствующие механические характеристики гнущегося кристалла.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ (проект № 23-73-10142).*

**COMPUTATIONAL STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES  
OF  $\alpha$ -PYRAZINAMIDE IDEAL CRYSTAL USING DEFORMCELL PYTHON  
SCRIPT AND VASP SOFTWARE**

A.S. Dubok<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a.dubok1@g.nsu.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: denis.rychkov@solid.nsc.ru*

Various approaches for predicting the mechanical properties of crystalline materials using computer modelling have been developed in last decades. Such characteristics as Bulk modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, etc. are crucial for modern solid state chemistry and materials sciences and can be obtained using various experimental and computational techniques. Thus it is important to calculate and analyze mechanical properties for molecular crystals using modern DFT software and helpful scripts to automate these calculations.

Pyrazinamide polymorphs were chosen as a system where mechanical characteristics of single crystals are significantly determined by intermolecular interactions. Crystals of  $\alpha$ -pyrazinamide polymorph exhibit plasticity under mechanical stress. Literature review provides only experimental data of its plasticity and thus should be supplemented by DFT calculations to help understanding the mechanism of this phenomenon.

Mechanical properties calculations were performed via semi-automated workflow using Deformcell python2.4 script which is designed for calculations using Vienna ab initio simulation package and capable for modification of its standard geometry files. Virtual hydrostatic and axial compression tests were performed for  $\alpha$ -pyrazinamide crystals, calculating energy – strain dependence and were supplemented by elastic moduli calculations using second order derivatives. Major mechanical characteristics of bending crystal were obtained and analyzed in this work.

*This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 23-73-10142.*

## ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.Н. Дьячкова<sup>1</sup>, Т.Ф. Григорьева<sup>2</sup>, Е.Т. Девяткина<sup>2</sup>, С.В. Восмериков<sup>2</sup>, В.А. Осипов<sup>1</sup>,  
А.Ф. Ильющенко<sup>1</sup>, Н.З. Ляхов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа НАН Беларуси,  
Платонова, 41, Минск, 220005, Республика Беларусь, e-mail: dyachkova@tut.by,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

Для дефектоскопии материалов и изделий, а также в медицинской практике для лечения опухолей разработаны установки – бетатроны, которые в последнее время пользуются спросом. Бетатроны выгодно отличаются от других типов ускорителей электронов простотой, малой массой, удобством в эксплуатации и малыми затратами на изготовление. Несмотря на растущий интерес к использованию бетатронов для дефектоскопии и диагностики материалов и изделий, а также в медицине и других областях, их внедрение в ряде случаев ограничивается необходимостью защиты окружающего пространства от ионного излучения. Для радиационной защиты применяются материалы на основе вольфрама, так как сочетают радиографическую плотность (более чем на 60 % плотнее свинца), обрабатываемость, хорошую коррозионную стойкость, высокую радиационную способность поглощения и высокую прочность.

Для взаимодействующих металлов системы W-Cu метод кратковременной механической активации не позволяет создать однородное распределение Cu в W; в результате сжимаемость композита отсутствует. В системах W-Ni и W-Fe при механической активации достигается однородное распределение Ni и Fe в W, композиты обладают удовлетворительной сжимаемостью. Для улучшения прессуемости при механоактивации вводили смазочные материалы в виде стеарата цинка, стеариновой и лауриновой кислот, что обеспечило формуемость порошков системы W-Cu и увеличило плотность компактирования на 25...40%. Плотность составов W-Fe после спекания при 1250 °С практически не меняется, а при 1450 °С снижается; в составе W-Ni усадка происходит при 1250 °С и уменьшается при 1450 °С. Прочность спеченных композиций из механоактивированных порошков на основе W зависит от режимов прессования и спекания.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России ИХТТМ СО РАН (Рег. № 121032500062-4).*

## PSEUDO-ALLOYS BASED ON TUNGSTEN FOR PROTECTION AGAINST IONIZING RADIATION

L.N. Dyachkova<sup>1</sup>, T.F. Grigoreva<sup>2</sup>, E.T. Devyatkina<sup>2</sup>, S.V. Vosmerikov<sup>2</sup>, V.A. Osipov<sup>1</sup>,  
A.F. Ilyushchenko<sup>1</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Acad. O.V. Roman Powder Metallurgy Institute,*

*Platonova str., 41, Minsk, 220005, Republic of Belarus, e-mail: dyachkova@tut.by,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

For flaw detection of materials and products during control and diagnostics, as well as in medical practice for the treatment of tumors, installations have been developed - betatrons, which have recently been in demand and are supplied to industrial enterprises and medical institutions. Betatrons compare favorably with other types of electron accelerators in their simplicity, low weight, ease of operation and low manufacturing costs. Despite the growing interest in the use of betatrons for flaw detection of materials and products for control and diagnostics, as well as in medicine and other fields, their implementation is limited by the need to protect the environment from ion radiation. Tungsten alloys are used for radiation protection because they combine radiographic density (more than 60% denser than lead), machinability, good corrosion resistance, high radiation absorption capacity and high strength.

For interacting metals of the W-Cu system, the method of short-term mechanical activation fails to create a homogeneous distribution of Cu in W; as a result, the compressibility of the composite is absent. In the W-Ni and W-Fe systems, upon mechanical activation, a homogeneous distribution of Ni and Fe in W is achieved, and the composites have satisfactory compressibility. To improve compressibility during mechanical activation, lubricants were introduced in the form of zinc stearate, stearic and lauric acids, which ensured the moldability of the W-Cu system powders and increased the compact density by 25%...40%. The density of W-Fe compositions after sintering at 1250 °C does not change practically, and at 1450 °C it decreases; in the W-Ni composition, shrinkage occurs at 1250 °C, and decreases at 1450 °C. The strength of sintered compositions from mechanically activated powders based on W depends on the pressing and sintering modes.

**CONSTRAINED DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND HUBBARD MODEL TO  
DESCRIBE MAGNETISM IN THE CASE OF YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>**

C. Tantardini<sup>1,2</sup>, D. Fazyzbekova<sup>2</sup>, S. Levchenko<sup>3</sup>, I. Novikov<sup>3,4,5</sup>

<sup>1</sup>*Department of Materials Science and NanoEngineering, Rice University, Houston, Texas, 77005, United States of America, e-mail: christiantantardini@ymail.com,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: darina@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center, Bolshoy boulevard, 30, Moscow, 121205, Russia,*

<sup>4</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia,*

<sup>5</sup>*Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Kosygin Street, 4, Moscow, 119334, Russia*

Transition-metal compounds represent a fascinating playground for exploring the intricate relationship between structural distortions, electronic properties, and magnetic behaviour, holding significant promise for technological advancements. Among these compounds, YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Y114) is attractive due to its manifestation of a ferrimagnetic component at low temperature intertwined with distortion effect due to the charge disproportionation on Co ions, exerting profound impact on its magnetic properties. In this perspective paper, we study the structural and magnetic intricacies of the Y114 crystal. Traditionally, the investigation of such materials has relied heavily on computational modelling using density-functional theory (DFT) with the on-site Coulomb interaction correction U (DFT+U) based on the Hubbard model (sometimes including Hund's exchange coupling parameter J, (DFT+U+J) to unravel their complexities. Herein, we analysed the spurious effects of magnetic-moment delocalisation and spillover to non-magnetic ions in the lattice on electronic structure and magnetic properties of Y114. To overcome it we have applied constrained DFT (cDFT) based on the potential self-consistency approach, and comprehensively explore the Y114 crystal's characteristics in its ferrimagnetic order. We find that cDFT yields magnetic moments of Co ions much closer to the experimental values than LDA+U+J with the parameters U and J fitted to reproduce experimental lattice constants. cDFT allows for an accurate prediction of magnetic properties using oxidation states of magnetic ions as well-defined parameters. Through this perspective, we not only enhance our understanding of the magnetic interactions in Y114 crystal, but also pave the way for future investigations into magnetic materials.

**SOLUBILITY, ANTIOXIDANT PROPERTIES AND COMPLEXATION OF  
FLAVONOID QUERCETIN FROM ITS MECHANOCHEMICALLY OBTAINED  
SOLID DISPERSIONS**

V.I. Evseenko<sup>1</sup>, E.S. Meteleva<sup>1</sup>, O.Yu. Selyutina<sup>1,2</sup>, N.E. Polyakov<sup>1,2</sup>, A.V. Dushkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,*

*Institutskaya, 3, 630090, Novosibirsk, Russia*

Quercetin (QC) is a plant flavonoid, quite widely distributed in nature. Known for antioxidant activity, antiallergic properties, antiviral activity, etc. Included in a number of dietary supplements and food products. The disadvantage of this substance is its low digestibility, due to its extremely low solubility in aqueous media. We obtained mechanochemically solid dispersions of the quercetin substance with specially selected “auxiliary” substances, which upon dissolution form supramolecular structures - micelles or complexes [1], including quercetin molecules. As such substances, we used the polysaccharide arabinogalactan isolated from larch wood (AG), the disodium salt of glycyrrhizic acid Na<sub>2</sub>GA and the dry extract of Ural licorice roots (EXT), containing glycyrrhizic acid.

The observed properties of mechanochemically obtained compositions - increased solubility, resistance to oxidation, reduction of time of spin-spin NMR relaxation - are explained by the formation of supramolecular water-soluble structures (complexes, micelles), into which QC molecules are included. In contrast, no intermolecular QC/AG complexes are formed.

*This research was carried out within the funding from the Russian Federal Ministry of Science and Higher Education (projects FWGF-2021-0003, No. 121032500061-7, No. 122040400038-4).*

[1] Dushkin A.V., Meteleva E.S., Tolstikova T.G. et al., Supramolecular systems for the delivery of the molecules of medicinal substances based on water-soluble plant metabolites. Physicochemical, pharmacological properties and the features of mechanochemical preparation // Chemistry for Sustainable Development, 2019, No. 3, P. 206-216.



## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Na- И K-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

А.А. Евтеева<sup>1</sup>, Н.В. Еремина<sup>2</sup>, С.В. Макарова<sup>2</sup>, О.Б. Винокурова<sup>2</sup>, Н.В. Булина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,

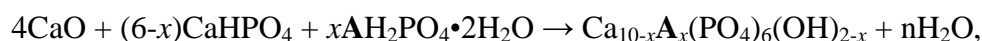
пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Гидроксиапатит (ГА) является одним из основных компонентов костной и зубной ткани человека и животных и широко применяется в различных областях медицины. Синтетический ГА не обладает достаточной прочностью и антибактериальными свойствами. Значительно улучшить требуемые характеристики позволяет введение в его структуру различных ионов-заместителей. В решетке ГА могут быть замещены все ионы, возможно как изовалентное, так и гетеровалентное замещение на ионы других химических элементов или их группы. Присутствие натрия в ГА усиливает клеточную адгезию и улучшает метаболизм костных тканей. ГА допированный ионами калия обладает большей биосовместимостью с тканями человека. Калий положительно влияет на биоминерализацию и регулирует многие биохимические процессы.

В данной работе представлены результаты механохимического синтеза Na и K-замещенных гидроксиапатитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в соответствии с уравнением реакции:



где А – ион натрия или калия, а  $x = 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2$ .

Установлено, что введение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в структуру ГА приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, причем наибольшее влияние наблюдается в случае введения  $\text{K}^+$ , что согласуется с изменением ионных радиусов реализованных вариантов замещения. Размер кристаллитов с ростом концентрации заместителей снижается в обоих случаях и не зависит от типа выбранного заместителя. Предел замещения для случая введения  $\text{Na}^+$  составляет  $x = 2$ , а для случая введения  $\text{K}^+$  –  $x = 2.5$

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 121032500064-8).*

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Na- AND K-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE

A.A. Evteeva<sup>1</sup>, N.V. Eremina<sup>2</sup>, S.V. Makarova<sup>2</sup>, O.B. Vinokurova<sup>2</sup>, N.V. Bulina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

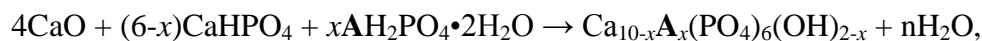
*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: [eremina@solid.nsc.ru](mailto:eremina@solid.nsc.ru)*

Hydroxyapatite (HA) is a major component of human and animal bones and teeth and is widely used in various medical fields. Synthetic HA has poor strength and antimicrobial activity. The required properties can be significantly improved by introducing various substituent ions into its structure. All ions in the HA lattice can be substituted, both isovalent and heterovalent substitution with ions of other chemical elements or their groups is possible. Sodium doped HA increases cell adhesion and improves bone metabolism. HA doped with potassium ions has better biocompatibility with human tissues. Potassium has a positive effect on biomineralisation and regulates many biochemical processes.

This paper presents the results of the mechanochemical synthesis of Na and K-substituted hydroxyapatites in an AGO-2 planetary ball mill in accordance with the reaction equation:



where **A** is a sodium or potassium ion, and  $x = 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2$ .

It has been established that the introduction of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions into the HA structure leads to an increase in the unit cell parameters, and the greatest effect is observed in the case of the introduction of  $\text{K}^+$ , which is consistent with the change in the ionic radii of the implemented substitution options. The crystallite size decreases with increasing concentration of substituents in both cases and does not depend on the type of substituent chosen. The substitution limit for the case of introduction of  $\text{Na}^+$  is  $x = 2$  and for the case of introduction of  $\text{K}^+$  –  $x = 2.5$ .

*The work was carried out within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS (project 121032500064-8).*

## REACTIVITY OF ALUMINA PRECURSORS IN $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ SPINEL SOLID-STATE FORMATION

N.V. Filatova, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin, M.S. Maloivan, I.I. Zonina, A.S. Vlasenkov  
*Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Sheremetev Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia, e-mail: zyanata@mail.ru*

It was compared the reactivity of various alumina precursors in magnesia spinel formation: industrial powders (corundum powder KP, alumina: metallurgical GC, non-metallurgical G-00, reactive RG) and the xerogel combustion product (XCP) from aluminum nitrate with citric acid under conditions of mechanical activating treatment and without it.

The infrared spectra of corundum and periclase after mechanical treatment of various types (impact-abrasion in a planetary mill (PM), abrasion in a ball-ring mill (BRM)) were analyzed. It has been found that short-term action not only activated the components, but also contributed to the destruction of adsorption compounds at the preparation stage.

The effect of mechanical activation of reagents on spinel yield was analyzed. The obtained values of the effective reaction rate constants (table) indicated a greater efficiency of mechanical treatment, including an impact component, with the combined activation of periclase and corundum/alumina. Co-treatment of reagents in a planetary mill (PM) made it possible to increase the reaction rate by 6 times, while abrasion in a ball-ring mill was only 1.7 times. Pretreatment of one mixture component in PM was the most expedient for periclase, and is also the most profitable energetically and technologically due to the treatment of only one component of reduced hardness. The use of XCP in the spinel synthesis was very effective, because it accelerated the process by ~4 times even without preliminary activation by mechanical means.

Table. Effective rate constants of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  formation (1300 °C). P – periclase, C - corundum.

Reaction mixture and treatment mode	Rate constants $K \cdot 10^6, \text{sec}^{-1}$
P+C (simple mixture)	$1.7 \pm 0.1$
P+[C (PM)]	$4.1 \pm 0.2$
[P(PM)]+C	$8.3 \pm 0.2$
(P+C) (PM)	$10.1 \pm 0.5$
(P+C) (BRM)	$2.9 \pm 0.2$
(P+GC) (PM)	$10.0 \pm 0.8$
(P+G-00) (PM)	$10.5 \pm 0.4$
(P+RG) (PM)	$10.8 \pm 0.5$
XCP+P	$7.3 \pm 0.2$

*The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research work (Topic No. FZZW-2024-0004).*

**OXYGEN EXCHANGE IN MIXED IONIC ELECTRONIC CONDUCTIVITY  
PEROVSKITE-LIKE OXIDE: LANTHANUM STRONTIUM FERRITE DOPED  
TANTALUM**

M. Fouad<sup>1,2</sup>, I. Kovalev<sup>2</sup>, R. Guskov<sup>2</sup>, M. Popov<sup>2</sup>, A. Nemudry<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: fouad@solid.nsc.ru*

Researchers are focusing on developing environmentally friendly, sustainable fuels to combat global warming and reduce greenhouse gas emissions. Fuel cells are a promising energy source with high efficiency, sustainability, and flexibility [1, 2]. Clean energy requires cathode materials with high mixed ionic electronic conductivity (MIEC) [3]. Lanthanum strontium ferrites oxides ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ) are mixed ionic electronic conductors used as cathode materials in solid oxide fuel cells [4]. However, their performance is insufficient compared to SOFC demands. Improved methods include composite cathodes, metal ion doping, and surface modification [5].

In this study, a doping approach was used to synthesize tantalum-doped lanthanum strontium ferrite perovskite ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ ). Tantalum may effectively stabilize the perovskite lattice. The powders of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.015, 0.035, 0.05, 0.1$ ) was synthesized by a solid-state reaction. The characteristics and microstructural were studied by XRD and SEM respectively. Equilibrium properties and kinetic properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.965}\text{Ta}_{0.035}\text{O}_{3-\delta}$  were studied by oxygen partial pressure relaxation [6] and a quasi-equilibrium oxygen release [7]. Equilibrium isothermal diagram “lg  $p\text{O}_2 - 3-\delta - T$ ” of LSFT0.035 was constructed. The equilibrium exchange rate  $R_0$  and chemical diffusion coefficient in oxide  $D_{\text{chem}}$  were determined. It was shown that the linear free-energy relationship is of the Brønsted–Evans–Polanyi type.

[1] Liu W., Cui Y., Du X., Zhang Z., Chao Z., Deng Y. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis // *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9.2 P. 467-472.

[2] Choudhury A., Chandra H., Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation. A review. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 20 P. 430-442.

[3] Chizhik S.A., Bychkov S.F., Voloshin B.V., Popov M.P., Nemudry A.P. Development of the Crank’s diffusion model for the case of material-gas feedback regime in gas flow reactors. // *Chemical Engineering Journal*. 2021. 420: 127711.

[4] Kindermann L., Das D., Nickel H., Hilpert K. Chemical compatibility of the  $\text{LaFeO}_3$  base perovskites ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{zFe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $z = 1, 0.9$ ;  $M = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$ ) with yttria stabilized zirconia // *Solid State Ionics*. 1996. V. 89.3-4 P. 215-220.

[5] Desta H.G., Yang Y., Teketel B. S., Yang Q., Song K., Zhu S., Lin B. Enhanced performance of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  cathode for solid oxide fuel cells by surface modification with  $\text{BaCO}_3$  nanoparticles // *Micromachines*. 2022. V. 13.6 P. 884.

[6] Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta-p\text{O}_2-T$ ” diagrams for MIEC oxides // *Phys.J Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 5527-35.

[7] Bychkov S.F., Gainutdinov I.I., Chizhik S.A., Nemudry A.P. Novel oxygen partial pressure relaxation technique for study of oxygen exchange in nonstoichiometric oxides. The model of relaxation kinetics // *Solid State Ionics*. 2018. V. 320 P. 297-304.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

М.И. Гонгола, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: m.gongola@g.nsu.ru*

Характеризация скорости поверхностной реакции оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью с кислородом из газовой фазы является важной задачей ввиду применения подобных соединений в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов. Скорость реакции поверхностного обмена при этом зависит от состава приповерхностного слоя, который в свою очередь определяется диффузией кислорода в объеме твердого вещества. Таким образом, для корректного описания релаксации системы необходимо применение математической модели, которая будет учитывать вышеперечисленные процессы, а также явно учитывать геометрию реактора и образцов.

В рамках работы разработана математическая модель релаксации парциального давления кислорода в проточном реакторе, учитывающая поверхностную реакцию выделения/поглощения кислорода из образца, а также диффузию кислорода в объеме твердой фазы. Транспорт вещества в газовой фазе полагается конвекционным. Задача решалась в осесимметричной постановке методом конечных объемов.

Представленная модель позволяет определять кинетические характеристики (скорость поверхностной реакции и константы диффузии) нестехиометрических оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью, что продемонстрировано на примере кобальтита лантана-стронция состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).*

## MATHEMATICAL MODEL OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE RELAXATION IN A FLOW REACTOR

M.I. Gongola, M.P. Popov, S.A. Chizhik, A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: m.gongola@g.nsu.ru*

Characterizing the rate of surface reaction of oxides with mixed oxygen-electronic conductivity with oxygen from the gas phase is an important task in view of the use of such compounds as cathode materials of solid oxide fuel cells. The rate of the surface exchange reaction depends on the composition of the near-surface layer, which in turn is determined by the diffusion of oxygen in the bulk of the solid. Thus, to correctly describe the relaxation of the system, it is necessary to use a mathematical model that will take into account the above processes, as well as explicitly take into account the geometry of the reactor and samples.

A mathematical model of relaxation of the partial pressure of oxygen in a flow reactor was developed, taking into account the surface reaction of the release/absorption of oxygen from the sample, as well as the diffusion of oxygen in the volume of the solid phase. The transport of matter in the gas phase is assumed to be pure convective. The problem was solved in an axisymmetric formulation by the finite volume method.

The presented model makes it possible to determine the kinetic characteristics (surface reaction rate and diffusion constants) of non-stoichiometric oxides with mixed oxygen-electronic conductivity, as demonstrated by the example of lanthanum-strontium cobaltite with the composition  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

*The research was supported by RSF grant No. 22-73-10200, <https://rscf.ru/project/22-73-10200/>.*

## СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ

Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, И.В. Ковалев, А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru*

За последние десятилетия изучение реакций кислородного обмена в оксидах со смешанной ионно-электронной проводимостью с общей формулой  $ABO_{3-\delta}$  привлекло большое внимание ученых со всего мира [1]. Первые попытки заместить катионы в подрешетках А и В привели лишь к стабилизации фазового состава за счет «блокирования» структурных переходов, а транспортные характеристики значительно снижались. Однако было показано, что при допировании высоковалентными катионами зачастую улучшает транспортные свойства оксидов. Для установления закономерности влияния допирования на функциональные характеристики оксидов при кислородном обмене, необходимо глубокое понимание механизма самого кислородного обмена, при том, что исследуемые вещества способны к значительным отклонениям стехиометрии, что сказывается на определенных характеристиках, характеризующих взаимосвязь между их равновесными и кинетическими параметрами.

Таким образом, целью данного исследования является изучение зависимостей кинетических и равновесных параметров от нестехиометрии  $\delta$  и температуры  $T$ , а также проверка наличия LFER в соответствии с принципом Бренстеда-Эванса-Поляни при помощи оригинальных методов релаксации парциального давления кислорода [2] и квазиравновесного выделения кислорода [3] с целью разработки методологии исследования, получения ориентиров для дальнейшего развития методов и совершенствования фундаментальных моделей. Для этих целей были выбраны кобальтиты стронция, легированные танталом и молибденом.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №21-79-30051.*

[1] Den Otter M.W., et. al. Theory of Oxygen Isotope Exchange // Solid State Ion. 2001, 139 (1–2), 89–94.

[2] Bychkov S.F., et. al. Novel Oxygen Partial Pressure Relaxation Technique for Study of Oxygen Exchange in Nonstoichiometric Oxides. The Model of Relaxation Kinetics // Solid State Ion. 2018, 320, 297–304.

[3] Starkov I., et. al. Oxygen Release Technique as a Method for the Determination of “ $\delta$ -PO<sub>2</sub>-T” Diagrams for MIEC Oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16 (12), 5527–5535.

## STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF MODIFIED STRONTIUM COBALTITES

R.D. Guskov, M.P. Popov, I.V. Kovalev, A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru*

Over the past decades, the study of oxygen exchange reactions in perovskite oxides with mixed ion-electron conductivity with the general formula  $ABO_{3-\delta}$  have attracted much of attention of scientists from all over the world [1]. The first attempts to replace cations in the A and B sublattices resulted only in the stabilization of the phase composition by «blocking» structural transitions, and the transport characteristics were significantly reduced. A positive effect of doping is observed, for example, in the case of doping with high-valent cations, where effects are observed in the values of oxygen conductivity/permeability, the formation of domain and nanostructured systems with facilitated oxygen diffusion etc.

In order to establish the regularity of doping effect on the functional characteristics of the oxide in oxygen exchange, a deep understanding of the mechanism of oxygen exchange itself is necessary. Close attention should be paid to the fact that the studied substances are capable of significant stoichiometry deviations, which should have an effect on certain features characterizing the relationship between their equilibrium and kinetic parameters.

Thus, this study is aimed at studying the dependences of kinetic and equilibrium parameters on the nonstoichiometry  $\delta$  and temperature  $T$ , and checking the presence of LFER according Brønsted-Evans-Polanyi principle. In addition, testing the original oxygen partial pressure relaxation [2] and quasi equilibrium oxygen release techniques [3], in order to develop a research methodology, obtain reference points for further development of methods and improvement of fundamental models was included. For these purposes, strontium cobaltites doped with tantalum and molybdenum were chosen.

*This work was carried out with financial support of RSF grant No. 21-79-30051.*

[1] Den Otter M.W., et. al. Theory of Oxygen Isotope Exchange // Solid State Ionics. 2001, 139 (1–2), 89–94.

[2] Bychkov S.F., et. al. Novel Oxygen Partial Pressure Relaxation Technique for Study of Oxygen Exchange in Nonstoichiometric Oxides. The Model of Relaxation Kinetics // Solid State Ionics. 2018, 320, 297–304.

[3] Starkov I., et. al. Oxygen Release Technique as a Method for the Determination of “ $\delta$ -PO<sub>2</sub>-T” Diagrams for MIEC Oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16 (12), 5527–5535.



## DIFFUSION PECULIARITIES OF A NUMBER OF SUBSTITUTIONAL IMPURITIES IN $\alpha$ -Ti

N.D. Gorev<sup>1,2</sup>, A.V. Bakulin<sup>1</sup>, S.E. Kulkova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,*

*Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia, e-mail: nkgorev@gmail.com,*

<sup>2</sup>*National Research Tomsk State University, Lenina pr., 36, Tomsk, 634050, Russia*

Titanium and titanium alloys are important in modern industry due to their unique set of mechanical and physico-chemical properties. It is known that substitutional impurities of some transition metals, such as Cr, Mn, Fe, Co, Ni, demonstrate anomaly fast diffusion rate in  $\alpha$ -Ti [1]. The problem of experimental establishing the diffusion mechanism is complex, since conventional methods (radiotracer technique and secondary ion mass spectrometry) only allow estimating the temperature-dependent diffusion coefficient but not the paths of the atomic diffusion. In contrast, the first principles methods are possible to consider the diffusion process at the atomic scale. In the present work, a comparative study of diffusion of some substitutional impurities (Fe, Co and Ga) in  $\alpha$ -Ti was performed within both interstitial and vacancy mechanisms.

The calculations of the atomic and electronic structures of doped  $\alpha$ -Ti were carried out by the projector augmented-wave method (PAW) with the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation functional. The diffusion coefficients were calculated using the Landman method [2] and the eight-frequency model [3] for the interstitial and vacancy mechanisms, respectively. The formation energies of point defects of Fe, Co and Ga impurities in  $\alpha$ -Ti were calculated. It was found that substitution of Ti atom is energy preferred in comparison with impurity incorporation into an interstitial. It was found that diffusivity of Fe and Co for the interstitial mechanism is in good agreement with experimental data [1]. Their diffusion within the vacancy mechanism proceeds much slowly. For Ga diffusion, the opposite trend was obtained: the vacancy mechanism is faster. The values of the diffusion coefficient and activation energy agree well with available experiment [4].

*The research was supported by Russian Science Foundation (project No. 24-23-00097).*

*All calculations were carried out on the SKIF Cyberia supercomputer at TSU.*

[1] Nakajima H., Koiwa M. ISIJ Int., 31 (1991) 757.

[2] Landman U., Shlesinger M.F. Phys. Rev. B, 19 (1979) 6207.

[3] Ghate P.B. Phys. Rev., 133 (1964) A1167.

[4] Köppers M., Derdau D., Friesel M., Herzig Chr. Defect Diffus. Forum, 143/147 (1997) 43.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КРАХМАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Д.В. Гурова<sup>1</sup>, И.О. Ломовский<sup>2</sup>, Л.Н. Рождественская<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,  
пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: gurovadv@mail.ru,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутуладзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru,

<sup>3</sup>ФБУН «Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены»,  
Пархоменко, 7, Новосибирск, 630108, Россия, e-mail: lada2006job@mail.ru

Производство экологически безопасных, нетоксичных, быстроразлагаемых упаковочных материалов для пищевых продуктов имеет решающее значение с позиций устойчивого развития. Центральным вопросом в решении этой задачи становится поиск воспроизводимого, распространенного и возобновляемого материала. С этой точки зрения особую актуальность получает использование растительного сырья - крахмала, отвечающего критериям импортозамещения и ресурсосбережения.

Цель работы: изучение параметров и режимов нанесения крахмальных пленок на пищевые продукты и оценка их эффективности с т.з. выполнения функций пролонгации сроков хранения.

На базе Института химии твердого тела и механохимии СО РАН был проведен анализ качества 26 образцов крахмала, представленных на рынке г. Новосибирска. Проведена идентификация и товароведная оценка, рентгенография образцов, рассчитана степень их кристалличности. Далее отобранный для эксперимента крахмал тапиоки был подвергнут кислотному и ферментативному гидролизу, что позволило получить опытные образцы пленок. Для пленок, полученных ферментативным гидролизом, определен размер наночастиц крахмала тапиоки.

Дальнейшие исследования, реализуемые на базе Новосибирского государственного технического университета, направлены на изучение параметров и режимов нанесения крахмальных пленок на пищевые продукты с разными особенностями поверхности: томаты черри, виноград и малину. Для нанесения пленок рассматривается два варианта: распыление и обмакивание в раствор с дальнейшим обсушиванием. Эффективность использования нано-пленок из крахмала тапиоки с целью пролонгации сроков хранения изучается на основе сопоставления сроков хранения образцов, помещенных на выхранивание с контролируемыми параметрами влажности, температуры сначала визуально, а затем на основе анализа микробиологических показателей образцов пищевых продуктов, упакованных в разработанные крахмальные пленки.

## RESEARCH THE APPLICATIONS OF STARCH-BASED FILMS IN FOOD PACKAGING

D.V. Gurova<sup>1</sup>, I.O. Lomovskiy<sup>2</sup>, L.N. Rozhdestvenskaya<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia, e-mail: gurovadv@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Federal Budgetary Institution "Novosibirsk Research Institute of Hygiene", Russia,  
e-mail: lada2006job@mail.ru*

The production of environmentally friendly, non-toxic, rapidly degradable packaging materials for food products is of crucial importance from the standpoint of sustainable development. The central issue in solving this problem is the search for a reproducible, widespread and renewable material. From this point of view, the use of plant raw materials - starch, which meets the criteria of import substitution and resource conservation, is of particular relevance. The purpose of the work: to study the parameters and modes of applying starch films to food products and to evaluate their effectiveness in terms of performing the functions of extending shelf life.

The Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences analyzed the quality of 26 starch samples presented on the Novosibirsk market. Identification and commodity assessment, radiography of the samples were carried out, the degree of their crystallinity was calculated. Then, the tapioca starch selected for the experiment was subjected to acid and enzymatic hydrolysis, which made it possible to obtain experimental film samples. For the films obtained by enzymatic hydrolysis, the size of tapioca starch nanoparticles was determined.

Further research carried out at the Novosibirsk State Technical University is aimed at studying the parameters and modes of applying starch films to food products with different surface features: cherry tomatoes, grapes and raspberries. Two options are considered for applying films: spraying and dipping in a solution with subsequent drying. The efficiency of using tapioca starch nanofilms for extending shelf life is studied based on comparing the shelf life of samples placed in storage with controlled humidity and temperature parameters, first visually, and then based on an analysis of the microbiological indicators of food samples packed in the developed starch films.

## О ВАЖНОСТИ ВАЛИДАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ БРОМСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ

И.А. Исупова<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: i.isupova@g.nsu.ru*

Исследование феномена гнущихся органических кристаллов является важной задачей современного материаловедения. На данный момент наиболее широкое распространение получили критерии для «гнущихся» кристаллов, сформулированные Ч. М. Редди: способность к изгибу осуществляется за счет формирования слоистой структуры с сильными межмолекулярными взаимодействиями внутри слоев и слабыми межслоевыми взаимодействиями.

У большинства известных систем слабые межслоевые взаимодействия образованы либо Ван-дер-Ваальсовыми, либо галогенными связями. Для моделирования скольжения слоев нередко приходится прибегать к расчетам суперячеек, что крайне ресурсоемко и как следствие требует компромиссного подхода к выбору метода.

В ходе исследования механических свойств полиморфов 4-бромфенил 4-бромбензоата с помощью методов молекулярной механики, современных полуэмпирических методов (DFTB) и теории функционала плотности (DFT) было обнаружено, что полученные результаты плохо согласуются между собой даже на качественном уровне, несмотря на их широкую применимость (для систем, не содержащих атомы галогенов).

В рамках проекта были рассчитаны относительные энергии и энергии скольжения слоев нескольких бромсодержащих систем: 4-бромфенил 4-бромбензоата, 4-хлорфенил 4-бромбензоата, 4-бромфенил 4-нитробензоата, и др., где каждая система состоит из нескольких полиморфных модификаций с различными механическими свойствами. Показаны ограничения ряда методов в текущей имплементации в современном программном обеспечении и необходимость валидации полученных данных.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.*

## EXPLORING THE SIGNIFICANCE OF RESULT VALIDATION IN RESEARCHING BROMINE-CONTAINING SYSTEMS USING COMPUTATIONAL APPROACHES

I.A. Isupova<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: i.isupova@g.nsu.ru*

Understanding the mechanism of organic crystal bending is crucial in modern materials science. Currently, the main criteria for identifying these "bending" crystals, as suggested by C. M. Reddy, focus on their layered structure. This structure involves strong interactions within the layers and weaker ones between them.

Across most examined systems, these weak interlayer interactions manifest through either van der Waals forces or halogen bonds. Often, simulating layer slip necessitates recourse to supercell calculations. However, this approach is very resource-intensive, so it requires a careful choice of methodology.

In the exploration of the mechanical properties of various polymorphs of 4-bromophenyl 4-bromobenzoate utilizing molecular mechanics techniques alongside modern semi-empirical methods (DFTB) and density functional theory (DFT), a notable disparity emerged. Despite their broad applicability to systems devoid of halogen atoms, the results obtained from these methods exhibited poor consistency even on qualitative level.

Within the project framework, calculations were conducted on the relative energies and sliding energies of molecular layers within several bromine-containing systems, including 4-bromophenyl 4-bromobenzoate, 4-chlorophenyl 4-bromobenzoate, and 4-bromophenyl 4-nitrobenzoate. Each system comprised multiple polymorphous modifications with distinct mechanical properties. The study highlights the limitations inherent in certain methodologies within contemporary software implementations and underscores the imperative of validating the acquired data.

*This work was supported by Russian Science Foundation, grant number 23-73-10142, <https://rscf.ru/project/23-73-10142/>.*

**ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАБОТАЮЩИХ  
НА АММИАЧНОМ ТОПЛИВЕ**

З.Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>, А.Ю. Строева<sup>2</sup>, Е.Ю. Герасимов<sup>3</sup>, З.А. Федорова<sup>3</sup>, Д.А. Шляпин<sup>3</sup>,  
А.В. Кузьмин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: zakhar1030@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Вятский государственный университет,  
Московская, 36, Киров, 610000, Россия, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru,*

<sup>3</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия*

Создание протонно-керамических топливных элементов, работающих на водороде, представляет собой одно из наиболее перспективных направлений производства экологически чистой электроэнергии с низким уровнем выбросов углекислого газа. Использование газообразного водорода в качестве топлива сопряжено с рядом проблем, включая его низкую объемную плотность, технологические трудности, связанные с его сжижением, и повышенный риск утечки при хранении и транспортировке. Одним из возможных решений водородной проблемы является использование аммиака, насыщенного водородом (17,6 мас. %) в качестве жидкого топлива.

Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии до и после испытаний в атмосфере аммиака. Удельная поверхность порошковых материалов была измерена методом БЭТ. Показано, что активность композиционных материалов в реакции разложения аммиака возрастает с увеличением содержания фазы  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ , при этом ионы кобальта, присутствующие в этой фазе, разлагаются в атмосфере аммиака с образованием наночастиц кобальта и соединений лантана и стронция. Частицы кобальта локализованы на поверхности частиц, в то время как фаза на основе скандата лантана ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}$ ) не претерпевает существенных изменений и служит армирующим каркасом, предотвращающим механическое разрушение активного компонента.

**LANTHANUM-CONTAINING COMPOSITE MATERIALS FOR PROTON  
CERAMIC FUEL CELLS OPERATING ON AMMONIA FUEL**

Z.N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>, A.Yu. Stroeveva<sup>2</sup>, E.Yu. Gerasimov<sup>3</sup>, Z.A. Fedorova<sup>3</sup>, D.A. Shlyapin<sup>3</sup>,  
A.V. Kuzmin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: zakhar1030@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Vyatka State University,*

*Moskovskaya, 36, Kirov, 610000, Russia, e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru,*

<sup>3</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*

*Academic Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

The advancement of fuel cells that operate on hydrogen represents one of the most promising avenues for the generation of environmentally friendly, low-carbon electricity. Nevertheless, the utilization of gaseous hydrogen as a fuel is associated with a number of challenges, including its low volumetric density, the technological difficulties associated with its liquefaction, and the increased risk of leakage during storage and transportation. One potential solution to the hydrogen problem is the use of ammonia that has been saturated with hydrogen (17.6 wt. %) as a liquid fuel. The direct conversion of ammonia into hydrogen at the electrochemical cell, without the need for an intermediate storage stage, is becoming an increasingly prominent topic in the development of fuel cells.

The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy before and after testing in ammonia atmosphere. The specific surface area of powdered materials was measured by BET method. The electrical conductivity of composite ceramics samples was investigated by the four-probe method. It is shown that the activity to the ammonia decomposition reaction of composite materials increases with increasing phase content  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ , while cobalt ions present in this phase decompose in ammonia atmosphere with the formation of cobalt nanoparticles and compounds of lanthanum and strontium. Cobalt particles are localized on the surface of the particles, while the lanthanum scandate-based phase ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ ) does not undergo significant changes and serves as a reinforcing framework preventing mechanical destruction of the active component particles. The study investigates the physicochemical properties, catalytic activity and stability in the ammonia fuel flow of composite materials based on lanthanum scandate, promising for use as electrodes materials for a proton-ceramic fuel cell with the condition of direct decomposition of ammonia on the electrode layer.

## КИНЕТИКА КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

Нестехиометрические перовскитоподобные оксиды  $\text{ABO}_{3-\delta}$  со смешанной ионной-электронной проводимостью (СИЭП) привлекают интерес исследователей в течение последних трех десятилетий. Материалы из СИЭП оксидов рассматриваются для использования в ряде различных современных технологий благодаря высоким показателям проводимости и каталитической активности. Области исследований данных оксидов включают производство кислорода и водорода, утилизацию углекислого газа, разработку катодов для твердооксидных топливных элементов и т.д. [1-2]. Поскольку СИЭП оксиды способны существовать в широком диапазоне стехиометрии кислорода, достоверное определение их свойств становится сложной задачей, о чем свидетельствуют противоречия в литературе, касающиеся одних и тех же составов. Таким образом, целью настоящей работы было определение кинетических параметров  $\text{ABO}_{3-\delta}$  оксида в зависимости от температуры и содержания кислорода с использованием предложенного ранее подхода [3-4].

Равновесные и кинетические свойства  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  были изучены с помощью оригинального подхода, включающего два метода: релаксацию парциального давления кислорода и квазиравновесное выделение кислорода.

Были найдены кинетические параметры (равновесная скорость обмена и коэффициент химической диффузии в оксиде)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ . Построена равновесная изотермическая диаграмма “ $\lg p\text{O}_2 - 3-\delta - T$ ”. Показано, что линейное соотношение между энергией активации константы скорости реакции и стандартной энергией Гиббса реакции относится к соотношению типу Бренстеда–Эванса–Поляни.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 21-79-30051).*

[1] Sunarso J. et al. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 13-41.

[2] Ten Elshof J. E., Van Hassel B. A., Bouwmeester H. J. M. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 397.

[3] Starkov I. A., Bychkov S. F., Chizhik S. A., Nemudry A. P. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 2113.

[4] Chizhik S. A., Nemudry A. P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P.18447.



## OXYGEN EXCHANGE KINETICS ON $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

I.V. Kovalev, R.D. Guskov, M.P. Popov, S.A. Chizhik, A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

Nonstoichiometric perovskite-like  $\text{ABO}_{3-\delta}$  oxides with mixed ionic and electronic conductivity (MIEC) have attracted the interest of researchers over the past three decades. MIEC oxides materials are being considered for use in a number of different chemical and energy technologies owing to high mixed ion–electron conductivity and catalytic activity. Research fields of MIEC oxides include oxygen and hydrogen production, carbon dioxide utilization, cathode development for solid oxide fuel cells, etc. [1-2]. Because MIEC oxides are able to exist in a wide range of oxygen stoichiometry, it becomes a challenging task to reliably determine their transport properties, as evidenced by a substantial contradiction in the literature for the same compositions. Thus, the purpose of the present work was to determine the kinetic parameters of the perovskite system as a function of temperature and oxygen content using the proposed approach [3-4].

Equilibrium properties and kinetic properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  were studied by an original approach involving two methods: oxygen partial pressure relaxation and a quasi-equilibrium oxygen release.

The kinetic parameters (equilibrium exchange rate  $R_0$  and chemical diffusion coefficient in oxide  $D_{\text{chem}}$ ) of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  were found. Equilibrium isothermal diagram “ $\lg p\text{O}_2 - 3-\delta - T$ ” was constructed. It was shown that the linear free-energy relationship—between activation energy of the reaction rate constant and standard Gibbs energy of the reaction—is of the Brønsted–Evans–Polanyi type.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30051).*

[1] Sunarso J. et al. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 13-41.

[2] Ten Elshof J. E., Van Hassel B. A., Bouwmeester H. J. M. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 397.

[3] Starkov I. A., Bychkov S. F., Chizhik S. A., Nemudry A. P. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 2113.

[4] Chizhik S. A., Nemudry A. P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P.18447.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТА N-МЕТИЛ-N-ПРОПИЛПИПЕРИДИНИЯ ДОПИРОВАННОГО ПЕРХЛОРАТОМ ЛИТИЯ**

Д.А. Кызласова<sup>1,2</sup>, А.С. Улихин<sup>1</sup>, А.В. Ухина<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: d.kyzlasova@g.nsu.ru*

Благодаря лёгкому весу, высокой ёмкости, низкому саморазряду и длительному сроку службы литий-ионные источники тока – одни из самых распространенных на данный момент. Однако, не все проблемы, связанные с безопасностью и мощностью, решены. Жидкие электролиты, используемые на данный момент в коммерческих литий-ионных аккумуляторах, обладают высокой летучестью, что может привести к их утечке и воспламенению. Кроме того, они стабильны в относительно небольшом диапазоне напряжений. Эти проблемы можно преодолеть, используя электролиты на основе органических ионных пластических кристаллов (ОИПК). Этот уникальный класс соединений характеризуется низким давлением насыщенных паров и широким окном электрохимической стабильности. Одними из таких соединений являются соли N-метил-N-пропилпиперидиния.

В данной работе было проведено исследование транспортных, структурных, термических и электрохимических свойств N-метил-N-пропилпиперидиния перхлората допированного перхлоратом лития. Было обнаружено, что добавка перхлората лития приводит к снижению температуры плавления, образуя эвтектическую смесь. Помимо этого, наблюдается образование нового соединения, представляющего собой двойную соль, что подтверждает рентгенофазовый анализ. Исследование транспортных свойств показало, что введение добавки перхлората лития вплоть до 12% приводит к росту проводимости низкотемпературной фазы. Электрохимические исследования показали, что системы, содержащие перхлорат лития, электрохимически стабильны вплоть до 4.9В. Исследования, проведенные методом длительного гальваностатического циклирования симметричной ячейки с литиевыми электродами, показали, что ионный транспорт в бинарных системах реализуется, в том числе, за счет катионов лития.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 20-13-00302.*

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ

Т.Ю. Киселева<sup>1</sup>, Т.Ф. Григорьева<sup>2</sup>, Е.В. Якута<sup>1</sup>, Е.В. Лазарева<sup>1</sup>, Е.Т. Девяткина<sup>2</sup>,  
С.В. Восмерилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Физический факультет, Ленинские горы, 2, Москва, 119991, Россия,  
e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

Механохимический синтез оксидов функциональных систем в порошковом виде привлек к себе внимание в последние десятилетия в связи с необходимостью получения в промышленных масштабах систем пониженной размерности и композиционных материалов, что обусловлено широким спектром областей использования в технологиях материалов для жизнеобеспечения: флуоресцентных и защитных экранов, материалов и компонентов для формирования материалов оптоэлектроники и сенсорики, извлечения изотопных отходов. Среди спектра оксидов практически важными все еще остаются ферритовые составы смешанных систем, характерными особенностями которых является их сложное магнитное упорядочение, являющееся результатом конкуренции различных видов обменных взаимодействий. Несмотря на существующий ряд работ, имеется достаточно много открытых вопросов фундаментального и практического характера, связанных с механизмами формирования необходимой структуры и достижения чистоты фазового состава, влияющих на практически важные свойства. В нашей работе мы исследовали механизмы взаимодействия механоактивированных смесей оксидов железа и иттрия с целью выявления условий активации и температурных обработок для получения частиц со структурой граната с минимальным количеством примесных фаз. Затем, эти частицы были использованы для синтеза полимерных композиционных материалов. В качестве связующего в этих материалах выступал поливинилпирролидон (ПВП). Для исследования структурных превращений в процессе синтеза частиц и композитов применялся комплекс экспериментальных методов, в т.ч. рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, мессбауэровская спектроскопия. Показано, что кратковременная механоактивация смесей оксидов стехиометрического состава приводит к образованию контактной поверхности между исходными оксидами, на которой происходит высокотемпературный синтез железо-иттриевого феррита граната без образования промежуточных фаз. При формировании композитной структуры ПВП-феррит увеличение концентрации полимера замедляет разрушение структуры феррита, при этом уменьшается молекулярный вес ПВП.

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF YTTRIUM FERRITE GARNET PARTICLES AND COMPOSITES CONTAINING THEM

T.Yu. Kiseleva<sup>1</sup>, T.F. Grigoreva<sup>2</sup>, E.V. Yakuta<sup>1</sup>, E.V. Lazareva<sup>1</sup>, E.T. Devyatkina<sup>2</sup>,  
S.V. Vosmerikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Moscow M.V. Lomonosov State University, Physics Faculty,  
Leninskie Gory, 2, Moscow, 119991, Russia, e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

The mechanochemical synthesis of oxides with functional composition in powder form has attracted attention in recent decades due to the need to obtain low-dimensional systems and composite materials on an industrial scale. Garnet-type yttrium-ferrites (YIG)  $Y_3Fe_5O_{12}$  being the key materials for advancements in electronics, magneto-optics and spintronics attracted much attention in modern technology due to promised functionality as component of organic and metallic framework. Up to now there are quite a lot of open questions of a fundamental and practical nature related to the -mechanisms for forming the required structure and achieving purity of the phase composition, reducing the number of impurity phases that affect practically important properties. In our work, we investigated the mechanisms of interaction of mechanically activated mixtures of iron and yttrium oxides in order to identify activation conditions and temperature treatments to obtain particles with a garnet structure with a minimum amount of impurity phases. Then mechanochemical formation of polymer composites modified with synthesized garnet particles was performed. We used poly-N-vinylpyrrolidone as binder in these composite materials. To study structure transformation during synthesis a set of experimental methods was used, sensitive both to changes in the structural state over the volume of mixtures and to the formed local states in particles and on their surface, namely SEM, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. It has been shown that short-term mechanical activation of mixtures of oxides of stoichiometric composition onto garnet under selected mechanical activation conditions leads to the formation of a contact surface between the initial oxides, at which high-temperature synthesis of yttrium iron ferrite garnet takes place without the formation of intermediate phases. During composite formation the increase of the concentration of PVP in the mixture with ferrite particles weakens the mechanochemical interaction of ferrite. The PVP slows down the destruction of the ferrite crystal structure but result in decrease of its own molecular weight.

## СПЕКАНИЕ Mn-Zn ФЕРРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Р.Р. Хабиров, Р.И. Кузьмин, А.В. Масс

*Новосибирский государственный технический университет,  
пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: habirov.2016@stud.nstu.ru*

Изделия из Mn-Zn ферритов для силовой электроники чаще всего получают спеканием смесей порошков оксидов и карбонатов. К недостаткам этого метода относится сложность контроля химического состава, неоднородность химического и фракционного состава порошковых смесей [1]. В исследованиях активно применяют золь-гель синтез порошков ферритов, который позволяет получать спеченные материалы с равномерной зёрненной структурой и высоким уровнем магнитных свойств. Однако химический синтез значительно дороже в массовом производстве ферритов, чем смешивание порошков оксидов. В настоящей работе Mn-Zn ферриты получены из смеси коммерческих порошков оксидов/карбонатов с добавлением золь-гель синтезированного сырья.

В качестве исходных материалов использованы коммерческие порошки  $Fe_2O_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $ZnO$ . Проводили смешивание порошков, ферритизацию, помол, грануляцию, прессование и спекание. Каждый из исходных порошков по очереди заменяли на золь-гель синтезированный, который получали из сульфатов. После воспламенения высушенного геля при нагреве полученный порошок прокаливали при 1000 °С.

В образцах, полученных полностью из коммерческих порошков и с использованием золь-гель синтезированного  $ZnO$ , наблюдается вторичная рекристаллизация. Аномальный рост зёрен может быть вызван более высокой концентрацией примесей  $CaO$  и  $SiO_2$  в коммерческих порошках  $Fe_2O_3$  и  $MnCO_3$ , что приводит к ускоренному росту отдельных зерен [2].

Замена коммерческих  $Fe_2O_3$  и  $MnCO_3$  на золь-гель синтезированные привело к формированию равномерной зёрненной структуры и увеличению среднего размера зерен в 2 раза. Применение золь-гель синтезированных порошков также привело к увеличению плотности спеченных ферритов и росту магнитных свойств.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

[1] Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 256 с.

[2] Jeong G.M., Kim S.S. Journal of the Magnetics Society of Japan, 22(1) (1998) 74-76.

## SINTERING OF Mn-Zn FERRITES USING SOL-GEL SYNTHESIS POWDERS

R.R. Khabirov, R.I. Kuzmin, A.V. Mass

*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,*

*e-mail: xabirov.2016@stud.nstu.ru*

Mn-Zn ferrites for power electronics are most often produced by sintering of oxide and carbonate powder mixtures. The disadvantages of this method include the difficulty of controlling the chemical composition, heterogeneity of chemical and fractional composition of powder mixtures [1]. The sol-gel synthesis method actively used in the research allows to obtain sintered materials with uniform grain structure and high level of magnetic properties. However, chemical synthesis is much more expensive in mass production of ferrites than mixing oxide powders. In the present work, Mn-Zn ferrites were prepared from a mixture of commercial oxide/carbonate powders with the addition of sol-gel synthesized feedstocks.

Commercial powders of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  were used as starting materials. Powder mixing, ferritisation, grinding, granulation, pressing and sintering were carried out. Each of the starting powders was replaced in turn with sol-gel synthesized powders, which were prepared from sulphates. After ignition of the dried gel upon heating, the resulting powder was calcined at 1000 °C.

Secondary recrystallisation was observed in the samples obtained entirely from commercial powders and using sol-gel synthesized  $\text{ZnO}$ . The abnormal grain growth may be due to the higher concentration of  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  impurities in commercial  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnCO}_3$  powders, resulting in accelerated growth of individual grains [2].

Replacement of commercial  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnCO}_3$  with sol-gel synthesized powders resulted in the formation of a uniform grain structure and a 2-fold increase in average grain size. The use of sol-gel synthesized powders also led to an increase in the density of sintered ferrites and an increase in magnetic properties.

*The research was conducted at the core facility «Structure, mechanical and physical properties of materials» NSTU.*

[1] Letyuk L.M., Zhuravlev G.I. Himiya i tekhnologiya ferritov. L.: Himiya, 1983. 256 p.

[2] Jeong G.M., Kim S.S. Journal of the Magnetics Society of Japan, 22(1) (1998) 74-76.

## MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS HfC IN REACTION MIXTURES Ni-Hf-C

S.A. Kovaliova<sup>1</sup>, T.F. Grigoreva<sup>2</sup>, A.V. Ukhina<sup>2</sup>, D.V. Dudina<sup>2,3</sup>, E.T. Devyatkina<sup>2</sup>,

V.I. Zhornik<sup>1</sup>, S.V. Vosmerikov<sup>2</sup>, P.A. Vityaz<sup>1</sup>, N.Z. Lyakhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Joint Institute of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,*

*Akademicheskaya, 12, Minsk, 220072, Belarus, e-mail: sveta\_kovaleva@tut.by,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS,*

*Lavrentyev Ave., 15, Novosibirsk, 630090, Russia*

Dispersion strengthening of metals and alloys makes it possible significantly to improve their mechanical properties, resistivity to corrosion, heat resistance, and to design materials with new properties for practical use at higher temperatures. In reaction mixtures of refractory metals and carbon with a high adiabatic combustion temperature, mechanically stimulated reactions of the synthesis of their carbides occur during high-energy mechanical processing. And at high enthalpies of reaction of the components in diluted metal mixtures, the carbides *in situ* can also be obtained in a metal matrix. In this work, the possibility of the formation of dispersion-strengthened Ni/HfC composite powders in mixtures of equimolar Hf-C and 50–70 wt.% Ni during high-energy ball milling (HEBM) was investigated. Transformations of the phase composition, morphology, fractional and chemical composition of the composites were studied.

Mechanochemical synthesis was carried out in an AGO-2 planetary ball mill in an argon atmosphere. X-ray diffraction studies were obtained on a D8 Advance diffractometer (Germany) using CuK $\alpha$  radiation. The microstructure and morphological characteristics were analyzed using an EVO MA-15 scanning electron microscope (Germany). Micro-X-ray spectral analysis was carried out using an X-Max 80 mm<sup>2</sup> attachment (Great Britain).

It has been established that intensive formation of hafnium carbide occurs in the interval of 4–8 minutes and is accompanied by the formation of a disordered nickel-based solid solution ( $a = 3.549 - 3.571 \text{ \AA}$ ) with an amorphous-crystalline structure. After 20 min HEMB, the carbide content in the composite reaches 44% and 17% for the initial mixtures with 50 and 70% Ni, respectively. With increasing duration of treatment, the carbon content in the carbide decreases to HfC<sub>0.5</sub>, and the size of the hafnium carbide crystallites is 6–15 nm. Mechanisms of interaction have been discussed.

*The work was carried out with financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. T23KITG-001) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 121032500062-4).*

## MECHANOCHEMICAL SOLID - STATE FORMATION OF WATER-SOLUBLE ELECTRON SPIN LABELED MATERIALS FOR IN VITRO RESEARCHES

W. Xu<sup>1</sup>, О.С. Киселев<sup>2</sup>, М.В. Зеликман<sup>2</sup>, А.В. Душкин<sup>2</sup>, Ю.Ф. Полиенко<sup>3</sup>,  
И.А. Кирилюк<sup>3</sup>, О.Ю. Селютина<sup>4</sup>, Н.Э. Поляков<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China,*

*e-mail: 2457896067@qq.com (W-J.S.), pharmlab@zjut.edu.cn (W-K.S.),*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Novosibirsk, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia,*

<sup>4</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Парамагнитные нитроксильные радикалы широко известны применением в качестве спиновых меток и в качестве МР-контрастного вещества. В настоящей работе исследованы твердые дисперсии глицерризината натрия ( $\text{Na}_2\text{GA}$ ) и нитроксильного радикала (R) показанного на рис. 1 с различным соотношением компонентов. Целью данного исследования является проверка эффективности полученных нитроксильных комплексов в качестве спиновых меток и МРТ контрастных веществ. Получены и исследованы водные растворы этих твердых дисперсий. Получены спектры ЭПР твердых дисперсий и их растворов при разном разбавлении, исследованы их характеристики, такие как времена корреляции  $\tau_R$  и  $\tau_c$ . Методом ЯМР исследована зависимость релаксивности таких растворов от соотношения массовой доли  $\text{Na}_2\text{Ga}:\text{R}$  (на рис. 2 показана зависимость T1 от концентрации). На основе полученных данных сделан вывод о возможности использования комплексов  $\text{Na}_2\text{Ga}:\text{R}$ , получаемых в растворах для исследования биодоступности таких комплексов в организме и применении их для описания их молекулярного окружения.

Был использован и другой способ включения радикалов – реакция радикала изоцианида с гидроксиэтилкрахмалом (ГЭК), но из-за большой молекулярной массой ГЭК просходит его интенсивное разрушение, и его релаксивность мала.

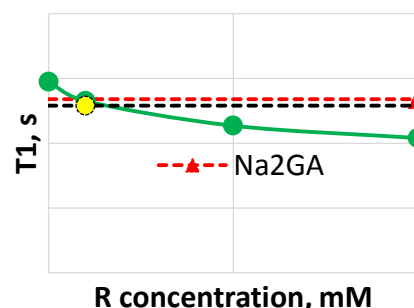
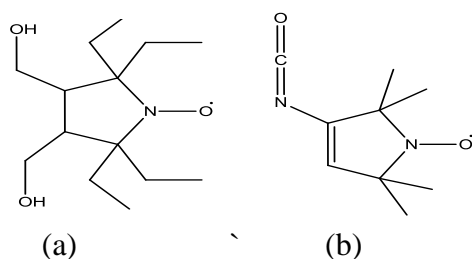


Рис. 1. Структура (a) гидрофильного радикала R и (b) изоцианата нитроксильного радикала

Рис. 2. Зависимость релаксивности комплексов  $\text{Na}_2\text{Ga}:\text{R}$  от концентрации в водных растворах

*This research was carried out within the funding from the RF Ministry of Science and Higher Education (FWGF-2021-0003, № 121032500061-7, № 122040400038-4, FWUE-2022-0004 (122040800264-3)); The National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFC2101005).*



**MECHANOCHEMICAL SOLID - STATE FORMATION OF WATER-SOLUBLE  
 ELECTRON SPIN LABELED MATERIALS FOR IN VITRO RESEARCHES**

W. Xu<sup>1</sup>, O.S. Kiselev<sup>2</sup>, M.V. Zelikman<sup>2</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>, Yu.F. Polienko<sup>3</sup>, I.A. Kiriluk<sup>3</sup>, O.Y. Selutina<sup>4</sup>, N.T. Polyakov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, e-mail: 2457896067@qq.com (W-J.S.), pharmlab@zjut.edu.cn (W-K.S.),*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: dushkin@solid.nsc.ru,*

<sup>3</sup>*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia,*

<sup>4</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Paramagnetic nitroxyl radicals are widely known for their use as spin labels and as MR contrast agents. In this work, solid dispersions of sodium glycyrrhizinate (Na<sub>2</sub>GA) and nitroxide radical (R) shown in Fig. 1 with different ratio of components. The purpose of this study is to test the effectiveness of the resulting nitroxide complexes as spin labels and contrast agents.

Aqueous solutions of these solid dispersions were obtained and studied. ESR spectra of solid dispersions and their solutions at different dilutions were obtained, and their characteristics, such as correlation times  $\tau_R$  and  $\tau_c$ , were studied. The dependence of the relaxivity of such solutions on the ratio of the mass fraction of Na<sub>2</sub>Ga:R was studied using the NMR method (Fig. 2 shows the dependence of T<sub>1</sub> on concentration). Based on the data obtained, it was concluded that it is possible to use Na<sub>2</sub>Ga:R complexes obtained in solutions to study the bioavailability of such complexes in the body and use them to describe their molecular environment.

Another method of incorporating radicals was also used - the reaction of the isocyanide radical with hydroxyethyl starch (HES), but due to the large molecular weight of HES, its intensive destruction occurs and its relaxivity is low.

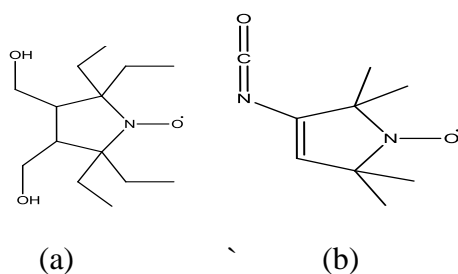


Fig. 1. The structure of (a) hydrophilic radical R and (b) isocyanate nitroxyl radical

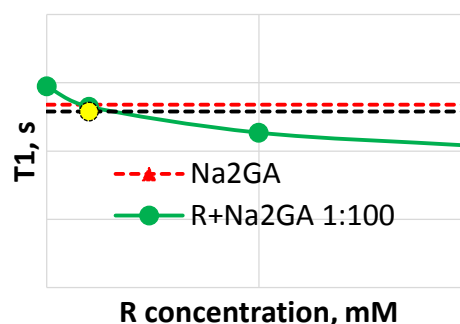


Fig. 2. Dependence of relaxivity of Na<sub>2</sub>Ga:R complexes on concentration in aqueous solutions

*This research was carried out within the funding from the Russian Federal Ministry of Science and Higher Education (FWGF-2021-0003, No. 121032500061-7, No. 122040400038-4, FWUE-2022-0004 (122040800264-3)); The National Key R&D Program of China (Grant № 2021YFC2101005).*

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОЗДУШНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ LNO-SDC, РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМАХ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

М.О. Хохлова<sup>1</sup>, Е.В. Шубникова<sup>1</sup>, Е.С. Тропин<sup>1</sup>, Н.В. Лысков<sup>2</sup>, О.А. Брагина<sup>1</sup>,  
А.П. Немудрый<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: khokhlova@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432, Россия*

Разработка материалов воздушных электродов для твердооксидных элементов, работающих как в режиме ТОТЭ, так и в режиме электролизера, представляет особый интерес и остается актуальной и важной проблемой в области коммерциализации и дальнейшего совершенствования систем твердооксидных элементов [1].

В данной работе LNO-SDC был использован в качестве функционального слоя воздушного электрода микротрубчатого ТОЭ, изготовленного с помощью метода фазовой инверсии, описанного ранее [2]. Химическая и структурная стабильность LNO-SDC при высоких температурах была изучена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Вольтамперные характеристики, включая данные о долговременной стабильности, а также спектры импеданса были измерены с помощью потенциостата PS-50 (SmartStat, Россия). Микроструктура исследуемых образцов была охарактеризована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кроме того, была исследована производительность единичного элемента в режиме ТОЭ, включая работу в условиях высокотемпературного электролиза водяного пара и электролиза CO<sub>2</sub>.

*Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики» (проект № 075-03-2022-424/3).*

[1] Orera V.M., Laguna-Bercero M.A., Larrea A. // *Frontiers in Energy Research*. 2014. V. 2. P. 22.

[2] Shubnikova E., Popov M., Bychkov S., Chizhik S., Nemudry A. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 372. P. 251.

## PERFORMANCE AND STABILITY OF MICROTUBULAR SOLID OXIDE CELL WITH LNO-SDC AIR ELECTRODE OPERATING IN FUEL CELL AND ELECTROLYSIS MODES

M.O. Khokhlova<sup>1</sup>, E.V. Shubnikova<sup>1</sup>, E.S. Tropin<sup>1</sup>, N.V. Lyskov<sup>2</sup>, O.A. Bragina<sup>1</sup>,  
A.P. Nemudry<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: khokhlova@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,*

*Acad. Semenov av., 1, Chernogolovka, 142432, Russia, lyskov@icp.ac.ru*

To meet the growing global demand for clean and sustainable energy, solid oxide fuel cells (SOFCs) are considered one of the most promising solutions to provide highly efficient and environmentally friendly energy conversion system. Another technology exploiting renewable energy that has attracted increasing attention in recent years is solid oxide electrolysis [1]. Therefore, the development of novel air electrode materials for solid oxide cells operating in both fuel and electrolysis mode is of particular interest and remains relevant and critical for the commercialization and further improvement of the solid oxide cell systems.

In this work we employed LNO-SDC as a functional layer of the air electrode of anode-supported MT-SOFC, which was prepared via phase-inversion technique described previously [2]. Chemical and structural stability of LNO-SDC composite at high temperatures was confirmed by *in situ* X-ray diffraction (XRD) analysis. I-V characteristics, including long-term stability data, as well as the impedance spectra were measured using potentiostat PS-50 (SmartStat, Russia). Additionally, scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize microstructure of studied samples. Furthermore, we investigated the performance of the single cell in the SOEC mode, including operation under steam and CO<sub>2</sub> electrolysis conditions.

*The work was performed within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS, «Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy» (project No. 075-03-2022-424/3).*

[1] Orera V.M., Laguna-Bercero M.A., Larrea A. // *Frontiers in Energy Research*. 2014. V. 2. P. 22.

[2] Shubnikova E., Popov M., Bychkov S., Chizhik S., Nemudry A. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 372. P. 251.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ-Ф-42, Ф-2М

Ю.Е. Кунгурцев<sup>1,2</sup>, И.Н. Багрянцева<sup>1,2</sup>, В.Г. Пономарёва<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: k.e88@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

Среднетемпературные топливные элементы (ТЭ) на основе дигидрофосфата цезия являются перспективными химическими источниками энергии, работающими при температурах 150-250°C. Важными преимуществами таких топливных элементов являются оптимальный диапазон рабочих температур с точки зрения кинетики реакции восстановления кислорода, возможность использования менее чистого водорода, устойчивость Pt-содержащих катализаторов к различным примесям. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> имеет высокие значения протонной проводимости  $\sigma \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (240°C), что позволяет использовать его в качестве электролита для среднетемпературных ТЭ. Твердый электролит имеет ограниченный диапазон суперионной фазы и растворим в воде. Эти недостатки можно устранить, используя метод гетерогенного допирования. В качестве такой гетерогенной добавки к CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> можно использовать фторполимеры. Они стабильны при рабочих температурах среднетемпературных топливных элементов, химически инертны, гидрофобны и обладают хорошими механическими свойствами.

В качестве полимерных добавок в данной работе использовались фторопласт-2М (Ф-2М) и фторопласт-42 (Ф-42). Композитные электролиты на основе фторполимеров и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> получены в виде таблеток и тонких пленках. Мембраны были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ, проведены детальные исследования протонной проводимости и механических свойств таблеток и пленок (микротвердость по Виккерсу и предел прочности на разрыв соответственно). Полученные электролиты характеризуются значениями протонной проводимости  $\sigma = 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ . Распределение частиц кислой соли в полимерной матрице происходит равномерно; средние размеры частиц в композиционных электролитах (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – xфторполимер не превышают 1 мкм. Для электролита состава (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – xФ-2М наблюдается сдвиг фазового перехода в низкотемпературную область на 20°C, что позволяет расширить температурный диапазон существования суперионной фазы CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

**STUDY OF PROTON-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON CESIUM  
DIHYDROGEN PHOSPHATE AND FLUOROPOLYMERS-F-42, F-2M**

Y.E. Kungurtsev<sup>1,2</sup>, I.N. Bagryantseva<sup>1,2</sup>, V.G. Ponomareva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: k.e88@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090, Russia*

Intermediate-temperature fuel cells (ITFC) based on cesium dihydrogen phosphate are promising chemical power sources operating at temperatures of 150-250°C. Important advantages of such fuel cells are the optimal operating temperature range from the point of view of the kinetics of the oxygen reduction reaction, the possibility of using less pure hydrogen, and the resistance of Pt-containing catalysts to various impurities. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> has variable values of proton conductivity  $\sigma \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (240°C), which allows it to be used as an electrolyte for ITFC. The solid electrolyte has a limited range of superionic phase and soluble in water. These disadvantages can be eliminated using the heterogeneous doping method. Fluoropolymers can be used as such a heterogeneous additive to CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. They are stable at operating temperatures of medium-temperature fuel cells, chemically inert, hydrophobic, and have good mechanical properties.

In this work, fluoropolymer-2M (F-2M) and fluoropolymer-42 (F-42) were used as polymer additives. Composite electrolytes based on fluoropolymers and CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> were obtained as a tablets and thin films. The membranes were characterized by PXRD, IR spectroscopy and scanning electron microscopy. Detailed studies of proton conductivity and mechanical properties of tablets and films (Vickers microhardness and tensile strength, respectively) were carried out. The resulting electrolytes are characterized by proton conductivity values of  $\sigma = 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . The distribution of acid salt particles in the polymer matrix occurs uniformly; the average size of the particles in the (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – x fluoropolymer composites electrolytes do not exceed 1 μm. For the electrolyte composition (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – xF-2M, a shift of the phase transition to the low temperature region by 20°C is observed, which makes it possible to expand the temperature range of the superionic phase of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО СЛОЯ МТ ТОТЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ

Е.Ю. Лапушкина<sup>1</sup>, А.С. Левакова<sup>2</sup>, В.П. Сивцев<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: elapushkina@solid.nsc.ru,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: annalevakova@bk.ru

Микротрубчатые (МТ) ТОТЭ конструкции имеют повышенную стойкость к термоциклированию и высокую удельную мощность (от 300 до 1000 Вт/кг и выше) в сравнении с другими типами твердооксидных топливных элементов. Важнейшей задачей является выбор материала для катодного слоя, а также оптимизация его микроструктуры [1]. Цель работы заключается в исследовании влияния микроструктуры анодных микротрубок ТОТЭ на прочностные характеристики. В данной работе проводились испытания на 3-х точечный изгиб анодных микротрубок, полученных методом экструзии через фильеру. В формовочную пасту был добавлен порообразователь (крахмал) в количестве 5% и 14%. Исследования показали, положительное влияние добавления крахмала в количестве до 5 мас. %. Удельная прочность анодных микротрубок увеличилась с 70.32 до 87.9 МПа. За счет снижения концентрации внутренних напряжений трещиностойкость образцов повышается. При приложении нагрузки круглая форма больших пор позволяет скомпенсировать распространение трещины. Электролитический слой вносит значительный вклад в удельную прочность полуэлементов МТ ТОТЭ.

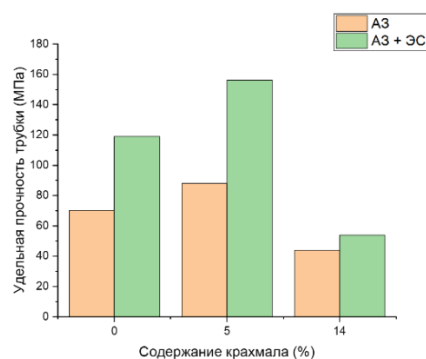


Рис. 1. Зависимость удельной прочности от микроструктуры образцов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 21-79-300512021.

## INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE LAYER OF MT SOFC ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF HALF-CELLS

E.Y. Lapushkina<sup>1</sup>, A.S. Levakova<sup>2</sup>, V.P. Sivtsev<sup>1</sup>, A.P. Nemudry<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: elapushkina@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa., 20, Novosibirsk, 630073,*

*Russia, e-mail: annalevakova@bk.ru*

Microtubular (MT) SOFC structures have increased resistance to thermal cycling and high power density (from 300 to 1000 W/kg and higher) in comparison with other types of solid oxide fuel cells. The most important task is the choice of material for the cathode layer, as well as optimization of its microstructure [1]. The purpose of the work is to study the influence of the microstructure of SOFC anodic microtubes on the strength characteristics. In this work, 3-point bending tests were carried out on anodic microtubes obtained by extrusion through a die. A blowing agent (starch) was added to the molding paste in amounts of 5% and 14%. Studies have shown the positive effect of adding starch in amounts up to 5 wt. %. The specific strength of the anode microtubes increased from 70.32 to 87.9 MPa. By reducing the concentration of internal stresses, the crack resistance of the samples increases. When a load is applied, the round shape of the large pores helps compensate for crack propagation. The electrolytic layer makes a significant contribution to the specific strength of MT SOFC half-cells.

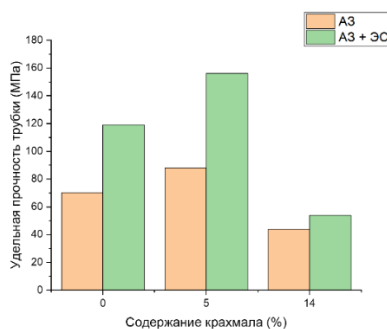


Fig. 1. Dependence of specific strength on the microstructure of samples.

*The work was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project No. 21-79-300512021.*

[1] Puengjinda, P.; Nishino, H.; Kakinuma, K.; Brito, E.M.; Uchida, H.; // *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164 F889. DOI 10.1149/2.0241709jes.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МТ ТОТЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.С. Левакова<sup>1</sup>, Е.Ю. Лапушкина<sup>2</sup>, А.П. Немудрый<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия, e-mail: annalevakova@bk.ru,

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия

В связи с повышением уровня CO<sub>2</sub> в атмосфере и парниковым эффектом на сегодняшний день глобальной задачей является переход на альтернативные источники энергии. В настоящем исследовании изучаются микротрубчатые твердооксидные топливные элементы для электрохимических генераторов нового поколения [1]. Цель работы заключается в исследовании влияния микроструктуры анодных микротрубок ТОТЭ на прочностные характеристики. В данной работе проводились испытания на 3-х точечный изгиб анодных микротрубок, полученных методом заливки в ячейки с последующей заморозкой. Максимальные температуры отжига составили 1400 °С – 1450 °С. Внутренний диаметр ячейки для заливки составил 4 мм, внешний диаметр 6 мм и 7 мм, что влияет на толщину получаемой анодной микротрубки. Испытания показали повышение механической прочности при увеличении температуры спекания и толщины стенки микротрубки.

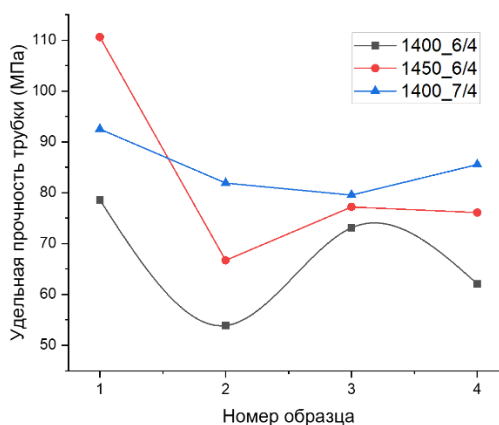


Рис. 1. Удельная прочность микротрубок при различных параметрах.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 21-79-300512021.

[1] Mohamad Fairus Rabuni, Tao Li, Puvich Punmeechao, Kang Li. Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MTSOFC) // Journal of Power Sources. 2018. V. 384. P. 287-294.



## STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF MT SOFC DEPENDING ON MICROSTRUCTURE

A.S. Levakova<sup>1</sup>, E.Y. Lapushkina<sup>2</sup>, A.P. Nemudry<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia, e-mail: annalevakova@bk.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia*

Due to the increase in CO<sup>2</sup> levels in the atmosphere and the greenhouse effect, today the global challenge is to switch to alternative energy sources. The present study investigates microtubular solid oxide fuel cells for next generation electrochemical generators [1]. The purpose of the work is to study the influence of the microstructure of SOFC anodic microtubes on the strength characteristics. In this work, the tests were carried out on 3-point bending of anodic microtubes obtained by pouring into cells with subsequent freezing.

The maximum used annealing temperatures were 1400 °C - 1450 °C. The inner diameter of the filling cell was 4 mm, the outer diameter was 6 mm and 7 mm, which affects the thickness of the resulting anode microtube. The experiments have shown an increase in mechanical strength with increasing sintering temperature and microtube wall thickness.

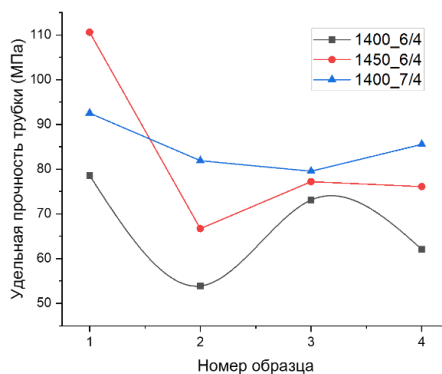


Fig. 1 – Specific strength of microtubes at various parameters.

*The work was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project No. 21-79-300512021.*

[1] Mohamad Fairus Rabuni, Tao Li, Puvich Punmeechao, Kang Li. Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MTSOFC) // Journal of Power Sources. 2018. V. 384. P. 287-294.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ДОБАВКИ НА  
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ  
ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ**

Ю.Г. Матейшина<sup>1,2</sup>, И.А. Стебницкий<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru*

Интересным классом твёрдых электролитов являются соли замещенного аммония благодаря таким уникальным свойствам, как пластичность, невоспламеняемость и высокая электрохимическая стабильность. Их высокотемпературные фазы, как правило, характеризуются относительно высокими значениями ионной проводимости (около  $10^{-5}$  См/см вблизи температуры плавления), однако проводимость низкотемпературных фаз, устойчивых при комнатной температуре, довольно низкая.

Перспективным методом улучшения транспортных свойств ионных солей является гетерогенное допирование высокодисперсными добавками, в качестве которых обычно используются широкий ряд оксидов (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и другие) и нанодиамазы. Для неорганических систем известно, что метод гетерогенного допирования позволяет улучшить значения электропроводности солей на несколько порядков. В случае солей замещенного аммония подобные композиты практически не изучены.

Целью данной работы являлось изучение влияния природы гетерогенной добавки на транспортные свойства одного из представителей солей замещенного аммония – тетрафторобората тетрабутиламмония. В качестве гетерогенных добавок использовались высокодисперсные SiO<sub>2</sub> и MgO ( $S_{уд} = 324 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г) и нанодиамазы ( $S_{уд} = 300 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г). Показано, что наиболее предпочтительной добавкой для солей замещенного аммония являются нанодиамазы. Результаты работы более подробно обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.*

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE NATURE OF A HETEROGENEOUS  
ADDITIVE ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON  
SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS**

Yu.G. Mateyshina<sup>1,2</sup>, I.A. Stebnitskii<sup>1,2</sup>, N.F. Uvarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk National Research State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru*

Substituted ammonium salts are an interesting class of solid electrolytes due to their unique properties such as plasticity, non-flammability and high electrochemical stability. Their high-temperature phases are usually characterized by relatively high values of ionic conductivity (about  $10^{-5}$  cm/cm near the melting point), but the conductivity of low-temperature phases stable at room temperature is rather low.

A promising method for improving the transport properties of ionic salts is heterogeneous doping with highly dispersed additives, which are usually a wide range of oxides (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and others) and nanodiamonds. For inorganic systems, the heterogeneous doping method is known to improve the conductivity values of salts by several orders of magnitude. In the case of substituted ammonium salts such composites are practically not studied.

The purpose of this work was to study the influence of the nature of heterogeneous additives on the transport properties of one of the representatives of substituted ammonium salts - tetrafluoroborate of tetrabutylammonium. Highly dispersed SiO<sub>2</sub> and MgO (Sud =  $324 \pm 20$  m<sup>2</sup>/g) and nanodiamonds (Sud =  $300 \pm 20$  m<sup>2</sup>/g) were used as heterogeneous additives. It is shown that nanodiamonds are the most preferred additive for substituted ammonium salts. The results of the work are discussed in more detail in the report.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302.*

## DEVELOPMENT OF APPROACHES TO THE FORMATION OF FUNCTIONAL LAYERS OF SOFC USING HYBRID INKJET 3D PRINTING

I.A. Malbakhova, A.S. Bagishev, A.M. Vorobyev, A.I. Titkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru*

Currently, solid oxide fuel cells (SOFC), which generate energy by oxidizing hydrogen-containing fuels with oxygen, are considered one of the most important areas of renewable energy using hydrogen [1]. SOFCs have a number of significant advantages, such as high efficiency (60–65%), a wide range of fuels that can be used due to the relatively high chemical stability of oxide systems, lower costs for internal reforming of hydrogen-containing fuel, and the ability to avoid the use of expensive catalysts. However, despite the above advantages of SOFCs, their large-format commercialization is difficult due to the need to develop a scalable and universal method for manufacturing SOFCs with complex shapes in order to increase the electrode/electrolyte interface [2]. In recent years, additive manufacturing technologies (AM) have been increasingly used in various energy sectors to improve the characteristics of materials and products made from them. Additive manufacturing technologies are increasingly being used to produce complete SOFCs and their individual functional layers. In this work, a half-cell manufacturing technology for solid oxide fuel cells with a supporting anode was developed. Hybrid 3D inkjet printing is a unique technique that can be used to produce both porous anodic substrates and gas-impermeable thin-film electrolytes. This approach opens up broad opportunities, as it can significantly simplify and reduce the cost of production of SOFC half-cells.

*This research was funded by the Russian Scientific Foundation, grant number 21-79-30051.*

[1] Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: Development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. 2021, 90, 627–643

[2] Baharuddin N.A., Muchtar A., Sulong A.B., Abdullah H. Fabrication methods for planar solid oxide fuel cells: A review. // Adv. Mat. Res. 2013, 662, 396–401.

**ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТА-НОСИТЕЛЯ КАТИОНА-ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА  
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Ag-ЗАМЕЩЕННОГО  
ГИДРОКСИАПАТИТА**

С.В. Макарова, Н.В. Булина, И.А. Бородулина, Н.В. Еремина

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: makarova@solid.nsc.ru*

В настоящее время в ортопедии существует ряд проблем, включающих в себя ограниченные возможности восстановления костной ткани после травм, заболеваний или хирургических вмешательств, а также проблемы, связанные с отторжением имплантатов. Одним из материалов, широко используемых в медицине при восстановлении костной ткани, является гидроксиапатит (ГА), имеющий структурное сходство с минеральной составляющей кости. В структуру ГА можно вводить различные ионы-заместители, придающие материалу дополнительные свойства. Известно, что Ag-замещенный ГА (Ag-ГА) устойчив к патогенным микроорганизмам [1], что весьма актуально для хирургии.

Целью данной работы было выявить оптимальный реагент-носитель иона серебра для синтеза Ag-ГА состава  $Ca_{10-x}Ag_x(PO_4)_6(OH)_{(2-x)}$  механохимическим способом.

В результате проведенных исследований получена серия образцов, синтез которых проводился в планетарной шаровой мельнице АГО-2 путем обработки порошковой смеси, содержащей разные концентрации  $AgNO_3$ ,  $Ag_2O$  или  $Ag_3PO_4$ .

Сочетание методов РФА и ИКС позволило установить, что  $AgNO_3$  является наименее подходящим реагентом для синтеза Ag-ГА, т.к. в этом случае наблюдается присутствие нитратной группы в продуктах синтеза. При использовании  $Ag_2O$  и  $Ag_3PO_4$  можно получить ряд твердых растворов Ag-ГА вплоть до  $x = 1.5$ .

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500064-8).*

[1] P.N. Lim, L. Chang, E. San Thian // Nanomedicine. 11 (2015) 1331–1344.

## INFLUENCE OF CATION-CARRIER REAGENT TYPE ON THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Ag-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE

S.M. Makarova, N.V. Bulina, I.A. Borodulina, N.V. Eremina

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: makarova@solid.nsc.ru*

There are a number of problems in orthopaedics at present, which include limited bone regeneration after injury, disease or surgery, as well as problems associated with implant rejection. A material widely used in medicine for bone repair is hydroxyapatite (HA), which has a structural similarity to the mineral component of bone. The structure of HA can be enhanced with various substituent ions that give the material additional properties. It is known that Ag-substituted HA (Ag-HA) is resistant to pathogenic microorganisms [1], which is very important for surgery.

The aim of this work was to identify the optimal silver ion carrier reagent for the synthesis of Ag-HA composition  $Ca_{10-x}Ag_x(PO_4)_6(OH)_{(2-x)}$  by mechanochemical method.

This study resulted in a series of samples synthesized in the AGO-2 planetary ball mill by treatment of a powder mixture containing different concentrations of  $AgNO_3$ ,  $Ag_2O$  or  $Ag_3PO_4$ .

It was determined by a combination of XRD and FTIR methods that  $AgNO_3$  is the least suitable reagent for the synthesis of Ag-HA, since in this case the presence of nitrate group in the resulting products is observed. When  $Ag_2O$  and  $Ag_3PO_4$  are used, it is possible to obtain a range of Ag-HA solid solutions up to  $x = 1.5$ .

*The work was done within state assignment to the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (project No. 121032500064-8).*

[1] P.N. Lim, L. Chang, E. San Thian // Nanomedicine. 11 (6) (2015) 1331–1344.

## РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

П.А. Рубилкин<sup>1</sup>, А.С. Улихин<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,

Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутаталадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: p.rubilkin@g.nsu.ru

Алюминиевые аккумуляторы рассматриваются в качестве перспективных устройств для стационарных систем накопления энергии. Они обладают повышенной ёмкостью в связи с тем, что в окислительно-восстановительной реакции  $Al \rightarrow Al^{3+}$  участвуют 3 электрона [1]. В данных аккумуляторах нельзя использовать водные растворы из-за конкурирующей реакции электролиза воды. Поэтому в мире ведутся поиски эффективных органических электролитов для алюминиевых аккумуляторов с алюминий-содержащими ионами. В литературе известны электролиты на основе глубокоэвтектических (ДЭС) и органических растворителей, растворов  $AlCl_3$  в ионных жидкостях, например, хлоридах имидазолия и пирролидиния [2-4]. Преимущества и недостатки электролитов каждого типа изложены в [4].

В настоящей работе, на первом этапе были предприняты попытки синтезировать электролиты, полученные растворением безводного  $AlCl_3$  в таких растворителях, как *N*-метилпирролидон (NMP), ацетонитрил (AN) и диметилсульфоксид (DMSO). На втором этапе были получены электролиты на основе бинарной системы  $AlCl_3$  - тетрафтороборат *N,N*-метилбутирролидиния ( $MeBuPrBF_4$ ). Показано, что при растворении  $AlCl_3$  в NMP, AN, DMSO наблюдается сильный экзотермический эффект, что неявно указывает на образование прочных комплексных алюминий-содержащих ионов, что подтверждается литературными данными [5]. При этом продукт реакции  $AlCl_3$  с AN является нерастворимым в AN. Электролиты в системе  $AlCl_3$  -  $MeBuPrBF_4$  при смешивании в инертной атмосфере образуют жидкость, которая при охлаждении переходит в аморфную фазу. Проведены сборка и испытания модельного алюминиевого аккумулятора с алюминиевым анодом, электролитом на основе раствора хлорида алюминия в NMP и графитового катода. В докладе обсуждаются результаты предварительных исследований.

[1] Pantoja W., Perez-Taborda J. A., Avila A. Tug-of-war in the selection of materials for battery technologies // Batteries. 2022. Т. 8. №. 9. С. 105.

[2] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical Reviews. 2014. Т. 114. №. 21. С. 11060-11082.

[3] Abood H.M.A. et al. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of  $[AlCl_2 nAmide]+AlCl_4^-$  and comparison with imidazolium based systems // Chem. Comm. 2011. Т. 47. №. 12. С. 3523.

[4] Leung O.M. et al. Progress in electrolytes for rechargeable aluminium batteries // Journal of The Electrochemical Society. 2021. Т. 168. №. 5. С. 056509.

[5] Gu S. et al. Solvent effects on kinetics and electrochemical performances of rechargeable aluminum batteries // Energy Material Advances. 2022.

## DEVELOPMENT OF ELECTROLYTE FOR ALUMINUM BATTERIES

P.A. Rubilkin<sup>1</sup>, A.S. Ulihin<sup>1,2</sup>, N.F. Uvarov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: p.rubilkin@g.nsu.ru*

Aluminium batteries are considered as promising devices for stationary energy storage systems. They have increased capacity due to the fact that 3 electrons are involved in the redox reaction  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  [1]. Aqueous solutions cannot be used in these batteries due to the competing electrolysis reaction of water. Therefore, effective organic electrolytes for aluminium batteries with aluminium-containing ions are being searched worldwide. Electrolytes based on deep eutectic (DES) and organic solvents,  $\text{AlCl}_3$  solutions in ionic liquids such as imidazolium and pyrrolidinium chlorides are known in the literature [2-4]. Advantages and disadvantages of each type of electrolytes are described in [4].

In the present work, in the first step, attempts were made to synthesize electrolytes obtained by dissolving anhydrous  $\text{AlCl}_3$  in solvents such as n-methylpyrrolidone (NMP), acetonitrile (AN) and dimethyl sulfoxide (DMSO). At the second stage, electrolytes based on the binary system  $\text{AlCl}_3$  - tetrafluoroborate of N,N-methylbutylpyrrolidinium ( $\text{MeBuPrBF}_4$ ) were prepared. It was shown that a strong exothermic effect was observed upon dissolution of  $\text{AlCl}_3$  in NMP, AN, DMSO, which implicitly indicates the formation of strong complex aluminium-containing ions, which is confirmed by literature data [5]. In this case, the reaction product of  $\text{AlCl}_3$  with AN is insoluble in AN. The electrolytes in the system  $\text{AlCl}_3$  -  $\text{MeBuPrBF}_4$  when mixed in an inert atmosphere form a liquid, which on cooling transforms into an amorphous phase.

Assembly and tests of a model aluminium battery with an aluminium anode, an electrolyte based on aluminium chloride solution in NMP and a graphite cathode have been carried out. The paper discusses the results of preliminary studies.

[1] Pantoja W., Perez-Taborda J. A., Avila A. Tug-of-war in the selection of materials for battery technologies // *Batteries*. 2022. T. 8. №. 9. C. 105.

[2] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chemical Reviews*. 2014. T. 114. №. 21. C. 11060-11082.

[3] Abood H.M.A. et al. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of  $[\text{AlCl}_2 \text{nAmide}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$  and comparison with imidazolium based systems // *Chem. Comm.* 2011. T. 47. №. 12. C. 3523.

[4] Leung O.M. et al. Progress in electrolytes for rechargeable aluminium batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. T. 168. №. 5. C. 056509.

[5] Gu S. et al. Solvent effects on kinetics and electrochemical performances of rechargeable aluminum batteries // *Energy Material Advances*. 2022.



## РАСТВОРИМОСТЬ БЕТУЛИНА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ С ПОЛИМЕРОМ

Т.П. Шахтшнейдер<sup>1</sup>, С.А. Мызь<sup>1</sup>, Е.С. Скурыдина<sup>2</sup>, С.А. Кузнецова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Russia, e-mail: shah@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия*

В настоящее время для улучшения растворения фармакологически активных веществ, наряду с получением аморфных дисперсий с полимерами, перспективным подходом является получение со-аморфных систем с низкомолекулярным веществом (аминокислоты, органические кислоты и др.), называемым «со-формером». Добавление третьего компонента, полимера, в бинарную систему улучшает физико-химические свойства биологически активных веществ и вносит значительный вклад в стабильность препаратов в аморфном состоянии.

В данной работе с целью улучшения биодоступности и расширения спектра фармакологических свойств бетулина получены механокомпозиты бетулина в тройной системе бетулин-L-гистидин-арабиногалактан. Механическую обработку проводили в микромельнице Pulverisette 7 premium line при молярном соотношении бетулин-L-гистидин 1:1 и 1:2 (мол.) и бетулин - АГ 1:9 (масс.). Механическая активация приводит к распределению в полимере бетулина и L-гистидина с образованием аморфного композита. L-гистидин оказывает дополнительное влияние на аморфизацию бетулина за счет взаимодействия компонентов, и оба компонента встраиваются в структуру природного полимера. При растворении полученных механокомпозитов в воде достигается большая концентрация бетулина в растворе по сравнению с растворимостью исходного вещества. Повышенная концентрация обусловлена присутствием в композите и в растворе ассоциатов бетулин-L-гистидин, и при содержании бетулин-L-гистидин в соотношении 1:2 (мол.) большее количество молекул бетулина связано с L-гистидином, что и дает повышенную растворимость. Можно ожидать, что благодаря повышенной биодоступности и синергизму действия компонентов, полученные композиты будут проявлять лучшие противовоспалительные свойства, чем компоненты по отдельности, и могут найти применение в качестве средств для лечения гастритов, ревматоидных артритов и других заболеваний.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (проект FWUS-2024-0002) и ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021-0017).*

## SOLUBILITY OF BETULIN IN A TERNARY SYSTEM WITH POLYMER

T.P. Shakhtshneider<sup>1</sup>, S.A. Myz<sup>1</sup>, E.S. Skurydina<sup>2</sup>, S.A. Kuznetsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: shah@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center*

*"Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS", Academgorodok, 50/24, Krasnoyarsk,*

*660036, Russia*

Nowdays, to improve the dissolution of pharmacologically active substances, along with obtaining amorphous dispersions with polymers, a promising approach is to obtain co-amorphous systems with low molecular weight substances (amino acids, organic acids, etc.), called “co-former”. The addition of a third component, a polymer, to the binary system improves the physicochemical properties of biologically active substances and makes a significant contribution to the stability of drugs in the amorphous state.

In this work, in order to improve the bioavailability and expand the range of pharmacological properties of betulin, mechanocomposites of betulin in the ternary system of betulin-L-histidine-arabinogalactan were obtained. Mechanical processing was carried out in a Pulverisette 7 premium line micromill at a molar ratio of betulin-L-histidine 1:1 and 1:2 (mol.) and betulin-AG 1:9 (wt.). Mechanical activation leads to the distribution of betulin and L-histidine in the polymer with the formation of an amorphous composite. L-histidine has an additional effect on the amorphization of betulin due to the interaction of the components, and both components are incorporated into the structure of the natural polymer. When the resulting mechanocomposites are dissolved in water, a higher concentration of betulin in the solution is achieved compared to the solubility of the original substance. The increased concentration is due to the presence of betulin-L-histidine associates in the composite and in the solution, and when the content of betulin-L-histidine is in a ratio of 1:2 (mol.), a larger number of betulin molecules are associated with L-histidine, which gives increased solubility.

It can be expected that due to the increased bioavailability and synergistic action of the components, the resulting composites will exhibit better anti-inflammatory properties than the individual components and can be used as agents for the treatment of gastritis, rheumatoid arthritis and other diseases.

*This research was funded by budget projects No. FWUS-2024-0002 for the ISSCM SB RAS and No. FWES-2021-0017 for the ICCT SB RAS.*

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т.П. Шахтшнейдер<sup>1</sup>, С.А. МЫЗЬ<sup>1</sup>, М.А. Михайленко<sup>1</sup>, С.А. Кузнецова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: apenina@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ "Красноярский  
научный центр СО РАН", Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия*

Синтез смешанных кристаллов для улучшения растворимости биологически активных и лекарственных веществ давно и широко используется в фармацевтической промышленности. Наряду с традиционным получением смешанных кристаллов путём сокристаллизации из раствора применяются также и другие методы синтеза, такие как термический и механохимический.

В данной работе использовали два способа получения смешанных кристаллов бетулина с себациновой кислотой в соотношении 1:1 (мол): нагревание смеси при температуре полиморфного перехода бетулина и механическую обработку смеси в вибрационной мельнице SPEX 8000 с небольшим добавлением растворителя. С помощью рентгенофазового анализа показано, что в обоих случаях получается одна и та же структура. По данным ИК-спектроскопии зафиксировано взаимодействие гидроксильных групп бетулина с карбоксильными группами дикарбоновой кислоты. С помощью сканирующего электронного микроскопа сделаны микрофотографии смешанных кристаллов бетулина с себациновой кислотой, которые представлены на рисунке 1. Поскольку при нагревании не происходит перемешивания, на фотографии можно увидеть остатки бетулина.

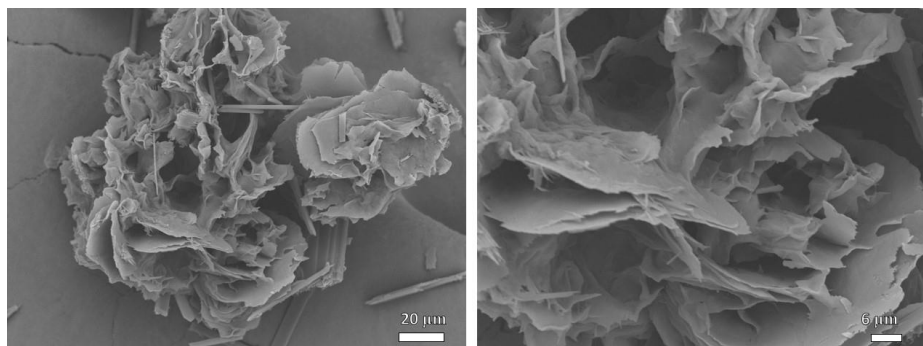


Рис. 1. СЭМ изображения смешанных кристаллов бетулина с себациновой кислотой.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (проект 121032500064-8) и ИХХТ СО РАН (121031500180-8).*

## SOLID-PHASE SYNTHESIS OF BETULIN - SEBACIC ACID CO-CRYSTALS

T.P. Shakhtshneider<sup>1</sup>, S.A. Myz<sup>1</sup>, M.A. Mikhailenko<sup>1</sup>, S.A. Kuznetsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: apenina@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center*

*"Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036,*

*Russia*

The synthesis of co-crystals to improve the solubility of poorly soluble biologically active and drugs has long been widely used in the pharmaceutical industry. Along with the traditional preparation by cocrystallization from solution, other synthesis methods are also used, such as thermal and mechanochemical.

Two different methods were used in this work, to obtain of betulin - sebacic acid co-crystals in 1:1 molar ratio: heating the mixture at the temperature of the polymorphic transition of betulin and grinding of the mixture in the SPEX 8000 vibration mill with a small addition of solvent.

It was shown with PXRD, the same structure was obtained in both cases. According to IR spectroscopy data, the interaction of the betulin hydroxyl groups with the dicarboxylic acid carboxyl groups was detected. Microphotographs of betulin - sebacic acid co-crystals taken with scanning electron microscope are presented in the Figure 1. Since there is no stirring during heating, residues of betulin can be seen in the photographs.

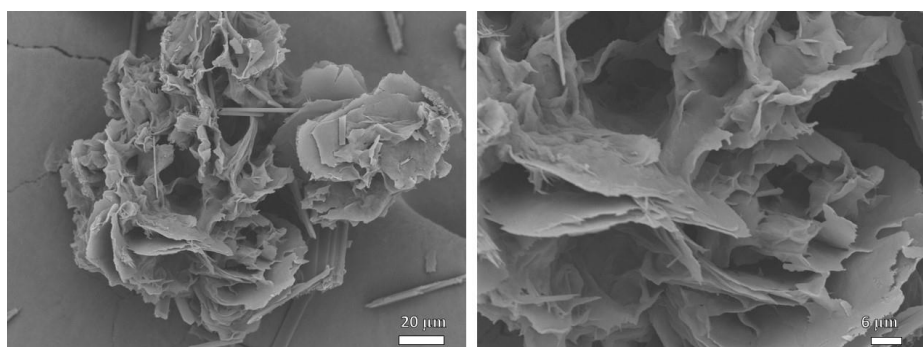


Fig. 1. SEM images of betulin - sebacic acid cocrystals.

*This research was performed within the framework of the state assignments of ISSCM SB RAS (project No. 121032500064-8) and ICCT SB RAS (project No. 121031500180-8).*

**PROSPECTS OF TREATING PARASITOSIS CAUSED BY OPISTHORCHIS  
FELINEUS WITH MECHANOCHEMICALLY OBTAINED COMPLEX OF  
ARTESUNATE WITH SODIUM GLYCYRRHIZINATE**

D.V. Ponomarev<sup>1</sup>, M.N. Lvova<sup>1</sup>, D.F. Augustinovich<sup>1,2</sup>, E.S. Meteleva<sup>2</sup>, V.I. Evseenko<sup>2</sup>,  
A.V. Dushkin<sup>2,3</sup>, N.E. Polyakov<sup>3,4</sup>, O.Yu. Selyutina<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Cytology and Genetic SB RAS, Lavrentiev Ave., 10, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: solidmete@mail.ru,*

<sup>3</sup>*Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals,*

*Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China,*

<sup>4</sup>*Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,*

*Institutskaya, 3, Novosibirsk, 6300902, Russia*

Currently, diseases caused by the “opisthorchiasis triad” of helminths (*Opisthorchis felineus*, *O. viverrini*, *Clonorchis sinensis*) from the family Opisthorchidae are recorded throughout the world. Long-term parasitism of helminths causes serious diseases of the hepatobiliary system, including liver cancer. Clinicians and experimenters are puzzled by the search for new anthelmintic drugs with maximum effectiveness with minimal side effects on the parasite host.

We have obtained supramolecular compositions of a potential anthelmintic – artesunate (ARS) with sodium glycyrrhizinate (Na<sub>2</sub>GA) by a mechanochemical method. The formation of an inclusion complex of ARS with Na<sub>2</sub>GA micelles was confirmed by NMR relaxation and nuclear Overhauser effect methods. It has been established that the ARS:Na<sub>2</sub>GA complex (1:10) has optimal physicochemical properties for further biological studies on the helminths *O. felineus*, which causes opisthorchiasis in humans and animals. In vitro experiments demonstrated the anti-opisthorchiasis effectiveness of the complex (APS:Na<sub>2</sub>HA, 1:10) under conditions with an 11-fold reduction in the effective dose of artesunate in the resulting composition. The results obtained indicate the prospects of using the new complex for further studies on *O. felineus*-infected animals.

*Authors acknowledge the core funding from the Russian Federal Ministry of Science and Higher Education (projects FWNR-2022-0021, FWGF-2021-0003, No. 121032500061-7).*

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ СЛОЕВ ТОТЭ

А.Ю. Смиренин, Е.А. Пинаева, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин

*Вятский государственный университет,*

*Московская, 36, Киров, 610000, Россия, e-mail: usr22343@vyatsu.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую, их слои можно разделить на три группы: 1) катодные слои, выполняющие функцию катализатора преобразования молекулярного кислорода окислительной газовой смеси в ионы кислорода; 2) электролитические слои, их основная задача — обеспечение транспорта ионов кислорода из окислительной камеры в топливную; 3) анодные слои, обеспечивающие окисление топлива за счет анионов кислорода, переносимых мембраной твердого электролита. Данная работа посвящена исследованию свойств материалов на основе никелата лантана при замещении подрешетки никеля ионами кобальта, что является одним из способов улучшения каталитической активности, электропроводности и химической стабильности катодов.

В ходе работы были синтезированы катодные материалы  $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$  двумя методами: 1) твердофазный синтез - путем совместного помола стехиометрических количеств оксидов лантана, никеля и кобальта и последующая их обработка при высоких температурах. Этот метод позволяет получить однофазные порошкообразные материалы с размером зерна 50-100 мкм. Такая микроструктура порошков формирует пористые катодные материалы, обеспечивающие развитую трехфазную границу; 2) метод цитрат-нитратного сжигания - при использовании тех же прекурсоров, позволил получить наноструктурированные однофазные материалы с повышенной поверхностной активностью, что определило формирование образцов высокой плотности.

Проведены измерения методом дилатометрии, определены температурные коэффициенты линейного расширения, которые для  $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$  лежат в диапазоне  $14.8-15.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Электропроводность данных материалов исследовали четырехзондовым методом на постоянном токе, показано, что температурные зависимости проводимости при высоких температурах имеют металлоподобный вид, при понижении температуры происходит переход к полупроводниковому типу проводимости.

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

## FORMATION AND STUDY OF CATHODES LAYERS OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.Y. Smirenin, E.A. Pinaeva, A.Y. Stroeve, A.V. Kuzmin

*Vyatka State University,*

*Moskovskaya, 36, Kirov, 610000, Russia, e-mail: usr22343@vyatsu.ru*

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical devices that convert chemical energy from a fuel into electrical energy. They consist of three main layers: 1) the cathode layer, which acts as a catalyst for the conversion of molecular oxygen in the oxidizing gas mixture into oxygen ions; 2) Electrolytic layers serve to facilitate the transport of oxygen ions from the oxidation chamber to the fuel chamber. 3) Anodic layers facilitate fuel oxidation due to oxygen anions transported by the solid electrolyte membrane. This work is devoted to the study of the properties of lanthanum nickelate-based materials when the nickel sublattice is replaced by cobalt ions. This is one of the ways to improve the catalytic activity, electrical conductivity and chemical stability of cathodes.

In the course of work, cathode materials  $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$  were synthesised by two methods: 1) solid-phase synthesis, whereby stoichiometric amounts of lanthanum, nickel and cobalt oxides were jointly ground and subsequently processed at high temperatures. This method allows the production of single-phase powdery materials with a grain size of 50-100 microns. The microstructure of the powders thus formed provides a developed three-phase boundary, which is conducive to the formation of porous cathode materials. 2) The citrate-nitrate combustion method, which employs the same precursors, allows the synthesis of nanostructured single-phase materials with increased surface activity. These materials are of interest for material science research, as they can be produced in high density.

A dilatometry method was employed to ascertain the temperature coefficients of linear expansion, which for  $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_4$  were found to lie within the range of  $14.8-15.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . The electrical conductivity of these materials was investigated by the four-probe method at constant current. It was demonstrated that the temperature dependence of conductivity at high temperatures exhibited a metal-like form, while at a reduction in temperature there was a transition to a semiconductor-type of conductivity.

*This work was supported by the "Priority 2030" Strategic Academic Leadership Program.*

## РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ МЕДНО-МАТРИЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И УЛУЧШЕНИЮ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

В.С. Шикалов

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: v.shikalov@gmail.com*

Холодное газодинамическое напыление (ХГН) – это современный метод газотермического напыления, восстановления и аддитивного производства, позволяющий получать плотные покрытия с сохранением фазового состава исходного порошкового материала и минимальными остаточными напряжениями. При ХГН покрытие формируется в результате взаимодействия частиц порошка, ускоряемых сверхзвуковым потоком газа при температуре ниже температуры плавления материала. ХГН позволяет получать покрытия из металлов, сплавов, металлокерамик, а также композиционных порошковых смесей на различных изделиях из металлов, сплавов, керамики, стекла и т.д.

В настоящей работе представлен обзор наиболее значимых результатов по ХГН функциональных покрытий, полученных в ИТПМ СО РАН за последние несколько лет. Полученные результаты содержат как физические закономерности процесса напыления медно-матричных покрытий, так и новые данные о взаимосвязи их структуры и свойств, а также влиянии на них постобработки [1–4].

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-10123, <https://rscf.ru/project/23-29-10123/> и Правительства Новосибирской области.*

[1] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, V.S. Shikalov, Surf. Coat. Technol. 367 (2019) 231–243.

[2] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, V.S. Shikalov, et al. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 125 (2023) 4321–4328.

[3] V.S. Shikalov, T.M. Vidyuk, A.A. Filippov, et al. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 106 (2022) 105866.

[4] T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, et al. Mater. Lett. X. 14 (2022) 100140.



## APPROACHES TO OPTIMIZATION OF COLD SPRAYING OF COPPER-MATRIX COATINGS AND IMPROVEMENT OF THEIR FUNCTIONAL PROPERTIES

V.S. Shikalov

*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,  
Institutskaya, 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: v.shikalov@gmail.com*

Cold spraying (CS) is a modern thermal spraying, repairing and additive manufacturing method that allows the production of dense coatings while maintaining the feedstock phase composition and minimizing residual stresses. In CS, coating is produced by impact of high-velocity powder particles accelerated using supersonic gas flow at a temperature lower than the melting point of the powder material. CS allows to obtain thin or thick coatings from metals, alloys, cermets, as well as composite powder mixtures on various products made of metals, alloys, ceramics, glass, etc.

This work presents a review of the most significant results on cold spraying of functional coatings obtained in ITAM SB RAS over the last few years. The results obtained contain both physical regularities of the deposition process of copper-based coatings and new data on the relationship between their structure and properties, as well as the effect of post-processing on them [1–4].

*This work was funded by the Russian Science Foundation, grant number No. 23-29-10123, <https://rscf.ru/project/23-29-10123/> and the Novosibirsk Region Government.*

- [1] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, V.S. Shikalov, Surf. Coat. Technol. 367 (2019) 231–243.
- [2] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, V.S. Shikalov, et al. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 125 (2023) 4321–4328.
- [3] V.S. Shikalov, T.M. Vidyuk, A.A. Filippov, et al. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 106 (2022) 105866.
- [4] T.M. Vidyuk, D.V. Dudina, M.A. Korchagin, et al. Mater. Lett. X. 14 (2022) 100140.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЛИТИЙ- ПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$

М.Г. Скачилова<sup>1,2</sup>, А.А. Шиндров<sup>1</sup>, Н.В. Косова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателедзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: m.skachilova@g.nsu.ru*

На сегодняшний день большое внимание уделяется твердотельным металл-ионным аккумуляторам, поскольку замена обычных жидких электролитов твердыми неорганическими электролитами существенно повышает безопасность и надежность таких аккумуляторов. Среди большого количества уже изученных твердых электролитов можно отметить новый материал  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ . Данный материал, синтезированный многостадийным твердофазным синтезом, демонстрирует высокую ионную проводимость порядка  $2,5 \cdot 10^{-4}$  при  $25^\circ\text{C}$  [1]. Соединение  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  состоит из октаэдров  $\text{TaO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ , создающих трехмерные каналы для передвижения ионов лития. Согласно литературным данным, синтез  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  проводится в несколько стадий, включающих предварительную дегазацию реакционной смеси, термическую обработку при высоких температурах, а также последующее спекание, что приводит к получению твердого электролита в виде плотной керамики с небольшим содержанием примесной фазы  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  (~ 3,5 масс.%) [2].

В ходе данной работы проведена оптимизация синтеза твердого электролита  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  путем механической активации реагентов с использованием шаров из различных материалов (сталь,  $\text{ZrO}_2$ ), различной степени механического воздействия (450 и 900 об/мин), а также сокращением стадийности. Показано, что использование стальных шаров приводит к появлению дополнительных железосодержащих примесей, что связано с намолом железа, в результате чего более целесообразно использование шаров из  $\text{ZrO}_2$ . Установлено, что влияние степени механического воздействия незначительно. для получения требуемого результата Также были изучены образцы, полученные методом, включающим стадию дегазации, прокаливания и спекания, в которых содержалось незначительное количество  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ . Проведён синтез  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  без стадии прокаливания, в результате которого был получен образец с незначительным содержанием примеси  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ . Установлено, что исключение стадии прокаливания не приводит к образованию дополнительных фаз, образцы полученные таким образом сопоставимы с образцами полученные многостадийным способом; в обоих случаях наблюдается незначительное содержание примеси  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ .

Таким образом, разработанный механически стимулированный твердофазный синтез твердого электролита  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ , позволяет сократить время синтеза и снизить содержание примесных фаз.

*Работа выполнена в рамках гос. задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500072-3).*

[1] Kim J. et al.  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ : a fast lithium-ion conductor with new framework structure // Journal of Materials Chemistry A. 6 (2018) 22478-22482.

[2] Dai R. et al. Temperature dependence of structure and ionic conductivity of  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  ceramics // Chemistry of Materials. 34 (2022) 10572-10583.

## OPTIMIZATION OF SOLID STATE SYNTHESIS CONDITIONS FOR LITHIUM CONDUCTIVE $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ SOLID ELECTROLYTE

M.G. Skachilova<sup>1,2</sup>, A.A. Shindrov<sup>1</sup>, N.V. Kosova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova, 1, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: m.skachilova@g.nsu.ru*

Nowadays much attention has been paid to all solid state metal-ion batteries, since the replacement of conventional liquid electrolytes with solid inorganic electrolytes significantly improves the safety and reliability of such batteries. Among the large number of solid electrolytes already studied, a new material  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  can be mentioned. This material, synthesized by multistage solid-state synthesis, exhibits a high ionic conductivity of about  $2.5 \cdot 10^{-4}$  at  $25^\circ\text{C}$  [1]. The  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  compound is composed of  $\text{TaO}_6$  octahedra and  $\text{PO}_4$  tetrahedra, forming 3D channels for the movement of lithium ions. According to literature data, the synthesis of  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  is carried out in several steps, including preliminary decomposition of the reaction mixture, thermal treatment at high temperatures, and further sintering, which produces a solid electrolyte in the form of dense ceramics with a small content of impurity phase  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  ( $\sim 3.5$  wt.%) [2].

In the present work, the synthesis of solid electrolyte  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  was optimized by mechanical activation of reagents using balls of different materials (steel,  $\text{ZrO}_2$ ), degree of mechanical energy (450 and 900 rpm), as well as reducing the stages. It is shown that the use of steel balls leads to the appearance of additional iron-containing impurities, which is associated with the milling of iron, and as a result it is more appropriate to use balls made of  $\text{ZrO}_2$ . It was found that the influence of the degree of mechanical energy is insignificant to obtain the required result. The samples obtained by the multistep method including decomposition, calcination and sintering stage, which contained insignificant amounts of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  were also studied. Synthesis of  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  without calcination stage was carried out, as a result of which a sample with insignificant content of  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  impurity was obtained. It was found that the exclusion of the calcination stage does not lead to the formation of additional phases, the samples obtained in this way are comparable to the samples obtained by multistage method; in both cases, an insignificant content of  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  impurity is observed.

Thus, mechanochemically assisted solid-state synthesis of solid electrolyte  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ , allows to reduce the synthesis time and decrease the content of impurity phases.

*This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 121032500072-3).*

[1] Kim J. et al.  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ : a fast lithium-ion conductor with new framework structure // Journal of Materials Chemistry A. 6 (2018) 22478-22482.

[2] Dai R. et al. Temperature dependence of structure and ionic conductivity of  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  ceramics // Chemistry of Materials. 34 (2022) 10572-10583.

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОРОШКОВ ДЛЯ  
ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ  
ПОЛУЧЕННОЙ ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИИ АЛБЕНДАЗОЛА**

Ю.И. Тихомирова<sup>1</sup>, В.И. Евсеенко<sup>2</sup>, Е.С. Метелева<sup>2</sup>, М.В. Зеликман<sup>2</sup>, А.В. Душкин<sup>2</sup>,  
Н.О. Карабинцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный медицинский университет»*

*Министерства здравоохранения Российской Федерации,*

*Красный пр-кт, 52, Новосибирск, 630091, Россия,*

*e-mail: yulya.tikhomirova.93@bk.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия*

Применение метода механохимического синтеза для получения твердых дисперсий (ТД) албендазола (АЛБ) позволило многократно увеличить его антигельминтную активность [1] и биодоступность, а также снизить его токсичность, в связи, с чем актуальным является вопрос разработки состава и технологии доступного отечественного лекарственного препарата на основе ТД АЛБ в рациональной лекарственной форме (ЛФ).

В ходе исследования было проведено сравнение технологических характеристик ТД АЛБ с сухим экстрактом корня солодки (ЭС), полученных механохимическим твердофазным синтезом в разных массовых соотношениях и временем механообработки. Исследована растворимость АЛБ из состава ТД. Осуществлен подбор гранулирующего агента, предложена технология влажного гранулирования ТД АЛБ+ЭС 1:20 8ч со вспомогательными веществами. Проведено сравнение экспериментальных образцов порошков для приготовления суспензии для орального применения. В составе данной ЛФ предпочтительно использование камеди ксантановой в качестве стабилизатора.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121032500061-7).*

[1] Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2019. - Т.27, №3. - С.233-244.

**DEVELOPMENT OF COMPOSITION AND TECHNOLOGY OF POWDERS FOR  
PREPARATION OF SUSPENSIONS BASED ON MECHANOCHEMICALLY  
OBTAINED SOLID DISPERSION OF ALBENDAZOLE**

Yu.I. Tikhomirova<sup>1</sup>, V.I. Evseenko<sup>2</sup>, E.S. Meteleva<sup>2</sup>, M.V. Zelikman<sup>2</sup>, A.V. Dushkin<sup>2</sup>,  
N.O. Karabintseva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation,  
Krasny Prospekt, 52, Novosibirsk, 630091, Russia, e-mail: yulya.tikhomirova.93@bk.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, 630090, Novosibirsk, 630090, Russia*

The use of the mechanochemical synthesis method to obtain solid dispersions (SD) of albendazole (ALB) has made it possible to many times increase its anthelmintic activity [1] and bioavailability, as well as reduce toxicity of mean doses. The next executive step should be developing the composition and technology of an modified domestic medicine based on ALB SDs obtained by mechanochemistry in a rational dosage form (DF).

The study includes the technological characteristics of SD ALB with dry extract of licorice root (DELR), obtained by mechanochemical solid-phase synthesis in different mass ratios and mechanical processing time. The solubility of ALB from the composition of SD was studied. The selection of a granulating agent was carried out, and the technology of wet granulation SD ALB+DELS 1:20 with auxiliary substances was proposed. A comparison was made of experimental samples of powders for preparing a suspension for oral use. In this formulation, it is preferable to use xanthan gum as a stabilizer.

*The research was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 121032500061-7).*

[1] Dushkin A.V., Meteleva E.S., Tolstikova T.G. et al. // Chemistry for Sustainable Development. - 2019. - T.27, No. 3. - P.233-244.

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

Н.А. Федоров, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: f-nikita08@mail.ru*

Полимерные твёрдые электролиты находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, таких как химические источники тока, суперконденсаторы, накопители энергии, электрохромные устройства, сенсоры и т.д. Наиболее эффективными электрохимическими источниками энергии являются литиевые аккумуляторы. Среди них особое место занимают гибкие устройства на основе литиевых полимерных электролитов. Для создания таких электролитов обычно используются полимеры на основе модификаций полиэтиленоксида (ПЭО) в которые вводятся соли лития. Однако такие электролиты обладают низкой ионной проводимостью и недостаточной электрохимической стабильностью. Альтернативным типом полимерных матриц для электролитов являются полиуретановые эластомеры, свойства которых можно изменять в широком диапазоне за счёт введения модификаторов и оптимизации условий синтеза.

Ранее нами был синтезирован полимерный электролит с использованием коммерчески доступного форполимера на основе п-фенилендиизоцианата (П-ФДИ) и простого полиэфира, отвердителя 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (МОСА), и солей лития  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiClO}_4$ , растворённых в диметилсульфоксиде (ДМСО) методом набухания эластомера в растворах с различной концентрацией солей [1]. В настоящей работе проведены следования влияния типа пластифицирующей добавки на свойства полиуретанового эластомера, полученного из коммерчески доступного форполимера ПФЛ-100 и отвердителя МОСА. В качестве пластифицирующей добавки был выбран ряд органических растворителей, таких как спирты, амины, кетоны и углеводороды различной структуры. В качестве показателя эффективности пластифицирующего действия было использовано увеличение массы и объёма полимера, помещённого в среду пластифицирующего агента. Были определены потенциально перспективные пластификаторы для дальнейшего использования в синтезе полимерных электролитов.

[1] Федоров Н.А., Уваров Н.Ф., Улихин А.С. Композиционный твёрдый электролит на основе полиуретанового эластомера // Патент РФ № 2813855.

## **EFFECT OF THE PLASTICIZER TYPE ON THE PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON POLYURETHANE ELASTOMER**

N.A. Fedorov, A.S. Ulihin, N.F. Uvarov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutataeladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: f-nikita08@mail.ru*

Polymer solid electrolytes are widely used in various electrochemical devices such as chemical power sources, supercapacitors, various energy storage devices, electrochromic windows, sensors, etc. The most efficient electrochemical energy sources are lithium batteries. Among them, flexible devices based on lithium polymer electrolytes are of special interest. To create such electrolytes, polymers based on polyethylene oxide (PEO) and related matrixes are usually used, in which lithium salts are introduced. However, such electrolytes have low ionic conductivity and insufficient electrochemical stability. An alternative type of polymer matrices for electrolytes are polyurethane elastomers, the properties of which can be changed in a wide range due to the introduction of modifiers and by variation of synthesis conditions.

Earlier we synthesized a polymer electrolyte using commercially available for-polymer based on p-phenylene diisocyanate (P-PDI) and simple polyester, 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane (MOCA) hardener and lithium salts  $\text{LiBF}_4$  and  $\text{LiClO}_4$  dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) by the method of elastomer swelling in solutions with different salt concentrations [1]. In the present work, the influence of the type of plasticizing additive on the properties of polyurethane elastomer obtained from commercially available PFL 100 prepolymer and MOCA hardener was investigated. A number of organic solvents such as alcohols, amines, ketones and hydrocarbons of various structures were selected as plasticizing additives. The increase in mass and volume of the polymer immersed in the medium of plasticizing agent was used as an indicator of plasticizing efficiency. Potentially promising plasticizers were identified for further synthesis of polymer electrolytes.

[1] Fedorov N.A., Uvarov N.F., Ulihin A.S. Composite solid electrolyte based on polyurethane elastomer // Russian Federation Patent No. 2813855.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ГЛИКОЗЕЛИРОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

И.С. Третьякова<sup>1,2</sup>, Д.А. Рычков<sup>1,3</sup>, И.О. Ломовский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

<sup>2</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,*

*Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: irinatr156@gmail.com*

Гликозилирование — это химическая реакция между углеводом и другой молекулой с любой функциональной группой, которая может действовать как гликозильный акцептор. Образующиеся гликоконъюгаты чрезвычайно важны для различных областей, в том числе органического синтеза, фармацевтики и др. [1].

Классический органический синтез гликозилированных флавоноидов, состоит из многих стадий и осложнен защитой молекул флавонолов от окисления в жидкой фазе. Поэтому, прямой твердофазный синтез гликозилированного флавонола и его производных, если это возможно, может решить эту проблему. Целью работы, опирающейся на данные [2] была оценка возможных путей реакции глюкозы и кверцетина. Современным подходом DFT оценены энергетические барьеры и стабильные продукты.

Настоящая работа дает четкое представление о механизме реакции и наиболее выгодных путях гликозилирования кверцетина. Для оценки изменений в механизме реакции или стабильности продукта диэлектрические константы варьировались от газовой фазы до типичных 4-6 значений растительного сырья.

Проведенные расчеты подтверждают возможность прямого гликозилирования флавонолов в твердом состоянии с помощью механохимического синтеза, что совпадает с нашими предварительными экспериментальными результатами по кверцетину [3].

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500067-9) и ИХКГ СО РАН (проект № 12011390038-1).*

[1] I.S. Tretyakova, D.A. Rychkov, et.al. *Comput. Theor. Chem.*, 2023, 1225 114182.

[2] D. V. Orlov, O.I. Lomovsky, et.al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 292.



## COMPUTATIONAL STUDY OF DIRECT MECHANISM OF QUERCETIN CHEMICAL GLYCOSYLATION MECHANISM IN VARIOS MEDIA

I.S. Tretyakova<sup>1,2</sup>, D.A. Rychkov<sup>1,3</sup>, I.O. Lomovskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,*

<sup>2</sup>*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS,  
Institutskaya 3, 630090, Novosibirsk, Russia,*

*e-mail: irinatr156@gmail.com*

Glycosylation is a chemical reaction between a carbohydrate and another molecule with any functional group that can act as a glycosyl acceptor, forming a glycoconjugate as the reaction product. Glycoconjugates are extremely important for various fields, including biochemistry, organic synthesis, pharmaceuticals, etc.

The classical organic synthesis of glycosylated flavonoids consists of several stages and is complicated by the need to protect flavonol molecules from oxidation in the liquid phase. Therefore, direct solid-phase synthesis of glycosylated flavonol and its derivatives, if possible, may solve this issue. Thus, the goal of this study, based on previous study [1], is to evaluate all possible reaction pathways between glucose and quercetin at all positions where the –OH group is located. Calculate reaction energy barriers and evaluate stable products using a modern DFT approach.

The present work provides a clear understanding of the reaction mechanism and the most advantageous pathways for direct chemical glycosylation of quercetin in various media. Dielectric constants were varied from gas phase to typical values of 4-6 in raw plant materials to evaluate any significant changes in reaction mechanism or product stability. All performed calculations prove the concept of possible direct glycosylation of flavonols in the solid state using mechanochemical synthesis, which coincides with our preliminary results on quercetin [2].

*The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. 121032500067-9), and ICKC SB RAS (project No. 12011390038-1).*

[1] I.S. Tretyakova, D.A. Rychkov, et.al. *Comput. Theor. Chem.*, 2023, 1225 114182.

[2] D.V. Orlov, O.I. Lomovsky, et.al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 292.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>, ПРИМЕНЯЕМОГО В ГИБРИДНЫХ Li/Na- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

А.А. Шиндров, Н.В. Косова

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия,*

*e-mail: A.Shindrov@yandex.ru*

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются ключевым компонентом современных энергетических систем, обеспечивающих питание различных портативных устройств от персональной электроники до электромобилей. В связи с высоким спросом на энергоносители и ростом цен на литиевое сырье возникает потребность в частичной замене ЛИА на более дешевые аналоги. В качестве такого аналога могут выступать натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Благодаря аналогичному принципу работы и обилию натриевого сырья НИА являются наиболее подходящим кандидатом, способным частично заменить ЛИА. Однако в связи с низкой энергоемкостью по сравнению с ЛИА, НИА могут найти свое применение только в областях, где отсутствуют строгие ограничения по размеру и весу. Гибридные Li/Na-ионные аккумуляторы открывают возможность создания энергоемких и экономически более выгодных аккумуляторов, за счет совместного использования литиевых и натриевых технологий. Использование смешанного Li/Na жидкого электролита для данных типов аккумуляторов не решает проблемы безопасности, связанных с возгоранием или отравлением парами органических растворителей. В свою очередь, твердые полимерные электролиты существенно повышают безопасность и надежность аккумуляторов.

В данной работе проведено изучение проводящих свойств твердого полимерного электролита (ТПЭ) PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>. Показано, что NaClO<sub>4</sub> является не только источником ионов натрия, но также выступает пластификатором, что позволяет регулировать эластичность и ионную проводимость ТПЭ. Установлено, что значение ионной проводимости, полученное при 30 °С, возрастает с  $3,5 \cdot 10^{-7}$  См/см (PEO-LiPF<sub>6</sub>) до  $1,9 \cdot 10^{-5}$  См/см (PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-02028).*

## STUDY OF THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF THE PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub> SOLID POLYMER ELECTROLYTE USED IN HYBRID Li/Na-ION BATTERIES

A.A. Shindrov, N.V. Kosova

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: A.Shindrov@yandex.ru*

Today, lithium-ion (LIB) batteries are a key component of modern energy systems that power a variety of portable devices, from personal electronics to electric vehicles. Due to the high demand for energy sources and the rising prices of lithium raw materials, there is a need to partially replace LIB with cheaper analogues. Sodium-ion batteries (SIB) can serve as such an analog. Due to the similar operating principle and the abundance of sodium raw materials, SIB is the most suitable candidate to partially replace LIB. However, due to its lower power consumption compared to LIB, SIB can only be used in areas where there are no strict size and weight restrictions. Hybrid Li/Na-ion batteries open up the possibility of creating energy-intensive and economically more viable batteries by combining lithium and sodium technologies. The use of a mixed Li/Na liquid electrolyte for these types of batteries does not solve the safety problems associated with fire or poisoning by organic solvent vapors. In turn, solid polymer electrolytes significantly increase the safety and reliability of batteries.

In this work, the conductive properties of the solid polymer electrolyte (SPE) PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub> were investigated. It has been shown that NaClO<sub>4</sub> is not only a source of sodium ions, but also acts as a plasticizer, making it possible to regulate the elasticity and ionic conductivity of SPE. It was found that the ionic conductivity value obtained at 30 °C increased from  $3.5 \cdot 10^{-7}$  S/cm (PEO-LiPF<sub>6</sub>) to  $1.9 \cdot 10^{-5}$  S/cm (PEO-LiPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>).

*This work was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 22-43-02028.*

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МТ ТОТЭ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: sivcev@solid.nsc.ru*

Топливные элементы (ТЭ) имеют высокую эффективность преобразования водородной энергии в электрическую, благодаря принципу их действия [1]. Из существующих типов топливных элементов можно выделить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основными преимуществами такого типа ТЭ являются использование различного топлива за счет повышенной стойкости материалов к отравлению, высокая плотность тока и комбинированная теплоэнергетическая эффективность [2]. По типу ТОТЭ можно разделить на две основные категории: планарные и микротрубчатые. В качестве объектов исследования были выбраны микротрубчатые (МТ) мембраны, преимуществами которых являются улучшенная термическая и механическая стабильность, простота герметизации [3].

Существующие ТОТЭ состоят из множества различных функциональных и вспомогательных слоев, каждый из которых должен обладать приемлемыми механическими характеристиками, быть химически совместимым с остальными компонентами и обладать сопоставимым коэффициентом термического расширения. При этом катодный материал должен обладать высокой электронной и кислородной проводимостью (в рабочем диапазоне температур), а также быть устойчивым к примесям в газе-окислителе. В данной работе проводилось сравнение мощностных характеристик единичных МТ ТОТЭ с использованием в качестве катодных материалов BSCFM5/LSCF и LNO/LNF. Измерения вольтамперных характеристик единичных МТ ТОТЭ производились с помощью прибора потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP-240. Морфологическая структура единичных МТ ТОТЭ изучалась с помощью СЭМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-30051).*

[1] J. Peng; J. Huang, X.L. Wu, Y.W. Xu, H. Chen, X. Li, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Performance Evaluation, Fault Diagnosis and Health Control: A Review // J. Power Sources. 2021. 505. 230058.

[2] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. 76. 460.

[3] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M.D. Mat, Y. Kaplan, A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. 56. 1101-1121.

## STUDYING ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MT SOFC WITH VARIOUS CATHODE MATERIALS

V.P. Sivtsev, I.V. Kovalev, M.P. Popov, A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: sivcev@solid.nsc.ru*

Fuel cells (FC) are highly efficient in converting hydrogen energy into electrical energy due to their operating principle [1]. Among the existing types of fuel cells, solid oxide fuel cells (SOFC) can be distinguished. The main advantages of this type of fuel cell are the use of electrical energy sources due to the increased resistance of materials for exposure to high-frequency electrical networks, ceiling electric lamps and combined thermal and energy efficiency [2].

By type, SOFCs can be divided into two main categories: planar and microtubular. Microtubular (MT) membranes were chosen as objects of study, the advantages of which are improved thermal and mechanical stability and ease of sealing [3].

Existing SOFCs are composed of various sequential and auxiliary layers, each of which must have acceptable mechanical properties, be operative in combination with contact components, and maintain a consistent coefficient of thermal expansion. In this case, the cathode material must have high electronic and oxygen conductivity (at operating temperature), and also be resistant to impurities in the gas-oxidation process.

In this work, a comparison was made of the powerful unique characteristics of MT SOFC using BSCFM5/LSCF and LNO/LNF as cathode materials. Measurements of the current-voltage characteristics of single MT SOFCs were carried out using a Bio-Logic SP-240 potentiostat/galvanostat. The morphological structure of single SOFC MTs was studied using SEM.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant No. 21-79-30051).*

[1] J. Peng; J. Huang, X.L. Wu, Y.W. Xu, H. Chen, X. Li, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Performance Evaluation, Fault Diagnosis and Health Control: A Review // J. Power Sources. 2021. 505. 230058.

[2] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. 76. 460.

[3] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M.D. Mat, Y. Kaplan, A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. 56. 1101-1121.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТВЁРДЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОСТАВА**

**$\text{NaNO}_2@A$  ( $A = \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ )**

**Д.М. ШИВЦОВ<sup>1,2</sup>, Е.В. Ильина<sup>1</sup>, Ю.Г. Матейшина<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: chebka@bk.ru,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,*

*Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: d.shivtsov@g.nsu.ru,*

<sup>3</sup>*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: yuliam@solid.nsc.ru*

Разработка новых типов электролитов является актуальной задачей в связи со стремительным развитием устройств накопления и передачи электроэнергии. В особенности перспективны исследования в области безлитиевых материалов. Это связано с его малым содержанием на нашей планете и, как следствие, увеличением цены на данный металл. Поэтому соли на основе натрия, который является более распространённым, представляются перспективными для разработки электролитов.

Твёрдые композитные электролиты типа «ионная соль–оксид» ( $\text{MX}@A$ ) могут рассматриваться как новый класс ионных проводников с высокой проводимостью, которая осуществляется через границу раздела фаз. Структура оксида существенно влияет на электрохимические свойства ионной соли. Поэтому важно, какими исходными характеристиками обладает инертная добавка.

Аэрогели – это материалы, полученные контролируемым гидролизом алкоксидов металлов с образованием полимерных гелей с последующей сверхкритической сушкой последних. В результате данного процесса образуются соединения с высокой дисперсностью частиц, поверхностью и пористостью.

Таким образом, в данной работе были синтезированы твёрдые композитные электролиты  $\text{NaNO}_2@A$  ( $A = \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) и исследованы их электрохимические свойства. Методом гетерогенного допирования удалось увеличить значения проводимости на несколько порядков. В докладе подробно будут охарактеризованы композиты и описаны их электрохимические свойства.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова (проект № FWUR-2024-0034).*

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF  
NaNO<sub>2</sub>@A (A = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) SOLID COMPOSITE ELECTROLYTES**

D.M. Shivtsov<sup>1,2</sup>, E.V. Ilyina<sup>1</sup>, Y.G. Mateyshina<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 15, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: chebka@bk.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University,*

*Pirogov str., 2, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: d.shivtsov@g.nsu.ru,*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: yuliam@solid.nsc.ru*

The development of new types of electrolytes is an actual challenge due to the rapid development of devices for energy storage and transfer. Research in the field of lithium-free materials is particularly promising. This is due to its low content on our planet and, as a result, an increase in the price of this metal. So sodium-based salts, which are more common, seem promising for the development of electrolytes.

Composite solid electrolytes of the «ionic salt–oxide» (MX@A) type can be considered as a new class of ionic conductors with high ionic conductivity which occurs via interfaces. The structure of the oxide will significantly affect on the electrochemical properties of the ionic salt. Therefore, it is important what initial characteristics the inert additive has.

Aerogels are materials obtained by controlled hydrolysis of metal alkoxides to form polymer gels followed by supercritical drying of the latter. As a result of this process, compounds with high particle dispersion, surface and porosity are formed.

Thus, in this work, solid composite electrolytes NaNO<sub>2</sub>@A (A = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were synthesized and their electrochemical properties were investigated. The method of heterogeneous doping allowed to increase the conductivity values by several orders of magnitude. The report will describe composites and their electrochemical properties.

*This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project No. FWUR-2024-0034).*

## МИКРОТРУБЧАТЫЕ КИСЛОРОД-ПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ

Е.В. Шубникова, О.В. Черендина, М.О. Хохлова, М.В. Арапова, О.А. Брагина,  
А.П. Немудрый

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru*

В последние годы внимание многих исследователей привлекают оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью в качестве перспективных материалов для каталитических мембранных реакторов. Перовскиты на основе ферритов лантана-стронция обладают структурной и фазовой стабильностью и представляют большой интерес для их применения в качестве кислород-проницаемых мембран для процессов каталитического окисления углеводородов. Целью данной работы является разработка и исследование кислородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран на основе оксидов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ), допированных катионами  $\text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ .

В данной работе нестехиометрические оксиды состава  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) были получены с помощью керамического метода синтеза. МТ мембраны были изготовлены методом фазовой инверсии с последующим высокотемпературным спеканием. Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости проводились в кварцевом реакторе при варьировании давления кислорода с внешней стороны мембраны.

В данной работе получены зависимости потоков кислорода от температуры и парциального давления кислорода в МТ мембранах состава  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ). Показано, что удельный поток кислорода через МТ мембраны состава  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  можно значительно увеличить с помощью активации металлических центров на поверхности в процессе восстановления. Определены энергии активации процесса кислородного транспорта через МТ  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  мембраны. Продемонстрирована долговременная стабильность кислородных потоков через полученные МТ мембраны на воздухе.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 23-43-00130.*

[1] Wei Y. et al. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // Chem. Eng. J. 220 (2013) 185-203. 10.1016/j.cej.2013.01.048.



## MICROTUBULAR OXYGEN-PERMEABLE MEMBRANES BASED ON LANTHANUM-STRONTIUM FERRITES

E.V. Shubnikova, O.V. Cherendina, M.O. Khokhlova, M.V. Arapova, O.A. Bragina,  
A.P. Nemudry

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia,  
e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru*

In recent years, perovskite-like oxides with mixed oxygen-electronic conductivity have been attracted researchers' attention as promising materials for catalytic membrane reactors, which allows realizing oxygen separation and catalytic reactions simultaneously. Lanthanum-strontium ferrites (LSF) have structural and phase stability in reducing atmospheres, and are promising membrane materials for catalytic oxidation of hydrocarbons [1]. The aim of this work is to develop and study of the oxygen permeability of microtubular membranes based on  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ) oxides doped with  $\text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ .

$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) oxides were prepared by the solid state reaction method and validated by Scanning electron microscopy, Energy Dispersive X-ray spectroscopy, *In situ* X-ray diffraction. Microtubular membranes were fabricated via phase inversion and sintering technique. The oxygen permeation experiments were performed in a home-made quartz reactor.

The dependences of oxygen fluxes on temperature and oxygen partial pressure on microtubular  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{3+/4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) membranes were obtained. It was shown that the oxygen flux through the microtubular  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  membrane can be significantly enhanced via *in situ* exsolution of Fe nanoparticles. The activation energies of the oxygen permeation process were determined. The results indicated that the oxygen permeation process is controlled by the surface exchange reactions. The long-term stability test showed the stable performance of microtubular membranes.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-43-00130.*

[1] Wei Y. et al. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // Chem. Eng. J. 220 (2013) 185-203. 10.1016/j.cej.2013.01.048.

## IR SPECTROSCOPY STUDIES OF THE MECHANICAL ACTIVATION EFFECT ON THE STRUCTURE OF GRAPHITE-LIKE AND WURTZITE BN POWDERS

V.T. Senyut, S.A. Kovaliova

*Joint Institute of Mechanical Engineering, National Academy of Belarus,  
Akademicheskaya, 12, Minsk, 220072, Belarus, e-mail: vsenyutfajut.by*

It is known that the process of synthesis of cubic BN (cBN) is based on the phase transitions of graphite-like (hexagonal, hBN) or wurtzite (wBN) boron nitride into the sphalerite modification under conditions of high dynamic and static pressures and temperatures. High interfacial energy of the cBN-melt interface and the energy of formation of critical cBN nuclei, low diffusion coefficient of BN - all this determines the relatively low frequency of cBN nucleation and prevents the crystallization of cBN below the threshold temperature even when a liquid phase appears in the system. At the same time, it is possible to reduce the cBN formation parameters due to shear deformations that occur during mechanical activation (MA) of the initial hBN and wBN powders [3-5]. It was suggested that during the MA process, nuclei of wurtzite wBN and cubic cBN phases are formed in the hBN structure, which manifests itself in a decrease in the technological parameters of cBN formation and an increase in the dispersity of cBN crystals.

Mechanical activation of the hBN and wBN powders was carried out in a planetary ball mill Activator-2S at a planetary disk/drum rotation speed of 920/1840 rpm for 10 min. IR spectral studies were carried out on IR-Fourier spectrometer Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) using the attenuated total internal reflection (ATR) method on a diamond crystal.

It was found that the IR spectra of the initial hBN and after MA contain characteristic absorption bands of the B-N group: a broad absorption band with a wave number of  $\sim 1360$   $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to intraplanar vibrations of boron and nitrogen atoms, and a band of interplanar vibrations of atoms in lattice  $765$   $\text{cm}^{-1}$ . In the IR spectra of hBN after MA, an increase in the intensity of the absorption bands at  $1040$ ,  $1100$  and  $1240$   $\text{cm}^{-1}$  is observed, which may be caused by the formation of stacking faults with a sphalerite structure in hBN.

The IR spectrum of the initial wBN contains absorption bands at  $1066$   $\text{cm}^{-1}$  and  $1116$   $\text{cm}^{-1}$ . After MA, a shift of the  $1066$   $\text{cm}^{-1}$  band to  $1083$   $\text{cm}^{-1}$  is observed, which may be associated with the appearance of compressive stresses in the crystal lattice. There is also an increase in the intensity of the absorption band at a frequency of  $1100$   $\text{cm}^{-1}$ , which is the natural vibration frequency of cBN.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ОБЩЕСТВЕННОГО ПИТАНИЯ

А.А. Сулдум<sup>1</sup>, С.М. Корпачева<sup>1</sup>, И.О. Ломовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный технический университет,*

*пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия,*

*e-mail: korpacheva@corp.nstu.ru,*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутуладзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru*

Согласно Стратегии развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2030 г. одной из основных задач является увеличение производства обогащенной и специализированной пищевой продукции, внедрение безотходных технологий. В процессе производства гречневой крупы от 14% до 30% отходов составляет лузга гречихи, которая является источником биологически активных веществ, что обуславливает перспективность ее применения в производстве пищевой продукции.

На базе Института химии твердого тела и механохимии СО РАН был получен порошок из лузги гречихи. Лузга подвергалась измельчению в дезинтеграторе DESI-11 до размера частиц не более 1 мм с последующей механохимической обработкой с применением 5% гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ). В присутствии гидрокарбоната натрия происходит повышение pH среды и разупорядочение структуры клеточных стенок лузги, меланин содержащейся в лузге переходит в солевую форму, которая растворяется в воде.

На кафедре технологии и организации пищевых производств ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет» проводились исследования, связанные с разработкой и совершенствованием рецептур и технологий производства продукции общественного питания путем их обогащения биологически активными веществами порошка из лузги гречихи. Разработан следующий ассортимент продукции: крем шоколадный, крем ягодный, мучные кондитерские полуфабрикаты, мусс шоколадный, шоколадно-ореховая паста и соус шоколадный.

Применение порошка из лузги гречихи в качестве пищевой добавки повысило содержание пищевых волокон, флавоноидов, антиоксидантной активности.

**USE OF NON-TRADITIONAL RAW MATERIALS  
IN THE PRODUCTION OF PUBLIC FOOD PRODUCTS**

A.A. Suldum<sup>1</sup>, S.M. Korpacheva<sup>1</sup>, I.O. Lomovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia,*

*e-mail: korpacheva@corp.nstu.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru*

According to the Strategy for the Development of the Food and Processing Industry of the Russian Federation for the period up to 2030, one of the main tasks is to increase the production of fortified and specialized food products and the introduction of waste-free technologies. In the process of buckwheat production, from 14% to 30% of the waste is buckwheat husk, which is a source of biologically active substances, which makes it promising for its use in food production.

At the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB RAS, buckwheat husk powder was obtained. The husks were crushed in a DESI-11 disintegrator to a particle size of no more than 1 mm, followed by mechanochemical treatment using 5% sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ). In the presence of sodium bicarbonate, the pH of the environment increases and the structure of the cell walls of the husks is disordered, the melanin contained in the husks passes into a salt form, which dissolves in water.

At the Department of Technology and Organization of Food Production of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Novosibirsk State Technical University" research was carried out related to the development and improvement of recipes and technologies for the production of public catering products by enriching them with biologically active substances of buckwheat husk powder. The following range of products has been developed: chocolate cream, berry cream, semi-finished flour confectionery products, chocolate mousse, chocolate-nut butter and chocolate sauce.

The use of buckwheat husk powder as a food additive increased the content of dietary fiber, flavonoids, and antioxidant activity.

**ПРОТОННЫЙ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ  
ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- СКФ-32: ПРОВОДИМОСТЬ,  
СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

И.Е. Сидоров, В.Г. Пономарева

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Дигидрофосфат цезия, проявляя наибольшую протонную проводимость,  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  См/см, среди солей семейства щелочных металлов, является перспективной протонной мембраной для среднетемпературных топливных элементов и других электрохимических устройств [1, 2]. Модифицирование CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> введением гетерогенных и полимерных добавок с высокой термической и химической стабильностью значительно улучшает механические и гидрофобные свойства композита [3, 4].

В работе впервые использован сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (СКФ – 32) и детально изучены проводимость, структурные и термические свойства (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-xСКФ-32 электролитов (x- массовая доля, x=0-0.5)

Показано, что фаза CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (P2<sub>1</sub>/m) сохраняется в полимерных системах и СКФ – 32 является инертной добавкой. Непропорционально большее изменение интенсивности рефлексов связано со слабым поверхностным взаимодействием и диспергированием соли. Наблюдается незначительное уменьшение параметров элементарной ячейки CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в полимерной матрице. ИК-спектры представляют собой суперпозицию полос поглощения, характерных для CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и СКФ-32. Слабое смещение полос поглощения CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в области P-O связей и незначительные сдвиги в области OH-групп, характеризуют некоторое усиление P-O и ослабление водородных связей. Данные СЭМ показывают значимое изменение размера частиц соли и их относительно равномерное распределение. Значения проводимости (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-xСКФ-32 составляют  $\sim 10^{-2}$  См/см T=240°C, но с ростом доли полимера снижаются до порядка величины вследствие эффекта перколяции «проводник-изолятор». Проводимость в НТ области возрастает на порядок и проходит через максимум при x=0.1-0.15 (f<sub>СКФ</sub>~0.25). Энергия активации НТ проводимости снижается. Показана неизменность значений проводимости ( $10^{-2}$  См/см) и структурных характеристик при длительных изотермических выдержках при 235°C и pH<sub>2</sub>O=0.3 атм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Центра Водородной Энергетики.*

[1] Baranov A.I. // Crystallography Reports 2003. V. 48(6). P. 1012–1037.

[2] Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Science 2004. V. 303. P. 68–70.

[3] Bagryantseva I., Ponomareva V., Kungurtsev Y. // Membranes 2023. 2421268.

[4] Kungurtsev Y., Bagryantseva I., Ponomareva V. // Membranes 2023. V. 13(5). 520.

**PROTON MEDIUM-TEMPERATURE POLYMER ELECTROLYTE BASED ON  
CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-SKF-32: CONDUCTIVITY, STRUCTURAL AND THERMAL  
PROPERTIES**

I.E. Sidorov, V.G. Ponomareva

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Cesium dihydrogen phosphate, exhibiting the highest proton conductivity,  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  S/cm, among the salts of the alkali metal family, is a promising proton membrane for medium-temperature fuel cells and other electrochemical devices [1, 2]. Modification of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> by heterogeneous and polymer additives with high thermal and chemical stability significantly improves the mechanical and hydrophobic properties of the composite [3, 4].

In this work, a copolymer of vinylidene fluoride with trifluorochloroethylene (SKF-32) was used for the first time and the conductivity, structural and thermal properties of (1-x)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-xSKF-32 electrolytes (x is the mass fraction, x = 0-0.5) were studied in detail.

It was shown that the CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> phase (P2<sub>1</sub>/m) is preserved in the polymer systems and SKF-32 is an inert additive. A disproportionately large change in the intensity of reflections is associated with the weak surface interaction and dispersion of the salt. A slight decrease in the unit cell parameters of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in the polymer matrix is observed. The IR spectra are a superposition of the absorption bands characteristic of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and SKF-32. A slight shift of the absorption bands of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in the region of P-O bonds and the insignificant shifts in the region of OH groups characterize some strengthening of P-O and weakening of hydrogen bonds. The SEM data show a significant change in the size of salt particles and their relatively uniform distribution. The conductivity of composite is  $\sim 10^{-2}$  S/cm T = 240 ° C, but with an increase in the polymer fraction, they decrease an order of magnitude due to the “conductor-insulator” percolation effect. The conductivity in the LT region increases by an order of magnitude and passes through a maximum at x = 0.1-0.15 (f<sub>v</sub>SKF ~ 0.2-0.25). The activation energy of LT conductivity decreases. The invariance of the conductivity (10<sup>-2</sup> S/cm) and structural properties is shown during the long term heating at 235°C and pH<sub>2</sub>O=0.3 atm.

*The work was supported by the project of Hydrogen Energy Center.*

[1] Baranov A.I. // Crystallography Reports 2003. V. 48(6). P. 1012–1037.

[2] Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Science 2004. V. 303. P. 68–70.

[3] Bagryantseva I., Ponomareva V., Kungurtsev Y. // Membranes 2023. 2421268.

[4] Kungurtsev Y., Bagryantseva I., Ponomareva V. // Membranes 2023. V. 13(5). 520.

## ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ

### Me<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (Me = Me, Et, Bu) И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева, Е.С. Шутова, Д.О. Дормидонова, Н.Ф. Уваров

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Соединения класса четвертичных аммонийных солей R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X, состоящие как из полярных, так и из неполярных групп, проявляют разнообразные физико-химические свойства и используется в качестве поверхностно-активных веществ, катализаторов, ионных жидкостей и электролитов. Для подгруппы гидросульфатов четвертичного аммония структурные, термодинамические, электротранспортные свойства, наличие и характеристики фазовых переходов изучены недостаточно, хотя для ряда солей известны высокопроводящие фазы при относительно низких температурах.

Данная работа направлена на сравнительное изучение свойств R<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (R=Bu, Et, Me) и композитов на их основе.

Определена последовательность фазовых переходов и ряд термодинамических характеристик. Для Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> показана стабильность до 270°C; плавление происходит при 165°C с энтальпией -48,4 Дж/г. Для Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> обнаружено наличие обратимых фазовых переходов при 147°C и 160°C с энтальпиями -3,28 Дж/г и -8,99 Дж/г, соответственно. В Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> впервые показано образование тетрагональной фазы I<sub>4</sub>/acd при 160°C с параметрами элементарной ячейки: a = 14,0394 Å, c = 25,7265 Å и более высокой степенью разупорядочения сульфатных тетраэдров. Для Me<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> показано существование фазового перехода при T~120°C с энтальпией -4.14 Дж/г и образование новой фазы при T=210°C с более высокой степенью симметрии, аналогично Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>. Определены параметры элементарной ячейки. Особенности кристаллической структуры Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, в которой сульфатные тетраэдры связаны в изолированные димеры прочными водородными связями, определяют достаточно низкие значения проводимости с высокими энергиями активации. В то же время получены высокие значения проводимости (8\*10<sup>-3</sup> См/см при 220°C) в композитах (1-x)Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>-xSiO<sub>2</sub> (S<sub>уд</sub>=300 м<sup>2</sup>/г, R<sub>пор</sub>=70 Å), обусловленные стабилизацией высокотемпературной неупорядоченной фазы I<sub>4</sub>/acd при комнатной температуре.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект № 20-13-00302.*

**ELECTROTRANSPORT, THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL  
CHARACTERISTICS OF TETRASUBSTITUTED AMMONIUM SALTS**

**Me<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (Me = Me, Et, Bu) AND THEIR COMPOSITES**

V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva, E.S. Shutova, D.O. Dormidonova,

N.F. Uvarov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru*

Compounds of the class of the quaternary ammonium salts R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X, consisting of both polar and non-polar groups, exhibit diverse physicochemical properties and are used as surfactants, catalysts, ionic liquids and electrolytes. For the subgroup of quaternary ammonium hydrosulfates, the structural, thermodynamic, electrical transport properties, the presence and characteristics of the phase transitions have not been sufficiently studied, although the highly conductive phases at relatively low temperatures are known for a number of these salts.

This work is aimed at a comparative study of the properties of R<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (R=Bu, Et, Me), and the composites based on them with silica (S<sub>sp</sub>=300 m<sup>2</sup>/g, R<sub>pore</sub>=70 Å).

The sequence of phase transitions and their thermodynamic characteristics are determined. Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> shows the stability up to 270°C, melting occurs at 165°C with an enthalpy of -48.4 J/g. For Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, the presence of the reversible phase transitions was detected at 147°C and 160°C with enthalpies of -3.28 J/g and -8.99 J/g, respectively. For the first time, the formation of the tetragonal phase I4<sub>1</sub>/acd at 160°C in Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> with the unit cell parameters: a = 14.0394 Å, c = 25.7265 Å and a higher degree of disorder of sulfate tetrahedra has been demonstrated. For Me<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, the existence of a phase transition at T~120°C with an enthalpy of -4.14 J/g and the existence of a new phase at T=210°C with a higher degree of symmetry, similar to Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, was shown. The unit cell parameters are determined. The features of the crystal structure for Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, in which sulfate tetrahedra are linked into isolated dimers by strong hydrogen bonds, determine their rather low values of the conductivity with high activation energies. At the same time, high values of the conductivity (8\*10<sup>-3</sup> S/cm at 220°C) were obtained in (1-x)Et<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>-xSiO<sub>2</sub> composites (S<sub>sp</sub>=300 m<sup>2</sup>/g, R<sub>pore</sub>=70 Å), associated with the stabilization of unusual high-temperature disordered I4<sub>1</sub>/acd phase at room temperature.

*The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302.*



## INORGANIC/ORGANIC COMPOSITE FLUORINATED INTERPHASE LAYERS FOR STABILIZING ETHER-BASED ELECTROLYTE IN HIGH-VOLTAGE LITHIUM METAL BATTERY

S. Xu, B. Ma, Q. Ren, Q. Wang, L. Su, F. Li

*School of Chemistry & Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276005, China*

*e-mail: wangqinglei@lyu.edu.cn (Qinglei Wang), lifaqiang@lyu.edu.cn (Faqiang Li)*

Despite their superior reduction stability to Li metal compared with conventional carbonate electrolytes, ethers have been precluded from use in high-voltage batteries due to their limited oxidation stability (<4 V).

Herein, this issue can be effectively addressed by the synergistic effect strategy based on dual salt and fluoroethylene carbonate (FEC) as co-solvent, which forms a unique Li<sup>+</sup> solvation with aggregated dual anions and induces more robust inorganic/organic composite fluorinated interphase layers [1]. It is noted that this ether-based electrolyte presents enlarged electrochemical window up to 4.6 V result from the enhanced oxidative stability by introducing FEC. Meanwhile, the interphase layers validly improve the Li plating/stripping kinetics and interface stability. Besides, in situ FTIR, Raman spectra and theoretical calculations are used to confirm the solvation interactions. And inorganic/organic composite fluorinated interphase layers component is verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Using this ether-based electrolyte, the Li/Cu cells present colossal Li deposits with a high coulombic efficiency ( $\approx 98.95\%$ ). More bracingly, the 4.4 V Li/LiCoO<sub>2</sub> battery exhibits excellent cycling stability with a capacity retention of 80% over 300 cycles. This work offers a promising approach to enable ether-based electrolytes for high-voltage Li metal batteries (LMBs).



[1] Ren Q., Wang Q., Su L., et al. Inorganic/organic composite fluorinated interphase layers for stabilizing ether-based electrolyte in high-voltage lithium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(2): 1072-1080.

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ $\text{Fe}^{3+}$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ , АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: tsydypylovdim@gmail.com*

Большинство коммерческих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) используют графит в качестве анодного материала с теоретической удельной емкостью 372 мАч/г. Поскольку потенциал графита ниже 1 В, он реагирует с электролитом, формируя слой твердоэлектродной интерфазы (SEI), которая приводит к ухудшению циклируемости анода. Чтобы избежать образования SEI и улучшить мощностные характеристики, была разработана литий-титанатная шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Недостатком LTO является его низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). Недавно смешанные оксиды титана и ниобия ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ) со структурой кристаллографического сдвига (фазы Wadsley-Roth) были предложены в качестве кандидатов на замену LTO. Многоэлектронный процесс  $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$  в дополнение к  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  обеспечивает высокую теоретическую емкость этих соединений (388-400 мАч/г).

Кристаллические структуры  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  построены из  $(3 \times 3)_\infty$  и  $(3 \times 4)_\infty$  блоков на основе структурного типа  $\text{ReO}_3$  соответственно. Ожидается, что из-за большего размера блоков и меньшего кулоновского отталкивания от плоскостей кристаллографического сдвига  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  будет обладать более быстрой диффузией лития, чем  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Электрохимические характеристики  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  могут быть улучшены путем катионного замещения. Атомы титана могут быть заменены атомами железа вплоть до получения изоструктурного  $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ .

В данной работе была исследована серия составов  $\text{Ti}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ . Согласно результатам гальваностатического циклирования в литиевых полужайках, оптимальный состав  $\text{TiFe}_{0.5}\text{Nb}_{10.5}\text{O}_{29}$  продемонстрировал значение удельной емкости заряда 249 мАч/г при скорости циклирования 5С, что выше, чем для  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  (215 мАч/г),  $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$  (212 мАч/г) и  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (161 мАч/г). Коэффициент химической диффузии ионов лития, определенный методом гальваностатического прерывистого титрования, был выше для  $\text{TiFe}_{0.5}\text{Nb}_{10.5}\text{O}_{29}$  ( $3,06 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с), чем для  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  ( $2,88 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с),  $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$  ( $2,12 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с) и  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ( $1,41 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с).

## EFFECT OF Fe<sup>3+</sup> DOPING ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>, AN ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

D.Z. Tsydpylov, N.V. Kosova

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tsydpylovdim@gmail.com*

Most commercial lithium-ion batteries (LIBs) use graphite with as an anode material with a theoretical capacity of 372 mAh g<sup>-1</sup>. Since the potential of graphite is below 1 V, it interacts with the electrolyte to form solid electrolyte interface (SEI), which leads to deterioration of the anode cycleability. To avoid the formation of SEI and to improve power characteristics, a lithium titanium spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) has been developed. The drawback of LTO is its low theoretical specific capacity (175 mAh g<sup>-1</sup>). Recently, mixed oxides of titanium and niobium (TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub>) with a Wadsley-Roth crystallographic shear structure have been proposed as candidates to replace LTO. The multielectron redox process Nb<sup>5+</sup>/Nb<sup>3+</sup> in addition to Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> provides high theoretical capacities of these compounds (388-400 mAh g<sup>-1</sup>).

The crystal structures of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> are built from (3 × 3)<sub>∞</sub> and (3 × 4)<sub>∞</sub> ReO<sub>3</sub> type blocks respectively. Due to the larger block size and lower Coulomb repulsion by crystallographic shear planes, Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> is expected to have faster lithium diffusion than TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The electrochemical performance of Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> can be further improved by cation substitution. Titanium atoms can be replaced with iron atoms up to the production of isostructural FeNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub>.

In this work, a series of Ti<sub>2-2x</sub>Fe<sub>x</sub>Nb<sub>10+x</sub>O<sub>29</sub> compositions were investigated. According to the results of galvanostatic cycling in Li half-cells, the optimal composition of TiFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>10.5</sub>O<sub>29</sub> exhibited the value of the specific charge capacity of 249 mAh g<sup>-1</sup> at the cycling rate of 5C, which is higher than that for Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> (215 mAh g<sup>-1</sup>), FeNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> (212 mAh g<sup>-1</sup>) and TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (161 mAh g<sup>-1</sup>). The chemical diffusion coefficient of lithium ions determined by galvanostatic intermittent titration technique was higher for TiFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>10.5</sub>O<sub>29</sub> (3.06 · 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) than that for Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> (2.88 · 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), FeNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> (2.12 · 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) and TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1.41 · 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

## ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Е.В. Тимакова<sup>1,2</sup>, Л.И. Афонина<sup>1,2</sup>, Е.С. Коледова<sup>1</sup>, Ю.М. Юхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: timakova@solid.nsc.ru,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

пр-кт К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия

Основные нитраты висмута ( $\text{ОНВ} - [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) являются высокочистыми продуктами гидролитической переработки технологических растворов висмута и прекурсорами для получения функциональных материалов высокой чистоты для техники и медицины. Синтез данных соединений осуществляется нами в основном по следующим схемам:

$\text{ОНВ} \rightarrow$  карбоксилат Bi; (1)

$\text{ОНВ} \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow$  карбоксилат Bi 1  $\rightarrow$  карбоксилат Bi 2; (2)

$\text{ОНВ} \rightarrow$  карбоксилат Bi / смесь / соединение  $\rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  / оксидные материалы. (3)

Для получения фармацевтических субстанций висмута, представляющих собой соли природных карбоновых кислот, реализуются схемы 1 и 2. Схема 1 реализуется в случае эффективного обмена нитрат-ионов на анион соответствующей карбоновой кислоты при ее добавлении в водную суспензию ОНВ, например, при синтезе субсалицилата висмута  $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ . Для синтеза основного сукцината  $(\text{BiO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$  необходима предварительная очистка от нитрат-ионов (схема 2). Схема 2 используется для предварительного получения  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и  $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , при последующей обработке которых щелочными реагентами висмут-калий-аммоний цитрат и коллоидный тартрат висмута соответственно.

Схема 3 иллюстрирует основной подход к синтезу оксидных материалов висмута. При обработке ОНВ щавелевой кислотой получен основной оксалат  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , а из него мелкокристаллические порошки  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Купрат висмута  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  синтезирован в твердофазных реакциях при прокаливании смесей ОНВ и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также в растворе NaOH обработкой ОНВ раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при нагревании. Монофазный феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  получен в результате прокаливании рентгеноаморфного прекурсора, осажденного при добавлении в раствор гидроксида аммония азотнокислого раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и ОНВ.

## MAIN APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF HIGH PURITY BISMUTH FUNCTIONAL MATERIALS

E.V. Timakova<sup>1,2</sup>, L.I. Afonina<sup>1,2</sup>, E.S. Koledova<sup>1</sup>, Yu.M. Yukhin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: timakova@solid.nsc.ru,*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University,*

*Prospekt K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073, Russia*

Basic bismuth nitrates (BBN –  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  or  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) are high-purity products of hydrolytic processing of bismuth technological solutions and are used as precursors for obtaining functional materials of high purity for engineering and medicine. We synthesize these compounds mainly according to the following schemes:

BBN → bismuth carboxylate; (1)

BBN →  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  → bismuth carboxylate 1 → bismuth carboxylate 2; (2)

BBN → bismuth carboxylate / mixture / compound →  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  / oxide materials. (3)

Schemes 1 and 2 are applied to produce bismuth pharmaceutical substances, which are salts of natural carboxylic acids. Scheme 1 is realized in the case of effective exchange of nitrate ions to the anion of the corresponding carboxylic acid when it is added to the aqueous suspension of BBN, for example, during the synthesis of bismuth subsalicylate  $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ . To synthesize the main succinate  $(\text{BiO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ , preliminary purification from nitrate ions is necessary (Scheme 2). Scheme 2 is used for preliminary preparation of  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  and  $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , at the subsequent treatment of which with alkaline solutions bismuth-potassium-ammonium citrate and colloidal bismuth tartrate are obtained, respectively.

Scheme 3 illustrates the basic approach to the synthesis of bismuth oxide materials. Treatment of BBN with oxalic acid yielded the basic oxalate  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , and from it fine crystalline powders  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Bismuth cuprate  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  was synthesized in solid-phase reactions by calcination of mixtures of BBN and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  and  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , as well as in NaOH solution by treatment of BBN with  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  solution under heating. Monophasic bismuth ferrite  $\text{BiFeO}_3$  was obtained as a result of calcination of X-ray amorphous precursor precipitated by addition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and BBN nitrate solution to ammonium hydroxide solution.

## ПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОММУТАЦИИ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

И.Д. Устюжанинов, Д.Ю. Дубовцев, Н.С. Саетовна, А.В. Кузьмин

*Вятский государственный университет,*

*Московская, 36, Киров, 610000, Россия, e-mail: usr22343@vyatsu.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую. Существует несколько типов ТОТЭ, но наиболее распространены планарные и трубчатые конструкции. ТОТЭ трубчатой конструкции широко распространены благодаря их долгосрочной стабильности и устойчивости при термоциклировании в рабочих условиях. Одним из ключевых недостатков трубчатой конструкции является обеспечение эффективной электрической коммутации электродов с материалом интерконнектора. В настоящее время в мире электрическую коммутацию в трубчатых конструкциях обеспечивают за счет припекания к электродам серебряной, платиновой или палладиевой проволоки, намотанной на весь внешний слой активной части ТОТЭ. У такого способа коммутации есть ряд ключевых недостатков таких как дороговизна используемых материалов, сложность в обеспечении эффективного токосъема, а также загромождение активной части катодного слоя ТОТЭ. Использование композитных материалов позволило бы исключить эти недостатки. Так композитные материалы на основе стеклогерметика, обеспечивающего эффективное сцепление материала с функциональными элементами ТОТЭ, с добавлением проводящей добавки, позволили бы обеспечить эффективную электрическую коммутацию катодной части с материалом интерконнектора в трубчатой конструкции ТОТЭ.

В ходе работы был получен ряд композитных материалов на основе перспективного стеклогерметика состава  $54,4\text{SiO}_2-13,7\text{Na}_2\text{O}-1,7\text{K}_2\text{O}-5,0\text{CaO}-12,4\text{MgO}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3-11,3\text{Al}_2\text{O}_3-0,9\text{B}_2\text{O}_3$  (мас.%) с добавлением различных проводящих добавок. В качестве параметров отбора были исследованы важные свойства полученных композитов такие как: электропроводность композитного материала, термический коэффициент линейного расширения, а также адгезия композита к катодному материалу (LNF) и материалу интерконнектора (нержавеющая сталь 08X17T с защитным покрытием).

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

## CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS FOR SWITCHING IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

I.D. Ustyuzhaninov, D.I. Dubovtsev, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin

*Vyatka State University,*

*Moskovskaya, 36, Kirov, 610000, Russia,*

*e-mail: usr22343@vyatsu.ru*

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical devices converting chemical energy of a fuel into electrical energy. Tubular and planar designs are two basic models of SOFCs. Tubular systems have advantages such as higher mechanical and thermal stability and stability during thermal cycling under operating conditions. One of the main disadvantages of the tubular design is the challenge of ensuring effective electrical joint of the electrodes with the interconnect material. Currently, electrical junction in tubular SOFCs is achieved worldwide by sintering silver, platinum or palladium wires on cathode. This commutation method has a number of significant disadvantages, such as the high cost of the materials used, the difficulty of providing an effective current collector, and the cluttering of the active part of the SOFC cathode layer. The use of composite materials would eliminate these disadvantages. For example, composite materials based on sealing glass, providing effective adhesion of the material with functional elements of the SOFC, with the addition of conductive additive, would allow to provide effective electrical switching of the cathode part with the interconnect material in the tubular SOFCs.

In this work, a series of composites were prepared based on a promising glass sealant of the  $54.4\text{SiO}_2\text{-}13.7\text{Na}_2\text{O-}1.7\text{K}_2\text{O-}5.0\text{CaO-}12.4\text{MgO-}0.6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}11.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.9\text{B}_2\text{O}_3$  (wt. %) composition with the addition of various conductive additives. The important properties of the resulting composites, including conductivity, coefficient of thermal expansion and adhesion to cathode material (LNF) and interconnect material (stainless steel 08Kh17T with a protective coating), were studied as screening parameters.

*This work was supported by the "Priority 2030" Strategic Academic Leadership Program.*

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко, Т.А. Борисенко, А.И. Титков

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: voralexmi@mail.ru*

В последнее время возрос интерес к получению наночастиц никеля, что вызвано возможностью их применения в катализе, суперконденсаторах и биосенсорах. С нашей точки зрения, наиболее перспективным методом получения наночастиц никеля является модифицированный полиольный синтез с использованием полиакрилата натрия (ПАНа) с молекулярными массами 1200 и 8000 в качестве дополнительного стабилизатора и гидразингидрата в качестве восстановителя [1]. СЭМ микрофотографии наночастиц Ni различной морфологии, полученные в результате восстановления формиата никеля в этиленгликоле (а), пропиленгликоле (б), а также в присутствии ПАНа-1200 (в) и ПАНа-8000 (г), представлены на рисунке 1. Магнитные свойства полученных наночастиц Ni представлены в таблице 1 [2].

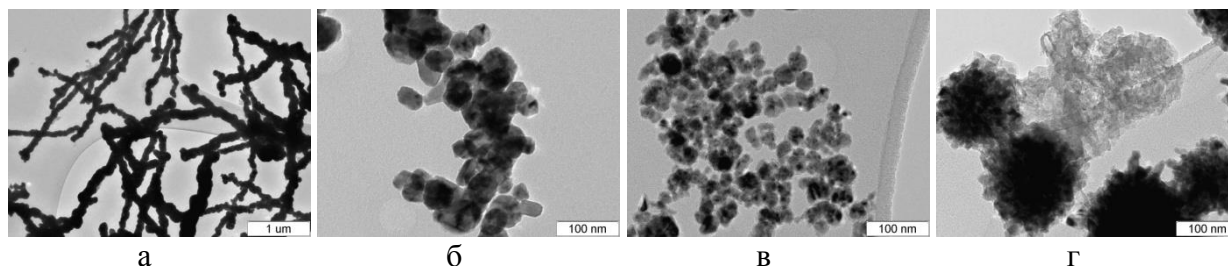


Рис. 1. СЭМ полученных наночастиц Ni различной морфологии.

Таблица 1. Магнитные свойства полученных наночастиц Ni.

	$M_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$M_r, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$H_C, \text{Э}$
<i>a</i>	40	18	260
<i>б</i>	36	11	191
<i>в</i>	31	8.8	99
<i>г</i>	32.5	8.6	67
<i>Bulk nickel</i>	54.4	2.7	6

[1] Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium / Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'yov A.M., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. // J. Nanomater. - 2016.

[2] Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A. Logutenko, A.I. Titkov, A.M. Vorob'yov, D.A. Balaev, K.A. Shaikhutdinov, S.V. Semenov, Y.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // European Polymer Journal. - 2018. - Vol. 99. - P. 102-110.



## SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL NANOPARTICLES PREPARED BY THE POLYOL METHOD

A.M. Vorobyev, O.A. Logutenko, T.A. Borisenko, A.I. Titkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: voralexmih@mail.ru*

Recently, interest in the production of nickel nanoparticles has increased, due to the possibility of their use in catalysis, supercapacitors and biosensors. From our point of view, the most promising method for producing nickel nanoparticles is a modified polyol synthesis in which sodium polyacrylate with molecular weights of 1200 and 8000 was used as an additional stabilizer and hydrazine hydrate was used as a reducing agent [1]. SEM images of Ni nanoparticles obtained due to the reduction of nickel formate in ethylene glycol (a), propylene glycol (b), and also in the presence of PANa-1200 (c) and PANa-8000 (d) are presented in Figure 1. The magnetic properties of the resulting Ni nanoparticles are presented in Table 1 [2].

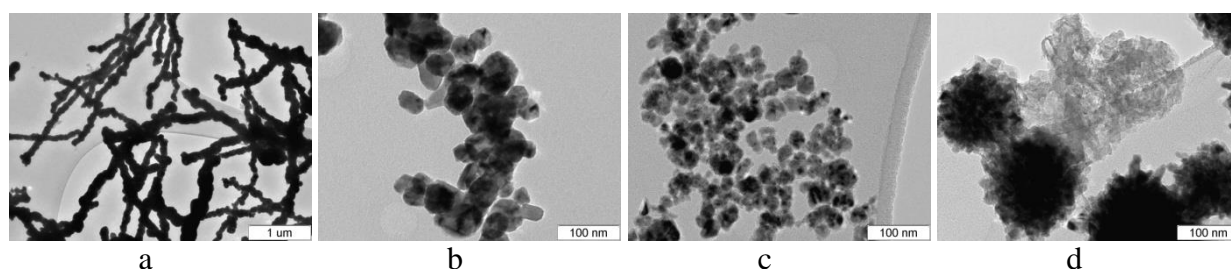


Fig. 1. SEM of the resulting Ni nanoparticles with different morphologies.

Table 1. Magnetic properties of the obtained Ni nanoparticles.

	$M_s$ , emu/g	$M_r$ , emu/g	$H_C$ , Oe
<i>a</i>	40	18	260
<i>b</i>	36	11	191
<i>c</i>	31	8.8	99
<i>d</i>	32.5	8.6	67
<i>Bulk nickel</i>	54.4	2.7	6

[1] Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium / Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'yov A.M., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. //, J. Nanomater. - 2016.

[2] Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A. Logutenko, A.I. Titkov, A.M. Vorob'yov, D.A. Balaev, K.A. Shaikhutdinov, S.V. Semenov, Y.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // European Polymer Journal. - 2018. - Vol. 99. - P. 102-110.

## GRAPHENE-CONTAINING POLYMER COMPOSITES

A.A. Voznyakovsky<sup>1</sup>, A.P. Voznyakovsky<sup>2</sup>, T.F. Grigoreva<sup>3</sup>, E.I. Eisymont<sup>4</sup>,  
Y.V. Auchynnikau<sup>4</sup>, E.V. Kuznetsova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*The Ioffe Institute, Politekhnicheskaya, 126, St. Petersburg, 194021, Russia,*  
*e-mail: alexey\_inform@mail.ru,*

<sup>2</sup>*Institute of Synthetic Rubber, Gapsalskaya, 1, Saint Petersburg, 198035, Russia,*  
*e-mail: voznap@mail.ru,*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 198035, Russia, e-mail: grig@solid.nsc.ru,*

<sup>4</sup>*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozhesko 22, Grodno, 230021, Belarus,*  
*e-mail: ovchin@grsu.by*

Graphene and its derivatives, designed to reinforce polymer nanocomposites, open up enormous new opportunities for applications in electronics, aerospace, automotive and clean energy generation. Modification of polymer matrices with graphene can be carried out using the following methods: introduction of a polymer into a solution with subsequent hardening of the polymer matrix; direct introduction of the modifier into the polymer melt; carrying out polymerization together with graphene particles; high shear mixing of graphene and polymer. Mixing solutions is one of the simplest ways to create polymer composites. This method consists of three stages: creating a filler dispersion, introducing a polymer, and removing the solvent by distillation or evaporation. In this process, a polymer coats graphene sheets, and after the solvent evaporates, the graphene sheets form a nanocomposite with the polymer between these sheets. Conducted studies to study the structural features of polymers based on thermoset plastic matrices showed that the introduction of carbon nanoparticles obtained using the technology of self-propagating high-temperature synthesis leads to an increase in order in the polymer structure, expressed in an increase in the values of the degree of crystallinity parameter and molecular ordering in the amorphous part of the polymer. The modifying effect in the polymer matrix of carbon nanoparticles obtained using the technology of self-propagating high-temperature synthesis is also due to the presence of a large number of different types of active charge centers on the surface of the particles. These active charge centers enter into physical interaction with the molecules of the polymer matrix and the formation of a labile network of physical bonds, leading to an increase in the physical and mechanical characteristics of the modified polymer material. It has been established that the habit of the particles used also has a certain influence on the structural transformations observed in the polymer matrix and affects the performance characteristics of the polymers under study.

## MECHANOCHEMICAL EFFECTS AT SOLIDS' HYDRATES FORMATION

A.A. Zvekov, K.E. Zaharova, A.V. Kalenskii

*Kemerovo State University, Krasnaya, 6, Kemerovo, 650000, Russia,*

*e-mail: zvekov@gmail.com*

The fracturing of solid substances during the chemical reactions is a well known effect especially pronounced during decomposition reactions accompanied by solids' volume decreasing. The products with developed surface and special porous structure could be prepared this way. The possibility of fracturing in the case of reactions accompanied by increasing of the solid's volume remains questionable. The aim of the present work is to suggest a simplified model of solid state reaction accompanied by expansion and define the effects of fracturing. We considered water absorption from gas phase with formation of hydrate as a model reaction. The shape of the sample was taken spherical for simplicity.

The chemical part of the model included diffusion of water through the samples boundary and inside it and reversible formation of the hydrate. As mechanical relaxation is significantly faster than diffusion we calculated stationary distributions of the mechanical stress and deformation for given distributions of reagents. When the radial stress achieved a critical value the fracturing took place. We assumed that the material is fractured as uniform shells.

The model allows to main modes of reaction. First one without fracturing and second one accompanied by it. In the first case, the front of hydrate formation moves to the center slowing down due diffusion of water with decreasing gradient. The total hydrate yield is proportional to the square root of time. In the second case, the first fracturing occurs after induction period and then the fracturing takes place at definite time periods. As a result, the samples boundary moves towards the center with constant average velocity. Water concentration gradient increases after each fracture. The fracture moments are seen as derivative discontinuities on the time dependence of the hydrate yield.

Thus, fracture increases the rate of hydrate formation. The threshold of first mode transfer to the second one was calculated. The critical hydrate formation equilibrium constant decreases if the cracking threshold increases, the curve in the respective coordinates shows the boundary between two modes.

Thus, the simplified model of solid state reaction with volume increasing accompanied by fraction was suggested. The fracturing lead to the reaction rate increasing. The critical conditions of the fracturing mode were determined.

## МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

А.А. Жданок, З.А. Коротаева, Л.К. Бердникова, Б.П. Толочко, В.В. Булгаков,

Д.А. Краснов

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a-zhdanok@mail.ru*

Исследовано влияние состава порошковой композиции, времени ее механической обработки и способа формования на свойства керамических образцов на основе марганец-замещенного алюмината бария. Для синтеза керамики были получены порошковые композиции на основе карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ ), оксидов алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и марганца (III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Была исследована керамика стехиометрических составов:  $\text{BaO} \cdot 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{BaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (2). Керамику состава  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (3) использовали в качестве образца сравнения. Все порошковые композиции получены в активаторе АГО-3 (60g) при одинаковых условиях: загрузка в барабан обрабатываемого материала составила 100 г, загрузка мелющих тел (стальные шары диаметром 6 и 10 мм) – 1800 г, время механической обработки (МО) – 0,5; 1 и 1,5 мин. Изготовление сырцовых образцов керамики осуществляли методом полусухого прессования (давление прессования 200 МПа) и виброформования формовочной массы из порошковой композиции влажностью 12 %. Образцы сушили на воздухе в течение 24 часов, а затем в сушильном шкафу при температуре 200°C. Высокотемпературную обработку образцов проводили при температуре 1600°C. Увеличение времени МО порошковых композиций от 0,5 до 1,5 мин приводит к увеличению плотности и предела прочности при сжатии образцов керамики, полученных из составов 1 и 3 независимо от метода формования. Для состава 2 максимальные значения плотности и прочности получены при времени МО порошковой композиции в течение 1 мин. Методом статического прессования получены образцы керамики состава 2 с максимальной прочностью при сжатии 680,7 МПа и плотностью 3,73 г/см<sup>3</sup>. Прочность и плотность образцов, полученных методом виброформования – 485,8 МПа и 3,63 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Согласно результатам электронно-микроскопических исследований, образцы незамещенной керамики (состав 3) состоят из кристаллитов разного размера, преимущественно пластинчатой морфологии, замещенной (1 и 2) – из гексагональных кристаллитов призматической формы. Увеличение количества добавки оксида марганца (III) и использование метода статического полусухого прессования способствует формированию более плотного расположения структурных образований.

## MANGANESE-SUBSTITUTED CERAMICS BASED ON BARIUM ALUMINATE

A.A. Zhdanok, Z.A. Korotaeva, L.K. Berdnikova, B.P. Tolochko, V.V. Bulgakov,

D.A. Krasnov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a-zhdanok@mail.ru*

The influence of the powder components of the composition, the time of its mechanical treatment and the method of molding on the properties of ceramic samples based on manganese-substituted potassium aluminate has been studied. Powder compositions based on barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ), aluminum oxides ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and manganese (III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) were obtained for the ceramics. The ceramics of these stoichiometric compositions have been studied:  $\text{BaO}\cdot 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) and  $\text{BaO}\cdot \text{Mn}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (2). Ceramics of the composition  $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (3) were used as a comparison sample.

All powder compositions were obtained in the AGO-3 activator (60g) under the same conditions: 100 g of the processed material into the drum, 1800 g of grinding media (steel balls with a diameter of 6 and 10 mm), time of mechanical treatment (MT) was 0.5; 1 and 1.5 min. The production of raw ceramic samples was carried out by semi-dry pressing (under pressure 200 MPa) and vibroforming method of the molding mass from a powder composition with a humidity of 12%. The samples were dried in air for 24 hours and then in a drying cabinet at a temperature of 200°C. High-temperature processing of the samples was carried out at 1600°C.

Increasing the MT time of powder compositions from 0.5 to 1.5 minutes leads to an increase in density and tensile strength during compression of ceramic samples obtained from compositions 1 and 3, regardless of the molding method. For composition 2, the maximum values of density and strength were obtained at the MT time of the powder composition for 1 min.

Ceramic samples of composition 2 with a maximum compressive strength of 680.7 MPa and a density of 3.73 g/cm<sup>3</sup> were obtained by static pressing. The strength and density of the samples obtained by the vibroforming method were 485.8 MPa and 3.63 g/cm<sup>3</sup>, respectively.

According to the results of electron microscopic studies, the samples of unsubstituted ceramics (composition 3) consist of different sizes crystallites, mainly of lamellar morphology, substituted (1 and 2) - hexagonal crystallites of a prismatic shape. An increase in the amount of manganese (III) oxide additive and the use of the static semi-dry pressing method contributes to the formation of a more dense arrangement of structural formations.

**НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ  
 $\alpha$ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ  
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

З.А. Коротаева, Л.К. Бердникова, А.А. Жданок, Б.П. Толочко, В.В. Булгаков

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a-zhdanok@mail.ru*

Исследовано несколько марок оксида алюминия, отработаны режимы его подготовки и методы тестирования для получения качественного вяжущего материала для безусадочных огнеупоров. Определено, что для применения в качестве вяжущего оксид алюминия должен содержать  $\alpha$ -фазу, при наличии других фаз его необходимо прокалить при температуре 1300-1400°C. Значения удельной поверхности должны находиться в пределах от 4,0 до 12 м<sup>2</sup>/г. Наиболее подходящими являются оксиды алюминия марки «для хроматографии» ТУ 6-09-3916-75 (без термообработки) и ТУ 6-09-426-75 после прокаливания при 1300-1400°C в течение 4 часов. С применением механохимических методов и активатора АГО-3 получен вяжущий материал на основе предварительно подготовленного оксида алюминия марки ТУ 6-09-426-75 и добавки оксихлорида циркония в виде его кристаллогидрата. Эффективное количество добавки (по отношению к оксиду алюминия) составляет 10-20%, оптимальное время механохимической обработки – 2-3 минуты. При получении огнеупоров в качестве зернистого наполнителя использовали плавный электрокорунд фракции 0-500 мкм. Вяжущее, содержащее 10 мас.% соли, смешивали с электрокорундом, добавляли воду до влажности шихты 10-13% и формовали изделие методом вибропрессования, высушивали, обжигали при 1250°C в течение 4 часов. Окончательно обжигали в проточной печи при 1600°C. Оптимальное соотношение вяжущее:наполнитель составляет 1:3 мас. ч. После термообработки при 1250°C максимальное среднее значение предела прочности при сжатии образцов огнеупоров, полученных с использованием только дисперсного оксида алюминия без добавок (образец 3), 44 МПа, с добавкой оксихлорида циркония (образцы 1, 2) – 86-120 МПа, объемная усадка – менее 1%.

Таблица 1. Свойства огнеупорных образцов.

№	Электрокорунд, мас.ч.	Вяжущее, мас. ч.		Вода, мас. ч.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность , МПа
		С доб. ZrOCl <sub>2</sub>	Дисперсный $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1	3	1,1		0,36	2,93	120
2	3	1,1		0,32	2,97	86
3	3		1	0,40	2,92	44

**LOW- AND HIGH-TEMPERATURE BINDER BASED ON ALUMINUM A-OXIDE  
 AND CORUNDUM REFRACTORIES BASED ON IT FOR USE IN EXTREME  
 CONDITIONS**

Z.A. Korotaeva, L.K. Berdnikova, A.A. Zhdanok, B.P. Tolochko, V.V. Bulgakov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,*

*Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: a-zhdanok@mail.ru*

Several grades of aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) have been studied, its preparation modes and testing methods have been worked out to obtain a high-quality binder for non-shrinkable refractories. It was determined that in order to be used as a binder,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  must contain an alpha-phase, in the presence of other phases it must be calcined at a temperature of 1300-1400°C. The specific surface area values should be in the range from 4.0 to 12  $\text{m}^2/\text{g}$ . The most suitable are aluminum oxides of the grade «for chromatography» Technical Conditions (TC) 6-09-3916-75 (without heat treatment) and TC 6-09-426-75 after calcination at 1300-1400°C for 4 hours. Using mechanochemical methods and the AGO-3 activator, a binder based on pre-prepared  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the TC 6-09-426-75 brand and an additive of zirconium oxychloride in the form of its crystalhydrate was obtained. The optimal time of mechanical treatment is 2-3 minutes, the effective amount of the additive (relative to aluminum oxide) is 10-20 wt.%. In the production of refractories, fused electrocorundum of a fraction of 0-500 microns was used as a granular filler. A binder containing 10 wt.% of the salt was mixed with electrocorundum, water was added to a charge humidity of 10-13% and the product was molded by vibration compression, dried, fired at 1250°C for 4 hours, and fired in a flow furnace at 1600°C finally. The optimal ratio of binder : filler was 1:3 weight parts (wt. p.). After heat treatment at 1250°C, the maximum average value of the compressive strength of refractory samples obtained using only dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  without additives was 44 MPa (table 1, sample 3), with the addition of zirconium oxychloride – 86-120 MPa (table 1, samples 1, 2), volumetric shrinkage of samples was less than 1%.

Table 1. Properties of refractory samples.

№	Fused electrocorundum, wt. p.	Binder, wt. p.		Water, wt. p.	Density, $\text{g}/\text{cm}^3$	Strength, MPa
		With the addition of zirconium oxychloride	Ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			
1	3	1.1		0.36	2.93	120
2	3	1.1		0.32	2.97	86
3	3		1	0.40	2.92	44

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЛАЗЕРНОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ  
ОЦЕНКИ РАЗМЕРОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ  
ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ**

М.В. Зеликман, А.И. Титков

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: zelikman@solid.nsc.ru,*

В данной работе представлены результаты исследования характеристик амфифильных частиц и полимеров в водных растворах с использованием прибора компании Photocor. Приборы Photocor предназначены для измерения размеров наночастиц, дзета-потенциала, коэффициента диффузии жидкостей и молекулярного веса полимеров [1]. Цель работы – продемонстрировать методику измерений и показать взаимосвязь полученных результатов.

На примере водных растворов декстранов исследовано изменение микроскопической вязкости в зависимости от концентрации. На примере растворов полимеров в этиленгликоле измерена зависимость вязкости от температуры. Представлены результаты измерения размера и молекулярной массы полимеров динамического и статического светорассеяния. Сравнение этих результатов позволяет говорить о степени компактности расположения молекул полимеров в растворе. Исследованы размеры ассоциатов амфифильных молекул глицирризиновой кислоты и глицирризината натрия при различных значениях кислотности. Продемонстрирована возможность охарактеризовать условия образования асоциатов. Продемонстрировано использование измерения дзета-потенциала для исследования устойчивости коллоидных систем.

[1] <https://www.photocor.ru/products/photocor-complex> (accessed December 29, 2021), Russia



**APPLICATION OF LASER LIGHT SCATTERING SPECTROSCOPY TO ASSESS  
THE SIZE OF SUPRAMOLECULAR FORMATIONS OF POLYMERS AND LOW  
MOLECULAR WEIGHT ORGANIC SUBSTANCES OBTAINED BY  
MECHANOCHEMICAL METHODS**

M.V. Zelikman, A.I. Titkov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: zelikman@solid.nsc.ru,*

This paper presents the results of a study of the characteristics of amphiphilic particles and polymers in aqueous solutions using a Photocor instrument. Photocor instruments are designed to measure nanoparticle size, zeta potential, liquid diffusion coefficient, and polymer molecular weight [1]. The purpose of the work is to demonstrate the measurement technique and show the relationship between the results obtained.

Using aqueous solutions of dextrans as an example, the change in microscopic viscosity depending on concentration was studied. Using solutions of polymers in ethylene glycol as an example, the dependence of viscosity on temperature was measured. The results of measurements of the size and molecular weight of dynamic and static light scattering polymers are presented. Comparison of these results allows us to speak about the degree of compactness of the arrangement of polymer molecules in solution. The sizes of associates of amphiphilic molecules of glycyrrhizic acid and sodium glycyrrhizinate were studied at different acidity values. The possibility of characterizing the conditions for the formation of associates has been demonstrated. The use of zeta potential measurements to study the stability of colloidal systems is demonstrated.

[1] <https://www.photocor.ru/products/photocor-complex> (accessed December 29, 2021), Russia

## РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА ПРИ $T = 1100$ К

А.С. Жирнова, А.Н. Саланов

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

*пр-кт Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: a.zhirnova@g.nsu.ru,*

Платиноидные сетки с преимущественным содержанием платины используют для промышленного высокотемпературного окисления аммиака кислородом воздуха до оксида азота NO, используемого в производстве азотной кислоты. Основная часть произведенной кислоты используется для производства сельскохозяйственных удобрений. Коррозионные процессы, протекающие в ходе окисления NH<sub>3</sub> на платиноидных сплавах, существенно влияют на эффективность катализаторов промышленного окисления NH<sub>3</sub>. В настоящей работе методами растровой электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ ВР), рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и др. были исследованы поверхностные структуры на Pt(poly) после отжига в атмосфере O<sub>2</sub> при  $T = 1133$  К и давлении 1 бар. По данным РЭМ ВР на поверхности Pt(poly) обнаруживается регулярная микрозернистая структура с зернами, имеющими различный уровень яркости и размеры около 30 мкм. Регулярные, параллельные, ступенчатые кристаллические фасетки различной формы и размера с высотой ступеней от 10 до 100 нм были зарегистрированы на поверхности всех зерен. На соседних зернах, фасетки с треугольной формой фиксируются на ярких зернах, которые могут иметь ориентацию поверхности близкую к наиболее плотной (111) грани. Фасетки с квадратной и прямоугольной формой обнаруживаются на серых и темных зернах, которые могут иметь структуру поверхности близкую к менее плотным (100) и (110) граням, соответственно. Следовательно, структура поверхности зерен Pt(poly) определяет форму и размеры поверхностных структур, формирующихся в процессе рекристаллизации и фасетирования платины в атмосфере O<sub>2</sub> при высоких температурах. Вследствие этого, структура поверхности зерен может существенно влиять на коррозионные процессы в ходе высокотемпературного окисления NH<sub>3</sub> на Pt и ее сплавах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда и Правительства Новосибирской области (проект № 24-23-20028). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов».*

## RECONSTRUCTION OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM DURING ANNEALING IN THE OXYGEN ATMOSPHERE AT $T = 1100$ K

A.S. Zhirnova, A.N. Salanov

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*

*Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia,*

*e-mail: a.zhirnova@g.nsu.ru*

Platinum alloy gauzes with a predominant content of platinum are used for industrial high-temperature oxidation of ammonia with atmospheric oxygen to nitrogen oxide NO, which is used in the production of nitric acid. Most of the nitric acid produced is used for agricultural fertilizer production. Etching processes occurring during the oxidation of NH<sub>3</sub> on platinum alloys significantly affect the efficiency of catalysts for industrial NH<sub>3</sub> oxidation. In this work, surface structures on Pt(poly) after annealing in the O<sub>2</sub> atmosphere at  $T = 1133$  K and a pressure of 1 bar were studied using high-resolution scanning electron microscopy (SEM HR), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and others. A regular microgranular structure with grains differing in different levels of brightness and sizes about 30 μm is detected on the Pt(poly) surface according to SEM HR data. Regular, parallel, stepped crystalline facets of various shapes and sizes with step heights from 10 to 100 nm were recorded on the surface of all grains. Triangular-shaped facets are fixed on bright grains, which may have a surface orientation close to the densest (111) facet. Square and rectangular facets are found on gray and dark grains, which may have a surface structure similar to the less dense (100) and (110) facets, respectively. Consequently, the surface structure of Pt(poly) grains determines the shape and size of surface structures formed during the process of recrystallization and faceting of platinum in the O<sub>2</sub> atmosphere at high temperatures. As a result, the grain surface structure can significantly influence etching processes during high-temperature oxidation of NH<sub>3</sub> on Pt and its alloys.

*This work was supported by the Russian Science Foundation and the Government of the Novosibirsk region (Project No. 24-23-20028). The studies were carried out using facilities of the shared research center “National Center of investigation of catalysts” at Boreskov Institute of Catalysis.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТЕХИНОВ ЗЕЛЕННОГО ЧАЯ ПРИ ИНКАПСУЛЯЦИИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

М.Д. Яновский, И.О. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: m.yanovskii@g.nsu.ru*

Флавоноиды - это группа природных полифенолов, которые в большом количестве содержатся в чайных растениях, а их производные называются катехинами. Катехины зеленого чая предотвращают повреждение клеток и снижают риск развития различных заболеваний [1, 2]. Однако основными проблемами, препятствующими использованию катехинов, являются низкая способность организма к их усвоению и их деградация в процессе хранения и переваривания [3]. Инкапсулирование может быть использовано для хранения и доставки катехинов в неблагоприятных условиях окружающей среды с последующим их усвоением в соответствующих органах организма.

Цель исследования - сравнить устойчивость катехинов зеленого чая к окислению кислородом воздуха при нагревании в обычном и инкапсулированном видах, а также попытаться определить механизм процесса окисления катехинов в образцах.

Инкапсулированные образцы были получены методом распылительной сушки. Методом ВЭЖХ-УФ определяли степень инкапсуляции трех основных катехинов, которая составляла от 84 до 100%. Образцы экстракта и инкапсулята подвергались термической обработке при различных температурах (65-70°C для экстракта и 144, 154°C для инкапсулята) и доступе воздуха. Показано положительное влияние инкапсуляции катехинов на их устойчивость к окислению кислородом воздуха при нагревании (при переходе от сухого экстракта к инкапсулятам и повышении температуры более чем в 2 раза катехины в образцах окислялись за сопоставимое время). С помощью моделей гетерогенных топохимических реакций показано, что лимитирующей стадией процесса является кинетика химической реакции.

[1] Fan F.Y., Sang L.X., Jiang M. Catechins and their therapeutic benefits to inflammatory bowel disease // *Molecules*. – 2017. – Т. 22. – №. 3. – С. 484.

[2] Higdon J.V., Frei B. Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions. – 2003.

[3] Zhu Q.Y. et al. Stability of green tea catechins // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1997. – Т. 45. – №. 12. – С. 4624-4628.

## STUDY OF THERMAL STABILITY OF GREEN TEA CATECHINS UPON ENCAPSULATION WITH POLYSACCHARIDES

M.D. Yanovskiy, I.O. Lomovskiy

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: m.yanovskii@g.nsu.ru*

Flavonoids are a group of natural polyphenols found in tea plants in large quantities, their derivatives are called catechins. Green tea catechins are preventing cell damage and reducing the risk of various diseases [1, 2]. However, the main problems hindering the use of catechins are the body's low ability to absorb them and their degradation during storage and digestion, which reduces the possibility of maximizing the benefits of catechins for human health [3]. Encapsulation can be used to store and deliver catechins under unfavorable environmental conditions and then assimilate them into the appropriate organs of the body.

The objective of the study was to compare the stability of free green tea catechins (catechins in the dry extract) and catechins encapsulated with a polysaccharide/polysaccharide mixture to oxidation in air at elevated temperatures, and to try to determine the mechanism of the catechin oxidation process.

Encapsulated samples were obtained by spray drying. By HPLC-UV method the degree of encapsulation of the three main catechins was determined, which ranged from 84 to 100%. Samples of extract and encapsulate were heat treated at different temperatures (65-70°C for the extract and 144,154°C for encapsulant) and air access. It was shown positive effect of catechins encapsulation on their resistance to oxidation by air oxygen during heating (when changing from dry extract to encapsulates and increasing the temperature by more than 2 times, the catechins in the samples were oxidized in a comparable time). Using models of heterogeneous topochemical reactions it is shown that the limiting stage of the process is the kinetics of the chemical reaction. Encapsulation of catechins with a mixture of catechins with a mixture of maltodextrin and gummiarabic.

[1] Fan F.Y., Sang L.X., Jiang M. Catechins and their therapeutic benefits to inflammatory bowel disease // *Molecules*. – 2017. – T. 22. – №. 3. – C. 484.

[2] Higdon J.V., Frei B. Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions. – 2003.

[3] Zhu Q.Y. et al. Stability of green tea catechins // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1997. – T. 45. – №. 12. – C. 4624-4628.

## Content

A.B. Yaroslavtsev <b>CHEMICAL CURRENT SOURCES: MATERIALS AND PROSPECTS</b>	12
A.P. Nemudry <b>OXYGEN EXCHANGE IN NONSTOICHIOMETRIC PEROVSKITES WITH MIXED CONDUCTIVITY</b>	13
O.G. Ospennikova <b>PROMISING SCIENTIFIC RESEARCH IN ADDITIVE TECHNOLOGIES AND THEIR IMPLEMENTATION IN INDUSTRY. EXPANDING THE RANGE OF MATERIALS USED AND OPTIMIZING THE TECHNOLOGIES BEING DEVELOPED</b>	14
N.V. Kosova <b>HIGH-ENTROPY OXIDES/OXIFLUORIDES (HEO) AS ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES</b>	15
В.Г. Пономарева <b>СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ МЕМБРАНЫ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: АНАЛИЗ, ПЕРСПЕКТИВЫ</b>	16
V.G. Ponomareva <b>MEDIUM TEMPERATURE PROTON MEMBRANES AND FUEL CELLS: ANALYSIS, PROSPECTS</b>	17
B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov, N.Z. Lyakhov <b>EXPERIMENTAL CAPABILITIES OF NEW SOURCES OF SYNCHROTRON RADIATION IN RUSSIA FOR MECHANOCHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY</b>	18
А.И. Боронин <b>ОКСИД ЦЕРИЯ КАК БАЗОВЫЙ МАТЕРИАЛ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ</b>	19
A.I. Boronin <b>CERIUM OXIDE AS A BASE MATERIAL FOR COMPOSITE OXIDATION CATALYSTS</b>	20
S. Xu, B. Ma, L. Su, Q. Wang, F. Li <b>STUDY ON THE WHOLE INDUSTRY CHAIN OF EXTRACTION, APPLICATION AND RECOVERY OF LITHIUM RESOURCES</b>	21
Т.А. Акопова, А.Н. Зеленецкий <b>МЕХАНИЗМЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ</b>	22
T.A. Akopova, A.N. Zelenetskii <b>MECHANISMS OF MECHANOCHEMICAL ORGANIC REACTIONS DURING SOLID-STATE REACTIVE EXTRUSION</b>	23
С.А. Успенский, П.А. Хаптаханова <b>МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ В ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ ЭЛЕМЕНТАРНОГО БОРА В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В БОР-НЕЙТРОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ</b>	24
S.A. Uspenskii, P.A. Khaptakhanova <b>MECHANOCHEMICAL APPROACHES TO OBTAINING BORON NANOPARTICLES IN POLYMER COMPOSITIONS AND THEIR APPLICATION IN BORON-NEUTRON CAPTURE THERAPY</b>	25
К.Х. Чжан, В. Сю, В.И. Евсеенко, Е.С. Метелева, Т.Г. Толстикова, М.В. Хвостов, Н.Е. Поляков, О.Ю. Селютина, А.В. Душкин, Н.З. Ляхов, В. Су <b>МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ</b>	26

- Q.H. Zhang, W. Xu, V.I. Evseenko, E.S. Meteleva, T.G. Tolstikova, M.V. Khvostov, N.E. Polyakov, O.Yu. Selyutina, A.V. Dushkin, N.Z. Lyakhov, W. Su **MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED SUPRAMOLECULAR DRUG DELIVERY SYSTEMS** 27
- Q.H. Zhang **HIGHLY EFFICIENT PREPARATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS BY MECHANO-ENZYMATIC HYDROLYSIS** 28
- Hu Ke, M. Zhao, A.V. Dushkin, V.I. Evseenko, E.S. Meteleva **DEVELOPMENT OF TRIPTOLIDE DRUG DELIVERY SYSTEM FOR ENHANCE SOLUBILITY, STABILITY AND BIOAVAILABILITY** 29
- А.И. Титков, О.А. Логутенко, А.М. Воробьев, И.А. Мальбахова, А.С. Багишев, Т.А. Борисенко, С.Г. Баев, В.П. Бессмельцев **МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ГИБРИДНОЙ 2D- и 3D-ПЕЧАТИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОНИКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ** 30
- A.I. Titkov, O.A. Logutenko, A.M. Vorobyev, I.A. Malbakhova, A.S. Bagishev, T.A. Borisenko, S.G. Baev, V.P. Bessmeltsev **MATERIALS AND HYBRID 2D- AND 3D-PRINTING TECHNOLOGIES TO PRODUCE COMPONENTS FOR ELECTRONICS AND ELECTROCHEMICAL DEVICES** 31
- N.G. Razumov, A.A. Popovich **SYNTHESIS OF COMPLEX ALLOYED POWDER MATERIALS FOR ADDITIVE MANUFACTURING IN PETER THE GREAT ST. PETERSBURG POLYTECHNIC UNIVERSITY** 32
- L.Yu. Ivanova, O.V. Bakina, N.V. Svarovskaya **DEVELOPMENT OF POROUS BIOMATERIALS BASED ON ELECTROEXPLOSIVE NANOPARTICLES Ti/Al: PROPERTIES OF COMPOSITION SELECTION, MODES OF 3D-PRINTING AND A PROCESSING OF PRODUCTS** 33
- О.О. Тужигов, Б.А. Буравов, Али Аль-Хамзави, С.А. Трубачев, А.Г. Шмаков, О.И. Тужигов **СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ АПКМ И 3D DLP И SLA ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ** 34
- O.O. Tuzhikov, B.A. Buravov, Ali Al-Hamzawi, S.A. Trubachev, A.G. Shmakov, O.I. Tuzhikov **BINDERS FOR RPKM AND 3D DLP AND SLA PRINTING PRODUCTS WITH REDUCED FLAMMABILITY** 35
- Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина, И.И. Гайнутдинов **ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИХ ФАЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ** 36
- N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, Yu.G. Mateyshina, I.I. Gainutdinov **TRANSPORT PROPERTIES OF PLASTIC PHASES IN ORGANIC SALTS OF SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS** 37
- A.I. Nizovskii, A.N. Shmakov, A.V. Kulikov, E.A. Suprun, V.I. Bukhtiyarov **ACTIVATED ALUMINUM BASED HYDROGEN CARTRIDGE MATERIAL FOR USE IN COMPACT ENERGY SYSTEMS** 38
- И.Н. Багрянцева, Ю.Е. Кунгурцев, В.Г. Пономарева **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** 39
- I.N. Bagryantseva, Yu.E. Kungurtsev, V.G. Ponomareva **POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTES BASED ON CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** 40
- А.В. Иванов, С.А. Чикишев, О.С. Степанова, А.В. Кузьмин **ФОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА** 41

**МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И СПЛАВОКЕРАМИЧЕСКИХ  
АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ  
ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

A.V. Ivanov, S.A. Chikishev, O.S. Stepanova, A.V. Kuzmin **FORMATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF METAL-CERAMIC AND ALLOY-CERAMIC ANODE MATERIALS BASED ON STABILIZED ZIRCONIA CERAMIC FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS** 42

A.A. Shutilov, M.N. Simonov, A.S. Marchuk, G.A. Zenkovets, K.R. Valeev **DEVELOPMENT, INVESTIGATION AND APPLICATION OF NEW MATERIALS BASED ON  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SPINEL, MODIFIED WITH Ca<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> IONS, AS HIGHLY ACTIVE AND CARBONIZATION RESISTANT CATALYSTS FOR THE REACTION DRM INTO SYNGAS FOR ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ENERGETIC** 43

A.C. Улихин, Д.А. Кызласова, А.В. Измоденова, Н.Ф. Уваров **СИСТЕМЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ПИПЕРИДИНИЯ** 44

A.S. Ulihin, D.A. Kyzlasova, A.V. Izmodenova, N.F. Uvarov **SYSTEMS WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY BASED ON PIPERIDINIUM SALTS** 45

V.Yu. Kovalskii, I.L. Zilberberg **EFFECT OF ELECTROPHILIC OXYGEN FORMATION IN Fe(IV) OXIDES: IMPLICATIONS FOR CATALYSIS AND SOLID STATE CHEMISTRY** 46

T.F. Grigoreva, D.V. Dudina, T.M. Vidyuk, S.A. Kovaleva, A.V. Ukhina, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, N.Z. Lyakhov **MECHANOCHEMICAL PRODUCTION OF Ni/TiC METAL MATRIX COMPOSITES** 47

М.С. Драник, Л.Д. Ягудин, А.А. Пономарчук **СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СВС-ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКАХ Zr-B<sub>4</sub>C-Al** 48

M.S. Dranik, L.D. Yagudin, A.A. Ponomarchuk **STRUCTURE OF MECHANICALLY ALLOYED Zr-B<sub>4</sub>C-Al COMPOSITE POWDERS AND PRODUCTS OF THEIR SHS TRANSFORMATION** 49

O.N. Pripisnov, E.V. Shelekhov, S.I. Rupasov **PHASE TRANSFORMATIONS IN Cr-B MIXTURES DURING THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES** 50

E.V. Bogatyreva, A.G. Ermilov **THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATOR TYPE ON THE CHANGE IN THE ENERGY CONTENT OF RARE METALS MINERALS AND THEIR REACTIVITY** 51

G.A. Pribytkov, A.V. Baranovskiy, I.A. Firsina **ROLE OF HYDROCARBON DESTRUCTION IN MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGY OF TITANOMATRIX COMPOSITES WITH CARBIDE HARDENING PRODUCTION** 52

Е.В. Арышенский, С.В. Коновалов, В.С. Лепихов **НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ** 53

E.V. Aryshensky, S.V. Konovalov, V.S. Lepikhov **NEW APPROACHES TO MODELING THE FORMATION OF RECRYSTALLIZATION NUCLEI IN** 54



## ALUMINUM ALLOYS

- Т.В. Ларина **ПОДХОДЫ МЕТОДА УФ-ВИД СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДЫ ДЕФЕКТОВ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ** 55
- T.V. Larina **APPROACHES OF THE UV-VIS DR SPECTROPHOTOMETRY METHOD TO ANALYZE THE NATURE OF DEFECTS IN MATERIALS OF VARIOUS APPLICATIONS** 56
- S.V. Cherepanova, N.A. Sinitisa, D.A. Yatsenko, A.A. Sidelnikov, A.A. Matvienko **OXIDATIVE THERMOLYSIS OF  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : DETERMINATION OF DISORDERED STRUCTURES OF INTERMEDIATE PHASES** 57
- Н.Ю. Черкасова **ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТА ЦЕРИЯ В АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ МАТРИЦЕ** 58
- N.Yu. Cherkasova **CERIUM HEXAALUMINATE FORMATION IN ALUMINA-ZIRCONIA MATRIX** 59
- Г.В. Нечаев, В.И. Берестенко, Н.В. Лысков, В.Г. Курбатов, Г.В. Малков **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА** 60
- G.V. Nechaev, V.I. Berestenko, N.V. Lyskov, V.G. Kurbatov, G.V. Malkov **PRODUCTION OF NANOCRYSTALLINE OXIDE MATERIALS BY PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS** 61
- A.G. Knyazeva **SECOND-ORDER STRESSES IN A TWO-LEVEL MODELS OF COMPOSITE SYNTHESIS** 62
- В.Т. Кузавов **МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК** 63
- V.T. Kuzavov **MODEL OF MICROCRACK FORMATION UNDER STATIC AND DYNAMIC LOADS** 64
- А.П. Чернышев **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НА РАБОЧУЮ ТЕМПЕРАТУРУ И КИСЛОРОДООБМЕННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  $\text{CeO}_2$  ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ВОДЫ** 65
- A.P. Chernyshev **THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF MORPHOLOGY ON THE OPERATING TEMPERATURE AND OXYGEN EXCHANGE CAPACITY OF NANOSTRUCTURED  $\text{CeO}_2$  DURING WATER SPLITTING** 66
- Ю.А. Иванова, С.Н. Павлова, Л.А. Исупова, А.В. Нартова, А.С. Горкуша, С.В. Цыбуля **ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n= 1, 2, \infty$ ), ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ** 67
- Yu.A. Ivanova, S.N. Pavlova, L.A. Isupova, A.V. Nartova, A.S. Gorkusha, S.V. Tsybulya **OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANE ON CATALYSTS  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n= 1, 2, \infty$ ) OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION** 68
- J.H. Wang, N.F. Uvarov, A.I. Rykov **NEW IDEAS FOR THE LUNAR SOILS MöSSBAUER STUDIES IN VIEW OF THE RECENT ADVANCES OF THE** 69

«CHANG'Е» MISSIONS

- N.N. Volkova, A.F. Zholudev, M.B. Kislov, A.V. Baykov, L.S. Yanovskii  
**NANODIAMONDS AS A COMPONENT OF HIGH ENERGY COMPOSITIONS** 70
- И.И. Гайнутдинов, Н.Ф. Уваров **СТРУКТУРА И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ  $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$  - МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ** 71
- I.I. Gainutdinov, N.F. Uvarov **MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF THE STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF IONIC SALTS  $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$**  72
- В.А. Воротников, А.Ю. Строева, С.А. Чикишев, А.М. Дувакин, А.В. Иванов, А.В. Кузьмин **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ Р.З.Э. В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КАТИОННОГО СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ** 73
- V.A. Vorotnikov, A.Yu. Stroeve, S.A. Chikishev, A.M. Duvakin, A.V. Ivanov, A.V. Kuzmin **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF R.E.E. ZIRCONATES DEPENDING ON THE CATIONIC COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE** 74
- Е.Ю. Герасимов, А.В. Капишников, Е.А. Смаль, С.В. Цыбуля **ОБРАЗОВАНИЕ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В La-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СРЕД С НИЗКИМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА** 75
- E.Yu.Gerasimov, A.V. Kapishnikov, E.A. Smal, S.V. Tsybulya **FORMATION OF NANOHETEROGENIC STATES IN La-CONTAINING PEROVSKITES UNDER THE INFLUENCE OF MEDIA WITH LOW OXYGEN PARTIAL PRESSURE** 76
- М.Д. Микхненко, С.В. Черепанова, В.Р. Пакхарукова, О.А. Булавченко **DEFECT STRUCTURE EVOLUTION OF THE NiO-SiO<sub>2</sub> CATALYST** 77
- А.С. Дубок, Д.А. Рычков **РАСЧЁТНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ СВЯЗЕЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГНУЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ - НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ 2-ПИРАЗИНАМИДА** 78
- A.S. Dubok, D.A. Rychkov **COMPUTATIONAL APPROACHES FOR STUDYING STRUCTURE-PROPERTY RELATION OF BENDING CRYSTALS - CASE STUDY OF 2-PYRAZINAMIDE POLYMORPHS** 79
- П.Ю. Тяпкин, Н.Д. Нуртазина, В.Р. Хуснутдинов, Н.Ф. Уваров **СИНТЕЗ БЕСПРИМЕСНОГО БОРНИТА ИЗ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ** 80
- P.Yu. Tyapkin, N.D. Nurtazina, V.R. Khusnutdinov, N.F. Uvarov **SYNTHESIS OF PURE BORNITE FROM MIXTURE OF ELEMENTS BY MECHANICAL ACTIVATION** 81
- V.V. Lozanov, Y.A. Nikiforov, M.A. Golosov, D.A. Bannykh, N.I. Baklanova **THE EVALUATION OF THE ABLATION RESISTANCE OF IRIIDIUM-BASED MATERIALS AT ULTRA-HIGH TEMPERATURE IN TERMS OF THEIR THERMOPHYSICAL PROPERTIES** 82

- М.А. Голосов, А.В. Уткин, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова **СОЕДИНЕНИЕ SiC КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ИРИДИЯ: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ПРОЧНОСТЬ** 83
- M.A. Golosov, A.V. Utkin, V.V. Lozanov, N.I. Baklanova **JOINING OF SiC CERAMICS USING IRIIDIUM: PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE, STRENGTH** 84
- M.V. Grigoriev, A.V. Ruseikina, R.J.C. Locke, A.V. Elyshev, Th. Schleid **SYNTHESIS, PATTERNS OF CHANGES IN STRUCTURAL PARAMETERS OF NEW QUATERNARY TELLURIDES  $\text{EuRECuTe}_3$  ( $\text{RE} = \text{Ho, Tm and Sc}$ )** 85
- A.V. Kalenskii, A.A. Zvekov, A.V. Ivanov **THE PROPERTIES OF CARBONACEOUS MAGNETIC ADSORBENTS PREPARED BY THERMOLYSIS OF IRON OXALATE PRECIPITATED ONTO ACTIVATED CARBONS** 86
- М.А. Михайленко, И.М. Антонов, М.Р. Шарафутдинов, И.В. Ельцов, М.В. Коробейников **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИЛАКТИДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ НА КРЕКИНГ И ПОСЛЕДУЮЩИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ** 87
- M.A. Mikhailenko, I.M. Antonov, M.R. Sharafutdinov, I.V. Eltsov, M.V. Korobeinikov **EFFECT OF ELECTRON BEAM TREATMENT OF POLYLACTIDE IN CRYSTALLINE AND AMORPHOUS STATE ON CRACKING AND THERMAL TRANSFORMATIONS** 88
- И.Ю. Просанов **СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА** 89
- I.Yu. Prosanov **INCLUSION COMPOUNDS OF POLYVINYL ALCOHOL** 90
- И.С. Третьякова, Д.А. Рычков **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ ЭЛАСТИЧНЫХ И ХРУПКИХ КРИСТАЛОВ ТРИХЛОРБЕНЗОЛОВ** 91
- I.S. Tretyakova, D.A. Rychkov **STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES RELATIONSHIP AND CRYSTAL STRUCTURES ANISOTROPY USING THE EXAMPLE OF ELASTIC AND BRITTLE TRICHLOROBENZENES CRYSTALS** 92
- Н.А. Васильев **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ТРИАЗОЛА** 93
- N.A. Vasilev **PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT MOLECULAR CRYSTALS FOR PHARMACEUTICAL PURPOSE BASED ON BENZIMIDAZOLE AND TRIAZOLE DERIVATIVES** 94
- О.А. Булавченко, Т.Н. Афонасенко, З.С. Винокуров, Д.Д. Мещенко, В.Р. Коновалова **FORMATION AND DECOMPOSITION OF Mn-CONTAINING SOLID SOLUTIONS AS WAY TO DEVELOP EFFECTIVE CATALYSTS** 95

## FOR OXIDATION REACTIONS

- К.И. Шефер, В.Н. Рогожников, Л.М. Ковтунова, О.А. Стонкус, Е.А. Супрун, И.А. Четырин, Т.В. Ларина **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНО-РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ** 96
- K.I. Shefer, V.N. Rogozhnikov, L.M. Kovtunova, O.A. Stonkus, E.A. Suprun, I.A. Chetyrin, T.V. Larina **STUDY OF PLATINUM-RHODIUM CATALYSTS SUPPORTED ON BAYERITE ALUMINA FOR PARTIAL OXILATION OF HYDROCARBONS** 97
- А.Н. Саланов, А.С. Жирнова **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ВОЗДУХОМ ПРИ 1133 К** 98
- A.N. Salanov, A.S. Zhirnova **CATALYTIC ETCHING OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM DURING AMMONIA OXIDATION WITH AIR AT 1133 K** 99
- Е.В. Арышенский, К.А. Малкин, А.А. Рагазин, В.Ю. Арышенский, С.В. Коновалов **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАФНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ** 100
- E.V. Aryshenskii, K.A. Malkin, A.A. Ragazin, V.Yu. Aryshenskii, S.V. Konovalov **STUDY OF THE EFFECT OF HAFNIUM ON THE MICROSTRUCTURE OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY DURING HIGH-TEMPERATURE ANNEALING** 101
- Б.А. Буравов, О.О. Тужиков, С.М. Соломахин **ГИДРОКСОСИЛИКАТ МАГНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ** 102
- B.A. Buravov, O.O. Tuzhikov, S.M. Solomakhin **MAGNESIUM HYDROXOSILICATE OBTAINED FROM MINERAL RAW MATERIALS OF THE VOLGOGRAD REGION** 103
- А.Г. Матвеева, Т.С. Скрипкина, У.Э. Никифорова, В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков, И.О. Ломовский **ПЫЛЕВЫЕ АГРЕГАТЫ: ОТ ПРОТОПЛАНЕТНЫХ ДИСКОВ ДО ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ** 104
- A.G. Matveeva, T.S. Skripkina, U.E. Nikiforova, V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov, I.O. Lomovskiy **DUST AGGREGATES: FROM PROTOPLANET DISKS TO A PLANETARY BALL MILL** 105
- В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков, А.Г. Матвеева, И.О. Ломовский **ПОЛУЧЕНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТА УГОЛЬ-ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СЖИГАНИЯ** 106
- V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov, A.G. Matveeva, I.O. Lomovskiy **PREPARATION OF COAL-LIGNOCELLULOSE MECHANOCOMPOSITE FOR SUBSEQUENT COMBUSTION** 107
- С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОТОНИНА С КВЕРЦЕТИНОМ** 108

- S.G. Mamylov, I.O. Lomovskiy, O.I. Lomovsky **THERMODYNAMIC EVALUATION OF SEROTONIN-QUERCETIN INTERACTION** 109
- А.А. Политов, С.А. Мызь, В.В. Аксёнов **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ КРАХМАЛЬНЫХ ЗЁРЕН, ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ И ГИДРОЛИЗА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДНО-КРАХМАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ** 110
- A.A. Politov, S.A. Myz, V.V. Aksenov **INTENSIFICATION OF THE DESTRUCTION PROCESSES OF STARCH GRAINS, GELATINIZATION AND HYDROLYSIS DURING WATER-STARCH SUSPENSION MECHANICAL PROCESSING** 111
- О.В. Слаутин, В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, Д.В. Проничев **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КУПРИДОВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ** 112
- O.V. Slautin, V.G. Shmorgun, V.P. Kulevich, D.V. Pronichev **STRUCTURE AND PROPERTIES OF COATINGS BASED ON TITANIUM CUPRIDS DOPED WITH ALUMINUM** 113
- А.М. Kalinkin, Е.В. Kalinkina, Е.А. Kruglyak, А.Г. Ivanova **ALKALI ACTIVATED BINDERS BASED ON FLY ASH AND COPPER-NICKEL SLAG** 114
- Д.Р. Черников, А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак **ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ  $Ti_2Fe$  ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ СПЕКАНИЕМ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА** 115
- D.R. Chernikov, A.V. Krokhaliev, V.O. Kharlamov, S.V. Kuzmin, V.I. Lysak **PREPARATION OF MATERIALS BASED ON THE METASTABLE  $Ti_2Fe$  PHASE BY EXPLOSIVE PRESSING AND SUBSEQUENT SINTERING OF MIXTURES OF TITANIUM AND IRON POWDERS** 116
- А.В. Крохалев, Д.Р. Черников, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ Ti-Fe С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТИТАНА** 117
- A.V. Krokhaliev, D.R. Chernikov, V.O. Kharlamov, S.V. Kuzmin, V.I. Lysak **PHASE COMPOSITION AND SOLUBILITY OF HYDROGEN IN Ti-Fe SYSTEM MATERIALS WITH HIGH TITANIUM CONTENT** 118
- А.В. Собачкин, М.В. Логинова, А.А. Ситников, В.Ю. Филимонов, В.И. Яковлев, А.Ю. Мясников, А.З. Негодяев **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti + Al** 119
- A.V. Sobachkin, M.V. Loginova, A.A. Sitnikov, V.Yu. Filimonov, V.I. Yakovlev, A.Yu. Myasnikov, A.Z. Negodyaev **EFFECT OF TIME AND ENERGY INTENSITY OF MECHANICAL ACTIVATION TREATMENT ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF Ti + Al POWDER MIXTURE** 120
- Т.М. Vidyuk, D.V. Dudina, Т.Ф. Grigoreva, Е.Т. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, А.В. Ukhina, S.A. Kovaleva, N.Z. Lyakhov **TiC-Ni COMPOSITES OBTAINED** 121

**BY HIGH-ENERGY BALL MILLING AND SPARK PLASMA SINTERING**

- S.F. Tikhov, A.A. Pomazanov, K.R. Valeev, T.Yu. Kardash, E.Yu.Gerasimov, A.N. Salanov, S.A. Petrov, O.I. Lomovsky, D.V. Dudina **МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ СИНТЕЗА ПЫЛЕВАТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe-Co-Al** 122
- A.A. Zvekov, A.A. Stasenko, V.M. Pugachev, A.V. Kalenskii **МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ СИНТЕЗА МЕДИ АЦЕТАТА ИЗ МЕДИ УГЛЕКИСЛОТНОГО РАСТВОРА** 123
- Е.С. Кузьмина, Е.В. Успенская **ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ: ОТ МИКРОНИЗАЦИИ ДО МЕХАНОАКТИВАЦИИ** 124
- E.S. Kuzmina, E.V. Uspenskaya **STUDY OF THE ACTIVATION MECHANISM OF PHARMACEUTICAL SUBSTANCES: FROM MICRONIZATION TO MECHANICAL ACTIVATION** 125
- А.В. Уткин, Р.А. Орбант, Я.М. Шершов, Д.А. Банньих, М.А. Голосов, Н.И. Бакланова **СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ** 126
- A.V. Utkin, R.A. Orbant, Ya.M. Shershov, D.A. Bannykh, M.A. Golosov, N.I. Baklanova **THE PROPERTIES OF COMPOSITES WITH REFRACTORY BORIDES MATRICES OBTAINED FROM PRECERAMIC SUSPENSIONS** 127
- Н.А. Зайцева, Р.Ф. Самигуллина, И.В. Иванова, Т.И. Красненко **МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИ  $ZnMn_2O_4$  ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ ПРИ КЕРАМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ** 128
- N.A. Zaytseva, R.F. Samigullina, I.V. Ivanova, T.I. Krasnenko **THE MECHANISM OF FORMATION OF  $ZnMn_2O_4$  SPINEL FROM SIMPLE OXIDES DURING CERAMIC SYNTHESIS** 129
- Т.М. Зима, Н.Ф. Уваров **ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА И ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА САХАРОЗЫ НА ИХ ОБРАБОТКУ** 130
- T.M. Zima, N. F. Uvarov **HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MOLYBDEUM TRIOXIDE ONE-DIMENSIONAL STRUCTURES AND THE EFFECT OF AQUEOUS SUCROSE SOLUTION ON THEIR TREATMENT** 131
- Р.Н. Якубов, Л.Е. Ленченкова, В.А. Стрижнев, А.А. Политов, Е.И. Гусарова, Г.А. Тептерева, А.Г. Телин **ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА, СШИТЫХ КОМПЛЕКСНЫМ СШИВАТЕЛЕМ ФЕНОЛЬНО-АЛЬДЕГИДНОЙ ПРИРОДЫ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ ВОДЫ И ЛИКВИДАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЙ В СКВАЖИНАХ** 132
- R.N. Yakubov, L.E. Lenchenkova, V.A. Strizhnev, A.A. Politov, E.I. Gusarova, G.A. Tepтерева, A.G. Telin **APPLICATION OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS CROSS-LINKED WITH COMPLEX CROSS-LINKER OF PHENOL-ALDEHYDE NATURE, STRUCTURED WITH MICRO- AND NANODISPERSE ADDITIVES FOR WATER SHUTOFF AND FLUID LOSS CONTROL IN WELLS** 133

- А.Г. Настовьяк, Н.Л. Шварц, G. Tsamo, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux  
**КАПЕЛЬНАЯ ЭПИТАКСИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ GaN НА ПОДЛОЖКАХ GaAs (МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ)** 134
- A.G. Nastovjak, N.L. Shwartz, G. Tsamo, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux  
**GaN NANOCUSTER DROPLET EPITAXY ON GaAs SUBSTRATE (MONTE CARLO SIMULATION)** 135
- А.В. Ишутин, Д.А. Булатников, А.В. Тимаков **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ГЕКСАНА ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИИ «АЛЮМИНИЙ – АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ - ГРАФИТ»** 136
- A.V. Ishutin, D.A. Bulatnikov, A.V. Timakov **DETERMINATION OF HEXANE DEGRADATION PRODUCTS DURING SYNTHESIS OF "ALUMINUM-ACTIVATED CARBON-GRAPHITE" COMPOSITION** 137
- Д.А. Булатников, А.В. Ишутин, А.В. Тимаков **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕДПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ "АЛЮМИНИЙ-АКТИВИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД-ГРАФИТ", ПОЛУЧЕННЫХ СИНТЕЗОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬСИИ** 138
- D.A. Bulatnikov, A.V. Ishutin, A.V. Timakov **STUDY OF KINETIC LAWS OF PRE-FLAME OXIDATION OF «ALUMINUM-ACTIVATED CARBON-GRAPHITE» COMPOSITE POWDERS OBTAINED BY SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF EMULSION** 139
- Л.Д. Ягудин, М.С. Драник, А.А. Пономарчук **МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ НИТРИДОМ БОРА** 140
- L.D. Yagudin, M.S. Dranik, A.A. Ponomarchuk **MECHANICAL ALLOYING OF ZIRCONIUM WITH BORON NITRIDE** 141
- А.А. Пономарчук, Л.Д. Ягудин, М.С. Драник, А.В. Маркин **ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ Zr, МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ** 142
- A.A. Ponomarchuk, L.D. Yagudin, M.S. Dranik, A.V. Markin **THERMODESORPTION SPECTROSCOPY OF Zr MECHANOACTIVATED INHYDROCARBON MEDIUM** 143
- W. Xu, Q. Zhang, W. Su, A.V. Dushkin, N.E. Polyakov **OVERCOMING SOLUBILITY AND STABILITY CHALLENGES IN DRUG DEVELOPMENT: THE POTENTIAL OF MECHANOCHEMICAL PROCESSING TECHNIQUES** 144
- И.О. Ломовский **МЕХАНОХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В РУКАХ СИНТЕТИКОВ** 145
- I.O. Lomovskiy **MECHANOCHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY IN APPLICATION TO SYNTHESIS** 146
- П.А. Хаптаханова, С.А. Успенский, А.И. Александров, Ю.Л. Рыжиков, И.П. Охрименко **СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ-ε-ПОЛИЛИЗИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ** 147

- P.A. Khaptakhanova, S.A. Uspensky, A.I. Alexandrov, Yu.L. Ryzhikau, I.P. Okhrimenko **SYNTHESIS OF POLY-L-LACTIC ACID- $\epsilon$ -POLYLYSINE COPOLYMER USING PULSE MECHANOACTIONATION** 148
- V.V. Libanov, A.A. Kapustina, N.P. Shapkin **INTERACTION OF POLYPHENYLSILSESQUIOXANE WITH COBALT (II) AND (III) ACETYLACETONATES BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION** 149
- А.В. Тимаков, Д.А. Булатников, А.В. Ишутин **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ ГАЗООБРАЗУЮЩЕГО ПРОМОТОРА НА КИНЕТИКУ ПРЕДПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ "Al-C", ПОЛУЧЕННЫХ В ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНОЙ РАЗМОЛЬНОЙ СРЕДЕ** 150
- A.V. Timakov, D.A. Bulatnikov, A.V. Ishutin **STUDY OF THE ACTIVATED CARBON ADDITION INFLUENCE AS A GAS-FORMING PROMOTER ON THE PRE-FLAME OXIDATION OF "Al-C" COMPOSITE POWDERS KINETICS PRODUCED IN THE SURFACE-INACTIVE MILLING LIQUID** 151
- С.С. Халиков **ТРАНСФОРМАЦИИ АНГЕЛЬМИНТНОЙ СУБСТАНЦИИ ТРИКЛАБЕНДАЗОЛА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ** 152
- S.S. Khalikov **TRANSFORMATIONS OF THE ANHELMINTH SUBSTANCE TRICLABENDAZOLE DURING MECHANOCHEMICAL TREATMENT** 153
- Е.М. Podgorbunskikh, Т.Е. Kuskov, V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov **INFLUENCE OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF LIGNOCELLULOSIC RAW MATERIALS ON THE PROCESS OF CELLULOSE RECRYSTALLIZATION** 154
- Д.В. Масленников, А.А. Догадина, А.А. Ворошнина **РЕЗИСТЕНТНЫЙ КРАХМАЛ КАК ОБЪЕКТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА** 155
- D.V. Maslennikov, A.A. Dogadina, A.A. Voroshnina **RESISTANT STARCH AS AN OBJECT OF SOLID STATE CHEMISTRY** 156
- Н.Э. Поляков, А.В. Душкин, В. Су **МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРОТИНОИДОВ** 157
- N.E. Polyakov, A.V. Dushkin, W. Su **MECHANOCHEMICAL PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF CAROTENOIDS** 158
- О.Ю. Selyutina, W. Su, A.V. Mastova, M. Ul'yanova, P.A. Kononova, V.I. Evseenko, E.S. Meteleva, M.V. Zelikman, A.V. Dushkin, W. Su, N.E. Polyakov **MECHANOCHEMICALLY PREPARED MIXED MICELLES OF WATER SOLUBLE CAROTENOID CROCIN WITH NATURAL SAPONIN GLYCYRRHIZIC ACID: PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF WATER SOLUTIONS AND MOLECULAR MODELLING** 159
- I.O. Lomovskiy, A.I. Zhelnova, Zh.B. Baktybekova, L.N. Rozhdestvenskaya **STUDYING THE DISTRIBUTION OF MOLECULAR WEIGHTS OF PROTEINS IN HYDROLYSATES OF PLANT RAW MATERIALS** 160
- T.S. Skripkina, A.L. Bychkov, I.O. Lomovskiy **MECHANOCHEMISTRY OF LIGNITE AND ITS COMPONENTS FOR THE PRODUCTION OF HEAVY** 161



<b>METAL SORBENTS, SOIL REMEDIATION PRODUCTS AND RARE EARTH ELEMENT CONCENTRATES</b>	
M.A. Eryomina, S.F. Lomayeva <b>THE EFFECT OF SURFACTANT ON THE THERMAL STABILITY OF MECHANOSYNTHESIZED <math>Ti_5Si_3C_x</math></b>	162
V.V. Aksenov <b>BIOCONVERSION OF PEAS AND PEA STARCH IN A MECHANO-ENZYMATIC REACTOR</b>	163
О.И. Ломовский, И.О. Ломовский, Д.С. Ильиных <b>ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ РАНЕНЫХ</b>	164
O.I. Lomovsky, I.O. Lomovskiy, D.S. Ilinykh <b>PROMISING MECHANOCHEMICAL PREPARATIONS FROM PLANT RAW MATERIALS FOR THE REHABILITATION OF THE WOUNDED</b>	165
О.П. Сбытов, Ю.А. Шундрик, Е.А. Кочубей, А. Андреева, Е.С. Бычкова, И.О. Ломовский <b>РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ</b>	166
O.P. Sbytov, Y.A. Shundrik, E.A. Kochubey, A. Andreeva, E.S. Bychkova, I.O. Lomovskiy <b>DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS UTILIZING MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGY</b>	167
А.С. Акимов, Н. Жиров, А.С. Акимов <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ <math>WS_2</math></b>	168
Al.S. Akimov, N. Zhiron, A.S. Akimov <b>SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITES BASED ON <math>WS_2</math></b>	169
К.А. Антропова <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ <math>Al_2O_3</math>-BaO</b>	170
K.A. Antropova <b>INVESTIGATION OF <math>Al_2O_3</math>-BaO CERAMIC MATERIALS</b>	171
Е.В. Арышенский, А.А. Левагина, С.О. Черкасов, Е.А. Алексеева, С.В. Коновалов <b>ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПРОКАТКЕ НОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛТЕК</b>	172
E.V. Aryshenskii, A.A. Levagina, S.O. Cherkasov, E.A. Alekseeva, S.V. Konovalov <b>INVESTIGATION FORMATION OF THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES DURING ROLLING OF THE ALTEK SYSTEM</b>	173
Т.П. Солобоева, О.Н. Дабижа, О.А. Шилова <b>СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОФОСФАТАМИ АММОНИЯ, КАЛИЯ И НАТРИЯ</b>	174
T.P. Soloboeva, O.N. Dabizha, O.A. Shilova <b>STABILITY OF ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF NATURAL ZEOLITES MODIFIED WITH AMMONIUM, POTASSIUM AND SODIUM HYDROPHOSPHATES</b>	175

- A.F. Bondareva, V.D. Grigorieva **GROWTH OF Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> SCINTILLATION CRYSTALS BY THE LOW-THERMAL-GRADIENT CZOCHRALSKI TECHNIQUE** 176
- Д.В. Дик, Н.Ю. Бурхинова, А.А. Филиппов **КЕРАМИКА В<sub>4</sub>С-СrВ<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННАЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ОДНОВРЕМЕННО С РЕАКЦИЕЙ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ** 177
- D.V. Dik, N.Y. Burkhinova, A.A. Filippov **В<sub>4</sub>С-СrВ<sub>2</sub> CERAMICS OBTAINED BY HOT PRESSING SIMULTANEOUSLY WITH THE REACTION OF BORON-CARBIDE REDUCTION** 178
- М.Н. Зенин, С.Г. Иванов **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ СТАЛИ ШХ15 ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТОПЛИВНОЙ АППАРАТУРЫ COMMON RAIL** 179
- M.N. Zenin, S.G. Ivanov **THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODES ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE AND MICROSTRUCTURE OF STEEL ShKh15 FOR FUEL EQUIPMENT PARTS COMMON RAIL** 180
- V.Yu. Vinogradov, A.M. Kalinkin **APPLICATION OF NATURAL AND TECHNOGENIC MINERAL RAW MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA FOR SYNTHESIS OF CERIUM-CONTAINING ZIRCON USING MECHANICAL ACTIVATION** 181
- И.А. Исупова, Д.А. Рычков **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ «НЕСУЩЕСТВУЮЩЕЙ» ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ 4-БРОМФЕНИЛ 4-БРОМБЕНЗОАТА РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ** 182
- I.A. Isupova, D.A. Rychkov **DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF THE “NON-EXISTENT” PLASTIC POLYMORPHOUS MODIFICATION OF 4-BROMOPHENYL 4-BROMOBENZOATE VIA COMPUTATIONAL METHODS** 183
- Д.А. Краснов, Б.П. Толочко, А.А. Жданок, Л.К. Бердникова, З.А. Коротаева, В.А. Кузнецов, М.А. Михайленко, В.В. Булгаков **СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ШИХТЫ** 184
- D.A. Krasnov, B.P. Tolochko, A.A. Zhdanok, L.K. Berdnikova, Z.A. Korotaeva, V.A. Kuznetsov, M.A. Mikhailenko, V.V. Bulgakov **PROPERTIES OF LANTHANUM HEXABORIDE CERAMIC MATERIALS OBTAINED BY HOT PRESSING, DEPENDING ON THE CHARGE COMPOSITION** 185
- Т.Е. Кусков, Е.М. Подгорбунских, В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ α- И β- ХИТИНА** 186
- T.E. Kuskov, E.M. Podgorbunskikh, V.A. Bukhtoyarov, A.L. Bychkov **INVESTIGATION OF THE DEACETYLATION PROCESS OF α- AND β- CHITIN** 187
- А.А. Нашивочников, А.И. Костюков, В.Н. Снытников **ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ZrO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ** 188

## НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

- A.A. Nashivochnikov, A.I. Kostyukov, V.N. Snytnikov **LASER SYNTHESIS OF HIGHLY ACTIVE  $ZrO_2$  CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION OF LIGHT ALKANES AND STUDY OF THE INFLUENCE OF OXYGEN VACANCIES ON THEIR CATALYTIC CHARACTERISTICS** 189
- Я.А. Никифоров, Н.И. Бакланова **ВЛИЯНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ** 190
- Ya.A. Nikiforov, N.I. Baklanova **EFFECT OF GRAIN STRUCTURE EVOLUTION ON SOLID STATE REACTION KINETICS: CASE OF REACTION BETWEEN IRIIDIUM AND ZIRCONIUM CARBIDE** 191
- А.Д. Новиков, О.А. Брагина, Е.В. Шубникова, М.В. Арапова, О.В. Черендина, А.П. Немудрый **ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta} - Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА** 192
- A.D. Novikov, O.A. Bragina, E.V. Shubnikova, M.V. Arapova, O.V. Cherendina, A.P. Nemudry **STUDY OF OXYGEN PERMEABILITY OF HOLLOW FIBER MEMBRANES BASED ON COMPOSITE MATERIAL  $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta} - Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE** 193
- Р.А. Орбант, А.В. Уткин, Я.М. Шершов, Д.А. Банных, М.А. Голосов, Н.И. Бакланова **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУСПЕНЗИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ  $ZrB_2-SiC/C$  МЕТОДОМ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ ЛЕНТ-ПРЕПРЕГОВ** 194
- R.A. Orbant, A.V. Utkin, YA.M. Shershov, D.A. Bannykh, M.A. Golosov, N.I. Baklanova **INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SLURRIES COMPOSITION ON FORMATION OF  $ZrB_2-SiC/C$  COMPOSITES BY THE METHOD OF PRECERAMIC PREPREGS** 195
- Д.С. Ильиных, И.О. Ломовский **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА С УГЛЕВОДАМИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ** 196
- D.S. Ilinykh, I.O. Lomovskiy **QUERCETIN INTERACTION WITH CARBOHYDRATES BY MECHANICAL ACTIVATION** 197
- N.S. Ridel, A.A. Gusev **THE SYNTHESIS OF  $Pb_2MgWO_6$  USING MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND THE ADDITION OF AN ALLOYING COMPONENT  $ZnO$**  198
- О.Д. Шеина, А.С. Даминов, Ю.М. Юхин **ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦА ВИСМУТИСТОГО С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ВИСМУТА** 199
- O.D. Sheina, A.S. Daminov, Yu.M. Yukhin **PROCESSING OF LEAD BISMUTHITE TO OBTAIN LEAD AND BISMUTH COMPOUNDS** 200
- Я.М. Шершов, Д.А. Банных, Р.А. Орбант, Н.И. Бакланова, А.В. Уткин **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ  $ZrB_2/HfB_2$  И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ** 201

## СМОЛЫ

- Ya.M. Shershov, D.A. Bannykh, R.A. Orbant, N.I. Baklanova, A.V. Utkin **INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS BASED ON  $ZrB_2/HfB_2$  POWDERS AND PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN** 202
- Д.М. Шивцов, Ю.И. Бауман, Ю.В. Шубин, И.В. Мишаков **СИНТЕЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОФАЗНЫХ  $Ni_{100-x}Sn_x$  СПЛАВОВ** 203
- D.M. Shvitsov, Y.I. Bauman, Y.V. Shubin, I.V. Mishakov **SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SINGLE-PHASE  $Ni_{100-x}Sn_x$  ALLOYS BY MECHANOCHEMICAL METHOD** 204
- И.А. Стебницкий, Ю.Г. Матейшина, Н.Ф. Уваров **ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА И АНИОНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ** 205
- I.A. Stebnitskii, Yu.G. Mateyshina, N.F. Uvarov **THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF THE CATION AND ANION ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS** 206
- А.А. Вахрушев, Д.А. Рычков **СРАВНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СЕМЕЙСТВА РМХ В ЗАДАЧЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫХ КОНФОРМЕРОВ ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО КВЕРЦЕТИНА** 207
- A.A. Vakhrushev, D.A. Rychkov **COMPARISON OF SEMI-EMPIRICAL METHODS OF THE PMX FAMILY FOR DETERMINING THE MOST STABLE CONFORMERS OF GLYCOSYLATED QUERCETIN** 208
- Д.В. Валяев, М.А. Голосов, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЛОКНА** 209
- D.V. Valiaev, M.A. Golosov, V.V. Lozanov, N.I. Baklanova **EFFECT OF HEAT TREATMENT AND OXIDATION ON PROPERTIES OF SILICON CARBIDE FIBERS** 210
- Л.И. Юдина, Т.С. Скрипкина, И.О. Ломовский, С.С. Шацкая **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУРЫХ УГЛЯХ** 211
- L.I. Yudina, T.S. Skripkina, I.O. Lomovskiy, S.S. Shatskaya **STUDY OF THE INFLUENCE OF MECHANICAL PROCESSING ON THE REDISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN BROWN COALS** 212
- Е.Г. Аввакумов, А.А. Политов **РАЗМЕЩЕНИЕ ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В ПРОСТРАНСТВЕ** 213
- E.G. Avvakumov, A.A. Politov **PLACEMENT OF ISOTOPES OF ELEMENTS OF THE D.I. MENDELEEV TABLE IN SPACE** 214
- T.F. Grigoreva, Y.V. Auchynnikau, E.I. Eisymont, A.Y. Auchynnikau 215

<b>TRIBOTECHNICAL MECHANOACTIVATED COMPOSITE MATERIALS</b>	
<b>А.С. Акимов, С.П. Журавков, Н. Жиров, Ал.С. Акимов СИНТЕЗ MoW-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ МЕХАНОХИМИИ</b>	216
<b>A.S. Akimov, S.P. Zhuravkov, N. Zhiron, Al.S. Akimov SYNTHESIS OF MoW-CONTAINING POLYOXOMETALATES USING MECHANOCHEMISTRY</b>	217
<b>Т.О. Повшок, Е.И. Еисымонт, С.А. Ядык, Т.Ф. Григорева, Y.V. Auchynnikau SILICON CARBON MODIFIERS FOR HIGH MOLECULAR COMPOUNDS</b>	218
<b>Е.Р. Antonova, Е.В. Gordeev, К.А. Fedorova COMPOSITE ELECTRODES BASED ON <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math> IN CONTACT WITH PROTON-CONDUCTING ELECTROLYTE <math>BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}</math>: ELECTRODE KINETICS STUDY</b>	219
<b>С.А. Agarkin, I.O. Lomovskiy OXIDATION OF LIGNIN BY MECHANOCHEMICAL METHODS IN ORDER TO IMPROVE SORPTION PROPERTIES</b>	220
<b>И.М. Антонов, Б.П. Толочко, М.А. Михайленко, Т.П. Шахтшнейдер, И.В. Ельцов, А.А. Брызгин, Е.Б. Смирнов ЭЛЕКТРОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА</b>	221
<b>I. Antonov, B.Tolochko, M. Mikhailenko, T. Shakhtshneider, I. Eltsov, A. Bryazgin, E. Smirnov ELECTRON BEAM INDUCED POLYMERIZATION OF ISODECYL AND BENZYL METHACRYLATE. SYNTHESIS OF COPOLYMER OF ISODECYL AND BENZYL METHACRYLATE</b>	222
<b>Н.А. Афимченко, И.Л. Зильберберг ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТА <math>SrFeO_{3-d}</math> И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НА ПРИМЕРЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА</b>	223
<b>N.A. Afimchenko, I.L. Zilberberg RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTRONIC STATE OF OXYGEN ON THE SURFACE OF PEROVSKITE <math>SrFeO_{3-d}</math> AND ITS OXIDATIVE ACTIVITY USING THE EXAMPLE OF METHANE DECOMPOSITION</b>	224
<b>Н.С. Александрова ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ <math>L12-TiAl_3</math> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ</b>	225
<b>N.S. Aleksandrova INVESTIGATION ON PHASE STABILITY IN <math>L12-TiAl_3</math>-BASED ALLOYS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY</b>	226
<b>И.Н. Бузмаков, А.В. Сивак, Е.А. Левченко, А.П. Немудрый ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ДЛЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДОКИСНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	227
<b>I.N. Buzmakov, A.V. Sivak, E.A. Levchenko, A.P. Nemudry GEOMETRY OPTIMIZATION OF SILVER-PALLADIUM CURRENT COLLECTORS FOR MICROTUBE SOLID OXIDE FUEL CELLS</b>	228

- E.A. Baranov, A.O. Zamchiy, V.O. Konstantinov, F.A. Samokhvalov, A.A. Rodionov, E.M. Starinskaya **INFLUENCE OF AMORPHOUS SILICON THICKNESS ON THE ALUMINUM-INDUCED CRYSTALLIZATION PROCESS** 229
- Т.А. Борисенко, А.И. Титков, А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко **ЗАВИСИМОСТЬ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ, ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА** 230
- T.A. Borisenko, A.I. Titkov, A.M. Vorobyev, O.A. Logutenko **DEPENDENCE OF THE MORPHOLOGY OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED WITH OXYETHYLATED CARBOXYLIC ACID ON SYNTHESIS CONDITIONS** 231
- Н.В. Булина, Н.В. Еремина, М.А. Михайленко, И.Ю. Просанов, О.Б. Винокурова **Mn-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА** 232
- N.V. Bulina, N.V. Eremina, M.A. Mikhailenko, I.Y. Prosanov, O.B. Vinokurova **Mn-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE: SYNTHESIS, STRUCTURE, THERMAL PROPERTIES** 233
- A.V. Baranovskiy, G.A. Pribytkov **INVESTIGATION OF SINTERED IRON MATRIX COMPOSITES WITH CARBIDE STRENGTHNING** 234
- В.И. Чемберлиди, А.С. Улихин, М.А. Михайленко, Н.Ф. Уваров **СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА  $1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2,25\text{K}_2\text{O}$**  235
- V.I. Chamberlidi, A.S. Ulihin, M.A. Mikhailenko, N.F. Uvarov **SYNTHESIS AND TRANSPORT PROPERTIES OF THE COMPOUND  $1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2.25\text{K}_2\text{O}$**  236
- О.В. Черендина, Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, М.О. Хохлова, М.В. Арапова, А.П. Немудрый **ДВУХФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ ТИПА «ПЕРОВСКИТ-ФЛЮОРИТ» КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА** 237
- O.V. Cherendina, E.V. Shubnikova, O.A. Bragina, M.O. Khokhlova, M.V. Arapova, A.P. Nemudry **«PEROVSKITE-FLUORITE» DUAL-PHASE SYSTEMS AS CATALYTIC MEMBRANE REACTORS FOR ETHYLENE PRODUCTION** 238
- Д.О. Дормидонова, И.Н. Багрянцева, А.А. Алексеенко, В.Г. Пономарева **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ** 239
- D. Dormidonova, I. Bagryantseva, A. Alekseenko, V. Ponomareva **RESEARCH ON THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MEDIUM-TEMPERATURE FUEL CELLS BASED ON CESIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE** 240
- В.Р. Чжоу, О.В. Бакина **БИКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ** 241

- V.R. Chzhou, O.V. Bakina **BICOMPONENT CuO/ZnO NANOPARTICLES FOR PERSISTENT ORGANIC COMPOUNDS DEGRADATION** 242
- А.А. Догадина, Д.В. Масленников **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ** 243
- A.A. Dogadina, D.V. Maslennikov **INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THERMAL PRE-TREATMENT OF STARCH ON THE EFFECTIVENESS OF THE ETHERIFICATION REACTION WITH CITRIC ACID AND THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF THE FINAL PRODUCTS** 244
- Т.Н. Дребущак, Е.В. Тимакова, Л.И. Афонина **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЕЙ ВИСМУТА НА ПРИМЕРЕ СУКЦИНАТОВ** 245
- T.N. Drebuschak, E.V. Timakova, L.I. Afonina **STRUCTURAL FEATURES OF BISMUTH SALTS BY THE EXAMPLE OF SUCCINATES** 246
- А.С. Дубок, Д.А. Рычков **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА  $\alpha$ -ПИРАЗИНАМИДА РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ ПРИ ПОМОЩИ ПРОГРАММНОГО КОДА DEFORMCELL И ПАКЕТА VASP** 247
- A.S. Dubok, D.A. Rychkov **COMPUTATIONAL STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF  $\alpha$ -PYRAZINAMIDE IDEAL CRYSTAL USING DEFORMCELL PYTHON SCRIPT AND VASP SOFTWARE** 248
- Л.Н. Дьячкова, Т.Ф. Григорьева, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмериков, В.А. Осипов, А.Ф. Ильющенко, Н.З. Ляхов **ПСЕВДОСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ** 249
- L.N. Dyachkova, T.F. Grigoreva, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov, V.A. Osipov, A.F. Ilyushchenko, N.Z. Lyakhov **PSEUDO-ALLOYS BASED ON TUNGSTEN FOR PROTECTION AGAINST IONIZING RADIATION** 250
- C. Tantardini, D. Fazyzbekova, S. Levchenko, I. Novikov **CONSTRAINED DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND HUBBARD MODEL TO DESCRIBE MAGNETISM IN THE CASE OF YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>** 251
- V.I. Evseenko, E.S. Meteleva, O.Yu. Selyutina, N.E. Polyakov, A.V. Dushkin **SOLUBILITY, ANTIOXIDANT PROPERTIES AND COMPLEXATION OF FLAVONOID QUERCETIN FROM ITS MECHANOCHEMICALLY OBTAINED SOLID DISPERSIONS** 252
- А.А. Евтеева, Н.В. Еремина, С.В. Макарова, О.Б. Винокурова, Н.В. Булина **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Na- И K-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ** 253
- A.A. Evteeva, N.V. Eremina, S.V. Makarova, O.B. Vinokurova, N.V. Bulina **MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Na- AND K-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE** 254
- N.V. Filatova, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin, M.S. Maloivan, I.I. Zonina, A.S. Vlasenkov **REACTIVITY OF ALUMINA PRECURSORS IN MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SPINEL SOLID-STATE FORMATION** 255

- M. Fouad, I. Kovalev, R. Guskov, M. Popov, A. Nemudry **OXYGEN EXCHANGE IN MIXED IONIC ELECTRONIC CONDUCTIVITY PEROVSKITE-LIKE OXIDE: LANTHANUM STRONTIUM FERRITE DOPED TANTALUM** 256
- М.И. Гонгола, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ** 257
- M.I. Gongola, M.P. Popov, S.A. Chizhik, A.P. Nemudry **MATHEMATICAL MODEL OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE RELAXATION IN A FLOW REACTOR** 258
- Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, И.В. Ковалев, А.П. Немудрый **СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ** 259
- R.D. Guskov, M.P. Popov, I.V. Kovalev, A.P. Nemudry **STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF MODIFIED STRONTIUM COBALTITES** 260
- N.D. Gorev, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova **DIFFUSION PECULIARITIES OF A NUMBER OF SUBSTITUTIONAL IMPURITIES IN  $\alpha$ -Ti** 261
- Д.В. Гурова, И.О. Ломовский, Л.Н. Рождественская **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КРАХМАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ** 262
- D.V. Gurova, I.O. Lomovskiy, L.N. Rozhdestvenskaya **RESEARCH THE APPLICATIONS OF STARCH-BASED FILMS IN FOOD PACKAGING** 263
- И.А. Исупова, Д.А. Рычков **О ВАЖНОСТИ ВАЛИДАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ БРОМСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ** 264
- I.A. Isupova, D.A. Rychkov **EXPLORING THE SIGNIFICANCE OF RESULT VALIDATION IN RESEARCHING BROMINE-CONTAINING SYSTEMS USING COMPUTATIONAL APPROACHES** 265
- З.Н. Ичетовкин, А.Ю. Строева, Е.Ю. Герасимов, З.А. Федорова, Д.А. Шляпин, А.В. Кузьмин **ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАБОТАЮЩИХ НА АММИАЧНОМ ТОПЛИВЕ** 266
- Z.N. Ichetovkin, A.Yu. Stroeva, E.Yu. Gerasimov, Z.A. Fedorova, D.A. Shlyapin, A.V. Kuzmin **LANTHANUM-CONTAINING COMPOSITE MATERIALS FOR PROTON CERAMIC FUEL CELLS OPERATING ON AMMONIA FUEL** 267
- И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, С.А. Чижик, А.П. Немудрый **КИНЕТИКА КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$**  268
- I.V. Kovalev, R.D. Guskov, M.P. Popov, S.A. Chizhik, A.P. Nemudry **OXYGEN EXCHANGE KINETICS ON  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{W}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$**  269
- Д.А. Кызласова, А.С. Улихин, А.В. Ухина, Н.Ф. Уваров **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТА N-МЕТИЛ-N-ПРОПИЛПИПЕРИДИНИЯ ДОПИРОВАННОГО ПЕРХЛОРАТОМ ЛИТИЯ** 270



- Т.Ю. Киселева, Т.Ф. Григорьева, Е.В. Якута, Е.В. Лазарева, Е.Т. Девяткина, С.В. Восмеригов **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА ГРАНАТА И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ** 271
- T.Yu. Kiseleva, T.F. Grigoreva, E.V. Yakuta, E.V. Lazareva, E.T. Devyatkina, S.V. Vosmerikov **MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF YTTRIUM FERRITE GARNET PARTICLES AND COMPOSITES CONTAINING THEM** 272
- Р.Р. Хабиров, Р.И. Кузьмин, А.В. Масс **СПЕКАНИЕ Mn-Zn ФЕРРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ** 273
- R.R. Khabirov, R.I. Kuzmin, A.V. Mass **SINTERING OF Mn-Zn FERRITES USING SOL-GEL SYNTHESIS POWDERS** 274
- S.A. Kovaliova, T.F. Grigoreva, A.V. Ukhina, D.V. Dudina, E.T. Devyatkina, V.I. Zhornik, S.V. Vosmerikov, P.A. Vityaz, N.Z. Lyakhov **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ HfC В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ Ni-Hf-C** 275
- W. Xu, O.S. Kiselev, M.V. Zelikman, A.V. Dushkin, Yu.F. Polienko, I.A. Kiriluk, O.Y. Selutina, N.T. Polyakov **МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДНО-РАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОННО-СПИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИN VITRO ИССЛЕДОВАНИЙ** 276
- W. Xu, O.S. Kiselev, M.V. Zelikman, A.V. Dushkin, Yu.F. Polienko, I.A. Kiriluk, O.Y. Selutina, N.T. Polyakov **МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДНО-РАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОННО-СПИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИN VITRO ИССЛЕДОВАНИЙ** 277
- М.О. Хохлова, Е.В. Шубникова, Е.С. Тропин, Н.В. Лысков, О.А. Брагина, А.П. Немудрый **ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОЗДУШНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ LNO-SDC, РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМАХ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА** 278
- M.O. Khokhlova, E.V. Shubnikova, E.S. Tropin, N.V. Lyskov, O.A. Bragina, A.P. Nemudry **PERFORMANCE AND STABILITY OF MICROTUBULAR SOLID OXIDE CELL WITH LNO-SDC AIR ELECTRODE OPERATING IN FUEL CELL AND ELECTROLYSIS MODES** 279
- Ю.Е. Кунгурцев, И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарёва **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОРПОЛИМЕРОВ-Ф-42, Ф-2М** 280
- Y.E. Kungurtsev, I.N. Bagryantseva, V.G. Ponomareva **STUDY OF PROTON-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON CESIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE AND FLUOROPOLYMERS-F-42, F-2M** 281
- Е.Ю. Лапушкина, А.С. Левакова, В.П. Сивцев, А.П. Немудрый **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО СЛОЯ МТ ТОТЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ** 282
- E.Y. Lapushkina, A.S. Levakova, V.P. Sivtsev, A.P. Nemudry **INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE LAYER OF MT SOFC ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF HALF-CELLS** 283
- А.С. Левакова, Е.Ю. Лапушкина, А.П. Немудрый **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МТ ТОТЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ** 284

## СВОЙСТВА

- A.S. Levakova, E.Y. Lapushkina, A.P. Nemudry **STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF MT SOFC DEPENDING ON MICROSTRUCTURE** 285
- Ю.Г. Матейшина, И.А. Стебницкий, Н.Ф. Уваров **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ДОБАВКИ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ** 286
- Yu.G. Mateyshina, I.A. Stebnitskii, N.F. Uvarov **INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE NATURE OF A HETEROGENEOUS ADDITIVE ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS** 287
- I.A. Malbakhova, A.S. Bagishev, A.M. Vorobyev, A.I. Titkov **DEVELOPMENT OF APPROACHES TO THE FORMATION OF FUNCTIONAL LAYERS OF SOFC USING HYBRID INKJET 3D PRINTING** 288
- С.В. Макарова, Н.В. Булина, И.А. Бородулина, Н.В. Еремина **ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТА-НОСИТЕЛЯ КАТИОНА-ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Ag-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА** 289
- S.M. Makarova, N.V. Bulina, I.A. Borodulina, N.V. Eremina **INFLUENCE OF CATION-CARRIER REAGENT TYPE ON THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Ag-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE** 290
- П.А. Рубилкин, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров **РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ** 291
- P.A. Rubilkin, A.S. Ulihin, N.F. Uvarov **DEVELOPMENT OF ELECTROLYTE FOR ALUMINUM BATTERIES** 292
- Т.П. Шахтшнейдер, С.А. Мызь, Е.С. Скурыдина, С.А. Кузнецова **РАСТВОРИМОСТЬ БЕТУЛИНА В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ С ПОЛИМЕРОМ** 293
- T.P. Shakhtshneider, S.A. Myz, E.S. Skurydina, S.A. Kuznetsova **SOLUBILITY OF BETULIN IN A TERNARY SYSTEM WITH POLYMER** 294
- Т.П. Шахтшнейдер, С.А. Мызь, М.А. Михайленко, С.А. Кузнецова **ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТОЙ** 295
- T.P. Shakhtshneider<sup>1</sup>, S.A. Myz<sup>1</sup>, M.A. Mikhailenko<sup>1</sup>, S.A. Kuznetsova **SOLID-PHASE SYNTHESIS OF BETULIN - SEBASIC ACID CO-CRYSTALS** 296
- D.V. Ponomarev, M.N. Lvova, D.F. Augustinovich, E.S. Meteleva, V.I. Evseenko, A.V. Dushkin, N.E. Polyakov, O.Yu. Selyutina **PROSPECTS OF TREATING PARASITOSIS CAUSED BY OPISTHORCHIS FELINEUS WITH MECHANOCHEMICALLY OBTAINED COMPLEX OF ARTESUNATE WITH SODIUM GLYCYRRHIZINATE** 297
- А.Ю. Смиренин, Е.А. Пинаева, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин **ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ СЛОЕВ ТОТЭ** 298
- A.Y. Smirenin, E.A. Pinaeva, A.Y. Stroeve, A.V. Kuzmin **FORMATION AND STUDY OF CATHODS LAYERS OF SOLID OXIDE FUEL CELLS** 299

- В.С. Шикалови РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ МЕДНО-МАТРИЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И УЛУЧШЕНИЮ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ** 300
- V.S. Shikalov APPROACHES TO OPTIMIZATION OF COLD SPRAYING OF COPPER-MATRIX COATINGS AND IMPROVEMENT OF THEIR FUNCTIONAL PROPERTIES** 301
- М.Г. Скачилова, А.А. Шиндров, Н.В. Косова ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$**  302
- M.G. Skachilova, A.A. Shindrov, N.V. Kosova OPTIMIZATION OF SOLID STATE SYNTHESIS CONDITIONS FOR LITHIUM CONDUCTIVE  $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$  SOLID ELECTROLYTE** 303
- Ю.И. Тихомирова, В.И. Евсеенко, Е.С. Метелева, М.В. Зеликман, А.В. Душкин, Н.О. Карабинцева РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОЙ ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИИ АЛБЕНДАЗОЛА** 304
- Yu.I. Tikhomirova, V.I. Evseenko, E.S. Meteleva, M.V. Zelikman, A.V. Dushkin, N.O. Karabintseva DEVELOPMENT OF COMPOSITION AND TECHNOLOGY OF POWDERS FOR PREPARATION OF SUSPENSIONS BASED ON MECHANOCHEMICALLY OBTAINED SOLID DISPERSION OF ALBENDAZOLE** 305
- Н.А. Федоров, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА** 306
- N.A. Fedorov, A.S. Ulihin, N.F. Uvarov EFFECT OF THE PLASTICIZER TYPE ON THE PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON POLYURETHANE ELASTOMER** 307
- И.С. Третьякова, Д.А. Рычков, И.О. Ломовский ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ГЛИКОЗЕЛИРОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ** 308
- I.S. Tretyakova, D.A. Rychkov, I.O. Lomovskiy COMPUTATIONAL STUDY OF DIRECT MECHANISM OF QUERCETIN CHEMICAL GLYCOSYLATION MECHANISM IN VARIOS MEDIA** 309
- А.А. Шиндров, Н.В. Косова ИЗУЧЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА  $\text{PEO-LiPF}_6/\text{NaClO}_4$ , ПРИМЕНЯЕМОГО В ГИБРИДНЫХ  $\text{Li/Na}$ -ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ** 310
- A.A. Shindrov, N.V. Kosova STUDY OF THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF THE  $\text{PEO-LiPF}_6/\text{NaClO}_4$  SOLID POLYMER ELECTROLYTE USED IN HYBRID  $\text{Li/Na}$ -ION BATTERIES** 311
- В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МТ ТОТЭ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ** 312

- V.P. Sivtsev, I.V. Kovalev, M.P. Popov, A.P. Nemudry **STUDYING ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MT SOFC WITH VARIOUS CATHODE MATERIALS** 313
- Д.М. Шивцов, Е.В. Ильина, Ю.Г. Матейшина **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОСТАВА  $\text{NaNO}_2@A$  ( $A = \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ )** 314
- D.M. Shivtsov, E.V. Pyina, Y.G. Mateyshina **SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF  $\text{NaNO}_2@A$  ( $A = \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) SOLID COMPOSITE ELECTROLYTES** 315
- Е.В. Шубникова, О.В. Черендина, М.О. Хохлова, М.В. Арапова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый **МИКРОТРУБЧАТЫЕ КИСЛОРОД-ПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ** 316
- E.V. Shubnikova, O.V. Cherendina, M.O. Khokhlova, M.V. Arapova, O.A. Bragina, A.P. Nemudry **MICROTUBULAR OXYGEN-PERMEABLE MEMBRANES BASED ON LANTHANUM-STRONTIUM FERRITES** 317
- V.T. Senyut, S.A. Kovaliova **IR SPECTROSCOPY STUDIES OF THE MECHANICAL ACTIVATION EFFECT ON THE STRUCTURE OF GRAPHITE-LIKE AND WURTZITE BN POWDERS** 318
- А.А. Сулдум, С.М. Корпачева, И.О. Ломовский **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ОБЩЕСТВЕННОГО ПИТАНИЯ** 319
- A.A. Sulдум, S.M. Korpacheva, I.O. Lomovskiy **USE OF NON-TRADITIONAL RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF PUBLIC FOOD PRODUCTS** 320
- И.Е. Сидоров, В.Г. Пономарева **ПРОТОННЫЙ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ -СКФ-32: ПРОВОДИМОСТЬ, СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА** 321
- I.E. Sidorov, V.G. Ponomareva **PROTON MEDIUM-TEMPERATURE POLYMER ELECTROLYTE BASED ON  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ -SKF-32: CONDUCTIVITY, STRUCTURAL AND THERMAL PROPERTIES** 322
- В.Г. Пономарева, И.Н. Багрянцева, Е.С. Шутова, Д.О. Дормидонова, Н.Ф. Уваров **ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ  $\text{Me}_4\text{NHSO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Me}$ , Et, Bu) И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ** 323
- V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva, E.S. Shutova, D.O. Dormidonova, N.F. Uvarov **ELECTROTRANSPORT, THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TETRASUBSTITUTED AMMONIUM SALTS  $\text{Me}_4\text{NHSO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Me}$ , Et, Bu) AND THEIR COMPOSITES** 324
- S. Xu, B. Ma, Q. Ren, Q. Wang, L. Su, F. Li **INORGANIC/ORGANIC COMPOSITE FLUORINATED INTERPHASE LAYERS FOR STABILIZING ETHER-BASED ELECTROLYTE IN HIGH-VOLTAGE** 325

## LITHIUM METAL BATTERY

Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова **ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ  $Fe^{3+}$  НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ** 326

D.Z. Tsydypylov, N.V. Kosova **EFFECT OF  $Fe^{3+}$  DOPING ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , AN ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES** 327

Е.В. Тимакова, Л.И. Афонина, Е.С. Коледова, Ю.М. Юхин **ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ** 328

E.V. Timakova, L.I. Afonina, E.S. Koledova, Yu.M. Yukhin **MAIN APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF HIGH PURITY BISMUTH FUNCTIONAL MATERIALS** 329

И.Д. Устюжанинов, Д.Ю. Дубовцев, Н.С. Саетовна, А.В. Кузьмин **ПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОММУТАЦИИ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ** 330

I.D. Ustyuzhaninov, D.I. Dubovtsev, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin **CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS FOR SWITCHING IN SOLID OXIDE FUEL CELLS** 331

А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко, Т.А. Борисенко, А.И. Титков **СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДОМ** 332

A.M. Vorobyev, O.A. Logutenko, T.A. Borisenko, A.I. Titkov **SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL NANOPARTICLES PREPARED BY THE POLYOL METHOD** 333

А.А. Voznyakovsky, А.Р. Voznyakovsky, Т.Ф. Grigorieva, Е.І. Eisymont, Y.V. Auchynnikau, E.V. Kuznetsova **GRAPHENE-CONTAINING POLYMER COMPOSITES** 334

A.A. Zvekov, K.E. Zaharova, A.V. Kalenskii **MECHANOCHEMICAL EFFECTS AT SOLIDS' HYDRATES FORMATION** 335

А.А. Жданок, З.А. Коротаева, Л.К. Бердникова, Б.П. Толочко, В.В. Булгаков, Д.А. Краснов **МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ** 336

A.A. Zhdanok, Z.A. Korotaeva, L.K. Berdnikova, B.P. Tolochko, V.V. Bulgakov, D.A. Krasnov **MANGANESE-SUBSTITUTED CERAMICS BASED ON BARIUM ALUMINATE** 337

З.А. Коротаева, Л.К. Бердникова, А.А. Жданок, Б.П. Толочко, В.В. Булгаков **НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ  $\alpha$ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ** 338

Z.A. Korotaeva, L.K. Berdnikova, A.A. Zhdanok, B.P. Tolochko, V.V. Bulgakov **LOW- AND HIGH-TEMPERATURE BINDER BASED ON ALUMINUM A-OXIDE AND CORUNDUM REFRACTORIES BASED ON IT FOR USE IN** 339

## **EXTREME CONDITIONS**

**М.В. Зеликман, А.И. Титков ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЛАЗЕРНОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАЗМЕРОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ** 340

**M.V. Zelikman, A.I. Titkov APPLICATION OF LASER LIGHT SCATTERING SPECTROSCOPY TO ASSESS THE SIZE OF SUPRAMOLECULAR FORMATIONS OF POLYMERS AND LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC SUBSTANCES OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL METHODS** 341

**А.С. Жирнова, А.Н. Саланов РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА ПРИ  $T = 1100$  К** 342

**A.S. Zhirnova, A.N. Salanov RECONSTRUCTION OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM DURING ANNEALING IN THE OXYGEN ATMOSPHERE AT  $T = 1100$  K** 343

**М.Д. Яновский, И.О. Ломовский ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТЕХИНОВ ЗЕЛЕНОГО ЧАЯ ПРИ ИНКАПСУЛЯЦИИ ПОЛИСАХАРИДАМИ** 344

**M.D. Yanovskiy, I.O. Lomovskiy STUDY OF THERMAL STABILITY OF GREEN TEA CATECHINS UPON ENCAPSULATION WITH POLYSACCHARIDES** 345

## Author Index

<b>A</b>			Borodulina I.A.	290	Eltsov I.	222
Afimchenko N.A.	224	Boronin A.I.	20	Eltsov I.V.	88	
Afonasenko T.N.	95	Bragina O.A.	193, 238, 279, 317	Elyshev A.V.	85	
Afonina L.I.	246, 329	Bryazgin A.	222	Eremina N.V.	233, 254, 290	
Agarkin S.A.	220	Bukhtiyarov V.I.	38	Ermilov A.G.	51	
Akimov A.S.	169, 217	Bukhtoyarov V.A.	105, 107, 154, 187	Eryomina M.A.	162	
Akimov A.I.S.	169, 217	Bulatnikov D.A.	137, 139, 151	Evseenko V.I.	27, 29, 159, 252, 297, 305	
Akopova T.A.	23	Bulavchenko O.A.	77, 95	Evtееva A.A.	254	
Aksenov V.V.	111, 163	Bulgakov V.V.	185, 337, 339	<b>F</b>		
Aleksandrova N.S.	226	Bulina N.V.	233, 254, 290	Fazyzbekova D.	251	
Alekseenko A.	240	Buravov B.A.	35, 103	Fedorov N.A.	307	
Alekseeva E.A.	173	Burkhinova N.Y.	178	Fedorova K.A.	219	
Alexandrov A.I.	148	Buzmakov I.N.	228	Fedorova Z.A.	267	
Al-Hamzawi Ali	35	Bychkov A.L.	105, 107, 154, 161, 187	Filatova N.V.	255	
Andreeva A.	167	Bychkova E.S.	167	Filimonov V.Yu.	120	
Antonov I.	222	<b>C</b>			Filippov A.A.	178
Antonov I.M.	88	Chemberlidi V.I.	236	Firsina I.A.	52	
Antonova E.P.	219	Cherendina O.V.	193, 238, 317	Fouad M.	256	
Antropova K.A.	171	Cherepanova S.V.	57, 77	<b>G</b>		
Arapova M.V.	193, 238, 317	Cherkasov S.O.	173	Gainutdinov I.I.	37, 72	
Artyushin A.S.	255	Cherkasova N.Yu.	59	Gerasimov E.Yu.	76, 122, 267	
Aryshenskii E.V.	101, 173	Chernikov D.R.	116, 118	Golosov M.A.	82, 84, 127, 195, 210	
Aryshenskii V.Yu.	101	Chernyshev A.P.	66	Gongola M.I.	258	
Aryshensky E.V.	54	Chetyrin I.A.	97	Gordeev E.V.	219	
Auchynnikau Y.V.	215, 218, 334	Chikishev S.A.	42, 74	Gorev N.D.	261	
Auchynnikau A.Y.	215	Chizhik S.A.	258, 269	Gorkusha A.S.	68	
Augustinovich D.F.	297	Chzhou V.R.	242	Grigoreva T.F.	47, 121, 215, 218, 250, 272, 275, 334	
Avvakumov E.G.	214	<b>D</b>			Grigoriev M.V.	85
<b>B</b>			Dabizha O.N.	175	Grigorieva V.D.	176
Baev S.G.	31	Daminov A.S.	200	Gurova D.V.	263	
Bagishev A.S.	31, 288	Devyatkina E.T.	47, 121, 250, 272, 275	Gusarova E.I.	133	
Bagryantseva I.	240	Dik D.V.	178	Gusev A.A.	198	
Bagryantseva I.N.	40, 281, 324	Dogadina A.A.	156, 244	Guskov R.	256	
Bakina O.V.	33, 242	Dormidonova D.	240	Guskov R.D.	260, 269	
Baklanova N.I.	82, 84, 127, 191, 195, 202, 210	Dormidonova D.O.	324	<b>I</b>		
Baktybekova Zh.B.	160	Dranik M.S.	49, 141, 143	Ichetovkin Z.N.	267	
Bakulin A.V.	261	Drebushchak T.N.	246	Ilinykh D.S.	165, 197	
Bannykh D.A.	82, 127, 195, 202	Dubok A.S.	79, 248	Ilyina E.V.	315	
Baranov E.A.	229	Dubovtsev D.I.	331	Ilyushchenko A.F.	250	
Baranovskiy A.V.	52, 234	Dudina D.V.	47, 121, 122, 275	Ishutin A.V.	137, 139, 151	
Bauman Y.I.	204	Dushkin A.V.	27, 29, 144, 158, 159, 252, 277, 297, 305	Isupova I.A.	183, 265	
Baykov A.V.	70	Duvakin A.M.	74	Isupova L.A.	68	
Berdnikova L.K.	185, 337, 339	Dyachkova L.N.	250	Ivanov A.V.	42, 74, 86	
Berestenko V.I.	61	<b>E</b>			Ivanov S.G.	180
Bessmeltsev V.P.	31	Eisymont E.I.	215, 218, 334	Ivanova A.G.	114	
Bideux L.	134, 135				Ivanova I.V.	129
Bogatyreva E.V.	51				Ivanova L.Yu.	33
Bondareva A.F.	176					
Borisenko T.A.	31, 231, 333					

Ivanova Yu.A.	68	Kuzmin R.I.	274	Mikhailenko M.	222
Izmodenova A.V.	45	Kuzmin S.V.	116, 118	Mikhailenko M.A.	88, 185, 233, 236, 296
<b>K</b>					
Kalenskii A.V.	86, 123, 335	Kuzmina E.S.	125	Mikhnenko M.D.	77
Kalinkin A.M.	114, 181	Kuznetsov V.A.	185	Mishakov I.V.	204
Kalinkina E.V.	114	Kuznetsova E.V.	334	Mishchenko D.D.	95
Kapishnikov A.V.	76	Kuznetsova S.A.	294, 296	Monier G.	134, 135
Kapustina A.A.	149	Kyzlasova D.A.	45	Myasnikov A.Yu.	120
Karabintseva N.O.	305	<b>L</b>			
Kardash T.Yu.	122	Lapushkina E.Y.	283, 285	<b>N</b>	
Ke H.	29	Larina T.V.	56, 97	Nartova A.V.	68
Khabirov R.R.	274	Lazareva E.V.	272	Nashivochnikov A.A.	189
Khalikov S.S.	153	Lenchenkova L.E.	133	Nastovjak A.G.	135
Khaptakhanova P.A.	25, 148	Lepikhov V.S.	54	Nechaev G.V.	61
Kharlamov V.O.	116, 118	Levagina A.A.	173	Negodyaev A.Z.	120
Khokhlova M.O.	238, 279, 317	Levakova A.S.	283, 285	Nemudry A.	256
Khusnutdinov V.R.	81	Levchenko E.A.	228	Nemudry A.P.	13, 193, 228, 238, 258, 260, 269, 279, 283, 285, 313, 317
Khvostov M.V.	27	Levchenko S.	251	Nikiforov Y.A.	82
Kiriluk I.A.	277	Li F.	21, 325	Nikiforov Ya.A.	191
Kiselev O.S.	277	Libanov V.V.	149	Nikiforova U.E.	105
Kiseleva T.Yu.	272	Locke R.J.C.	85	Nizovskii A.I.	38
Kislov M.B.	70	Loginova M.V.	120	Novikov I.	251
Knyazeva A.G.	62	Logutenko O.A.	31, 231, 333	Novikov A.D.	193
Kochubey E.A.	167	Lomayeva S.F.	162	Nurtazina N.D.	81
Koledova E.S.	329	Lomovskiy I.O.	105, 107, 109, 146, 160, 161, 165, 167, 197, 212, 220, 263, 309, 320, 345	<b>O</b>	
Kononova P.A.	159	Lomovsky O.I.	109, 122, 165	Okhrimenko I.P.	148
Konovalov S.V.	54, 101, 173	Lozanov V.V.	82, 84, 210	Orbant R.A.	127, 195, 202
Konovalova V.P.	95	Lvova M.N.	297	Osipov V.A.	250
Konstantinov V.O.	229	Lyakhov N.Z.	18, 27, 47, 121, 250, 275	Ospennikova O.G.	14
Korobeinikov M.V.	88	Lysak V.I.	116, 118	<b>P</b>	
Korotaeva Z.A.	185, 337, 339	Lyskov N.V.	61, 279	Pakharukova V.P.	77
Korpacheva S.M.	320	<b>M</b>			
Kosenko N.F.	255	Ma B.	21, 325	Pavlova S.N.	68
Kosova N.V.	15, 303, 311, 327	Makarova S.M.	290	Petrov S.A.	122
Kostyukov A.I.	189	Makarova S.V.	254	Pinaeva E.A.	299
Kovalev I.	256	Malbakhova I.A.	31, 288	Podgorbunskikh E.M.	154, 187
Kovalev I.V.	260, 269, 313	Malkin K.A.	101	Polienko Yu.F.	277
Kovaleva S.A.	47, 121	Malkov G.V.	61	Politov A.A.	111, 133, 214
Kovaliova S.A.	275, 318	Maloivan M.S.	255	Polyakov N.E.	27, 144, 158, 159, 252, 297
Kovalskii V.Yu.	46	Mamylov S.G.	109	Polyakov N.T.	277
Kovtunova L.M.	97	Marchuk A.S.	43	Pomazanov A.A.	122
Krasnenko T.I.	129	Markin A.V.	143	Ponomarchuk A.A.	49, 141, 143
Krasnov D.A.	185, 337	Maslennikov D.V.	156, 244	Ponomarev D.V.	297
Krokhalev A.V.	116, 118	Mass A.V.	274	Ponomareva V.	240
Kruglyak E.A.	114	Mastova A.V.	159	Ponomareva V.G.	17, 40, 281, 322, 324
Kulevich V.P.	113	Mateyshina Y.G.	315	Popov M.	256
Kulikov A.V.	38	Mateyshina Yu.G.	37, 206, 287	Popov M.P.	258, 260, 269, 313
Kulkova S.E.	261	Matveeva A.G.	105, 107	Popovich A.A.	32
Kungurtsev Y.E.	281	Matvienko A.A.	57		
Kungurtsev Yu.E.	40	Meteleva E.S.	27, 29, 159, 252, 297, 305		
Kurbatov V.G.	61				
Kuskov T.E.	154, 187				
Kuzavov V.T.	64				
Kuzmin A.V.	42, 74, 267, 299, 331				



Povshok T.O.	218	Shubnikova E.V.	193, 238, 279,	Tsydpylov D.Z.	327
Pribytkov G.A.	52, 234		317	Tuzhikov O.I.	35
Pripisnov O.N.	50	Shundrik Y.A.	167	Tuzhikov O.O.	35, 103
Pronichev D.V.	113	Shutilov A.A.	43	Tyapkin P.Yu.	81
Prosanov I.Y.	233	Shutova E.S.	324		
Prosanov I.Yu.	90	Shwartz N.L.	135	<b>U</b>	
Pugachev V.M.	123	Sidelnikov A.A.	57	Ukhina A.V.	47, 121, 275
<b>R</b>		Sidorov I.E.	322	Ul'yanova M.	159
Ragazin A.A.	101	Simonov M.N.	43	Ulihin A.S.	37, 45, 236, 292,
Razumov N.G.	32	Sinitsa N.A.	57		307
Ren Q.	325	Sitnikov A.A.	120	Uspenskaya E.V.	125
Ridel N.S.	198	Sivak A.V.	228	Uspenskii S.A.	25
Robert-Goumet C.	134, 135	Sivtsev V.P.	283, 313	Uspensky S.A.	148
Rodionov A.A.	229	Skachilova M.G.	303	Ustyuzhaninov I.D.	331
Rogozhnikov V.N.	97	Skripkina T.S.	105, 161, 212	Utkin A.V.	84, 127, 195, 202
Rozhdestvenskaya L.N.	160,	Skurydina E.S.	294	Uvarov N.F.	37, 45, 69, 72, 81,
	263	Slautin O.V.	113		131, 206, 236, 287, 292,
Rubilkin P.A.	292	Smal E.A.	76		307, 324
Rupasov S.I.	50	Smirenin A.Y.	299	<b>V</b>	
Ruseikina A.V.	85	Smirnov E.	222	Vakhrushev A.A.	208
Rychkov D.A.	79, 92, 183, 208,	Snytnikov V.N.	189	Valeev K.R.	43, 122
	248, 265, 309	Sobachkin A.V.	120	Valiaev D.V.	210
Rykov A.I.	69	Soloboeva T.P.	175	Vasilev N.A.	94
Ryzhikau Yu.L.	148	Solomakhin S.M.	103	Vidyuk T.M.	47, 121
<b>S</b>		Starinskaya E.M.	229	Vinogradov V.Yu.	181
Saetova N.S.	331	Stasenko A.A.	123	Vinokurov Z.S.	95
Salanov A.N.	99, 122, 343	Stebnitskii I.A.	206, 287	Vinokurova O.B.	233, 254
Samigullina R.F.	129	Stepanova O.S.	42	Vityaz P.A.	275
Samokhvalov F.A.	229	Stonkus O.A.	97	Vlasenkov A.S.	255
Sbytov O.P.	167	Strizhnev V.A.	133	Volkova N.N.	70
Schleid Th.	85	Stroeva A.Y.	299	Vorobyev A.M.	31, 231, 288,
Selutina O.Y.	277	Stroeva A.Yu.	74, 267		333
Selyutina O.Yu.	27, 159, 252,	Su L.	21, 325	Voroshnina A.A.	156
	297	Su W.	27, 144, 158, 159	Vorotnikov V.A.	74
Senyut V.T.	318	Suldum A.A.	320	Vosmerikov S.V.	47, 121, 250,
Shakhtshneider T.	222	Suprun E.A.	38, 97		272, 275
Shakhtshneider T.P.	294, 296	Svarovskaya N.V.	33	Voznyakovsky A.A.	334
Shapkin N.P.	149	<b>T</b>		Voznyakovsky A.P.	334
Sharafutdinov M.R.	18, 88	Tantardini C.	251	<b>W</b>	
Shatskaya S.S.	212	Telin A.G.	133	Wang J.H.	69
Shefer K.I.	97	Teptereva G.A.	133	Wang Q.	21, 325
Sheina O.D.	200	Tikhomirova Yu.I.	305	<b>X</b>	
Shelekhov E.V.	50	Tikhov S.F.	122	Xu S.	21, 325
Shershov Ya.M.	127, 195, 202	Timakov A.V.	137, 139, 151	Xu W.	27, 144, 276, 277
Shikalov V.S.	301	Timakova E.V.	246, 329	<b>Y</b>	
Shilova O.A.	175	Titkov A.I.	31, 231, 288, 333,	Yadyk S.A.	218
Shindrov A.A.	303, 311		341	Yagudin L.D.	49, 141, 143
Shivtsov D.M.	204, 315	Tolochko B.	222	Yakovlev V.I.	120
Shlyapin D.A.	267	Tolochko B.P.	18, 185, 337, 339	Yakubov R.N.	133
Shmakov A.G.	35	Tolstikova T.G.	27	Yakuta E.V.	272
Shmakov A.N.	38	Tretyakova I.S.	92, 309		
Shmorgun V.G.	113	Tropin E.S.	279		
Shubin Y.V.	204	Trubachev S.A.	35		
		Tsamo G.	134, 135		
		Tsybulya S.V.	68, 76		

Yanovskii L.S.	70	Багрянцева И.Н.	39, 239, 280, 323	Дик Д.В.	177
Yanovskiy M.D.	345			Догадина А.А.	155, 243
Yaroslavtsev A.B.	12	Баев С.Г.	30	Дормидонова Д.О.	239, 323
Yatsenko D.A.	57	Бакина О.В.	241	Драник М.С.	48, 140, 142
Yudina L.I.	212	Бакланова Н.И.	83, 126, 190, 194, 201, 209	Дребущак Т.Н.	245
Yukhin Yu.M.	200, 329			Дубовцев Д.Ю.	330
<b>Z</b>					
Zaharova K.E.	335	Баннх Д.А.	126, 194, 201	Дубок А.С.	78, 247
Zamchiy A.O.	229	Бауман Ю.И.	203	Дувакин А.М.	73
Zaytseva N.A.	129	Бердникова Л.К.	184, 336, 338	Душкин А.В.	26, 157, 276, 304
Zelenetskii A.N.	23	Берестенко В.И.	60	Дьячкова Л.Н.	249
Zelikman M.V.	159, 277, 305, 341	Бессмельцев В.П.	30	<b>Е</b>	
Zenin M.N.	180	Борисенко Т.А.	30, 230, 332	Евсеенко В.И.	26, 304
Zenkovets G.A.	43	Бородулина И.А.	289	Евтеева А.А.	253
Zhang Q.	144	Боронин А.И.	19	Ельцов И.В.	87, 221
Zhang Q.H.	27, 28	Брагина О.А.	192, 237, 278, 316	Еремина Н.В.	232, 253, 289
Zhao M.	29			<b>Ж</b>	
Zhdanok A.A.	185, 337, 339	Брызгин А.А.	221	Жданок А.А.	184, 336, 338
Zhelnova A.I.	160	Бузмаков И.Н.	227	Жирнова А.С.	98, 342
Zhirnova A.S.	99, 343	Булатников Д.А.	136, 138	Жиров Н.	168, 216
Zhirov N.	169, 217	Булатников Д.А.	150	Журавков С.П.	216
Zholudev A.F.	70	Булгаков В.В.	184, 336, 338	<b>З</b>	
Zhornik V.I.	275	Булина Н.В.	232, 253, 289	Зайцева Н.А.	128
Zhuravkov S.P.	217	Буравов Б.А.	34, 102	Зеленецкий А.Н.	22
Zilberberg I.L.	46, 224	Бурхинова Н.Ю.	177	Зеликман М.В.	276, 304, 340
Zima T.M.	131	Бухтояров В.А.	104, 106, 186	Зенин М.Н.	179
Zonina I.I.	255	Бычков А.Л.	104, 106, 186	Зильберберг И.Л.	223
Zvekov A.A.	86, 123, 335	Бычкова Е.С.	166	Зима Т.М.	130
<b>A</b>					
Аввакумов Е.Г.	213	<b>В</b>			
Акимов А.С.	168	Валяев Д.В.	209	<b>И</b>	
Акимов А.С.	216	Васильев Н.А.	93	Иванов А.В.	41, 73
Акимов Ал.С.	168, 216	Вахрушев А.А.	207	Иванов С.Г.	179
Акопова Т.А.	22	Винокурова О.Б.	253	Иванова И.В.	128
Аксёнов В.В.	110	Винокурова О.Б.	232	Иванова Ю.А.	67
Александров А.И.	147	Воробьев А.М.	30, 230, 332	Измоденова А.В.	44
Александрова Н.С.	225	Воротников В.А.	73	Ильина Е.В.	314
Алексеева Е.А.	172	Ворошнина А.А.	155	Ильиных Д.С.	164, 196
Алексеенко А.А.	239	Восмериков С.В.	249, 271	Ильющенко А.Ф.	249
Аль-Хамзави Али	34	<b>Г</b>			
Андреева А.	166	Гайнутдинов И.И.	36, 71	Исупова И.А.	182, 264
Антонов И.М.	87, 221	Герасимов Е.Ю.	75, 266	Исупова Л.А.	67
Антропова К.А.	170	Голосов М.А.	83, 126, 194, 209	Ичетовкин З.Н.	266
Арапова М.В.	192, 237, 316	Гонгола М.И.	257	Иштутин А.В.	136, 138, 150
Арышенский В.Ю.	100	Горкуша А.С.	67	<b>К</b>	
Арышенский Е.В.	53, 100, 172	Григорьева Т.Ф.	249, 271	Капишников А.В.	75
Афимченко Н.А.	223	Гурова Д.В.	262	Карабинцева Н.О.	304
Афонина Л.И.	245, 328	Гусарова Е.И.	132	Кириллук И.А.	276
<b>Б</b>					
Багишев А.С.	30	Гуськов Р.Д.	259, 268	Киселев О.С.	276
<b>Д</b>					
		Дабижа О.Н.	174	Киселева Т.Ю.	271
		Даминов А.С.	199	Ковалев И.В.	259, 268, 312
		Девяткина Е.Т.	249, 271	Ковтунова Л.М.	96
				Коледова Е.С.	328

Коновалов С.В.	53, 100, 172	Матейшина Ю.Г.	36, 205, 286, 314	Саланов А.Н.	98, 342
Коробейников М.В.	87	Метелева Е.С.	26, 304	Самигуллина Р.Ф.	128
Коротаева З.А.	184, 336, 338	Михайленко М.А.	87, 184, 221, 232, 235, 295	Сбытов О.П.	166
Корпачева С.М.	319	Мишаков И.В.	203	Селютина О.Ю.	26, 276
Косова Н.В.	302, 310, 326	Мызь С.А.	110, 293, 295	Сивак А.В.	227
Костюков А.И.	188	Мясников А.Ю.	119	Сивцев В.П.	282, 312
Кочубей Е.А.	166			Сидоров И.Е.	321
Красненко Т.И.	128	<b>Н</b>		Ситников А.А.	119
Краснов Д.А.	184, 336	Нартова А.В.	67	Скачилова М.Г.	302
Крохалев А.В.	115, 117	Настовьяк А.Г.	134	Скрипкина Т.С.	104, 211
Кузавов В.Т.	63	Нашивочников А.А.	188	Скурыдина Е.С.	293
Кузнецов В.А.	184	Негодяев А.З.	119	Слаутин О.В.	112
Кузнецова С.А.	293, 295	Немудрый А.П.	192, 227, 237, 257, 259, 268, 278, 282, 284, 312, 316	Смаль Е.А.	75
Кузьмин	273	Нечаев Г.В.	60	Смиренин А.Ю.	298
Кузьмин А.В.	41, 73, 266, 298, 330	Никифоров Я.А.	190	Смирнов Е.Б.	221
Кузьмин С.В.	115, 117	Никифорова У.Э.	104	Снытников В.Н.	188
Кузьмина Е.С.,	124	Новиков А.Д.	192	Собачкин А.В.	119
Кулевич В.П.	112	Нуртазина Н.Д.	80	Солобоева Т.П.	174
Кунгурцев Ю.Е.	280			Соломахин С.М.	102
Кунгурцев Ю.Е.	39	<b>О</b>		Стебницкий И.А.	205, 286
Курбатов В.Г.	60	Орбант Р.А.	126, 194, 201	Степанова О.С.	41
Кусков Т.Е.	186	Осипов В.А.	249	Стонкус О.А.	96
Кызласова Д.А.	44, 270	Охрименко И.П.	147	Стрижнев В.А.	132
<b>Л</b>				Строева А.Ю.	73, 266, 298
Лазарева Е.В.	271	<b>П</b>		Су В.	26, 157
Лапушкина Е.Ю.	282, 284	Павлова С.Н.	67	Сулдум А.А.	319
Ларина Т.В.	55, 96	Пинаева Е.А.	298	Супрун Е.А.	96
Левагина А.А.	172	Подгорбунских Е.М.	186	Сю В.	26
Левакова А.С.	282, 284	Полиенко Ю.Ф.	276	<b>Т</b>	
Левченко Е.А.	227	Политов А.А.	110, 132, 213	Телин А.Г.	132
Ленченкова Л.Е.	132	Поляков Н.Е.	26	Тептерева Г.А.	132
Лепихов В.С.	53	Поляков Н.Э.	157, 276	Тимаков А.В.	136
Логонова М.В.	119	Пономарева В.Г.	16, 39, 239, 280, 321, 323	Тимаков А.В.	138, 150
Логутенко О.А.	30, 230, 332	Пономарчук А.А.	48, 140, 142	Тимакова Е.В.	245, 328
Лозанов В.В.	83, 209	Попов М.П.	257, 259, 268, 312	Титков А.И.	30, 230, 332, 340
Ломовский И.О.	104, 106, 108, 145, 164, 166, 196, 211, 262, 308, 319, 344	Проничев Д.В.	112	Тихомирова Ю.И.	304
Ломовский О.И.	108, 164	Просанов И.Ю.	89, 232	Толочко Б.П.	184, 221, 336, 338
Лысак В.И.	115, 117	<b>Р</b>		Толстикова Т.Г.	26
Лысков Н.В.	60, 278	Рагазин А.А.	100	Третьякова И.С.	91, 308
Ляхов Н.З.	26, 249	Рогожников В.Н.	96	Тропин Е.С.	278
<b>М</b>		Рождественская Л.Н.	262	Трубачев С.А.	34
Макарова С.В.	253, 289	Рубилкин П.А.	291	Тужиков О.И.	34
Малкин К.А.	100	Рыжиков Ю.Л.	147	Тужиков О.О.	34, 102
Малков Г.В.	60	Рычков Д.А.	78, 91, 182, 207, 247, 264, 308	Тяпкин П.Ю.	80
Мальбахова И.А.	30	<b>С</b>		<b>У</b>	
Мамылов С.Г.	108	Саетовна Н.С.	330	Уваров Н.Ф.	36, 44, 71, 80, 130, 205, 235, 270, 286, 291, 306, 323
Маркин А.В.	142			Улихин А.С.	36, 44, 235, 270, 291, 306
Масленников Д.В.	155, 243			Успенская Е.В.	124
Масс А.В.	273			Успенский С.А.	24, 147
Матвеева А.Г.	104, 106			Устюжанинов И.Д.	330

Уткин А.В.	83, 126, 194, 201	Шубникова Е.В.	192, 237,
Ухина А.В.	270		278, 316
<b>Ф</b>		Шундрик Ю.А.	166
Федоров Н.А.	306	Шутова Е.С.	323
Федорова З.А.	266	<b>Ю</b>	
Филимонов В.Ю.	119	Юдина Л.И.	211
Филиппов А.А.	177	Юхин Ю.М.	199, 328
<b>Х</b>		<b>Я</b>	
Хабиров Р.Р.	273	Ягудин Л.Д.	48, 140, 142
Халиков С.С.	152	Яковлев В.И.	119
Хаптаханова П.А.	24	Якубов Р.Н.	132
Хаптаханова П.А.	147	Якута Е.В.	271
Харламов В.О.	115, 117	Яновский М.Д.	344
Хвостов М.В.	26		
Хохлова М.О.	237, 278, 316		
Хуснутдинов В.Р.	80		
<b>Ц</b>			
Цыбуля С.В.	67, 75		
Цыдыпылов Д.З.	326		
<b>Ч</b>			
Чемберлиди В.И.	235		
Черендина О.В.	192, 237, 316		
Черкасов С.О.	172		
Черкасова Н.Ю.	58		
Черников Д.Р.	115, 117		
Чернышев А.П.	65		
Четырин И.А.	96		
Чжан К.Х.	26		
Чжоу В.Р.	241		
Чижик С.А.	257, 268		
Чикишев С.А.	41, 73		
<b>Ш</b>			
Шарафутдинов М.Р.	87		
Шахтшнейдер Т.П.	221, 293,		
	295		
Шацкая С.С.	211		
Шварц Н.Л.	134		
Шеина О.Д.	199		
Шершов Я.М.	126, 194, 201		
Шефер К.И.	96		
Шивцов Д.М.	203, 314		
Шикалов В.С.	300		
Шилова О.А.	174		
Шиндров А.А.	302, 310		
Шляпин Д.А.	266		
Шмаков А.Г.	34		
Шморгун В.Г.	112		
Шубин Ю.В.	203		

