

Путеводитель по стажировкам



Исполнители проекта "Научные стажировки":



Замараева Л.А.
Автор проекта, составитель, редактор
исп. директор МБНФ им. К.И. Замараева



Научный редактор
чл.-корр РАН Бухтияров В.И.

Ведущие эксперты:



чл.-корр РАН
Бухтияров В.И.



чл.-корр РАН
Анаников В.П.

Эксперты:



с.н.с. Минюкова Т.П.



н.с. Штерцер Н.В.

Оригинал-макет:



Потеряева Н.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

Путеводитель по стажировкам

Новосибирск – 2012

Международный благотворительный научный фонд им. К.И. Замараева



Настоящее издание предназначено для студентов, аспирантов и молодых научных сотрудников, выполняющих исследования в области химии, физикохимии и смежных наук.

Оно составлено на основе отчётов о краткосрочных научных стажировках, профинансированных Международным благотворительным научным фондом им. К.И. Замараева (www.zam.catalysis.ru) в 2009 – 2011 гг. при участии Фонда Династия (www.dynastyfdn.com). Программа МБНФ им. К.И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» была начата в 2009 году. В рамках этой программы проводился конкурс на самые интересные заявки для прохождения стажировок. Конкурсанты писали обоснование необходимости своей стажировки и брали разрешение в дирекции своих институтов. Кроме того они представляли приглашение от принимающей стороны. Экспертный Совет Фонда присуждал стипендии наиболее сильным претендентам. По окончании стажировки молодые учёные присылали нам научный и финансовый отчёты. В настоящем сборнике мы опубликовали не все отчёты, а только наиболее интересные из них.

Цель этого сборника показать молодым российским учёным, что в России существует возможность проводить дополнительные исследования, стажироваться за пределами их институтов в крупных научных центрах, как России, так и за рубежом. Деньги на эти стажировки можно получить, участвуя в соответствующих конкурсах фондов им. К.И. Замараева, Династии и др.

Из-за ограниченности объёма этого сборника мы сократили научные тексты отчётов, сохранив информативную их часть. В каждом отчёте приводятся контактные данные стажёров, чтобы с ними можно было связаться и получить информацию по интересующим Вас проблемам.

Мы будем рады, если этот сборник поможет Вам осуществить необходимые научные исследования и установить деловые контакты.

Удачи!

Исполнительный директор МБНФ им. К.И. Замараева,

Л.А. Замараева

Содержание

1. Определение каталитической активности каркасных металлоорганоксиланов. Энантиомерный анализ. Регио- и стереоселективное каталитическое окисление органических субстратов	5
2. Вычислительная квантовая химия.....	11
3. Изучение термодинамических PVT свойств жидкостей, калориметрии и реакций в условиях высокого давления. Исследование структуры монооксидов переходных 3d – металлов и упорядочения структуры вакансий методами рентгеновской дифракции и электронно-позитронной аннигиляции	13
4. Исследование каталитической активности новых металлокомплексов Cr и Ni. Исследование свойств керамических мембран. Катализаторы на основе наночастиц оксида серебра в реакциях селективного восстановления оксидов азота углеводородами. Исследование катализаторов комплексом физических и физико-химических методов исследования(ПЭМ, ВР, РФЭС, адсорбционные методы и др.)	18
5. Магнитный резонанс	28
6. Синтез методами «мягкой химии» ориентированных оксидных наноструктур для фотоэлектрического разложения воды. Исследование физико-механических свойств многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)	33
7. Исследование воздействия пучка, формирующегося в источнике электронов с плазменным катодом, на плазменно-пылевые структуры. Технологическая теплофизика	40
8. Исследование функциональных характеристик планарных топливных элементов.....	44
9. Аттестация и изучение процессов обмена и диффузии кислорода в образцах композитных систем	46



Алексей Биляченко

к.х.н., с.н.с. лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН
E-mail: xeloff@gmail.com

Место стажировки:

Центр Молекулярных и Макромолекулярных исследований
Польской Академии наук (ЦММИ ПАН, г. Лодзь),
Отдел разработки полимерных материалов

Время стажировки:

с 21 октября по 15 декабря 2009 года.

Цель стажировки:

Определение каталитической активности каркасных металлоорганосилоксанов (КМОС), соединений, обладающих уникальными особенностями строения. Исследуемый тип реакций – ионная полимеризация циклоорганосилоксанов (основной метод получения промышленно важного класса кремнийорганических полимеров – полиорганосилоксанов).



Объекты исследования:

Каркасные медь-содержащие фенилсилоксаны, обладающие принципиально разным (глобулярным и сэндвичеобразным) строением, но идентичным составом $(\text{RSiO}_{1,5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0,5})_4$:

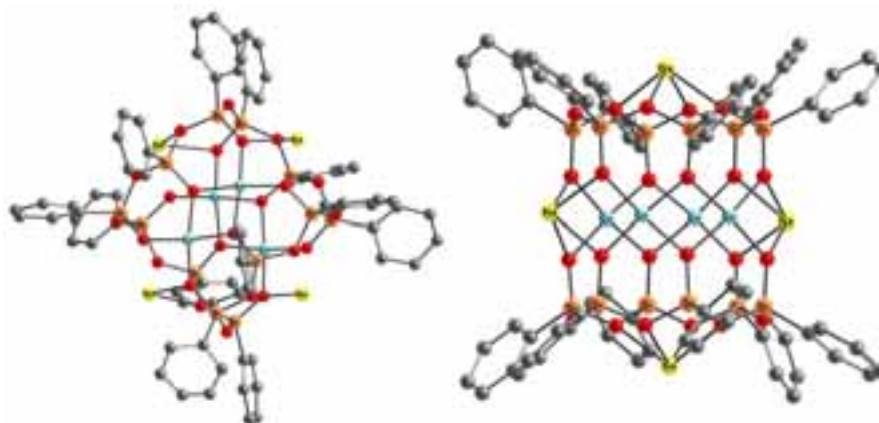


Рис. 1. Структуры глобулярного (слева) и сэндвичевого строения, данные РСА

Полученные в ходе стажировки основные результаты:

1. Были проведены исследования возможности катализа каркасными металоилоксанами полимеризации мономера, широко использующегося для получения силоксановых полимеров - гексаметилциклотрисилоксана.

2. Показано, что два исследуемых катализатора обладают принципиально различной активностью в изученном процессе – соединение глобулярной структуры представляет собой значительно более активный инициатор полимеризации.

3. На основании сравнения строения обоих катализаторов (по данным РСА) было сформулировано следующее заключение о причинах их различной активности. Оба соединения содержат два возможных активных центра – это ионы меди(II) и высокоосновные ионы кислорода в составе силанолятных (RSiO^-Na^+) фрагментов. Поскольку ионы меди в составе обоих соединений идентичны (как по степени окисления, так и по координационному состоянию), то логично предположить, что ответственность за различие в активности катализаторов несут ионы кислорода в силанолятных фрагментах. При этом, форма их образования в глобулярном и сэндвичевом каркасах не идентична, во многом за счет принципиально различного расположения ионов натрия. В частности, в сэндвичевом металлосилоксане ионы натрия попарно занимают аксиальное и экваториальное положение, причем в последнем случае из-за высокой степени координации с силоксановыми кольцами ионы натрия, очевидно, не могут проявлять необходимую для инициирования полимеризации активность, что и объясняет меньшую эффективность катализатора сэндвичевого строения в сравнении с глобулярным.

Сергей Жеглов

аспирант Рязанского Государственного Университета им. С. А. Есенина
E-mail: shuttlezh81@mail.ru

Место стажировки:

ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова
2009 год

Создание нового поколения доступных и высокоэффективных стереоселекторов для реакций образования C*-C, C*-N и C*-S связей с использованием различных групп оптически активных лигандов фосфитной природы

Основной целью стажировки являлось освоение приёмов работы с современной хроматографической техникой, в первую очередь в области энантиомерного анализа хиральных органических соединений. По проектам РФФИ и INTAS, оценка энантиомерной чистоты оптически активных соединений, в том числе продуктов реакций асимметрического катализа, осуществлялась на хроматографах ВЭЖХ марок Agilent HP 1100, Bischoff 1152, Varian 5000, Brucker LC 41 с большим набором колонок с хиральными стационарными фазами, в т.ч. Daicel OD-H, OJ-H, AD-H, Chiraldex BDM, Hydrodex- β -TBDAC, GDA, (R,R) WHELK-01.

В ходе стажировки было проведено тестирование новых оптически активных *P*-моно и *P,N*- и *P,P*-бидентатных производных фосфористой кислоты в ряде асимметрических реакций:

- в Pd – катализируемом аллильным алкилировании 1,3-дифенилаллилацетата действием диметилмалоната $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ и его аминирования действием пирролидина $(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ и дипропиламина $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (предкатализаторы $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ и $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$)
- в Rh – катализируемом присоединении фенилборной кислоты к 2-метоксибензальдегиду и циклогексенону (предкатализаторы $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ и $[\text{acacRh}(\text{COD})]$).

Кроме этого был налажен энантиомерный анализ продукта новой каталитической реакции между 1,3-дифенилаллилацетатом и бензиловым спиртом.

Основные научные результаты опубликованы в следующих работах:

1. *P*,P*-Bidentate diastereoisomeric bisdiamidophosphites based on N-benzyltartarimide and their applications in asymmetric catalytic processes* / Konstantin N. Gavrilov, Sergey V. Zheglov, Eduard B. Benetsky, Anton S. Safronov, Eugenie A. Rastorguev, Nikolay N. Groshkin, Vadim A. Davankov, Benjamin Schdffner, Armin Bцrner // Tetrahedron: Asymmetry 20 (2009) 2490–2496.
2. Объёмные *P*-хиральные диазафосфолидины как монодентатные лиганды асимметрического катализа / С.В. Жеглов, К.Н. Гаврилов, Э.Б. Бенецкий, Т.Б. Гришина, Е.А. Расторгуев, М.Г. Максимова, В.А. Даванков, S. Rosset, G. Bailat, A. Alexakis, B. Schaffner, A. Borner // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 15 – 19 июня 2009 года, Санкт-Петербург, Россия. – С. 553.

3. Новые Р,N – бидентатные амидофосфиты на основе (R)-BINOL и N-[(1-(2-пиридил)этил)-1-фенилэтиламина / С.В. Жеглов, К.Н. Гаврилов, Н.Н. Грошкин, Е.А. Расторгуев, В.Э. Бойко, В.А. Даванков // Всероссийская конференция по органической химии, 25-30 октября 2009 года, Москва, Россия. – С. 180.
4. К.Н. Гаврилов, А.С. Сафронов, Е.А. Расторгуев, Н.Н. Грошкин, С.В. Жеглов, А.А. Ширяев, М.Г. Максимова, П.В. Петровский, В.А. Даванков, М. Т. Reetz / Диамидофосфитные производные BINOL со стереогенными атомами фосфора как лиганды в энантиоселективном катализе // Известия АН. Сер. хим. – 2010 – № 2 – принято к печати.

Полученные во время стажировки умения и навыки позволят наладить энантиомерный анализ методом ВЭЖХ в Лаборатории координационной химии РГУ имени С.А. Есенина. Рязанским университетом уже приобретен комплект из двух колонок Daicel Chiralcel с хиральными стационарными фазами и в ближайшее время запланировано приобретение ВЭЖХ-хроматографа «Аквилон-Стайер». Это существенно расширит круг научных исследований, проводимых коллективом Лаборатории координационной химии при кафедре химии РГУ имени С.А. Есенина. Кроме того, освоение современных методик энантиомерного анализа позволит модернизировать учебно-методические комплексы (УМК) (включая лекционные курсы, планы-конспекты семинарских занятий, методические пособия к лабораторным практикумам, тестовые материалы) по дисциплинам «Органическая химия», «Биологическая химия», «Органический синтез»; послужит основой при подготовке курсовых и дипломных работ по органической химии и катализу.



Ирина Макаренко

аспирантка ИНЭОС РАН

E-mail: mair2005@yandex.ru

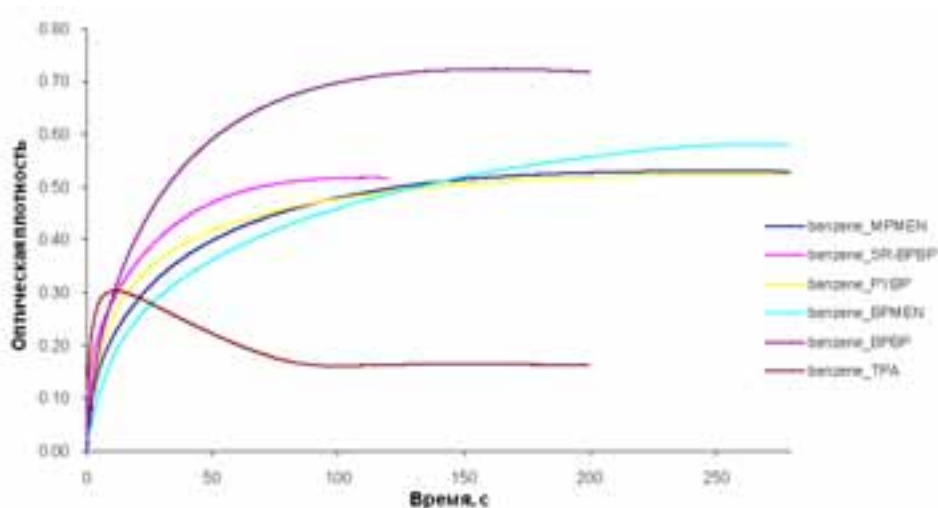
Место стажировки:

Университете Тафтса (г. Бостон, США)

Ноябрь –декабрь 2010 года

Выводы

1. Было установлено, что скорость гидроксилирования бензола увеличивается при наличии донорных заместителей в ароматических кольцах лиганда в комплексах железа(II).
2. Были определены термодинамические параметры образования гидропероксидных частиц $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OON})$ для комплексов железа(II) с ВРВР и МРМЭН лигандами.
3. Было установлено, что при добавлении воды скорость распада гидропероксидных комплексов увеличивается пропорционально количеству добавленной воды.
4. Было обнаружено, что в присутствии воды четырехчленный цикл димерного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{ВРМЭН}]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$ раскрывается с образованием катионного интермедиата, но вода не влияет на дальнейший процесс образования мостиковых структур или на скорость последующего ароматического гидроксилирования.
5. Было показано, что при взаимодействии димерного комплекса с IBX образуется интермедиат, неактивный в реакциях гидроксилирования бензойной кислоты и бензола.



Экспериментальная часть

Кинетические измерения проведены с использованием TgK Scientific (ранее HiTech Scientific, Salisbury, Wiltshire, UK) SF-61DX2 криогенной Stopped-flow системы, оборудованной J&M Diode array модулем (Spectralytics).

Концентрации всех реагентов приведены до начала реакции (до смешивания). Кинетические параметры были определены с помощью программного обеспечения SPECFIT, Kinetic Studio и IgorPro, используя одноэкспоненциальную ($A \rightarrow B$) и двухэкспоненциальную ($A \rightarrow B \rightarrow C$) модели. Одноэкспоненциальный фит был рассчитан как $A = A_{\text{inf}} + \Delta A \exp(-k_1 t)$, где A_{inf} – это оптическая плотность реакционной смеси после завершения реакции, $\Delta A = A_0 - A_{\text{inf}}$, где A_0 – это начальная оптическая плотность. Аналогично, двухэкспоненциальный фит был рассчитан, используя уравнение $A = A_{\text{inf}} + \Delta A_1 \exp(-k_1 t) + \Delta A_2 \exp(-k_2 t)$.



Литература

1. J.-U. Rohde, J.-H. In, M.H. Lim, W.W. Brennessel, M.R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, 299, 1037.
2. J. England, Y. Guo, E.R. Ferquhar, V.G. Young, Jr., E. Münck, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8635.
3. E.J. Klinker, J. Kaizer, W.W. Brennessel, N.L. Woodrum, C.J. Cramer, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3690.
4. L. Que, Jr., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 684.
5. R. Mas-Ballesté, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15964.
6. S. Poussereau, G. Blondin, M. Cesario, J. Guilhem, G. Chottard, F. Gonnet, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3127.
7. V.V. Zhdankin, D.N. Litvinov, A.Y. Kuposov, T. Luu, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.R. Tykwinski, *Chem. Commun.* **2004**, 106.



Елизавета Сутурина

студентки 2 курса магистратуры физического факультета НГУ

E-mail: liza.suturina@gmail.com

Место стажировки:

Университет г. Левен, Швеция.

с 20 января по 20 марта 2012года.

На семинаре по вычислительной квантовой химии (Training Workshop on Computational Quantum Chemistry January 16-20, 2012, Department of Chemistry – Angstrom, Uppsala University, Uppsala, Sweden) в Уппсале (Швеция) мне удалось успешно освоить большую часть возможностей пакета программ MOLCAS. Напомню, что MOLCAS на сегодняшний день является одной из самых мощных программ по расчету химических свойств из первых принципов. В программу семинара были включены как лекции ведущих специалистов-разработчиков, так и практические занятия по использованию различных возможностей (оптимизация геометрии, расчет спектров, расчет поверхности



потенциальной энергии, определение магнитных свойств и т.д.) данного пакета программ. Таким образом, знания, полученные на лекции, можно было сразу применять на практике, а возникшие вопросы тут же обсудить с преподавателями/разработчиками.

Всего в семинаре приняло участие 30 человек из разных стран мира. Число участников было ограничено количеством компьютеров в аудитории. По окончании пятидневного семинара всем участникам были выданы дипломы, и лицензии, позволяющие использовать пакет программ MOLCAS в течение года.



В лаборатории квантовой химии Католического университета Левена под руководством профессора Л. Чиботару я научилась рассчитывать из первых принципов магнитные свойства отдельных парамагнитных центров (g-tensor, параметры расщепления термов в нулевом поле – D и E), а также закрепила знания, полученные на семинаре. Я выполнила ряд расчетов для комплексов лантаноидов и переходных металлов (более подробно с результатами проведенных исследований можно ознакомиться в отчете-презентации). Часть результатов, полученных в ходе стажировки, войдет в мою дипломную работу на соискание степени магистра.

От себя и от нашей лаборатории МР ИХКГ СО РАН хочу поблагодарить Международный благотворительный научный фонд имени К.И. Замараева за оказанную финансовую поддержку.



Александр Болотов

Кандидат химических наук, Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Казанского Госуниверситета
E-mail: highpress@gmail.com

Место стажировки:

Университете Сантьяго, Испания
с 16 сентября по 14 октября 2011 года.

Изучение термодинамических PVT свойств жидкостей, калориметрии и реакций в условиях высокого давления

Принято считать, что сжатие жидкости под давлением связано со сжатием тех межмолекулярных участков, где реализуются минимальные энергии дисперсионного взаимодействия. Это подтверждается наблюдением большого различия в величинах энергии когезии и внутреннего давления в жидкостях. Эти величины довольно близки только для неполярных жидкостей с равной энергией межмолекулярного взаимодействия во всех направлениях, но сильно различаются для полярных и протонодонорных растворителей. Коэффициент сжимаемости β_T определяется, в первую очередь, уменьшением объема той части жидкости, где энергия межмолекулярного взаимодействия минимальна. Поэтому его значение не удастся предсказать с высокой точностью по данным о других доступных молекулярных свойствах жидкости.

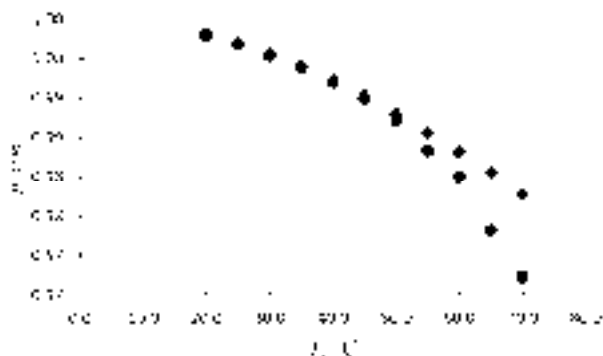


В рамках проекта получены следующие результаты:

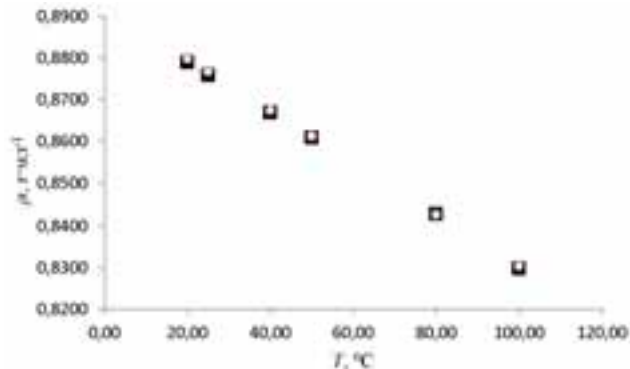
1. Измерены величины плотностей и вязкостей в интервале температур 5-100 °C [1- метилпир]B(CN)₄ на приборе *Anton Paar SVM 3000/G2 Stabinger Viscometer*.
2. Измерены плотности [1-метилпир]B(CN)₄ при повышенном давлении до 600 бар в ряду температур 5-125 °C на приборе *Anton Paar DMA HPM*.
3. Проведена калибровка денсиметра высокого давления *Anton Paar DMA HPM*, вискозиметра *Anton Paar SVM 3000/G2 Stabinger Viscometer*.
4. Мною были внесены конструкционные изменения в системах:
 - система ввода растворителей для промывки *Anton Paar DMA HPM*;
 - система продувки азотом установки *Anton Paar SVM 3000/G2 Stabinger Viscometer* при работе с пониженными температурами от 10 °C.
5. На заключительной стадии написания находится совместная статья, которую мы планируем опубликовать в международном издательстве.



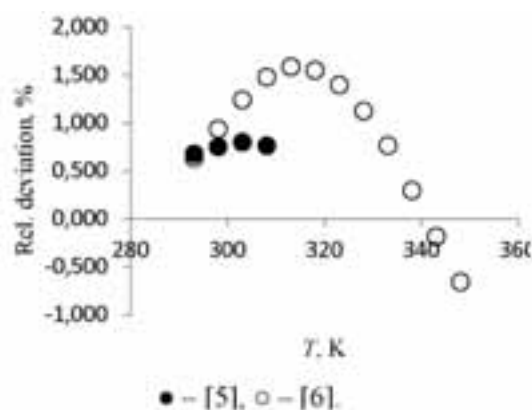
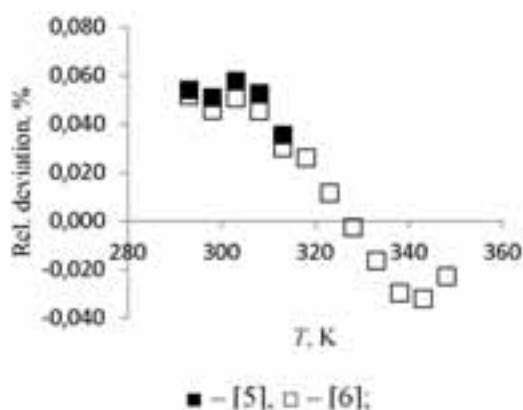
6. Успешно освоены программный софт для расчета P - ρ - T данных *Table Curve 3 D* и программа управления системой высокого давления *Agilent VEE Pro 7.0*.
7. Обнаруженное нами ранее правило непересечения кривых сжатия молекулярных жидкостей позволяет рассчитывать объемные характеристики ионных жидкостей с высокой точностью.



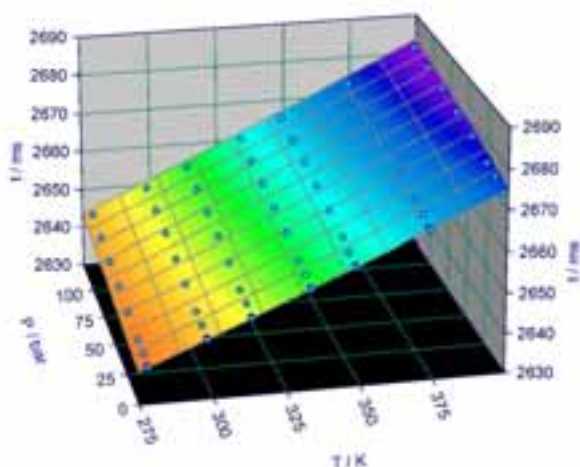
Температурная зависимость экспериментальных (•) и литературных (NIST) (■) плотностей (ρ) воды Milli-Q.



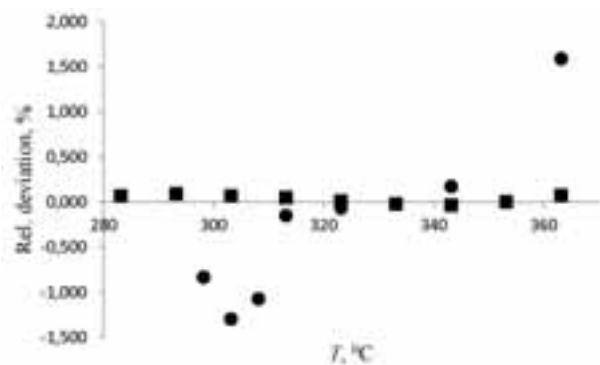
Температурная зависимость экспериментальных (○) и литературных (■) плотностей (ρ) масла Cannon N 100.



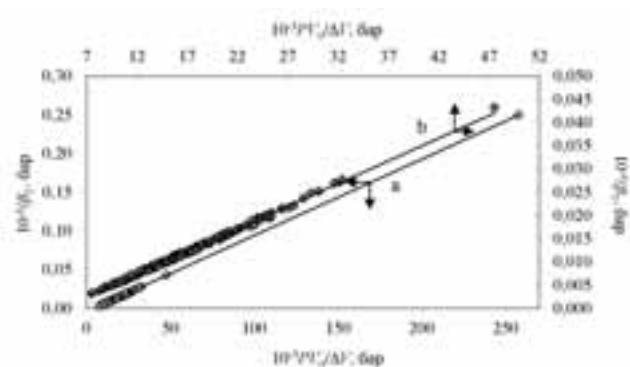
Относительное отклонение полученных в данной работе экспериментальных данных о плотности (■) и вязкости (•) DIDP от литературных данных при атмосферном давлении.



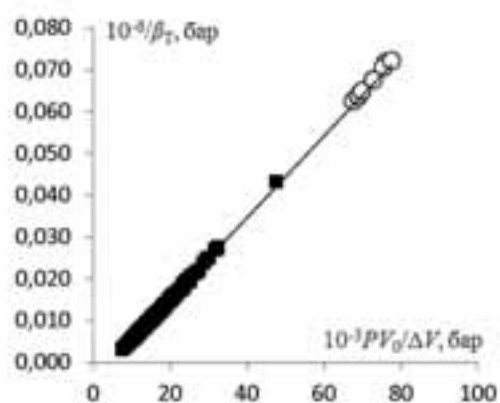
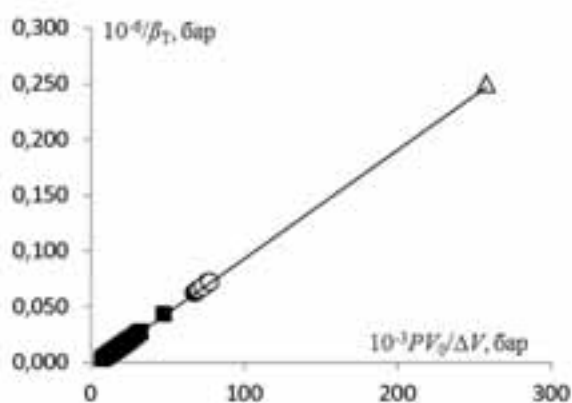
Трехмерная поверхность P - τ - T (давление – период вибрации – температура), построенная в программе *Table Curve 3 D*. Расчет величин τ для стандартных давлений и температур осуществлялся аппроксимирующими уравнениями с минимальным стандартным отклонением.



Относительное отклонение полученных в данной работе экспериментальных данных о плотности (■) и вязкости (●) [1-метилпир]B(CN)₄ от литературных данных при атмосферном давлении.



Линейная зависимость между касательным модулем объемного сжатия при атмосферном давлении $1/\beta_T^{P=1\text{атм}}$ и секущим модулем объемного сжатия при 1000 бар $V_0/\Delta V$ для всех ($N=272$) жидкостей (прямая а), без ртути (прямая б).



Линейная зависимость между касательным модулем объемного сжатия при атмосферном давлении $1/\beta_T^{P=1\text{атм}}$ и секущим модулем объемного сжатия при 1000 бар $F_0/\Delta K$ для молекулярных (■), ионных жидкостей (○) и ртути (Δ).



Альбина Валеева

Ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

E-mail:

Место стажировки:

Институт неорганической химии Университета Регенсбурга (Германия)

Исследование структуры монооксидов переходных 3d-металлов и упорядочения структурных вакансий методами рентгеновской дифракции и электронно-позитронной аннигиляции

Во время научной стажировки были проведены следующие исследования:

1. Был проведен отжиг синтезированных образцов монооксида титана для гомогенизации и получения монооксидов в неупорядоченном и упорядоченном состоянии.
2. Для достижения неупорядоченного состояния был проведен отжиг синтезированных образцов нестехиометрического монооксида ванадия в течение 2 час при 1470 K с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до температуры 300 K. Упорядоченные образцы монооксида титана, содержащие моноклинную (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуру Ti_5O_5 были получены длительным отжигом при температуре от 1070 до 870 K.
3. Определены зависимости плотности, периода решетки и содержания вакансий в подрешетках кислорода и ванадия неупорядоченного монооксида VO_y от его состава.
4. Методом электронно-позитронной аннигиляции изучено локальное атомное окружение вакансий в нестехиометрическом монооксиде титана в интервале составов $TiO_{0.74}$ – $TiO_{1.26}$. Показано, что на основе анализа спектров доплеровского уширения линии аннигиляционных γ -квантов можно определить химическое окружение вакансий.
5. Методом рентгеновской дифракции изучена моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура $V_{14}O_6$, наблюдаемая в синтезированных образцах оксида ванадия $VO_{0.57}$, $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ и в образцах VO_y ($0.87 \leq y \leq 0.98$), после синтеза дополнительно отожженных при температуре 1470 K. Впервые установлено, что канал фазового перехода беспорядок-порядок, связанный с образованием моноклинного субоксида $V_{14}O_6$, включает шесть сверхструктурных векторов, принадлежащих трем нелифшицевским звездам $\{k_{1-1}\}$, $\{k_{1-2}\}$ и $\{k_{1-3}\}$ одного типа $\{k_1\}$. Впервые рассчитана функция распределения атомов кислорода в моноклинной сверхструктуре $V_{14}O_6$.
6. Методом рентгеновской дифракции изучена дефектная структура закаленных от температуры синтеза и отожженных при низкой температуре монооксидов ванадия VO_y ($0.90 \leq y \leq 0.97$), по составу близких к эквиаtomному монооксиду $VO_{1.0}$. Установлено, что монооксиды $VO_{0.90}$ и $VO_{0.97}$ содержат структурные вакансии не только в кислородной, но и в металлической подрешетках.

Методами рентгеновской дифракции и симметричного анализа изучено превращение беспорядок-порядок в кубическом монооксиде ванадия VO_y ($y = 1.29$ и 1.30), имеющем

базисную структуру V_1 и содержащем структурные вакансии только в металлической подрешетке. Впервые установлено, что образование тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ кубического монооксида ванадия VO_y происходит как фазовый переход первого рода по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему 22 неэквивалентных сверхструктурных вектора четырех звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_4\}$, $\{k_3\}$ и $\{k_2\}$, в результате перераспределения атомов ванадия по двум решеткам Изинга. Впервые рассчитаны функции распределения атомов ванадия в тетрагональной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$.

Дополнительные исследования:

7. Была проведена обработка поликристаллического порошка монооксида титана при одновременном воздействии высокого давления (60 кбар) и высокой температуры 2273 К. Рентгеновский анализ показал, что порошок, подверженный обработке порошок содержит только одну кубическую фазу, но параметр кристаллической решетки изменился 0.41762 to 0.41857 нм.

Степень новизны полученных результатов:

Впервые экспериментально доказано наличие структурных вакансий в металлической (титановой) подрешетке монооксида титана TiO_y .

Впервые определены каналы фазовых переходов беспорядок-порядок, связанные с образованием моноклинного $V_{14}O_6$ и тетрагональной $V_{52}O_{64}$ упорядоченных фаз монооксида ванадия, и найдены функция распределения атомов кислорода в моноклинной сверхструктуре $V_{14}O_6$ и функции распределения атомов ванадия в тетрагональной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$.



Впервые на основе анализа атомных смещений в фазе $V_{52}O_{64}$ показано, что в металлической подрешетке неупорядоченного сверхстехиометрического монооксида ванадия VO_y существует ближний порядок, связанный с размещением части атомов V в позициях, находящихся в тетраэдрическом окружении четырех вакантных узлов гцк подрешетки ванадия.

Готовится статья для печати в журнале ЖЭТФ (журнал экспериментальной и теоретической физики)

Валеева А.А., Ремпель А.А. Определение окружения структурных вакансий в монооксиде титана методом электронно-позитронной аннигиляции.

Готовится совместная статья для печати в журнале Physica status solidi:

A.A. Valeeva, A.A. Rempel, A. Magerl, A. Pfitzner Annihilation of vacancies in titanium monoxide under applying high pressure in combination with high temperature.



Вильмс Алексей

Аспирант Самарского технического университета

E-mail: alexvilms@bk.ru

Место стажировки:

Институте проблем химической физики РАН г. Черноголовка
лаборатория профессора Белова Г.П.
май, 2010 г.

Главной целью прошедшей стажировки явилось **исследование каталитической активности новых металлокомплексов на основе Cr и Ni в сочетании с P-, S- и N-донорными лигандами**, используя имеющиеся в ИПХФ РАН пилотные установки, позволяющие работать в широком диапазоне температур и давлений (0,01 – 10 МПа).



Корпус общего назначения ИПХФ РАН

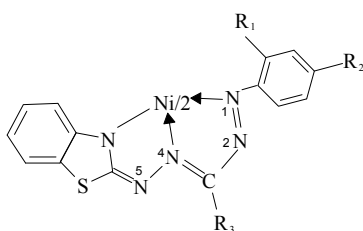
Основными задачами прошедших исследований были:

1. Синтез новых индивидуальных комплексов Cr и Ni с полидентантными P-, N-, S-лигандами.
2. Исследование строения, реакционной способности и каталитической активности в реакциях олигомеризации олефинов (в первую очередь - этилена) синтезированных комплексов Cr и Ni.
3. Исследование кинетических параметров реакции олигомеризации этилена, протекающей в присутствии каталитических систем на основе комплексов Cr и Ni.
4. Проверка синтезированных комплексов на каталитическую активность и селективность в реакции тримеризации этилена в гексен-1.

За отчетный период прошедшей стажировки были получены следующие важнейшие результаты:

1. Синтезированы и охарактеризованы физическими методами комплексные соединения Ni(II) с азотными лигандами (формазами). Формазан (азогидразон) – типичный представитель тридентантных азотсодержащих лигандов.
2. Синтезированы и охарактеризованы физическими методами комплексные соединения Ni(II) с азотными лигандами (бипиридил-*bipy* и фенантролин-*phen*) как простейшие представители катализаторов Брукхарда следующего состава: [NiBr(*mes*)(*phen*)], [NiBr(*tipb*)(*bipy*)].
3. Синтезированные комплексы были исследованы на каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена в промышленно ценные альфа-олефины. Было обнаружено, что эти комплексы в сочетании с алюминийорганическими соединениями (MAO, ТИБА, AlEtCl₂) проявляют весьма хорошую активность в ди-, три- и тетрамеризации этилена.
4. В процессе формирования катализатора было обнаружено, что при добавлении алюминийорганического соединения к комплексу Ni(II), по данным ЭПР происходит восстановление переходного металла до одновалентного. Для установления деталей механизма формирования катализатора требуются дополнительные исследования. Возможно, что при функционировании катализатора, сформированный комплекс Ni(I), играет определенную роль.

5. С целью проверки роли комплексов Ni(I) были синтезированы по разработанной нами ранее методике комплексы Ni(I) состава: $\text{CpNi}(\text{bipy})$ и $\text{CpNi}(\text{phen})$, а затем исследованы на каталитическую активность в реакции олигомеризации этилена.
6. Разработаны основы легкого пути синтеза лигандов SNS-типа. По предложенной методике был осуществлен синтез трех лигандов $(\text{RSCHCH})_2\text{NH}$, где R = этил; бутил; додецил. С этими лигандами была освоена методика синтеза комплексов хрома. Комплексы были выделены в виде порошков зеленого цвета и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.
7. Исследована каталитическая активность систем на основе $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Cr}(\text{EH})_3$ в сочетании с AlEt_3 и в присутствии стабилизирующего лиганда 2,5-диметилпиррола и модификатора CCl_4 в зависимости от условий формирования и ведения процесса тримеризации этилена как «базовые» для дальнейших исследований. Получены первые кинетические данные для процесса селективной тримеризации этилена на хромовых катализаторах. На основании полученных данных сделаны тестовые эксперименты с другими комплексами хрома.



Ш - $K_1=\text{Pб}$ $K_2=\text{Сдб}$ $K_3=4\text{-ЩСР}_3\text{С}_6\text{P}_4\text{ж}$

ШШ - $K_1=\text{Сдб}$ $K_2=\text{Сдб}$ $K_3=\text{C}_7\text{P}_{15}\text{ж}$

ШШШ - $K_1=\text{Сдб}$ $K_2=\text{Pб}$ $K_3=\text{C}_4\text{P}_9\text{ж}$

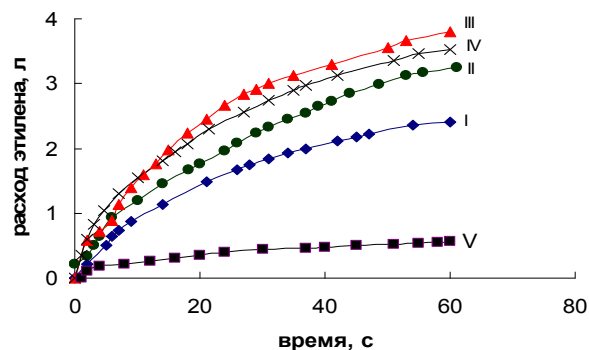
ШМ - $K_1=\text{Pб}$ $K_2=\text{Сдб}$ $K_3=\text{C}_4\text{P}_9\text{ж}$

М - $K_1=\text{Pб}$ $K_2=\text{Pб}$ $K_3=2\text{-ЩСР}_3\text{С}_6\text{P}_4\text{ю}$

Исходные для синтеза формазановые лиганды отличаются количеством и стереоположением атома хлора в арильном заместителе при атоме азота N1 формазановой цепи.

На Рис. 1 приведены кинетические кривые расхода этилена в присутствии каталитических систем на основе исследуемых формазанатов никеля.

Элементный анализ комплексов проводили на анализаторе FLACH 1112 series EA.



Спектры ЭПР снимали на спектрометре CMS-8400 (рабочая частота 9.6 ГГц) при температуре кипения жидкого азота.

1

2

3

4

5

Рис. 2. Экспериментальные спектры ЭПР комплексов (1) $\text{CpNi}(\text{bipy})$; (2) $\text{CpNi}(\text{phen})$ в растворе толуола при $T = 77\text{K}$. (3) Вторая производная спектра ЭПР.

290

325

360

Магнитное поле, мТл

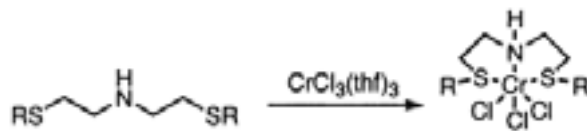


Рис. 3.



Молодые сотрудники лаборатории проф. Белова Г.П.

По материалам выполненных экспериментов подготовлено к печати две статьи, причем, одна уже принята к печати: A.V. Zaidman, I.G. Pervova, A.I. Vilms, G.P. Belov, R.R. Kayumov, P.A. Slepukhin, I.N. Lipunov «Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies of nickel(ii) based new formazane derivatives» *Inorganica Chimica Acta* ***In Press, Accepted Manuscript***, Available online 5 December 2010.

Также был представлен доклад на 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" Санкт-Петербург, ИВС РАН, 18-21 октября 2010 г.

Во время стажировки были налажены тесные контакты со многими московскими учеными: В.Р. Флид, А.Е. Поленов, П.Е. Матковский, А.Д. Помогайло, Т.С. Джабиев и многие другие.





Елена Кривошапкина

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

E-mail: chemicalfox@mail.ru

Место стажировки:

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

с 04 апреля – 29 апреля 2011 года.

Исследование свойств керамических мембран

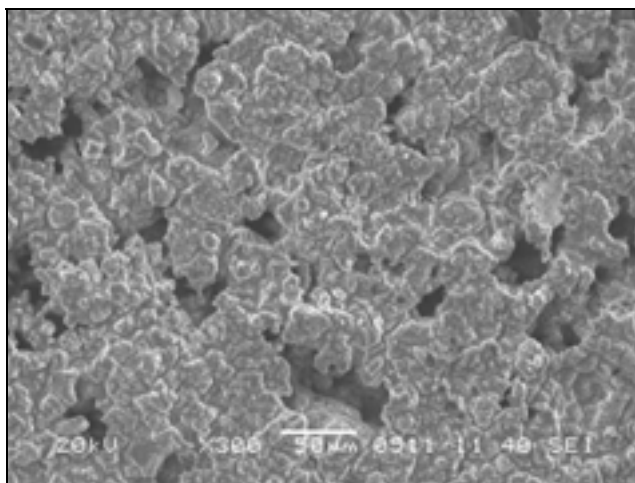
Целью научного исследования является разработка методов получения керамических мембран с селективным слоем из наночастиц и нановолокон оксида алюминия для тонкой фильтрации водных, газовых и биологических сред; получение каталитических мембранных реакторов на их основе и исследование свойств полученных систем.

Разработан способ получения микропористой проницаемой керамики с использованием минеральных ресурсов Республики Коми.

Проведено исследование с помощью растрового электронного микроскопа микроструктуры пористой проницаемой керамики кордиеритового и бокситового состава (РЭМ JEOL JSM640).

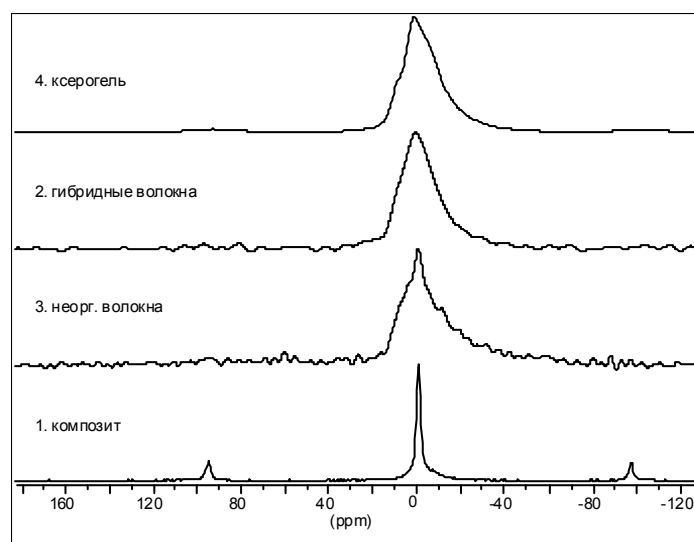


Исследование образцов с помощью растрового электронного микроскопа (JEOL JSM640)



Микрофотография поверхности пористой проницаемой керамики кордиеритового состава (РЭМ)
Размер пор керамики кордиеритового состава варьируется от 30 до 50 мкм.

Получены нановолокна оксида алюминия с использованием органо-неорганического композита. Композит, волокна органо-неорганического и неорганического составов и ксерогель исследованы с помощью ЯМР Al^{27} спектроскопии



Спектры ЯМР Al^{27} органо-неорганического композита
и продуктов на его основе

Проведено формирование каталитически активного слоя (трехкомпонентной оксидной системы CuO , Co_3O_4 , CeO_2) методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) совместно с Десятых И.В.

По результатам работы ведется оформление статей в журналы, рецензируемые ВАК:

- Исследование органо-неорганического композита – прекурсора для получения нановолокон оксида алюминия
- Формирование каталитически активного слоя методом ПСТ на микропористой проницаемой керамике
- Формирование каталитически активного слоя методом ПСТ на керамических мембранах с селективными слоями из наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

В период прохождения стажировки принимала участие в XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», доклад отмечен премией РХО им. Д.И. Менделеева.

Также принимала участие в 4 Школе по метрологии и стандартизации в нанотехнологиях и nanoиндустрии, выдано удостоверение о прохождении обучения.



XLIX Международная научная студенческая конференция
«Студент и научно-технический прогресс»



Надежда Садохина

аспирант, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
E-mail: sadok85@gmail.com

Место стажировки:

Датском техническом университете (DTU – Technical University of Denmark), Люнгбю, Дания
с 21 января по 19 февраля 2012 года.

Катализаторы на основе наночастиц оксида серебра в реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами

Целью исследования было установление основных маршрутов протекания реакции селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота (NO_x) аммиаком в присутствии H_2 при использовании в качестве катализатора систем на основе частиц Ag.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи: **определить скорость взаимодействия поверхностных нитратов с аммиаком и сопоставить это значение со скоростью H_2 -СКВ NO_x аммиаком, определенной в проточном и в стационарном режимах протекания реакции.**

Экспериментальная часть

Как показали предварительные исследования, при использовании систем на основе Ag достигается высокая скорость восстановления NO_x аммиаком в присутствии H_2 в широком температурном интервале ($T = 150\text{--}500^\circ\text{C}$), поэтому в качестве образца был выбран 1мас.% Ag/ Al_2O_3 .

Каталитическую активность в H_2 -СКВ NO_x аммиаком измеряли в проточном трубчатом кварцевом реакторе (внутренний диаметр 4 мм).

Температуру контролировали температурным контроллером «Eurotherm 2408» с термопарой К-типа. Для измерения концентрации реагентов использовали газовый FTIR-анализатор «Thermo Fisher Nicolet 6700».

Для формирования нитратных комплексов на поверхности 1мас.% Ag/ Al_2O_3 катализатор массой $m = 0.72$ г помещали в кварцевый реактор ($d = 6$ мм) и пропускали газовую смесь 0.03% NO, 0.1% H_2 , 7.5% O_2 в Ar в течение 150 мин при $T = 250^\circ\text{C}$.



Площадь поверхности катализатора 1мас.% Ag/Al₂O₃ (S_{ВЕТ}) была измерена по адсорбции N₂ с помощью измерительного прибора «Gemini».

Результаты и обсуждение

В первую очередь была определена адсорбционная емкость катализатора по NO методом ТПД. Для этого смесь 0.03% NO, 0.1% H₂, 7.5% O₂ в Ar пропускали через слой катализатора 1% Ag/Al₂O₃ до его насыщения (порядка 150 мин), сдували слабосвязанные поверхностные комплексы аргоном и проводили ТПД (рис. 2). Общее количество поверхностных комплексов составляет 100-110 мкмоль NO/г_{кат}

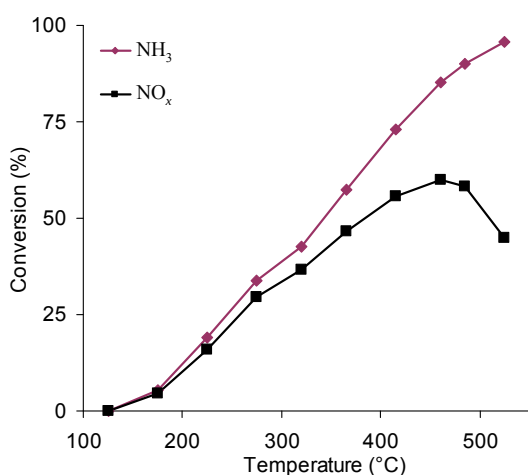


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO_x и NH₃ на 1мас.% Ag/Al₂O₃ в реакции СКВ NO_x аммиаком в присутствии H₂.

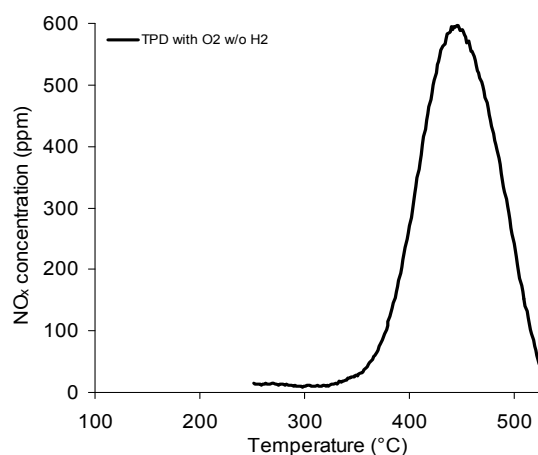


Рис. 2. Профиль ТПД после проведения адсорбции NO на поверхности 1мас.% Ag/Al₂O₃ при T = 250°C.





Антон Габриенко

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

E-mail: gabrienko@catalysis.ru

Место стажировки:

Конференция *WWMR 2010*, Флоренции, Италия

с 4 по 9 июля 2010 года.

В первых числах **июля 2010 г. во Флоренции, Италия**, проходила Международная конференция по магнитному резонансу *WWMR 2010*, объединившая две конференции, *EUROMAR 2010* и *17th ISMAR*. Конференция была посвящена достижениям в развитии метода ЯМР для научных исследований в различных областях науки. Также ведущие международные компании (Bruker, JEOL, Varian) представили свои новейшие разработки в области создания ЯМР спектрометров.



Из числа представленных докладов можно выделить несколько наиболее интересных. Доклад профессора Клары Грей, посвященный *in situ* исследованию литий-ионных батарей и топливных элементов на основе оксидов с помощью метода ЯМР высокого разрешения в твердом теле. Была продемонстрирована методология изучения данных объектов *in situ* с помощью метода ЯМР, то есть в реальных условиях работы подобных систем. Профессор Линдон Эмсли представил доклад о методах ЯМР для изучения органометаллических систем с использованием высокоскоростного (> 60 кГц) вращения под магическим углом. Также были продемонстрированы возможности метода динамической ядерной поляризации для изучения с помощью метода ЯМР твердых катализаторов. Большое количество докладов



было посвящено применению метода динамической ядерной поляризации для увеличения интенсивности сигналов в ЯМР спектрах. Данный метод незаменим для относительно быстрого получения спектров различных биологических и других систем. Использование параводорода для изучения механизмов химических реакций методом ЯМР также было широко представлено на конференции. По данной теме можно выделить доклады профессора Игоря Коптюга, Кирилла Ковтунова и Владимира Живонитко, в которых были продемонстрированы возможности данного метода для изучения механизмов гомогенных и гетерогенных каталитических реакций.

На конференции мною был представлен доклад о дейтеро-водородном обмене молекулярного водорода с бренстедовскими кислотными центрами Zn- и Ga-содержащего цеолита BEA. Интерес к моему докладу в основном был вызван используемым нами уникальным методом ЯМР для *in situ* изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций. Состоялось несколько бесед с зарубежными коллегами о методике приготовления образцов для *in situ* исследований, о способе записи ЯМР спектров при высоких температурах.



Участие в конференции дало мне возможность узнать о новых применениях и возможностях метода ЯМР для научных исследований, последних достижениях в области развития техники для ЯМР спектроскопии.

**Валентин Новиков**

научный сотрудник ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

E-mail: novikov84@gmail.com

Место стажировки:

Конференция “*Euromar-2009*”, Göteborg, Sweden

с 5 по 9 июля 2009 года

Hyperfine shifts in NMR spectra of macrobicyclic tris-dioximate complexes with encapsulated cobalt(II) ion: a new class of paramagnetic tags

Мой вклад в работу конференции:

Hyperfine shifts in NMR spectra of paramagnetic ion's complexes provide a wealth of information about structure and dynamics of investigated molecules [1]. The paramagnetic tags, containing lanthanide or d-group metal ions, are nowadays broadly used for structural characterization of complex biological system [2]. The cage complexes with encapsulated cobalt(II) ion [3] are perspective paramagnetic labels due to complete isolation of encapsulated paramagnetic ion from the media and, hence, stability of the complex and independence of its magnetic properties on the media properties. The ^1H NMR spectra of $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -substituted cobalt(II) clatrocyclate provide an example of significant pseudo-contact shifts, leading to a complete resolution of the fifteen signals of methylene group protons, otherwise heavily overlapped.



The possible functionalization by six ribbed and two apical substituents provide the rich capabilities to fine-tune the properties of encapsulated ion to achieve the properties desired. The spin-transition behavior, observed for some complexes, is also of a great interest.

Acknowledgements

This work was supported by the Zamaraev International Charitable Scientific Foundation.

References

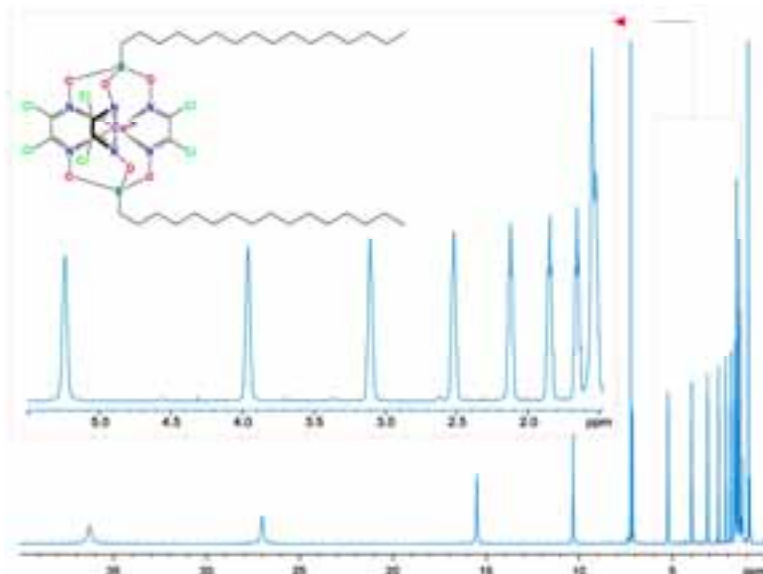
1. I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, Solution NMR of paramagnetic molecules - applications to metallobiomolecules and models, Current Methods in Inorganic Chemistry, vol.2, Elsevier, Amsterdam, 2001.
2. R.R. Sharp, Nuclear Magnetic Resonance, Volume 34, 553-596
3. Ya.Z. Voloshin, O.A. Varzatsky, Yu.N. Bubnov, Russian Chemical Bulletin, 2007, 56, 577-605.

Парамагнитный сдвиг в спектрах ЯМР

Взаимодействие инкапсулированного иона кобальта с ядрами апикальных сшивающих фрагментов привело к значительным парамагнитным сдвигам в спектрах ЯМР исследованных комплексов.

Отсутствие перекрывания сигналов пятнадцати метиленовых групп демонстрирует зависимость парамагнитного сдвига от расстояния до парамагнитного центра.

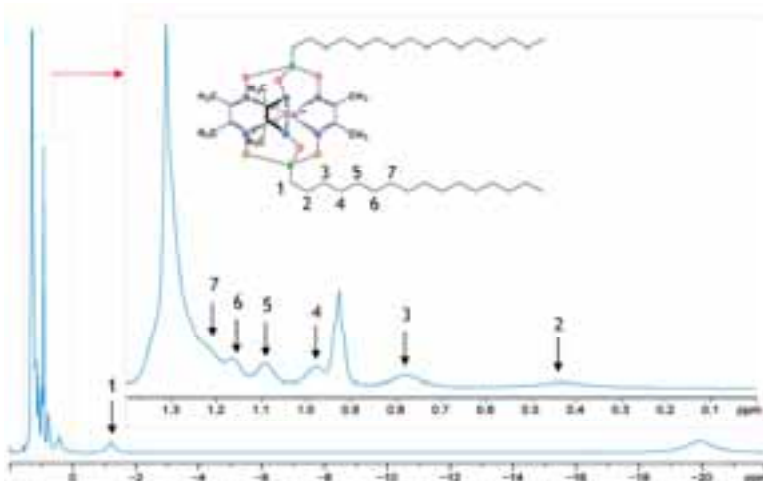
Возможное применение – парамагнитные зонды для мембран.



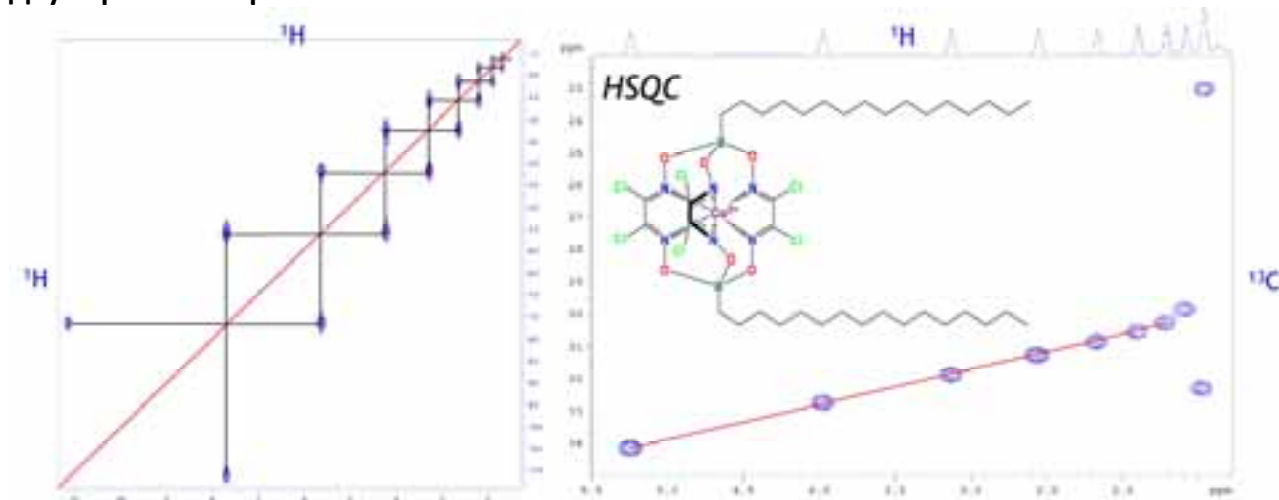
Неожиданный результат

Противоположное направление парамагнитных сдвигов в практически эквивалентном комплексе свидетельствовало о том, что замена реберных заместителей на алкильные приводит к значительным изменениям в магнитных свойствах комплексов, и, следовательно, к искажению геометрии данных соединений.

Данный эффект связан с заселенностью различных спиновых состояний.



Двумерная спектроскопия ЯМР



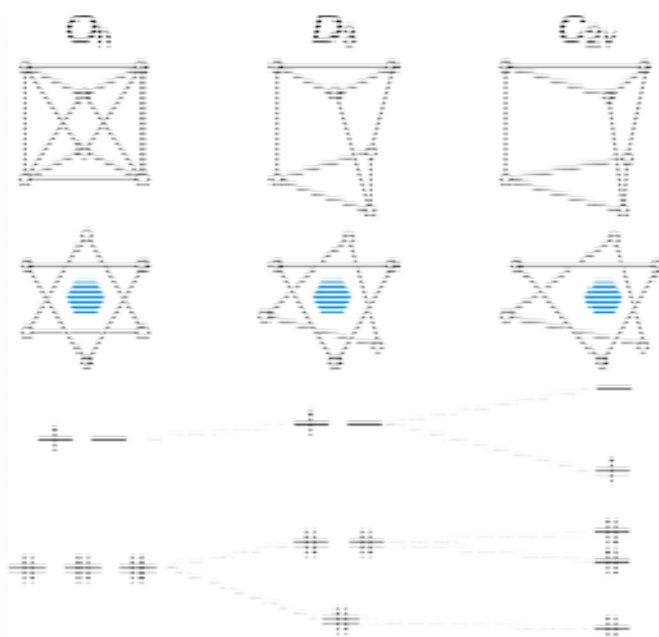
Использование 2D-спектроскопии ЯМР позволило доказать диполь-дипольный характер взаимодействия парамагнитного иона кобальта(II) с протонами и ядрами углерода и определить геометрические параметры исследованных комплексов в растворе.

Молекулярные орбитали

Анализ расщепления d-орбиталей металла показал, что в случае иона кобальта в низкоспиновом состоянии на двукратно вырожденной e_g -орбитали находится только один электрон, что приводит к Ян-Теллеровскому искажению геометрии клеточного лиганда.

В случае высокоспинового иона кобальта подобного не происходит, что объясняет более высокую симметрию указанных соединений как в растворе, так и в твердой фазе.

В конечном итоге, было показано, что приведенное объяснение находится в соответствии с данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, магнетохимии, рентгеновской дифракции и расчетов по методу DFT.



С «живой легендой» ЯМР – Альбертом Оверхаузером



Антон Гаврилов

аспирант МГУ

E-mail: gavrilov.tox@gmail.com

Место стажировки:

Рурский университет, г. Бохум, Германия

1 – 30 июня 2011года

Синтез методами «мягкой химии» ориентированных оксидных наноструктур для фотоэлектрохимического разложения воды

Цель стажировки:

Гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами синтезировать ориентированные наностержни ZnO на проводящих подложках (ITO, Si, металлический цинк). Установить, как увеличение скорости конвекционного нагрева влияет на аспектное соотношение получаемых стержней. Установить влияние скорости нагрева на фотокаталитические свойства полученных образцов.

Мезопористые наноразмерные аэрогели на основе TiO_2 , а также твердые растворы состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ с содержанием Zn до 10 мол % и размером частиц от 13 до 17 нм были получены с использованием золь-гель метода, дополненного высокотемпературной сверхкритической сушкой в изопропанол. **Методом электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции** показано, что внедрение атомов Zn в структуру анатаза не приводит к заметной деформации кристаллической структуры. Фотокаталитическая активность синтезированных порошков аэрогелей в реакции дегградации фенола и в реакции фоторазложения воды наибольшая для образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ со значительным содержанием цинка (5,0 и 10 мол %).

Гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами синтезированы ориентированные наностержни ZnO на проводящих подложках (ITO, Si, металлический цинк). Установлено, что при увеличении скорости конвекционного нагрева аспектное соотношение получаемых частиц уменьшается. В отсутствие органических реагентов не происходит формирования наноструктур оксида цинка, однако наблюдается незначительное окисление цинковой подложки с образованием оксидного слоя. Окислителем цинковой фольги является как кислород, присутствующий в ячейке (кислород, растворенный в воде и кислород в воздушной прослойке) так и вода. Установлено, что образцы, полученные при использовании микроволнового нагревания обладают фотокаталитической активностью большей чем промышленный фотокатализатор Evonik Degussa P25 (~4,7 %/мин).

Мезопористые наноразмерные аэрогели на основе TiO_2 , а также твердые растворы состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ с содержанием Zn до 10 мол % и размером частиц от 13 до 17 нм были получены с использованием золь-гель метода с последующей высокотемпературной сверхкритической сушкой в изопропанол. По данным **рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии** не было обнаружено какой-либо цинксодержащей фазы (цинк полностью растворяется в структуре анатаза). Методом электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции показано, что внедрение атомов Zn в структуру не приводит к деформации кристаллической структуры анатаза.

Установлено, что незначительное увеличение содержания цинка в образцах (до 0,5 мол %) приводит к практически линейному уменьшению фотокаталитической активности

порошков в реакции фотодегradации фенола. Установлено, что допирование диоксида титана Zn^{2+} влияет на рекомбинацию носителей заряда и Zn^{2+} выступает как центр электрон-дырочной рекомбинации. Увеличение содержания цинка в образцах с 0.5 до 10 мольных процентов приводит к увеличению фотокаталитической активности образцов. Увеличение содержания цинка в композитах приводит к увеличению ширины запрещенной зоны (с 2.96 до 3.02 эВ). Кроме того, содержание цинка также влияет на текстурные свойства образцов (увеличение объема пор и площади удельной поверхности). Мезопористость улучшает диффузию жидких реагентов в область реакции. Например, образец 10%Zn/TiO₂ обладает более высокой фотокаталитической активностью и в тоже время наибольшим объемом пор.



Конечная обработка синтезированных образцов.



Работа на установке для распылительной сушки.

Эксперимент по фотокаталитическому разложению воды проводился в вертикальном реакторе, в качестве образца сравнения использовался TiO₂ P25 Degussa. Фотокаталитическая активность синтезированных порошков наибольшая для образцов $Zn_{1-x}Ti_xO_{2-x}$ со значительным содержанием цинка 5.0 и 10 мол % – 44 $\mu\text{моль/ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$ и 50 $\mu\text{моль/ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$ соответственно, в тоже время скорость выделения водорода для недопированного образца составляет – 36 $\mu\text{моль/ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$.



Работа на установке для фотокаталитического разложения органических примесей.



Установка для фотоэлектрохимического разложения воды.



Карина Елумеева

Аспирантка ИК СО РАН

E-mail: yellowmeeva@mail.ru

Место стажировки:

Институте физики при Ecole Polytechnique Federale de Lausanne

г. Лозанна, Швейцария

с 1 сентября по 25 октября 2010 г.

Исследование механических свойств исходных и прогретых многослойных углеродных нанотрубок

Цель стажировки:

- освоение методики исследования физико-механических свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с использованием атомно-силового микроскопа;
- исследование механической прочности образцов МУНТ, полученных в Институте катализа СО РАН, а также изучение влияния высокотемпературной обработки (2200, 2600, 2800°C) на изменение модуля упругости МУНТ разных диаметров.

Исследования проводились в течение двух месяцев в Институте физики при Ecole Polytechnique Federale de Lausanne г. Лозанна, Швейцария (рис. 1А, 1Б) совместно с группой профессора Ласло Форро (рис. 2), в частности специализирующейся на синтезе и исследовании различных наноструктур. В данной лаборатории разработана методика измерения механических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием атомно-силового микроскопа (AFM).



Рис. 1. А-Схематическое изображение корпусов EPFL, Б- вид на EPFL.

Нами были синтезированы МУНТ достаточно высокого качества, структура которых после прогрева значительно улучшилась, что было зафиксировано методами ПЭМ, КР-спектроскопии и РФА.

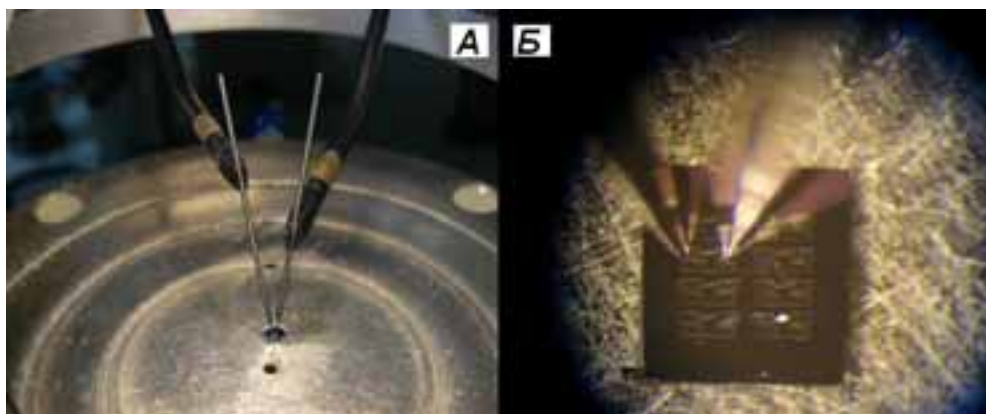
Рис. 2. Елумеева К.В. с руководителем Института физики, профессором Ласло Форро.



Проведение измерений

В работе исследовались 2 типа МУНТ: **АЕ-серия** со средним внешним диаметром **8-10 нм** и **СЕ-серия** с диаметром **20-22 нм**. Для каждого типа исследовалось 4 образца: исходные МУНТ, и 3 прогретых образца МУНТ при температурах 2200, 2600 и 2800°C (всего 8 образцов).

Для нанесения МУНТ на сетки проводился электрофорез под оптическим микроскопом.



Мембрана с установленными на ней электродами для проведения электрофореза:

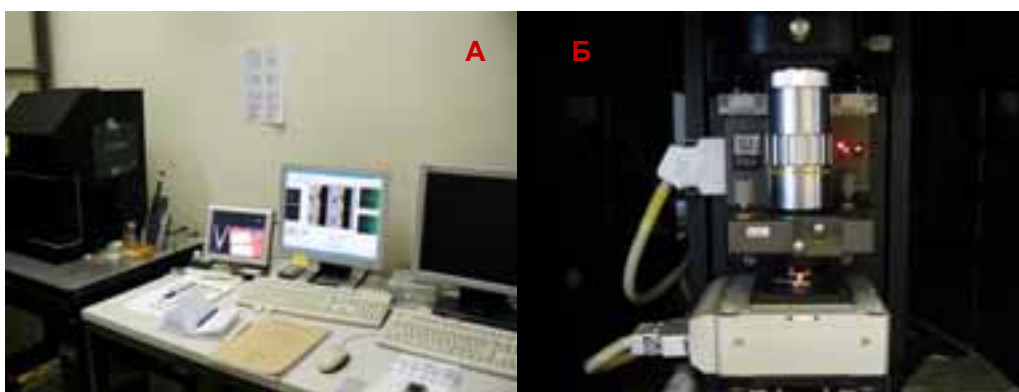
А - общий вид, Б - вид в оптический микроскоп.

Сканирующая электронная микроскопия

Далее образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (Philips FEI XL-30F) для того, чтобы найти участки, где нанотрубки пересекают дырки так, чтобы возможно было их отсканировать с помощью AFM.

AFM измерения

В тех случаях, когда удавалось найти нанотрубки, лежащие на отверстиях мембран, их механические свойства исследовали с помощью атомно-силового микроскопа PSIA XE-Series.

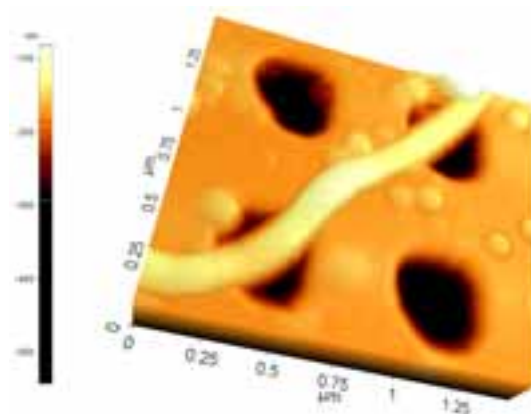


Атомно-силовой микроскоп PSIA XE-Series: А- общий вид установки, Б- внутренняя часть микроскопа, где располагается исследуемый образец и сканирующий зонд.

Сканирование осуществлялось вдоль трубки. При увеличении силы воздействия трубка более интенсивно прогибается внутрь дырки. Эти отклонения в степени провисания от начального значения позволяют оценить механическую прочность нанотрубок. Полученные с помощью AFM картинки обрабатывались в специальной программе XEI Image processing and analysis для определения степени провисания нанотрубок, где можно было наглядно увидеть профиль провисания каждой нанотрубки.

Полученные результаты. Исследования более 60 индивидуальных нанотрубок методом АСМ позволили обнаружить, во-первых, зависимость значений модуля Юнга нанотрубок от их диаметров, а во-вторых, изменения значений модуля упругости после высокотемпературной обработки.

Основным результатом, полученным за время стажировки, является установление факта увеличения модуля Юнга МУНТ после высокотемпературного прогрева при их сравнении с исходными нанотрубками с одинаковыми диаметрами. Ранее другими исследователями увеличение механической прочности после прогрева не было зафиксировано.



Изображение углеродной нанотрубки, полученное с помощью AFM. Трубка смотрится более широкой за счет сканирования зондом большого диаметра.

Дальнейшие перспективы

- 1) была освоена методика исследования механических свойств МУНТ с помощью атомно-силового микроскопа. При наличии соответствующих средств данная методика может быть реализована в СО РАН в г. Новосибирске.
- 2) была исследована механическая прочность прогретых и исходных МУНТ, полученных в ИК СО РАН. Было зафиксировано увеличение значения модуля Юнга в несколько раз для **прогретых МУНТ при сравнении с исходными нанотрубками с соответствующими диаметрами.** Разработанная нами методика прогрева МУНТ приводит к увеличению механической прочности нанотрубок, что будет способствовать получению композиционных материалов с улучшенными характеристиками.



Юрий Ларичев

аспирант Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

E-mail: ylarichev@gmail.com

Место стажировки:

European Molecular Biology Laboratory, Svergun Group,
Hamburg, Germany

28 ноября по 12 декабря 2011г.

Развитие и адаптация метода МУРР для анализа различных наноструктурированных материалов

Цель стажировки:

Повышение квалификации в области рентгеновской малоугловой дифрактометрии и ее приборной базы (в частности изучение аспектов использования 2D детекторов для анализа рассеянного излучения), освоение новейших методов обработки данных, апробация и применимость перспективных методик, разработанных для анализа биологических систем, к конденсированным наноматериалам.



Отчет о проделанной работе во время стажировки:

- Знакомство с пакетом программ ATSAS (GNOM, PRIMUS, DAMMIN/DAMMIF, MASSHA, OLIGOMER, CRY SOL, MIXTURE, GASBOR, MONSA).
- Знакомство с оборудованием и возможностями малоугловой станции X33 на DESY (C. Blanchet).
- Экскурсия на PETRA III (новый сверхяркий источник СИ в DESY).
- Освоение работы с программным обеспечением.
- Прохождение ТБ для работы на станции СИ X33/DESY.
- Съемка образцов на станции X33
- Прохождение SASQuest (тест, используемый для обучения на курсах EMBO).
- Обсуждение вопросов калибровки данных с детектора, учет пространственных неоднородностей и других искажений. Точность полученных данных и учет ошибок измерения. (П. Конарев).

Заключение

Освоены новые программы для обработки и интерпретации данных:

Программы GNOM, MIXTURE и PRIMUS применяются для первичной обработки данных, внесения коллимационной поправки в данные (если требуется), получение из кривых рассеяния корреляционной функции межатомных расстояний или распределений частиц при различных форм-факторах (в настоящее время все экспериментальные данные для полидисперсных систем обрабатываются мною исключительно с помощью этих программ).

Программа DAMMIN/DAMMIF позволяет проводить восстановление 3D формы частицы для монодисперсных систем. В ближайшем будущем планируется применить данное программное обеспечение для восстановления формы молекул гетерополиокислот и их производных, а также восстановление формы металлических частиц в золях и нанесенных металлических катализаторах с узким распределением по размерам.

Программа MONSA также позволяет восстановить форму частиц в случае неоднородных по плотности частиц. Планируется также применить данное программное обеспечение для анализа формы полипероксокомплексов, разделения вклада от вольфрамсодержащего ядра и оболочки состоящей из ЧАО.

Получена дополнительная информация об особенностях использования для малоуглового рассеяния CCD детектора. Эта информация оказалась очень полезной для группы наноструктурного анализа ИК СО РАН, поскольку ранее в целях повышения чувствительности и быстродействия дифрактометра в группе была проведена тестовая замена старого 1D детектора с гониометром на CCD детектор. При этом несмотря на существенно возросшие параметры дифрактометра, ухудшилась интерпретация данных рассеяния из-за специфических особенностей CCD детектора.

Проведена сверка данных от рассеяния очень малыми ($\approx 10\text{\AA}$) частицами (гетерополиокислоты и их производные) на лабораторном дифрактометре со щелевой коллимацией и прямыми измерениями с точечным источником на СИ, впервые показана принципиальная возможность идентификации рассеяния от объектов атомарного размера (ионы Cs^+ в водном растворе).

Получен опыт работы в области малоуглового рассеяния в одной из ведущих научных групп.



За работой на станции X33.



Сергей Корнилов

аспирант кафедры физики ГОУ ВПО ТУСУР

E-mail: kornilov@ms.tusur.ru

Место стажировки:

Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Структурный институт теплофизики экстремальных состояний (ИТЭС)

Отделение низкотемпературной плазмы № 2

Отдел пылевой плазмы № 3

с 22 сентября по 30 сентября 2009 года.

Исследование воздействия пучка, формируемого в источнике электронов с плазменным катодом, на плазменно-пылевые структуры

Цель стажировки:

- участие в проведении научных исследований воздействия пучка, формируемого в источнике электронов с плазменным эмиттером, на плазменно-пылевые структуры;
- накопление практического материала, который войдет в диссертационную работу в раздел применения электронных источников с плазменным эмиттером;
- в рамках стажировки планируется проведение работ, направленных на выявление особенностей работы источника при повышенных давлениях и улучшение его технических параметров.

Система ввода, удержания и диагностики плазменно-пылевых образований

В установке реализована схема ввода, удержания и диагностики плазменно-пылевых образований, представленная на рисунке 1.

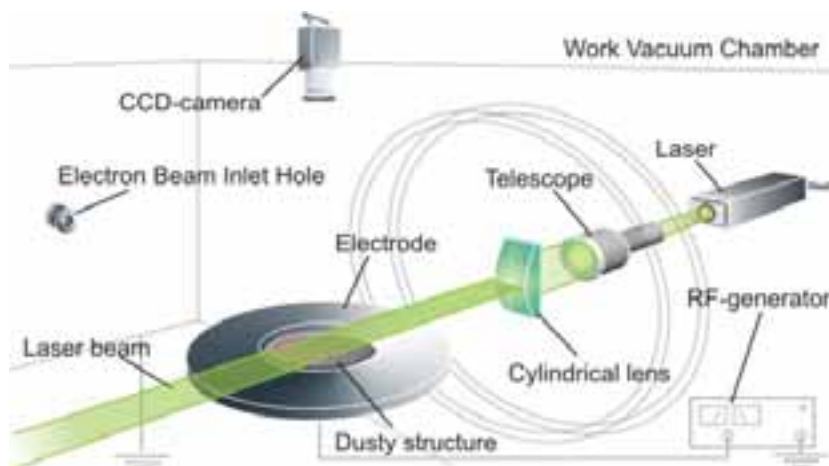


Рис. 1. Схема ввода, удержания и диагностики плазменно-пылевых образований.

Пылевая плазма создавалась и удерживалась в высокочастотном (ВЧ) емкостном разряде низкого давления. Визуализация пылевых частиц осуществлялась с помощью подсветки лазерным лучом. Рассеянный частицами свет регистрировался видеокамерой.

Большинство экспериментов по изучению свойств пылевой плазмы проводятся в атмосфере инертных газов при давлениях от 0,01 до 10 Торр. В то же время, для генерации электронного пучка, если пучок создается накалимым катодом, необходим вакуум порядка 10^{-5} – 10^{-6} Торр. Для обеспечения требуемых давлений была реализована вакуумная установка с использованием двух камер: высоковакуумной камеры с присоединённой электронной пушкой и рабочей камеры большего объема для проведения экспериментов (рис. 2).

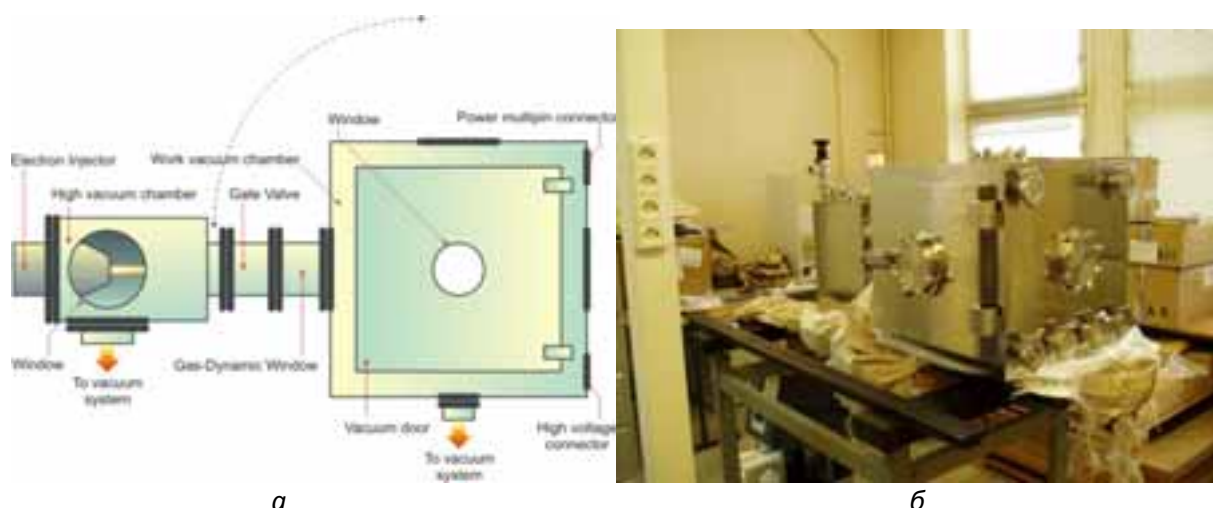


Рис. 2. Схема вакуумной установки (а), внешний вид вакуумной установки для исследования пылевой плазмы (б).

Система формирования и фокусировки электронного пучка

В установке возможны неконтролируемые изменения давления. В связи с этим для генерации электронного пучка в установке использовался источник с плазменным эмиттером. Такой тип источников работает без снижения ресурса при вакууме около 10^{-4} Торр. Это позволило не менее чем на порядок снизить перепад давления между камерами и упростить конструкцию газодинамического окна.

На рисунке 3 представлены характеристики электронного пучка источника с плазменным эмиттером, полученные в результате проведенных исследований пылевой плазмы.

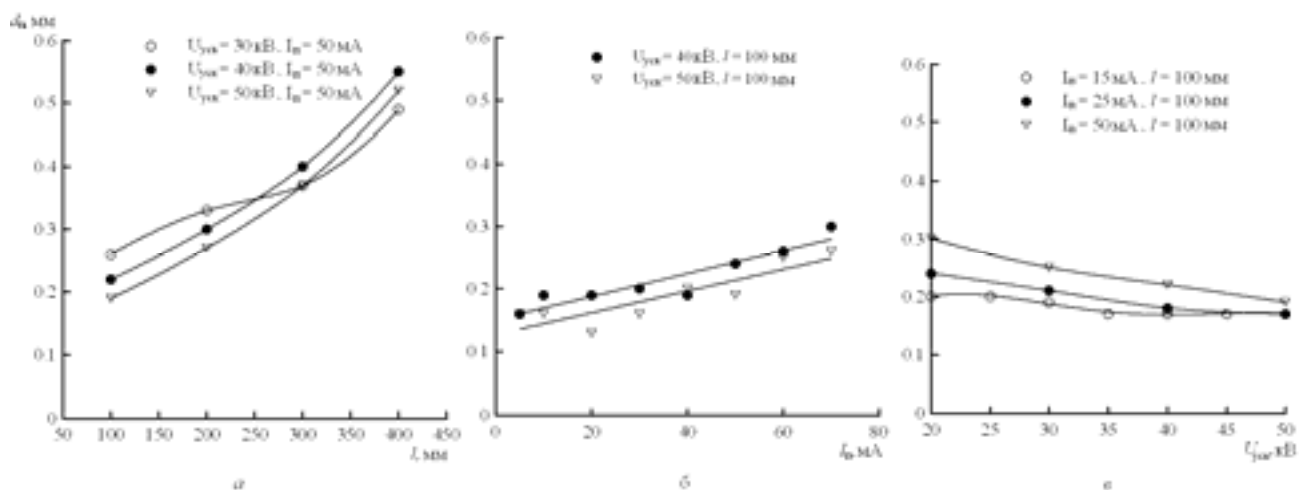


Рис. 3. Зависимости диаметра пучка, полученные при различных значениях расстояния до газодинамического окна (а), тока пучка (б) и ускоряющего напряжения (в).

Заключение

Создана установка, позволяющая проводить исследования свойств пылевой плазмы с использованием воздействия на нее электронным пучком. Применение в установке электронного источника с плазменным эмиттером существенно расширило ее функциональные возможности, повысило надежность и удобство работы при проведении экспериментов.



Людмила Милованова

к.т.н., доцент каф. «Материаловедение» ЭТИ (филиала) ГОУ ВПО «СГТУ»

E-mail: sarmilovanova@mail.ru

Михаил Епифанов

аспирант ЭТИ (филиала) ГОУ ВПО «СГТУ»

Место стажировки:

Тольяттинский государственный университет (ТГУ) (г. Тольятти),
ОАО «АвтоВАЗ» (г. Тольятти).

с 24 по 28 марта 2009 года.

Технологическая теплофизика

Цель стажировки: повышение квалификации в области технологической теплофизики, овладение современными методами теплофизического анализа механической обработки деталей, в частности, измерения контактных температур, градиента температур, физико-химических и физико-механических свойств обработанных поверхностей.

Стажировка была организована Институтом непрерывного профессионального образования ТГУ (директор Л.А.Зверева) на базе кафедры «Оборудование и технологии машиностроительного производства» (ОТПМ) Автомеханического института ТГУ (зав. кафедрой В.И.Малышев).

В лаборатории механических испытаний прошло знакомство с 5 тонной разрывной машиной с программным обеспечением фирмы «Tinius Olsen», продемонстрировано измерение продольно-крутильных колебаний с помощью датчика фирмы «Bently-Nevada». В лаборатории проводится спектральный анализ (процентное содержание 16-23 элементов) металлов на основе калибровочных матриц в режиме горения дуги или в режиме искры. Положительный заряд прикладывается к исследуемому элементу, а отрицательный- острозаточенный вольфрамовый электрод, в результате чего происходит зажигание дуги вследствие горения азота (оборудование «Worldwide Analytical Systems», Германия). В лаборатории имеется и стандартный набор оборудования для изучения твёрдости поверхности, универсальные микроскопы, тензодатчики и др.



В лаборатории кафедры ОТПМ,
к.т.н., доцент А.В.Сергеев



В лаборатории «Материаловедение»

Основные результаты стажировки

1. Степень достижения целей стажировки

Поставленные цели стажировки, сформулированные в пункте 3 раздела I, в основном достигнуты. По окончании стажировки нам были выданы Удостоверения государственного образца о прохождении обучения по программе: краткосрочная научная стажировка на кафедре «Оборудование и технологии машиностроительного производства».



2. Возможности использования изученного опыта

2.1. Теоретический материал, полученный из лекций профессора О.Б.Федосеева по вопросам теплофизики различных процессов обработки, может найти применение в подготовке теоретической части кандидатской (Епифанов М.А.) и докторской (Милованова Л.Р.) диссертаций.

2.2. Бесценный практический опыт, приобретенный в лабораториях ТГУ и на заводе ОАО «АвтоВАЗ», будет способствовать развитию теплофизики технологических процессов обработки материалов в нашем ВУЗе. Доказывает актуальность развития научного направления «Технологическая физика» с целью оптимизации технологических процессов обработки материалов, повышения производительности и качества получаемых поверхностей.



Наталья Мезенцева

Младший научный сотрудник Института катализа

им. Г. К. Борескова СО РАН

E-mail: mnv@catalysis.ru

Место стажировки:

Университет Коннектикута, США (The Connecticut Global Fuel Cell Center (CGFCC), University of Connecticut (UConn), Storrs, USA)

24 ноября – 22 декабря 2009 года

Исследование функциональных характеристик планарных топливных элементов

Работа, выполненная в University of Connecticut

С использованием кварцевых трубок для испытания планарных образцов был изготовлен реактор (рис. 1). Испытания отдельных ячеек с рабочим диаметром ~ 10 мм с тонким (~ 10 микрон) слоем электролита YSZ, показали наилучшие результаты для элементов с катодом пространственно варьируемого состава, содержащим тонкие (~ 10 мкм) промежуточные слои LSM-ScCeSZ или LSNF_{0.2}-ScCeSZ, спеченные при не очень высокой (1000°C) температуре (рис. 2). Данные результаты близки к лучшим из известных в литературе для среднетемпературных топливных элементов. Без нанесения промежуточных слоев нанокмполитов максимальные мощности находились на уровне $10\text{--}50\text{ мВт/см}^2$ вследствие сильного взаимодействия перовскитов с электролитом YSZ, приводящего к образованию изолирующих слоев цирконата лантана.

Более высокая мощность элемента, содержащего в качестве промежуточного слоя LSFN, может быть связана с более высокой проводимостью LSNF, а также с тем, что частичное растворение никеля в LSM из-за взаимодействия пористого перовскитного слоя с нанокмполитным слоем снижает его общую проводимость. При использовании катода из LSFN и промежуточных слоев композита LSFN- GDC, или, тем более, GDC, максимальная мощность была, как правило ниже, не превышая при $700^\circ\text{C} \sim 400\text{ мВт/см}^2$.

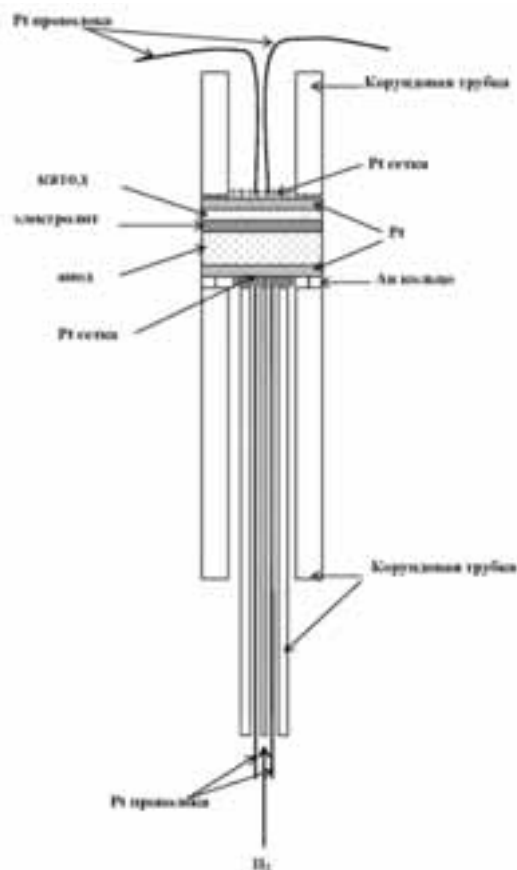


Рис. 1. Схема реактора с пластинкой.

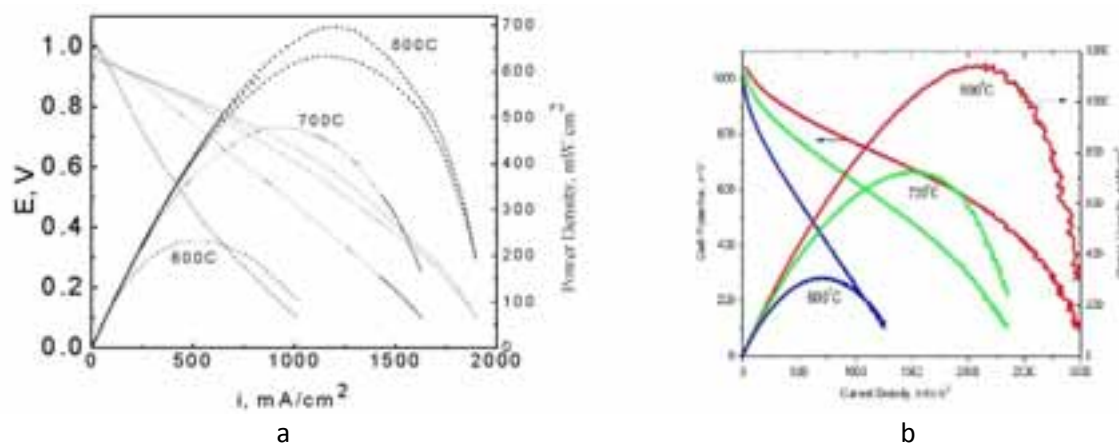


Рис. 2. Типичные вольтамперные характеристики единичных топливных элементов с катодом $\text{LaSrF}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$, тонким слоем электролита YSZ на анодной пластине Ni/YSZ и функциональным слоем между катодом и электролитом из нанокompозита LSM-ScCeSZ (a) или $\text{LaSrF}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ -ScCeSZ (b). Катодный поток-воздух, анодный – влажный водород.

Во всех случаях рабочие характеристики элементов со структурированными катодами оставались стабильными в течение десятков часов.



Рис. 3. испытательный стенд "CARBOLITE" для топливных элементов.

В связи с тем, что получены результаты высокого научного уровня, данная работа будет продолжена. Результаты работы заявлены для участия в 9 European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2010.



Владимир Усольцев

Младший научный сотрудник Института катализа

им. Г. К. Борескова СО РАН

E-mail: usoltcev@gmail.com

Место стажировки:

Центр исследования керамики и композиционных материалов

при Университете г. Авейро

с 2 ноября по 2 декабря 2010 года.

Фундаментальные основы дизайна среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

Методы исследований

Основным электрохимическим методом исследования была импеданс-спектроскопия. Напряжение между электродами регистрировали при помощи цифрового вольтметра Agilent 34401A, в качестве потенциостата использовали Autolab PGSTAT100. Измерение температуры осуществляли при помощи термопары. Состав подаваемой в измерительную ячейку газовой смеси контролировали при помощи расходомеров флоумасс. Для анализа спектров импеданса использовали программу Zview 2.7 (Scribner Associates Inc.).

Результаты

Исследования, проведенные в лаборатории Университета Авейро, были сфокусированы на изучении влияния состава газовой среды на электрохимические характеристики твердого электролита на основе оксида церия, допированного гадолинием, а также на выявлении влияния добавки, обладающей электронной проводимостью на величину проводимости твердого электролита. Таким образом, моделировался эффект, наблюдающийся в функционирующем топливном элементе при частичном восстановлении диоксида церия в фазу секвиоксида, имеющего электронную проводимость.

Качественно фазовый состав синтезированного порошка CGO характеризовали методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков, полученные двумя различными методами. Видно, что оба образца характеризуются набором рефлексов типичных для фазы $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$, имеющей структуру флюорита.

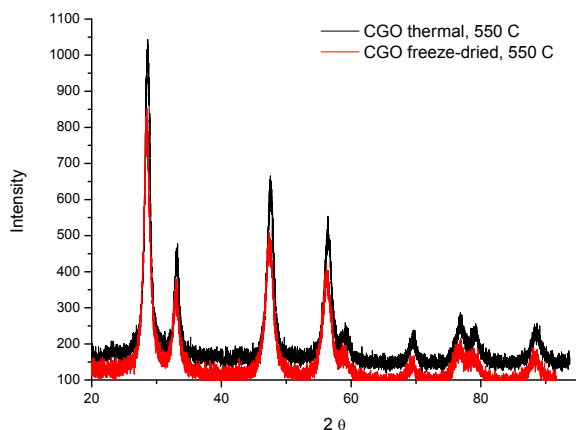


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CGO, синтезированных различными методами: термолизом (черная линия) и сушкой вымораживанием (красная линия).

С точки зрения фазового состава, образцы практически идентичны, более того, поскольку уширения дифракционных пиков близки – размеры кристаллитов CGO, синтезированных по различным методикам, также близки.

Из спектров импеданса моделировали реальный спектр. В результате получали величины сопротивления, характеризующие проводимость определенного элемента структуры твердого электролита.

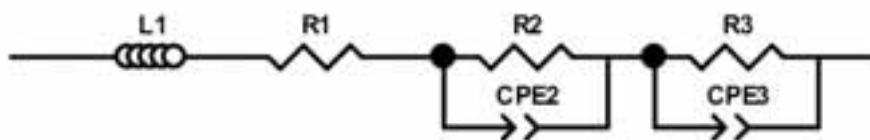


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема, используемая при анализе спектров импеданса.

В исследуемом диапазоне температуры существенного изменения сопротивления для образца CGO(Co) не происходит $R_1^{750^\circ\text{C}}=5,9$, $R_1^{800^\circ\text{C}}=5,8$, $R_1^{900^\circ\text{C}}=5,6$ Ом. Тогда как для образца чистого CGO наблюдается монотонное снижение сопротивления от 8,75 Ом при 750 °С до 6,57 Ом при 900 °С.

Состав атмосферы образца варьировали изменением состава газовой смеси кислород-азот, подаваемой в измерительную ячейку. Величина сопротивления R_2 (2-4 Ом) не зависит от температуры и, по-видимому, связана с проводимостью межфазных границ. В то же время величина сопротивления R_3 при давлении кислорода менее 10^{-2} атм быстро увеличивается до величины 42-47 Ом. При низком парциальном давлении кислорода значение этой величины практически не зависит от температуры.

Выводы

В проведенном исследовании показано, что небольшая добавка кобальта, введенная в CGO электролит, приводит к значительному изменению величины сопротивления электролита в области низких давлений кислорода, соответствующих анодной стороне топливного элемента. Снижение сопротивления электролита служит подтверждением гипотезы о том, что при формировании даже незначительного количества фазы электронного проводника в электролите происходит увеличение тока, проходящего через электролит, что снижает величину тока, вырабатываемого топливным элементом, и мощность соответственно.



Юрий Охлупин

научный сотрудник Института химии твердого тела и
механохимии СО РАН

E-mail: ohlupin@mail.ru

Место стажировки:

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
2011 год

Аттестация и изучение процессов обмена и диффузии кислорода в образцах композитных систем

Предварительные данные и предпосылки работы

Композитные материалы $(100-x)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} - x\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSFN – CGO) на основе оксидов со структурами перовскита и флюорита представляют собой перспективный класс гетерогенных смешанных проводников. Для исследований использовались высокоплотные образцы (с относительной плотностью $95 \pm 2.5\%$), синтезированные по цитрат-нитратному методу. Обнаружена корреляция k_{chem} с протяженностью межфазной границы LSFN|CGO. Установлено, что зависимости константы обмена k_{chem} от объемной доли фазы CGO в интервале парциальных давлений кислорода $0.2-3 \cdot 10^{-3}$ атм имеют максимумы при промежуточных составах композита (30–70% CGO, положение и ширина максимумов зависят от парциального давления кислорода), что соответствует обнаруженной зависимости протяженности межфазной границы от состава с максимумом при $35 \pm 5\%$ CGO



Установка по исследованию обмена и диффузии кислорода в твердофазных материалах методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы.



Вакуумная линия исследовательской установки.

Использованное оборудование

- Лазерный дифракционный анализатор гранулометрического состава Malvern Mastersizer 2000 для аттестации распределения частиц оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) по размерам.
- Анализатор «СМАРТ» (хромато-масс-спектрометрическая система Agilent 5973N, Agilent Technologies INC, США) для анализа газовой фазы над образцом при проведении экспериментов по изотопному обмену в оригинальной циркуляционной установке.
- Персональный компьютер с установленным программным обеспечением для обработки экспериментальных данных по кинетике изотопного обмена с использованием различных моделей (экспоненциальная кинетика обмена, модель Клира и Кучеры, модель двухслойной кинетики обмена и модель расчета вкладов трех типов обмена). В программном обеспечении реализованы адаптивные методы для минимизации функции суммы квадратов отклонений измеряемых величин и рассчитанных по модели бесконечной плоской пластины.

Результаты и обсуждение

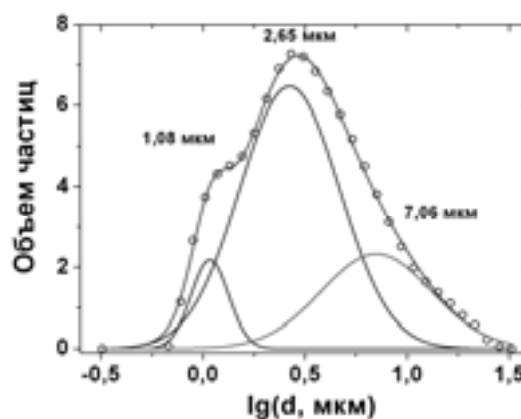
Результаты гранулометрического анализа методом лазерной дифракции показали, что порошок состоит из трех компонентов:

- частиц с наименьшим размером 1.08 мкм, которые, по-видимому, соответствуют фазе LSFN;
- частиц со средним размером 2.65 мкм, которые, вероятно, соответствуют фазе CGO
- самые крупные частицы со средним размером около 7.06 мкм, которые могут соответствовать агломератам частиц, поскольку их содержание уменьшалось при увеличении времени ультразвукового воздействия.

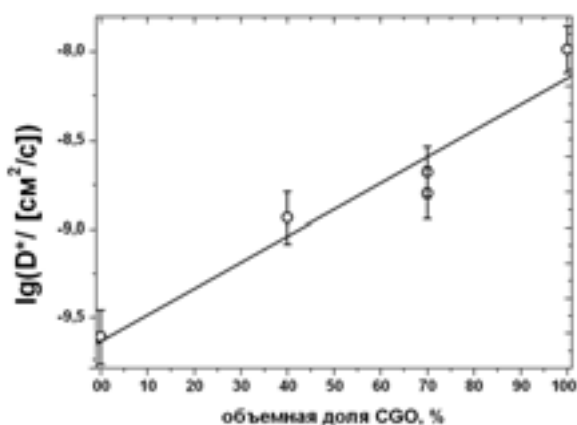
Таким образом, из приведенных данных следует, что отношение средних размеров

$$\beta = \frac{r_{\text{CGO}}}{r_{\text{LSFN}}} \approx 2.4.$$

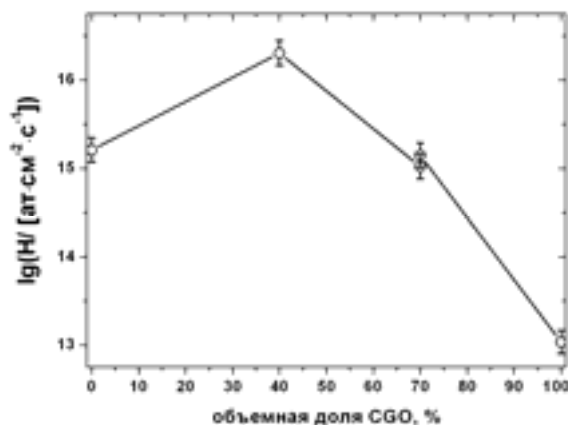
Проведено исследование обмена и диффузии кислорода в рассматриваемой системе LSFN–CGO методом изотопного обмена с анализом газовой фазы.



Распределение частиц порошка композита LSFN – 51% CGO по размерам по данным метода лазерной дифракции.



Зависимость коэффициента диффузии изотопа кислорода D^* от состава композитов LSFN–CGO при 700°C и давлении кислорода $6.6 \cdot 10^{-3}$ атм.

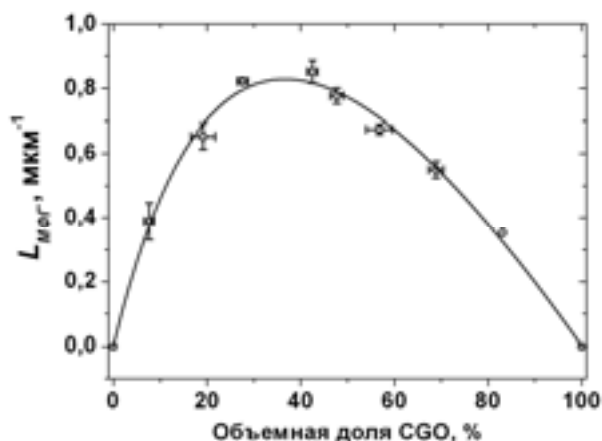


Зависимость скорости межфазного обмена H от состава композитов LSFN–CGO при 700°C и давлении кислорода $6.6 \cdot 10^{-3}$ атм.

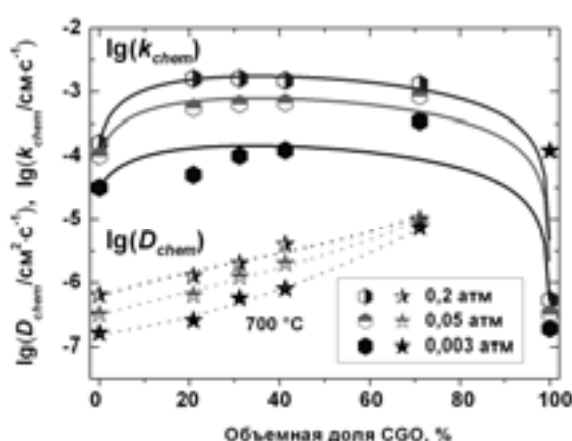
Выводы и сопоставление с ранее полученными результатами

Рассчитанное по обнаруженному распределению частиц порошка композита LSFN – 51% CGO соотношение для средних размеров частиц компонентов $\beta = \frac{r_{CGO}}{r_{LSFN}} \approx 2.4$ соответствует значению для этой величины 2.2, найденному по результатам программной обработки микрофотографий шлифов композитов.

Полученные результаты для процессов обмена и диффузии изотопа кислорода согласуются и дополняют ранее полученные данные.



Зависимость протяженности МФГ от состава композитов LSFN–CGO.



Экспериментальные зависимости k_{chem} и D_{chem} от состава композитов, а также промоделированное поведение k_{chem} (сплошные линии).

Результаты работ соответствуют задачам, поставленным перед краткосрочной научной стажировкой.

Александр Можяев

Аспирант СамаГТУ

E-mail: aleks_mozhaev@mail.ru

Место стажировки:

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
(ИППУ СО РАН) г. Омск.

с 13.09 по 16.10. 2010 года

Цель стажировки:

- Испытание синтезированных катализаторов на проточной циркуляционной установке гидроочистки дизельных фракций.
- Исследование катализаторов комплексом физических и физико-химических методов исследования (ПЭМ ВР, РФЭС, адсорбционные методы и др.).

Экологические требования к качеству углеводородных основ топлив и масел становятся более жесткими, что предполагает пониженное содержание сернистых соединений и ароматических углеводородов в их составе. Самым эффективным и рентабельным способом решения этой проблемы является создание высокоактивных катализаторов гидроочистки, которые требуют принципиально новых подходов синтеза.

Актуальным направлением в формировании активной фазы современных катализаторов гидроочистки является использование в качестве прекурсора гетерополисоединений (ГПС).

Работа была разделена на три части:

1. Синтез и исследование катализаторов гидроочистки на основе ГПС;
2. Испытание синтезированных катализаторов в процессе гидроочистки дизельной фракции на пилотной установке;
3. Исследование синтезированных катализаторов комплексом физических и физико-химических методов.

Синтез катализаторов

Таблица 1

Исходные предшественники и состав синтезированных катализаторов гидроочистки

№ п.п.	Обозначение катализатора	Используемый предшественник	Используемый промотор/прекурсор	Содержание, мас. %	
				Mo	Co
1	Co ₆ -PMo ₁₂ ГПК/Al ₂ O ₃	PMo ₁₂ ГПК	Co/CoCO ₃	10.6	3.2
2	Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ ГПК/Al ₂ O ₃	Co ₂ Mo ₁₀ ГПК	Co/CoCO ₃	10.6	3.3
3	Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ ГПК/Al ₂ O ₃	Co ₂ Mo ₁₀ ГПК	Co/CoCO ₃	12.7	3.9

Текстурные характеристики катализаторов были измерены на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота.

Катализаторы были испытаны в процессе гидроочистки дизельной фракции (содержание серы – 1,050 мас.%) на пилотной установке под давлением водорода (рис. 1).



Рис. 1. Пилотная циркуляционная установка гидроочистки дизельных фракций в ИППУ СО РАН

Содержание серы в сырье и полученных гидрогенизатах определялось рентгенофлуоресцентным методом на приборе ARLOPTIM'X WD – XRF spectrometer (Thermo Electron Corporation).

Анализ ЦВСГ проводился с использованием хроматографического метода на приборе Цвет – 800.

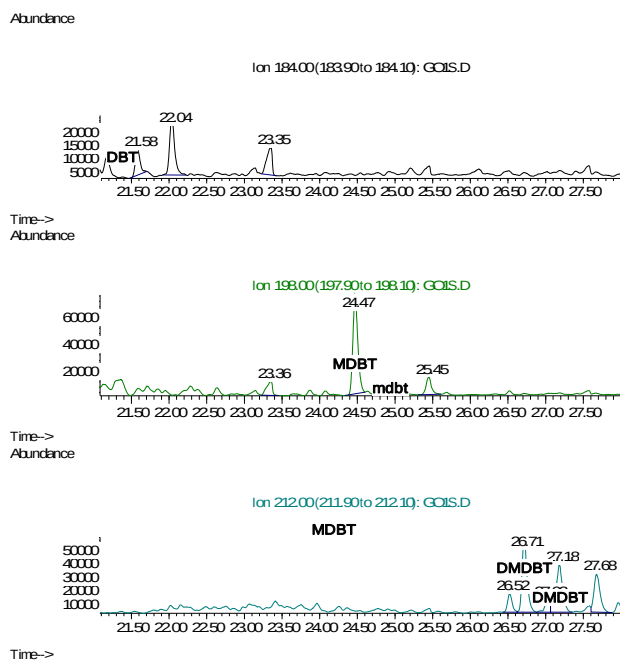
Анализ гидрогенизатов на групповой состав серы проводился с использованием метода хромато-масс-спектро스코пии на приборе серии 6890/5973N фирмы Agilent Technologies.

Результаты

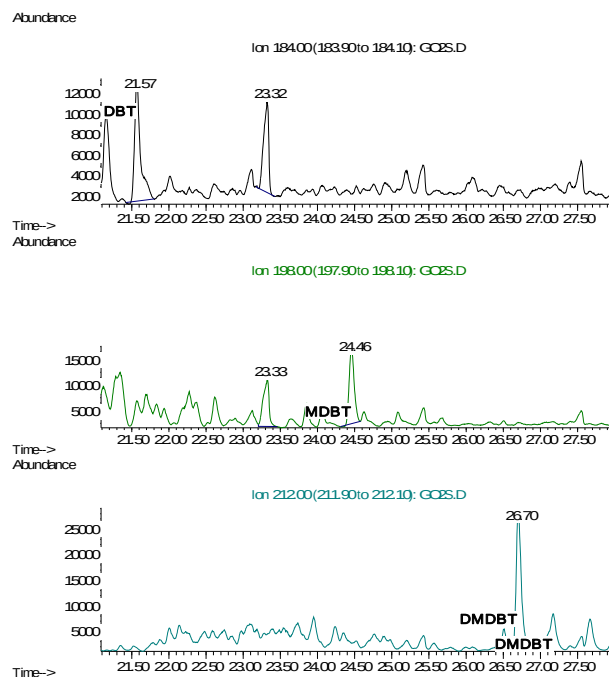
Стажировка позволила унифицировать и оптимизировать методику испытания каталитической активности синтезированных образцов на проточной циркуляционной установке. Сравнение полученных результатов за время стажировки с данными, полученными на кафедре «ХТПНГ» ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», позволило более корректно оценивать каталитическую активность катализаторов.

Групповой анализ серы показал динамику снижения S-содержащих соединений в гидрогенизатах.

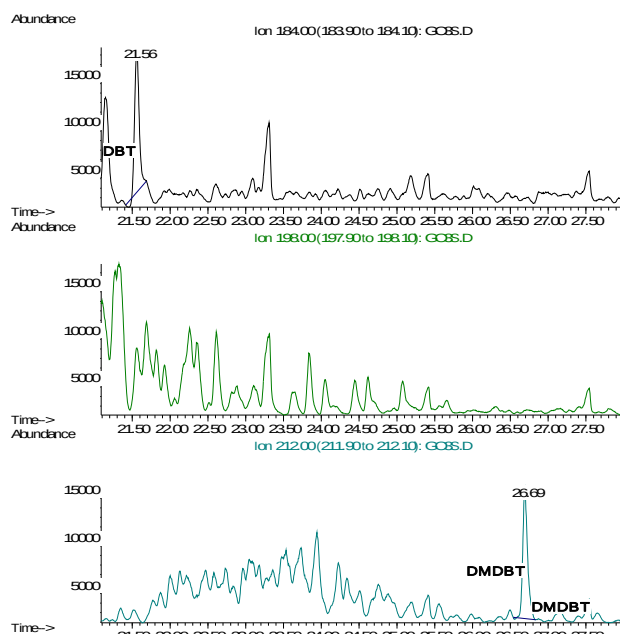
Результаты исследования ГДС активности синтезированных катализаторов в ГО дизельной фракции приведены на рис. 2а-в



a)



б)



в)

Рис. 2. Спектрограмма: а) пробы №4 $T=320^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС}=2\text{ч}^{-1}$ б) пробы № 8 $T=340^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС}=2\text{ч}^{-1}$
в) пробы № 12 $T=360^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС}=2\text{ч}^{-1}$.

Выводы:

1. Синтезированные образцы катализаторов испытаны в гидроочистки дизельной фракции на пилотной установке в непрерывном режиме в течение 96 ч.
2. Проведен анализ на групповой состав и остаточное содержание серы в гидрогенизатах.
3. Приобретены навыки работы на пилотной циркуляционной установке гидроочистки дизельных фракций.
4. Использование в качестве предшественника активной фазы $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ положительно влияет на ГДС активность.



Отбор пробы



Контрольная точка
(запись текущих параметров в журнал)