

ОБЗОРЫ

УДК 54:539.21(07)

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИБИРСКОМ ЦЕНТРЕ СИНХРОТРОННОГО И ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Б.П. Толочко^{1,2}, К.В. Золотарёв¹¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: B.P.Tolochko@inp.nsk.su

²Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 12 декабря 2015 г.

С доработки — 6 июня 2016 г.

В центре коллективного пользования "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения" на базе Института ядерной физики СО РАН разработан мощный комплекс аппаратуры, позволяющий проводить рентгеновский дифракционный эксперимент с временным разрешением с использованием синхротронного излучения в основном для институтов Сибирского отделения РАН. Разработаны и впервые реализованы методики, позволяющие исследовать динамику зарождения и образование наночастиц во время взрыва и ударно-волнового воздействия с наносекундным временным разрешением (время экспозиции рентгенограммы 73 пс), исследовать динамику структурных превращений во время химических реакций, исследовать кинетику химических превращений во время безгазового горения (СВС) с миллисекундным временным разрешением, получать структурную информацию о состоянии катализаторов и др.

DOI: 10.15372/JSC20160702

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгеновская дифракция, химия твёрдого тела, быстропротекающие реакции, детонация, электрохимия, наводораживание, наноплазмы, *in situ* исследования, структура катализаторов.

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет в рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением наблюдается существенный прогресс. Это обусловлено развитием ускорительной техники, методов генерации синхротронного излучения (СИ) и быстродействующих одно- и двухкоординатных быстрых рентгеновских детекторов. Существенный вклад в развитие дифрактометрии с временным разрешением на пучках СИ внесли ученые Сибирского отделения РАН. В данном обзоре описаны основные работающие установки, использующие рентгеновскую дифрактометрию с временным разрешением в Сибирском центре коллективного пользования синхротронного и терагерцового излучения (ЦКП СЦСТИ) на базе ИЯФ СО РАН.

В Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения впервые методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии синхротронного излучения:

— достигнуто временное разрешение в 1 мс для дифракционного эксперимента синхротронного излучения при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);

— впервые получена информация о кинетике химических превращений в зоне реакции системы никель—алюминий;

— достигнуто временное разрешение в 125 нс при экспозиции в 1 нс для исследования детонационных и ударно-волновых процессов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) синхротронного излучения;

— впервые получена информация о динамике формирования наночастиц серебра, никеля, свинца и висмута из их карбоксилатов при ударно-волновом нагружении;

— впервые получена информация о динамике формирования наночастиц алмаза при их детонационном синтезе из системы тротил—гексоген и пространственном распределении зоны зарождения наноалмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАНЦИИ СЦСТИ ДИФРАКТОМЕТРИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Экспериментальная станция "Дифракционное кино" на канале 5-б ВЭПП-3. В работах сотрудников ИЯФ СО РАН и ИХТТМ СО РАН [1] представлено описание разработанных экспериментальных установок (экспериментальных станций на каналах СИ), рентгеновских детекторов и методик. В частности, обоснован выбор и разработаны: 1) схема дифрактометра синхротронного излучения "Дифракционное кино" на канале 5-б ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН); 2) блок-схема системы регистрации рентгенограмм, реализация которых позволила запустить в работу методику для исследования быстропротекающих структурных изменений вещества. Получена серия рентгенограмм с временным разрешением 1 мс.

На этой станции выполнялись эксперименты по исследованию кинетики твердофазных реакций. Настройку на нужную длину волны производили по *K*-краю поглощения никеля. Излучение на станцию попадает из вигглера, установленного на ВЭПП-3. Конфигурация магнитного поля вигглера задает траекторию электронов, из которой на монохроматор станции излучение попадает из двух точек и под разными углами (рис. 1), поэтому от монохроматора отражаются два луча с разными энергиями. Такая схема позволила реализовать разработанный метод двухлучевого аномального рассеяния [2], в котором во время эксперимента используется одновременно два пучка СИ с различными энергиями. Использование фокусирующего монохроматора позволяет разделить пучки в пространстве и работать с каждым пучком независимо, так как разность энергий между двумя пучками невелика (18 эВ), то оба пучка оказываются сфокусированными.

Вблизи *K*-краев поглощения дисперсионные поправки к атомному фактору рассеяния имеют резонансные изменения: реальная поправка уменьшается при приближении к *K*-краю, а мнимая резко возрастает при энергиях излучения, больших энергии поглощения. Величина этого изменения зависит от близости длины волны к *K*-краю поглощения, от содержания никеля в исследуемой фазе, от результата интерференции волн, отраженных от никелевой и других подрешеток. Чтобы интерпретировать полученные изменения интенсивности, необходимо рассчитать структурные факторы для различных рефлексов, поэтому для интерпретации полученных результатов были проведены вычисления теоретических рентгенограмм для двух фаз оксида никеля: *a*-NiMoO₄ и *b*-NiMoO₄.

Для проверки метода был выполнен тестовый эксперимент, в котором измерялись интенсивности рефлексов от смеси NiO и MoO₃. Измеренная разность интенсивностей составила 18 % для рефлекса (111) NiO, а интенсивности рефлексов MoO₃ не меняются (рис. 2). Измеренную разность интенсивностей можно сравнить с расчетной, которая составляет 15,5 % для этого рефлекса.

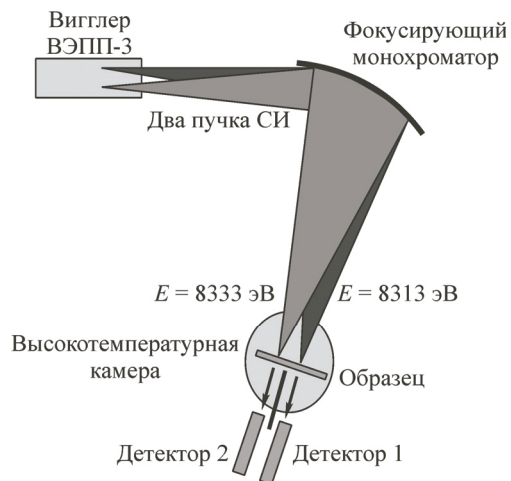


Рис. 1. Схема эксперимента с двухлучевым аномальным рассеянием

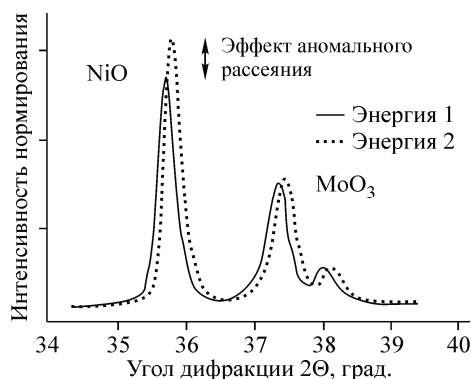


Рис. 2. Тестовый эксперимент аномального рассеяния для смеси образцов NiO + MoO₃. Разность энергий $E_1 - E_2 = 18$ эВ

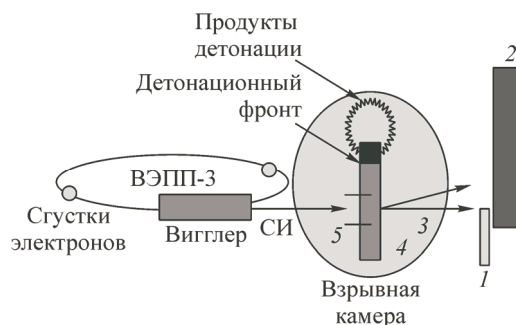


Рис. 3. Схема эксперимента МУРР для исследования детонационных процессов: детектор полного поглощения излучения (1), однокоординатный детектор DIMEX для регистрации МУРР (2), рассеянное образцом и прошедшее через образец излучение (3), взрывчатка (4), контактный детектор для запуска детектора DIMEX (5)

Экспериментальная станция "Взрыв" на канале 0-6 ВЭПП-3. Для реализации ударно-волновых экспериментов сотрудниками ИЯФ СО РАН и ИХТТМ СО РАН [3—5] разработан и практически реализован проект экспериментальной станции синхротронного излучения "Взрыв" на ВЭПП-3 (рис. 3). Это уникальная экспериментальная установка, на которой в 2000 г. начаты *in situ* рентгенодифракционные исследования процессов в веществе в экстремальных условиях, вызванных воздействием ударных и детонационных волн. Около 14 лет это была единственная установка в мире. В 2014 г. в APS (США) запущен ее аналог [6].

На станции для ударно-волновых процессов получена экспозиция 1 нс с интервалом регистрации 125 нс, количество кадров 32. Параметры скоростного эксперимента определяются параметрами временной структуры СИ: на ВЭПП-3 длительность банча 1 нс, период 125 нс либо 250 нс. Такие же параметры имеет и дифрагированное излучение.

Станция состоит из трех основных узлов: 1) блок формирования пучка СИ; 2) взрывная камера; 3) блок регистрации. Блок формирования пучка СИ включает в себя: коллиматор вертикальный (минимальная апертура 10 мкм, шаг регулировки 1 мкм), коллиматор горизонтальный (минимальная апертура 100 мкм, максимальная 16 мм, шаг регулировки 10 мкм). Взрывная камера имеет входное и выходное бериллиевые окна (толщина 2 мм) для СИ и выдерживает взрыв тротила весом 15 г. В блоке регистрации установлен быстрый электромагнитный затвор, открывающий пучок СИ на время эксперимента порядка 10 мкс, а также ловушка первичного пучка для МУРР и быстрый однокоординатный детектор DIMEX. При поддержке РФФИ в 2015 г. параметры DIMEX существенно улучшены — число кадров увеличено с 32 до 100, временное разрешение улучшено с 500 до 100 нс. Это рекордные параметры рентгеновского дифракционного эксперимента.

На станции реализованы следующие экспериментальные методики с наносекундным временным разрешением: 1) определение трехмерного распределения плотности вещества в осесимметричном случае [7—9] по данным измерения двухмерной карты коэффициента поглощения рентгеновского излучения (рис. 4); 2) получены данные об ударно-волновом сжатии различных веществ [10, 11]; 3) исследование динамики развития флуктуаций электронной плотности в веществе методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис. 5).

Экспериментальная станция "Прецизионная дифрактометрия" на канале № 6 ВЭПП-3. Канал СИ № 6. Станция, смонтированная на канале № 6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3, предназначена для исследования структуры и структурных превращений в твердом теле под воздействием различных внешних условий методами рентгеновской дифракции с разрешением по времени [12]. Эксперименты на станции проводятся с использованием монохроматического излучения с дисперсией по углу. Станция включает в себя монохроматор и систему коллимации излучения, систему детектирования дифрагированного образцом излучения, рентгеновские камеры, в которых помещается образец и могут быть созданы различные усло-

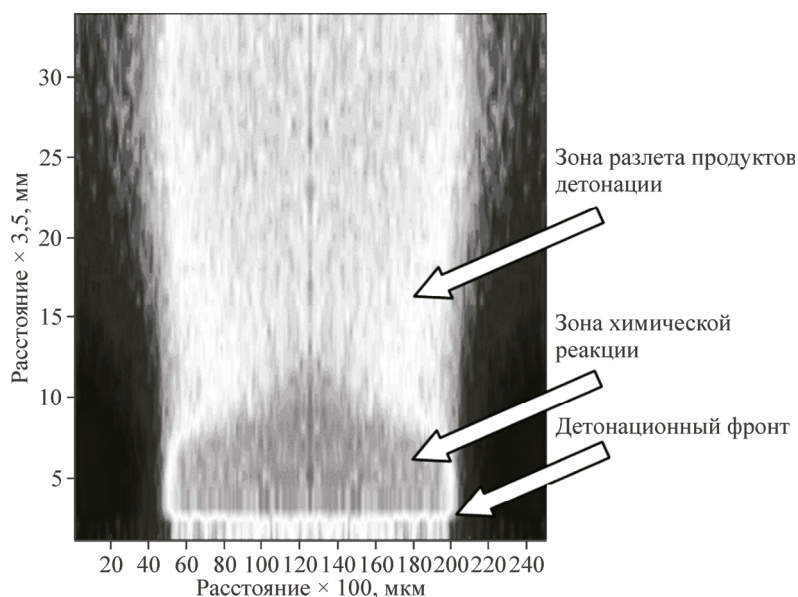


Рис. 4. Экспериментальные данные, полученные с использованием однокоординатного детектора DIMEX, при исследовании распределения плотности за фронтом детонации во время взрыва системы тротил—гексоген. Плотность цвета рисунка соответствует различной интенсивности прошедшего через образец пучка СИ

вия, а также вспомогательное оборудование. Монохроматизация первичного "белого" пучка СИ осуществляется однократным отражением излучения от плоского совершенного кристалла с отклонением монохроматического пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол. Величина угла определяется геометрическими условиями расположения станции и составляет $\sim 30^\circ$ к медианной плоскости накопителя. Рабочая энергия излучения зависит от типа кристалла, используемого в качестве монохроматора. На станции применяются три типа кристаллов — Ge(111), Si(111) и Si(220). Выбор рабочей энергии диктуется условиями эксперимента, возможные значения энергий (длин волн) излучения составляют 7,162 кэВ (0,1731 нм) для кристалла Ge(111), 7,460 кэВ (0,1662 нм) для Si(111) и 12,183 кэВ (0,10176 нм) для Si(220). Вертикальный размер пучка ограничен входными щелями дифрактометра шириной $\sim 0,1 \div 0,2$ мм, энергетическое разрешение монохроматора оценивается как $\Delta E/E = \Delta \lambda/\lambda \sim 10^{-4}$. Регистрация рентгенограмм в процессе эксперимента производится позиционно-чувствительным рентгеновским однокоординатным детектором "ОД-3М-350" [13], разработанным и созданным в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Детектор позволяет фиксировать дифрагированную интенсивность одновременно в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с дискретностью $\sim 0,01^\circ$. Конструкция детектора допускает микросекундное разрешение по времени, однако характерные времена исследуемых процессов не требуют столь высокого быстродействия, и экспозиция составляет, как правило, от одной до нескольких десятков секунд на кадр. Детектор установлен на прецизион-

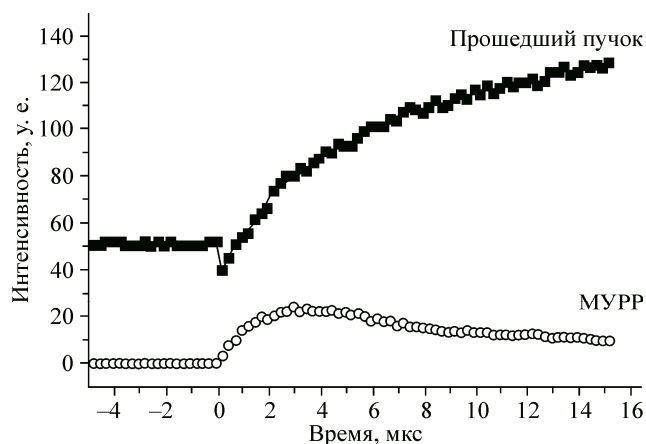


Рис. 5. Экспериментально изменяемая германиевым точечным детектором интегральная интенсивность МУРР и прошедшего излучения через тротил во время его детонации

ном гониометре "HUBER 480" и может быть позиционирован по углу 2Θ в требуемое положение, определяемое конкретными условиями эксперимента. Непосредственно перед проведением измерений выполняется градуировка детектора по рентгенограмме стандартного образца корунда. Процедура градуировки состоит в сопоставлении номера канала детектора соответствующему углу дифракции на рентгенограмме. Градуировку производят при том положении детектора, которое будет рабочим для данного конкретного эксперимента. В случае необходимости детектор может быть оперативно перемещен в требуемую позицию поворотом гониометра на заданный угол. В комплект экспериментальной станции входят рентгеновские высокотемпературные камеры НТК-2000 и ХРК-900 производства "Anton Paar", Австрия. Камера НТК-2000 предназначена для проведения рентгенодифракционных исследований структуры и структурных превращений в образце под действием высокой температуры на воздухе, в инертной среде или в вакууме. Температурный диапазон варьируется от комнатной температуры до $\sim 1300\div 1400$ °С на воздухе и до 2000 °С в вакууме при давлениях не ниже 10^{-7} мбар.

Экспериментальная станция "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении" на канале 4 ВЭПП-3. Станция предназначена для *in situ* дифракционных исследований с временным разрешением в жестком диапазоне энергии СИ [14]. На станции применяется метод, при котором тонкий пучок ($0,4\times 0,4$ мм) монохроматического излучения ($\lambda = 0,3686$ Å) проходит сквозь слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двумерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения используется детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 фирмы Marresearch. Рентгеновское излучение, попавшее на экран, запоминается веществом экрана и может быть считано путем сканирования экрана специальным устройством. Таким образом, можно считать, что данный детектор состоит из 9 миллионов ячеек размером 100×100 мкм, расположенных на круге диаметром 345 мм. Такая детектирующая система обладает большим динамическим диапазоном (от 1 до ~ 65000 градаций интенсивности) и высокой линейностью получаемых значений интенсивности. По координатам пиксела вычисляется угол дифракции для всех элементов изображения. Интегрируя полученные данные по всем направлениям, получаем функцию зависимости интенсивности от угла дифракции с высокой статистической точностью, даже если интенсивность на отдельном элементе мала.

ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ В СЦСТИ

Исследование СВС. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — это один из перспективных методов получения тугоплавких соединений (рис. 6). Реакция инициируется пороховым зарядом, а дальше развивается за счет тепла, выделяемого реакцией. Исходный образец — это спрессованный брикет из смеси порошков исходных компонент. Если реакцию инициировать с одной стороны образца, то фронт реакции движется по образцу со скоростью от нескольких миллиметров в секунду до десятков метров в секунду (см. рис. 6). Температура в зоне реакции может достигать 5000 °С, что и позволяет синтезировать тугоплавкие соединения.

До настоящего времени в литературе ведется дискуссия: 1) взаимодействие никеля с алюминием происходит через твердую или жидкую фазу, так как очевидно, что температура плавления Al существенно меньше температуры реакции; 2) образуются ли промежуточные фазы во время реакции? Впервые в мире авторам удалось получить экспериментальные данные о развитии СВС для этой системы с временным разрешением 5 мс и, кажется, ответить на эти вопросы [15].

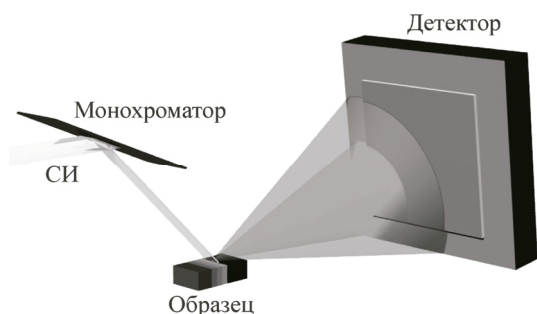
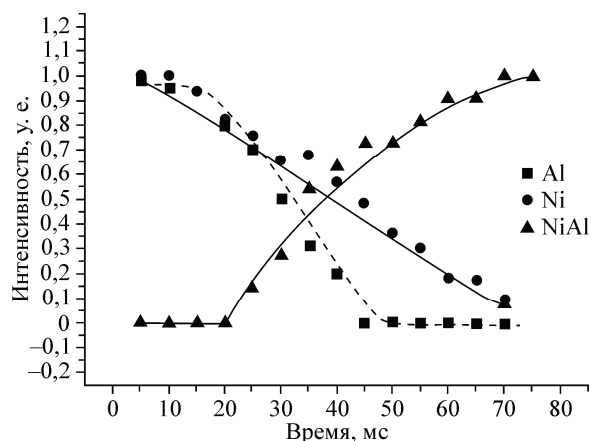


Рис. 6. Схема эксперимента по СВС с использованием двухкоординатного детектора ДЕД-5

Рис. 7. Динамика фазовых превращений в зоне горения системы Ni + Al в течение 70 мс



Учитывая эффекты, зафиксированные во время реакции, процесс синтеза можно разбить на четыре стадии.

Первая стадия (0—20 мс). Обнаружен интересный экспериментальный факт: при подходе к исследуемому участку образца (торец таблетки, облучаемый пучком СИ) интенсивность рефлексов никеля начинает резко уменьшаться, в то время как интенсивность рефлексов алюминия остается без изменений. В это же время наблюдается смещение положения рефлексов никеля и алюминия в область меньших углов, что свидетельствует о быстром нагреве частиц исходных компонент.

Следует отметить, что темп нагрева алюминия на этой стадии более высокий, чем никеля, и, следовательно, алюминий нагревается до более высокой температуры, чем никель. Этот процесс продолжается в течение 20 мс и за это время расходуется 14 % никеля. Рефлексы от продуктов реакции не появляются, поэтому можно сделать предположение, что никель активно диффундирует в сильно разогретый алюминий, образуя твердый раствор.

Вторая стадия (20—45 мс). В начале этой стадии рефлексы алюминия начинают уменьшаться. Интенсивность уменьшается до полного исчезновения рефлексов к концу второй стадии. За это же время интенсивность рефлексов никеля уменьшается на 40 %. Появляются рефлексы продукта реакции NiAl. Суммарный рост интенсивности рефлексов продукта составляет 50 % от конечной интенсивности рефлексов (процент от интенсивности рефлексов после окончания реакции). В середине стадии наблюдается резкое возрастание фона, свидетельствующего о начале плавления алюминия.

Третья стадия (45—70 мс). Рефлексы алюминия уже отсутствуют, а рефлексы никеля уменьшаются до полного исчезновения. Интенсивность рефлексов моноалюмината никеля растет и достигает максимума. Вероятнее всего, на этой стадии происходит взаимодействие твердых частиц никеля с расплавленным алюминием. Изменение интенсивности никеля составляет 46 % от исходной интенсивности. Диффузный фон продолжает увеличиваться (рис. 7).

Четвертая стадия (70—70000 мс). Интенсивности рефлексов исходных реагентов уже отсутствуют. Интенсивность конечного продукта не меняется со временем. Дебаевские кольца рентгенограммы распадаются на отдельные рефлексы от отдельных кристаллитов, что свидетельствует о протекании процесса рекристаллизации. Интенсивность этих рефлексов увеличивается. Одновременно происходит рост кристаллитов, о чем свидетельствует геометрический рост площади рефлексов. Диффузный фон уменьшается и практически исчезает.

Вывод. Современный уровень развития техники на пучках СИ позволяет исследовать изменения структуры вещества во время процесса СВС с временным разрешением порядка 5 мс и получать принципиально новую, недоступную ранее информацию о кинетике химической реакции, о появлении или отсутствии промежуточных фаз [16—21].

ДЕТОНАЦИЯ И УДАРНО-ВОЛНОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Синтез алмазов из взрывчатых веществ. Аналогично детонации, возникновение сигналов МУРР наблюдается при прохождении мощных ударных волн по органическим веществам, богатым углеродом. В этом случае ударная волна обеспечивает как высокое давление, так и сильный разогрев, достаточный для глубокого распада исходной органики. Поводом для таких исследований явилось обнаружение алмазной фазы в смесях мощных ВВ с органическими веществами (бензол, ацетон, парафин, гексан, этанол) и графитом [22].

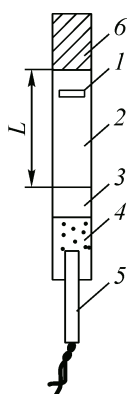


Рис. 8. Общий вид экспериментальной сборки заряда: место наведения пучка СИ (1), исследуемое вещество (2), прессованный октоген (3), насыпной октоген (4), детонатор (5), тяжелая преграда (отражатель ударной волны) (6)

Определенный интерес исследованию ударного сжатия придает возможность сравнить с классическими взрывчатыми веществами (ВВ) обычные (невзрывчатые) богатые углеродом соединения и те ВВ, нормальная детонация которых в условиях эксперимента невозможна из-за экстремально больших критических диаметров.

С другой стороны, исследования механизма образования свободного углерода и его конденсации может пролить свет на физику ряда явлений в ударно-волновых и детонационных процессах.

Вид экспериментальной сборки заряда изображен на рисунке (рис. 8). В данных экспериментах регистрировали изменение интенсивности пучка СИ, проходящего через сжимаемое ударной волной вещество, и величину МУРР. Причем в ряде экспериментов сигнал МУРР фиксировали двумя детекторами для двух областей спектра. Детектор из кремния регистрировал "мягкую" компоненту (примерно 7—15 кэВ), а детектор из германия — "жесткую" (15—30 кэВ).

При подготовке эксперимента исследуемое вещество отливали в виде столбика высотой 12 мм на прессованную (до плотности $1,64 \text{ г/см}^3$, кроме особо оговоренных случаев) шашку диаметром 12,5 мм и высотой 12 мм мощного ВВ из октогена, гексогена или ТЭНа. Иницирование шашки прессованного ВВ осуществляли высоковольтным детонатором через заряд насыпного октогена.

Для усиления сжатия и замедления разгрузки к столбику исследуемого вещества приплавляли преграду, представляющую собой латунный цилиндр длиной 25 мм и диаметром 12,5 мм, формировавшую вторичную (отраженную) ударную волну.

Пучок рентгеновского излучения проходил посередине столбика исследуемого вещества и регистрировался детектором прямого пучка, детекторы МУРР располагались выше и ниже под углами $\approx 10^{-3}$ рад.

Ниже приведены результаты экспериментов измерения плотности по изменению интенсивности проходящего рентгеновского пучка СИ через сжимаемое ударной волной вещество и величины МУРР, даваемого частицами конденсированной плотной фазы. В качестве сжимаемых сред был выбран ряд ароматических соединений с различным числом нитрогрупп в молекуле: нафталин, изомерные смеси моно-, ди- и тринитронафталинов, динитротолуола, динитробензола, из которых нафталин и его мононитропроизводные не являются взрывчатыми веществами, а остальные — слабые ВВ с большими критическими диаметрами. Кроме того, в этих же условиях были проведены эксперименты с прессованными образцами пикриновой кислоты, нитрогуанидина и смеси фторопласта-4 с алюминием (27 % Al). Дополнительно было проведено исследование при ударном сжатии очищенного порошка УДА и аналогичного порошка, смоченного водой.

Для синтеза наноалмазов использовались прекурсоры: адамантан, стеариновая кислота, карбоксилаты металлов и традиционно используемый прекурсор для синтеза наноалмазов — тринитротолуол (ТНТ).

Детонационный синтез наноалмазов из ВВ с отрицательным кислородным балансом. При использовании тротила в качестве ударно-волнового прекурсора (система тротил—гексоген (ТГ) 50/50 в цилиндрическом заряде) наблюдали появление мощного сигнала в области малых углов [23].

Сигнал МУРР появляется и при детонации ТНТ без добавок гексогена. Рост сигнала МУРР начинается во время сжатия в детонационной волне, когда пучок СИ попадает в зону химической реакции и продолжается в течение ≈ 2 мкс. Спад длится в течение сотен микросекунд. Максимальное значение сигнала МУРР в 2—3 раза превосходит сигнал от конечного продукта — шихты. Авторы считают, что МУРР при детонации исследованных ВВ обусловлен части-

цами конденсированного углерода. Это подтверждается фактом увеличения МУРР с ростом отрицательного кислородного баланса у индивидуальных ВВ. Значения максимальных сигналов МУРР для исследованных ВВ хорошо коррелируют с выходом ультрадисперсных алмазов из этих ВВ.

Были проведены контрольные эксперименты с плоскими зарядами из ТГ 50/50. В этих экспериментальных условиях число частиц N остается в первый момент постоянным, так как на пучок СИ движется плоская детонационная волна, а не цилиндрическая, как в предыдущих экспериментах. Тем не менее сигнал МУРР все равно растет в течение ≈ 2 мкс.

Использование детектора DIMEX позволило получить информацию о распределении малоуглового излучения по углу с экспозицией 1 нс. Обработка снятых во время детонации серии кривых МУРР с интервалом 250 нс позволила получить информацию о динамике роста размера наночастиц. Обнаружено, что в течение 4 мкс средний размер наночастиц алмаза меняется от 50 до 80 Å.

Построена 3-мерная модель, предполагающая существование зоны, где наиболее интенсивно происходит образование наночастиц алмаза. Предложенная модель потребовала проведения дополнительных экспериментов, осуществление которых подтвердило основные положения модели [24—26].

Изменение гидродинамических условий разлета продуктов детонации (ПД) как инструмент для управления кинетикой роста наноалмазов. Предположение о том, что начало образования кристаллов наноалмазов происходит во время разгрузки, можно экспериментально проверить. При подготовке эксперимента использовали тот факт, что газодинамические процессы, происходящие в ПД, существенным образом зависят от условий разлета ПД: разлет в вакуум происходит наиболее быстро, а если ВВ окружено оболочкой — медленнее. Скорость разгрузки зависит также от материала оболочки. Условия разгрузки ПД напрямую зависят от условий разлета. Следовательно, меняя материал оболочки и ее толщину, можно управлять условиями разгрузки и, соответственно, кинетикой образования наноалмазов. Это предположение и было проверено экспериментально методом МУРР с использованием СИ [27].

Для постановки этого эксперимента необходимо, чтобы материал оболочки удовлетворял следующим требованиям: 1) прозрачность для рентгеновского излучения; 2) отсутствие МУРР от этого материала как во время воздействия ударной волны, так и во время разрушения и разлета; 3) отсутствие токсичных материалов после воздействия экстремальных условий детонации; 4) относительная дешевизна приобретения и изготовления. Использование бериллия идеально удовлетворяет условиям 1) и 2), но противоречит условиям 3) и 4). После выполнения расчетов и серии тестовых экспериментов мы остановились на полиметилметакрилате (ПММА).

Схема эксперимента показана на рис. 9. Было проведено три серии экспериментов с использованием оболочек толщиной 1,5, 3 и 6 мм. В качестве ВВ использовалась смесь TNT/RDX (1:1). Экспериментально обнаружено, что, как и ожидалось, установка оболочки существенным образом влияет на динамику развития интегрального сигнала МУРР: оболочка толщиной 1,5 мм уменьшает производную dI/dt от $6000 \cdot 10^9$ (ВВ без оболочки) до $3200 \cdot 10^9$ имп/с, а оболочки толщиной 3 мм и 6 мм — до $2400 \cdot 10^9$ и $1500 \cdot 10^9$ имп/с соответственно (рис. 10).

Учитывая, что установка оболочки приводит к дополнительному поглощению первичного пучка СИ и рассеянного излучения МУРР, необходимо сделать коррекцию кривых зависимости МУРР от времени. Поглощение рентгеновского излучения с энергией 20 кэВ для оболочек толщиной 1,5, 3 и 6 мм составляет 10, 19 и 34 % соответственно.

Таким образом, экспериментально показано, что изменение условий разгрузки ПД (замедление) приводит к изменениям условий образования наноалмазов, а именно к замедлению кинетики этого процесса.

Построив график зависимости dI/dt от толщины оболочки, можно сделать экстраполяцию экспериментальной кривой в область больших толщин муфты. Экстраполированная кривая пересекает ось абсцисс около значения 15 мм. Следовательно, можно сделать вывод: при толщине порядка 15 мм наноалмазы не будут образовываться в области прохождения пучка СИ. Такой

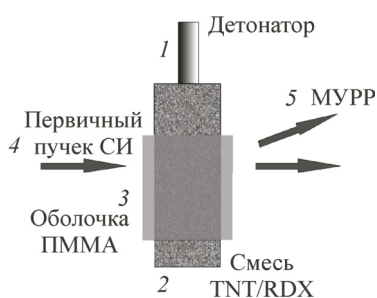


Рис. 9. Схема эксперимента по влиянию гидродинамических условий разлета продуктов детонации на кинетику образования детонационных наноалмазов: детонатор (1), взрывчатка (2), оболочка из ПММА (3), первичный пучок СИ (4), МУРР (5)

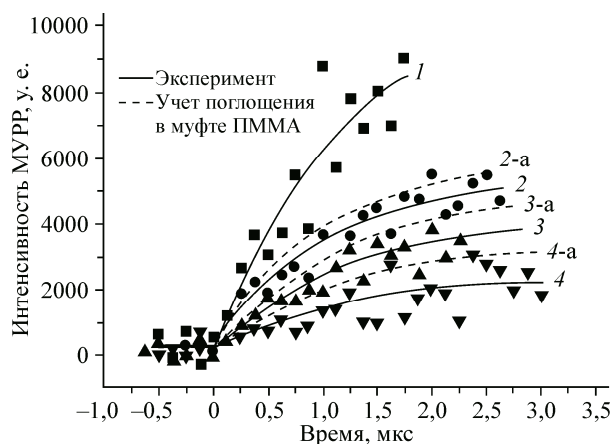


Рис. 10. Поведение сигнала МУРР во время детонации системы тротил—гексоген (50/50) при использовании оболочек из ПММА различной толщины: без оболочки (1), 1,5 (2), 3 (3) и 6 мм (4)

формальный вывод имеет конкретное физическое объяснение — установка оболочки приводит к смещению фронта разгрузки ПД, и, следовательно, удаляет область образования наноалмазов от фронта детонации на расстояния, сравнимые с диаметром заряда.

Таким образом, исследуя процесс детонационного синтеза наноалмазов, обнаружено, что, увеличивая время нахождения реагента в экстремальных условиях, скорость образования зародышей алмаза замедляется несмотря на то, что при этих физических условиях углероду выгоднее формировать алмазную структуру. Меняя условия эксперимента, удалось научиться регулировать скорость зародышеобразования алмазов в широких пределах.

Экстраполируя полученные данные, показано, что можно полностью остановить процесс зарождения наноалмазов.

Ударно-волновой (УВ) синтез наночастиц Ag, Bi, Co, Pb. Опыт, полученный в экспериментах по термическому разложению карбоксилатов серебра в диапазоне температур 100—300 °С [63], был использован для постановки экспериментов по термическому разложению карбоксилатов Ag, Bi, Co, Pb в экстремальных условиях высоких температур (до 5000 °С) и давлений (300 кбар). Экстремальные условия достигались при ударно-волновом нагружении этих карбоксилатов. Информация об образовании наночастиц была получена в режиме *in situ* на пучке СИ методом МУРР с наносекундным временным разрешением [28]. Методом МУРР обнаружено, что через несколько наносекунд после ударно-волнового воздействия на карбоксилаты появляется малоугловое рассеяние от наночастиц, образовавшихся при разложении карбоксилатов. Процесс образования наночастиц металлов длится несколько микросекунд. Ожидалось, что раскаленные частицы металла окислятся при контакте с воздухом во время разлета в течение первых микросекунд. К нашему удивлению, это не происходило — сигнал МУРР не уменьшался со временем (до 14 мкс), как это происходило при образовании алмаза в системе тротил—гексоген, когда сигнал начинал уменьшаться через 3 мкс.

Анализ продуктов разложения карбоксилатов методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии подтвердил факт образования наночастиц металла (Ag, Bi, Co, Pb). Одновременно был обнаружен интересный факт — наночастицы металла в продукте разложения имеют идеальную сферическую форму и покрыты тонким (порядка 20 Å) слоем аморфного углерода. Наличие защитного аморфного покрытия наночастиц металла объясняет нетривиальное поведение сигнала МУРР во время воздействия ударной волны — они не взаимодействуют с газами, не уменьшаются в размерах и не исчезают. Обнаружено также, что во время воздействия ударной волной в карбоксилатах на два порядка возрастает проводимость. Определено, что это электронная проводимость. Этот факт также свидетельствует о том, что в карбоксилатах

активно происходят восстановительные процессы, сопровождающиеся интенсивными процессами переноса электронов и ионов.

Характерный размер наночастиц, полученных из стеарата серебра (AgSt), около 30—200 Å. Аналогичные результаты получены при воздействии УВ на стеараты висмута, кобальта, железа и свинца. Ударно-волновое воздействие на стеарат цинка привело к образованию ультрадисперсного оксида цинка (ZnO). Разработана физико-химическая модель образования металлических наночастиц и ультрадисперсных алмазов из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии.

Авторы считают, что для формирования металлических наночастиц за характерное время τ , необходима высокая плотность вещества при высокой подвижности металлосодержащих соединений, из которых формируются наночастицы. Высокая подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около $1,6 \cdot 10^3$ кг/м³) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси ($T \sim 2000$ К). Рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму. Полученное значение коэффициента диффузии $D \sim 10^{-10}$ м²/с близко к значению коэффициента диффузии в жидкости — $D_{ж} \sim 10^{-9}$ м²/с. Поэтому свойства среды, в которой образуются металлические частицы, ближе к жидкому состоянию вещества, чем к твердому или газообразному состояниям.

Динамика фазового состава и структуры сорбентов аммиака на основе композитов "Соль в пористой матрице". Сотрудники ИК СО РАН исследовали фазовый состав и структуру сорбентов аммиака на основе композитов "Соль в пористой матрице" [29]. Одним из перспективных направлений развития энергосберегающих технологий является разработка абсорбционных холодильных машин (АХМ) как альтернативы компрессионным системам, использующим в качестве рабочего тела экологически небезопасные галоген-углероды. Область применения АХМ, диапазон рабочих температур, их эффективность и мощность зависят от выбора пары хладагент—сорбент. Из потенциальных кандидатов на роль рабочего тела (вода, метанол, СО₂ и др.) наиболее предпочтительным представляется аммиак, который в силу своих физико-химических свойств может быть использован для большинства основных приложений АХМ, от процессов глубокой заморозки до кондиционирования воздуха. В качестве сорбента могут быть предложены обладающие высокой сорбционной емкостью твердые неорганические соли, хемосорбирующие аммиак с образованием кратных аммиачных комплексов. Чтобы снизить кинетические ограничения, связанные с твердотельной диффузией аммиака, соль может быть внедрена в пористую матрицу. Полученный таким образом композит "Соль в пористой матрице" (КСПМ) является перспективным материалом для применения в АХМ, так как использование неорганической соли дает принципиальную возможность синтезировать материал с высокой сорбционной емкостью и низкой температурой регенерации, а пористая матрица препятствует агрегации соли в процессе поглощения аммиака и позволяет улучшить динамику сорбции.

Для проведения экспериментов по исследованию структуры, фазового состава и структурных превращений в КСПМ в процессе сорбции аммиака были приготовлены образцы хлоридов кальция и бария, внедренные в поры γ -Al₂O₃ и вермикулита. Составы исследованных образцов приведены в таблице.

Составы КСПМ для исследования процессов сорбции аммиака методами рентгеновской дифракции in situ

КСПМ	Активная соль	Матрица	Содержание соли, вес.%
CaCl ₂ /Вермикулит	CaCl ₂	Вермикулит	63,4
CaCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	CaCl ₂	γ -Al ₂ O ₃	19,6
BaCl ₂ /Вермикулит	BaCl ₂	Вермикулит	44,9
BaCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	BaCl ₂	γ -Al ₂ O ₃	15,7

Дополнительно была приготовлена механическая смесь хлорида бария с кремнием в массовом соотношении 1:1 в качестве массивного образца, разбавленного нейтральной компонентой, для демпфирования изменения объема активной соли в результате сорбции аммиака и нарушения оптической схемы дифракционного эксперимента.

Исследования структурных превращений КСПМ на основе хлорида кальция в процессе сорбции аммиака проводили при комнатной температуре и давлении 1,6 бар, в процессе десорбции — при атмосферном давлении. Чтобы стимулировать десорбцию, образец нагревали до 100 °С со скоростью 3 град./мин, одновременно производя регистрацию рентгенограмм со временем экспозиции 1 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\Theta \sim 20\text{—}50^\circ$. Образцы КСПМ на основе хлорида бария были исследованы при комнатной температуре и ступенчатым изменением давления от 1 до 5 бар и обратно, рентгенограммы фиксировали с экспозицией 1 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\Theta \sim 30\text{—}60^\circ$.

Композиты на основе CaCl_2 . Согласно термодинамическим измерениям, проведенным с образцами КСПМ на основе CaCl_2 , хлорид кальция образует аммиачные комплексы $\text{CaCl}_2 \times n\text{NH}_3$, где $n = 1, 2, 4, 8$. Рентгенографически показано, что при атмосферном давлении в среде аммиака композит CaCl_2 /Вермикулит переходит в 2- и 4-аммиачный комплексы. Комплекс $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ в этом случае не формируется. При повышенном давлении ~ 3 бар в процессе сорбции наблюдаются 2- и 8-аммиачный комплексы, образования комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ не происходит.

После сброса давления аммиака в камере-реакторе фаза 8-аммиачного комплекса сохранялась, поэтому для проведения десорбции необходимо было нагреть образец. Нагревание проводили ступенчато с шагом по температуре 1° до появления новой фазы. При температуре $\sim 38^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении произошло исчезновение фазы 8-аммиачного комплекса и появление $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Дальнейшее повышение температуры привело к последовательному появлению 2- и 1-аммиачных комплексов и в конечном итоге к исходному хлориду кальция. Рентгенограммы фиксировали в процессе нагрева, кроме того, рентгенограмму каждой появившейся фазы получали с большим временем экспозиции при постоянной температуре. Таким образом, были зарегистрированы все аммиачные комплексы хлорида кальция, в том числе и метастабильные фазы $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$.

При осаждении соли в порах малого размера окиси алюминия образуется композит, содержащий практически рентгеноаморфную компоненту CaCl_2 . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что образование 2-аммиачного комплекса происходит в течение 2 мин и сопровождается увеличением ОКР соли в порах окиси алюминия. Далее следуют переходы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Как и в случае CaCl_2 /Вермикулит, фаза моноаммиачного комплекса в процессе сорбции не была зарегистрирована, фаза диаммиачного комплекса существовала в системе не более 3 мин, время жизни тетрааммиаката ~ 5 мин. Повышение скорости перехода связано, по-видимому, с уменьшением размеров частиц соли в порах матрицы окиси алюминия по сравнению с крупнопористым вермикулитом.

Композиты на основе BaCl_2 . В отличие от хлорида кальция хлорид бария образует с аммиаком только один 8-аммиачный комплекс. С точки зрения практических приложений именно композиты на основе хлорида бария представляются наиболее эффективными для технологии получения льда и для кондиционирования воздуха, поскольку хлорид бария характеризуется высокими значениями холодильного коэффициента $\sim 0,6$ и относительно низкой температурой регенерации $\sim 60^\circ\text{C}$. Термодинамические параметры КСПМ на основе BaCl_2 исследованы достаточно подробно, тем не менее сведения о структуре комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ в кристаллографических базах данных отсутствуют. Согласно термодинамическим измерениям, комплекс $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ при нормальной температуре существует при давлениях выше $4,5\text{--}5,0$ бар, поэтому для исследования структуры комплекса были выполнены эксперименты в рентгеновской высокотемпературной камере-реакторе, позволяющей получать давления газа $P \leq 10$ бар. Фазовый состав активной соли в исходных образцах КСПМ на основе BaCl_2 представлял собой смеси орторомбической, гексагональной и кубической модификаций хлорида бария. Образец соли на

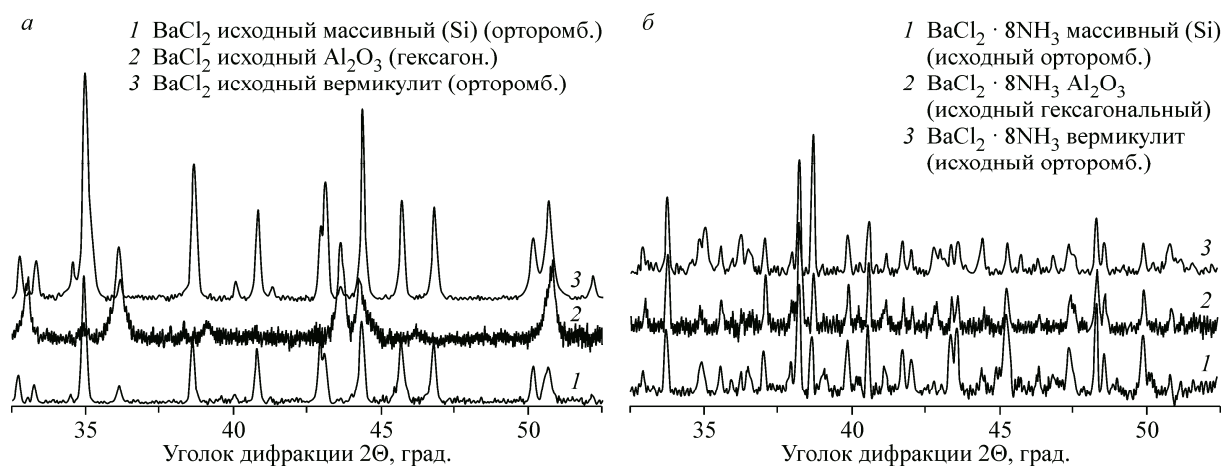


Рис. 11. Фрагменты рентгенограмм образцов хлорида бария: исходные (а), при давлении аммиака 4,5÷5 бар (б)

окси алюминия преимущественно содержал гексагональную фазу BaCl_2 в количестве свыше 90 % с примесями кубической и орторомбической, тогда как образцы массивного хлорида бария и внедренного в поры вермикулита имели в своем составе свыше 90 % орторомбической фазы с примесью гексагональной. Рентгенограммы исходных образцов приведены на рис. 11, а. Рентгенограммы образцов аммиачно-солевых комплексов, полученных при давлении аммиака 4,5÷5 бар, представлены на рис. 11, б. Следует отметить, что разные кристаллографические модификации исходного хлорида бария при насыщении аммиаком образуют одинаковые структуры 8-кратного аммиачного комплекса, независимо от модификации исходной фазы.

Таким образом, в процессе сорбции аммиака на композиционных материалах типа "Соль в пористой матрице" наблюдаемые термодинамическими методами образования комплексов "сорбент— $n \cdot \text{NH}_3$ " подтверждены структурными исследованиями. Впервые рентгенографически зарегистрированы короткоживущая фаза тетрааммиаката $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и фаза октааммиаката $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, образующаяся при давлении 4,5—5 бар.

Динамика параметров мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах. Методами рентгеновской дифракции высокого разрешения и низкотемпературной адсорбции азота в результате системного исследования установлена зависимость от условий синтеза структурных (параметр периодичности и степень упорядоченности упаковки мезопор) и текстурных (величина удельной поверхности и удельного объема мезопор, распределение мезопор по размерам) параметров мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах [30—36].

Фазовые превращения в процессе приготовления и активации Со—Аl катализаторов синтеза Фишера—Тропша. В работе сотрудников ИК СО РАН [37] были исследованы три образца, синтезированные в разных условиях. Образец № 1 получен соосаждением катионов Со и Аl из растворов азотнокислых солей раствором соды. Составы исходных реагентов были выбраны таким образом, чтобы обеспечить в осажденном продукте соотношение катионов Со:Аl = 1:1. Образцы № 2 и № 3 синтезированы осаждением из раствора азотнокислого кобальта в условиях гидролиза мочевины на δ - и γ - Al_2O_3 . Количество вводимого кобальта 15,9 и 19,9 вес.% для образцов № 2 и № 3 соответственно. Динамика изменения фазового состава и структуры соединений предшественников Со—Аl катализаторов в процессах термической обработки и последующей активации исследована с помощью различных физико-химических методов, в том числе рентгеновской дифракции *in situ* с использованием СИ. Для проведения дифракционного эксперимента образцы помещали в рентгеновскую высокотемпературную камеру-реактор, включали поток газовой смеси, нагревали и в процессе нагрева регистрировали

рентгенограммы. Для предварительной обработки образцов в камеру направляли в одном случае инертный газ, в другом — смесь инертного газа и 3 об.% NO. Скорость подъема температуры в процессе предварительной обработки варьировали в пределах 3—5 град./мин, скорость подачи газовой смеси составляла 1,0—1,5 мл/с. Далее после предварительной обработки с нагревом до 250 °С и последующего охлаждения производили восстановление в потоке чистого водорода со скоростью 1,0—1,5 мл/с при нагреве со скоростью 2 град./мин до различных температур. Для образца № 3 ((Co,Al)/ γ -Al₂O₃) были выполнены эксперименты с особым режимом повышения температуры. Нагрев в процессе активации проводили со скоростью не более 2 град./мин, восстановление в потоке чистого водорода проходило при скорости нагрева 1 град./мин с выдержкой в изотермических условиях при 500 и 580 °С в течение 30 мин. На всех рентгенограммах образцов в исходном состоянии отчетливо видны рефлексы, характерные для структуры гидроталькита. В процессе термической обработки прекурсора в инертной среде наблюдали появление продуктов терморазложения гидроксо-нитрат-карбоната кобальта-алюминия до нитрат-карбоната и затем до оксида со структурой кобальта-алюминиевой шпинели. В среде Ag+3 % NO уже при низких температурах ~50 °С происходит смещение рефлексов в сторону меньших углов, вызванное, по-видимому, внедрением NO в слоистую структуру гидроталькита. Далее, как и в предыдущем случае, через нитрат-карбонатную фазу прекурсор распадается до оксида кобальта-алюминия.

В ходе исследования *in situ* синтеза Co—Al катализаторов процесса Фишера—Тропша получены следующие результаты: 1) установлена последовательность фазовых превращений кобальта-алюминиевых гидроксо-нитрат-карбонатных соединений, имеющих структуру типа гидроталькита, при их термообработке (активации) и последующем восстановлении водородом; показаны изменения фазового состава катализатора на всех этапах его активации и восстановления; образующиеся в результате восстановления частицы CoO имеют микродоменную структуру, состоящую из ~90 % фазы кобальта со структурой ГЦК (β -Co) и ~10 % фазы со структурой ГПУ (α -Co) [37]; 2) на конечный размер частиц металлического кобальта оказывает влияние, в первую очередь, скорость повышения температуры при активации прекурсора и его восстановлении — медленный нагрев ведет к снижению размера частиц металла независимо от способа предварительной активации прекурсора.

Фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях. Кобальтиты стронция, допированные железом, обладают высокими показателями кислородной проводимости и представляют хорошую основу для создания кислород-проводящих мембран. Толерантность структуры типа перовскита, характерной для кобальтитов стронция, к замещениям в катионной подрешетке позволяет допировать структуру различными катионами и соответственно модифицировать свойства исходного соединения, в том числе и ионно-электронную проводимость. С точки зрения практических приложений необходимо обеспечение структурной стабильности материала в условиях высоких температур (800—900 °С) и низких парциальных давлений кислорода ($P(O_2) \sim 10^{-4} \div 0,2$ бар) при возможной незначительной потере кислородной проводимости. Неизовалентное допирование SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3- δ} в позиции B структуры типа перовскита катионом ниобия с более высокой, чем у кобальта, степенью окисления приведет к некоторому уменьшению выхода кислорода из структуры в области температур 20÷1000 °С и парциальных давлений кислорода $10^{-4} \div 0,2$ бар, но повысит стабильность структуры кубического перовскита. Кроме того, имеются свидетельства стабилизации структуры ферритов и кобальтитов стронция путем допирования ниобием. Поэтому представляет интерес выявление связи структуры и структурных превращений в перовскитоподобных оксидах состава SrCo_{0,8-x}Fe_{0,2}Nb_xO_{3- δ} ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) в условиях высоких температур и различных парциальных давлений кислорода с их кислородной проводимостью.

Основным экспериментальным методом решения этой задачи является рентгеновская дифракция с временным разрешением на СИ, обеспечивающая детальный анализ структуры и ее изменений в различных условиях [38].

Таким образом, применение СИ позволило обнаружить следующие динамические эффекты в кислород-дефицитных перовскитах $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) [39—42]:

- увеличение содержания ниобия приводит к уменьшению потерь кислорода и увеличению структурной стабильности при их нагреве в широком интервале температур ($20 \div 1000$ °С) в средах с различным парциальным давлением кислорода; наибольшее стабильное во времени значение кислородной проводимости наблюдается для состава $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$;

- в результате изоструктурного фазового перехода при нагреве в вакууме образуется кислород-дефицитная фаза со структурой перовскита кубической модификации и переменным содержанием кислорода; в интервале температур $350 \div 750$ °С наблюдается сосуществование исходной (с постоянной или слабо меняющейся с температурой кислородной стехиометрией) и кислород-дефицитной фазы;

- в обмене кислородом с газовой фазой принимает участие только кислород-дефицитная фаза с переменным кислородным составом.

Фазовый состав Ni—Cu катализаторов синтеза УНВ/N-УНВ и его изменения в реакции. В современных технологиях все большее распространение получают различные углеродные материалы и композиты на их основе. В числе прочих углеродных материалов интерес представляют углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ). Для получения УНТ и УНВ разработаны разнообразные методы, в том числе каталитический метод, предполагающий рост УНТ и УНВ на катализаторах (Fe, Co, Ni) из газовой фазы. Практический интерес представляют также УНТ и УНВ с введенными допантами, в частности, азотсодержащие углеродные материалы (N-УНВ, N-УНТ). В структуре таких материалов часть атомов углерода в графитовых сетках замещена атомами азота. Модифицированные таким образом N-УНВ и N-УНТ обладают рядом особенностей по сравнению с чистыми УНВ и УНТ. В литературе представлены ограниченные сведения о механизме образования N-УНВ и N-УНТ и в особенности о состоянии катализаторов в этих процессах.

В исходном состоянии в катализаторе присутствуют Ni-обогащенная и Cu-обогащенная фазы составов $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}$ и $\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$. При проведении предварительных рентгенодифракционных исследований *ex situ* исходного образца Ni—Cu катализатора и образцов после реакции, выполнявшихся на лабораторном дифрактометре, обнаружено, что образец, изначально представлявший собой двухфазную систему из Ni- и Cu-обогащенных сплавов, уже после первых 15 мин, проведенных в условиях реакции, выглядит состоящим из одной фазы с кубической структурой и параметром элементарной ячейки, превышающим параметры ячейки чистых меди и никеля. Кроме рефлексов фазы катализатора на рентгенограммах образцов после реакции присутствует интенсивный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию (002) углерода, свидетельствующий об образовании продукта, а также другие менее интенсивные рефлексы углерода. Анализ положений дифракционных максимумов и, следовательно, параметра элементарной ячейки катализаторов показал немонокотное их изменение со временем реакции. Для того чтобы получить детальную информацию об образовавшейся фазе, процессе ее образования и ее роли в реакции синтеза N-УНВ выполнена серия рентгенодифракционных экспериментов на СИ: 1) эксперименты с использованием эффекта резонансного рассеяния для прецизионного определения фазового состава катализатора и его изменения со временем реакции; 2) эксперименты с разрешением по времени в условиях высокой температуры и реакционной среды для выявления особенностей формирования фазы, условно обозначаемой как $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$, на начальных этапах реакции и ее дальнейшей эволюции. В ходе экспериментов с использованием эффекта резонансного рассеяния получены рентгенограммы серии образцов Ni—Cu—Al катализаторов синтеза N-УНВ исходного, после 15, 30, 60 мин и 20 ч реакции разложения этилен-аммиачной смеси при 550 °С в проточном кварцевом реакторе с псевдооживленным слоем. Дифракционные картины зарегистрированы на энергиях излучения вблизи и вдали от K-краев поглощения никеля и меди.

Эксперименты в резонансной области никеля и меди показали, что интенсивности рефлексов фазы $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$ чувствительны к изменению энергии излучения вблизи K-края поглощения

никеля, т.е. фаза содержит значительное количество никеля. Появление этой фазы с чрезвычайно большим параметром решетки $a = 0,36245$ нм, превышающим значение параметра решетки чистой меди, связывали первоначально с формированием фазы на основе меди, предполагая диспергирование фазы никеля до рентгеноаморфного состояния. Но изменение интенсивности рефлексов фазы на уровне $\sim 10\%$ от максимального значения в резонансной области никеля свидетельствует о том, что основным элементом фазы $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$ является все-таки никель, а увеличение его параметра элементарной ячейки до аномально высоких значений является следствием растворения в металле углерода и азота. С увеличением времени реакции максимумы на разностных рентгенограммах вблизи резонанса никеля слабо смещаются в сторону больших углов, демонстрируя постепенное уменьшение параметра решетки Ni-обогащенной фазы. После 20 ч реакции параметр решетки Ni-обогащенной фазы приближается к своему исходному значению; к этому времени активность катализатора падает, и конверсия этилена, достигавшая 100 % в первые часы реакции, снижается до $\sim 10\%$.

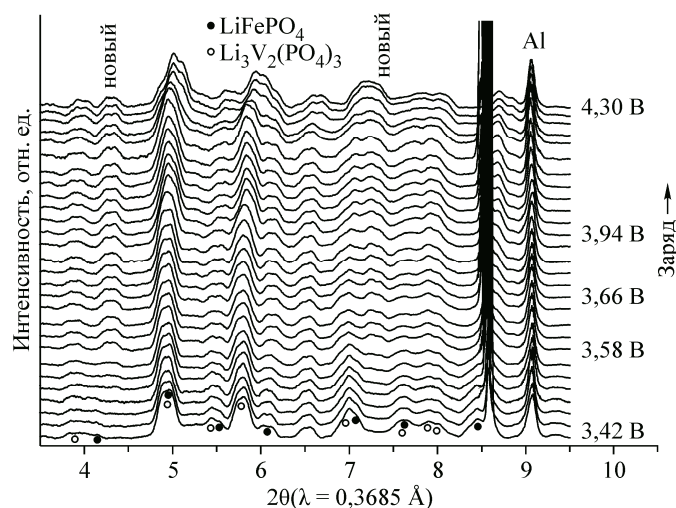
В результате исследования синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) [43—47] получены следующие результаты:

- в никель-медном катализаторе;
- в исходном состоянии находятся Ni-обогащенный ($\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}$) и Cu-обогащенный ($\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$) сплавы, выполняющие разные функции в реакции; в образцах после реакции содержатся углерод и азот в виде продукта реакции (N-УНВ) и в виде твердого раствора в Ni-обогащенном сплаве; при этом в Cu-обогащенном сплаве растворения углерода или азота не происходит, что продемонстрировано экспериментами с резонансным рассеянием;
- реакция синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон протекает через стадию растворения углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве, но без образования массивной фазы карбида никеля; в ходе реакции наблюдаются слабые осцилляции параметра решетки Ni-обогащенного сплава, связанные с изменением концентраций растворенных углерода и азота; период осцилляций зависит от содержания этилена в реакционной среде;
- при охлаждении системы в реакционной среде при $T \sim 470\text{—}450$ °C происходит резкое увеличение параметра решетки Ni-обогащенного сплава вследствие перенасыщения частиц растворенными углеродом и азотом; образовавшаяся фаза не претерпевает в дальнейшем никаких изменений, ее состав определен экспериментами с резонансным рассеянием.

Взаимодействие газообразного водорода с металлами. Исследовательская группа ТГУ получила данные о кинетике образования водородных фаз в палладии при электролитическом насыщении водородом и их распаде при температуре до 200 °C [48]. Измерения проводились *in situ* методами дифрактометрии с временным разрешением на канале СИ № 6 [12] ВЭПП-3. Приведенные данные, необходимые для оценки и улучшения существующих теоретических моделей образования водородной подсистемы и пространственной локализации водорода в металлах, свидетельствуют о том, что водородные фазы в палладии начинают образовываться одновременно с началом электролитического насыщения и полностью замещают металлическую фазу за 90 мин электролитического насыщения при плотности тока в электролитической ячейке $0,01 \text{ A/m}^2$. Распад водородных фаз происходит при нагреве до 150 °C.

Исследование механизма процессов интеркаляции—деинтеркаляции лития в наноразмерные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов. В работе [49] опубликованы результаты исследования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$). Целью работы было исследование методом *in situ* дифракции СИ структурных изменений в ходе циклирования композиционного наноразмерного катодного материала $\text{LiFePO}_4\text{—Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (с моноклинной структурой) для установления механизма процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития. В отличие от LiFePO_4 , характеризующегося только одним плато при 3,4 В в области 3—4,3 В, соответствующего окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, на кривых циклирования $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в этой области наблюдается три плато: при 3,6, 3,7 и 4,1 В, что соответствует окислению $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ и структурной перестройке $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$.

Рис. 12. Исследование методом *in situ* дифракции СИ структурных изменений в ходе циклирования композиционного наноразмерного катодного материала $\text{LiFePO}_4\text{—Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (с моноклинной структурой)



В данной работе исследовали наноразмерный композит $0,5\text{LiFePO}_4 \cdot 0,5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, приготовленный с применением механической активации. По данным рентгенофазового анализа, его дифрактограмма представляет собой суперпозицию рефлексов LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Циклирование композита проводили в электрохимической ячейке с литиевым анодом и электролитом на основе LiPF_6 .

На зарядной кривой композита, на которой четко выделяются четыре плато, соответствующие LiFePO_4 (первое плато) и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (2—4 плато).

На рис. 12 представлены данные *in situ* дифракции СИ структурных изменений в ходе циклирования $\text{LiFePO}_4\text{—Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Из рисунка следует, что в области, соответствующей первому плато (окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), рефлексы LiFePO_4 практически не сдвигаются; однако некоторые рефлексы (например, 020 и 131) исчезают. Рефлексов фазы FePO_4 не наблюдается. Таким образом, скорее всего, реализуется однофазный механизм деинтеркаляции LiFePO_4 . В области окисления $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ рефлексы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ сначала (в области второго плато) постепенно смещаются в область больших углов, т.е. параметры решетки литий-ванадиевого фосфата слегка уменьшаются. В области третьего плато параметры решетки остаются практически неизменными. При напряжении выше 4,11 В рефлексы резко смещаются в сторону больших углов, т.е. параметры решетки значительно уменьшаются. Это соответствует структурным данным по $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, опубликованным ранее. Кроме того, на дифрактограммах наблюдается появление дополнительных рефлексов при $2\theta = 4,28$ и $7,28^\circ$.

Исследование процессов на границе электролит—твердый электрод. Исследователями ИХТТМ СО РАН [50] теоретически обоснована возможность регистрации рентгенограмм от образцов, находящихся под слоем электролита, что позволило подобрать условия для реализации метода получения структурной информации об электроде и электрохимическом осадке непосредственно в процессе электролиза.

Основная проблема коммерческих рентгеновских трубок, используемых в рентгеноструктурном анализе, препятствующая их использованию для исследования процессов на границе между электролитом и раствором — это ограниченный спектральный диапазон излучения. Мягкое рентгеновское излучение сильно рассеивается в электролите, что препятствует как первичному, так и дифрагированному излучению проходить через электролит.

Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что переход в жесткую область излучения 30 кэВ и более позволяет преодолеть эту проблему. Решение проблемы рассеяния излучения в электролите позволило провести несколько исследований процессов, происходящих на границе раздела электролит—твердое тело: 1) быстротекающие релаксационные процессы деформированных металлических электродов, находящихся в контакте с электролитом; 2) наводораживание никеля; 3) образование и разложение гидроксида никеля.

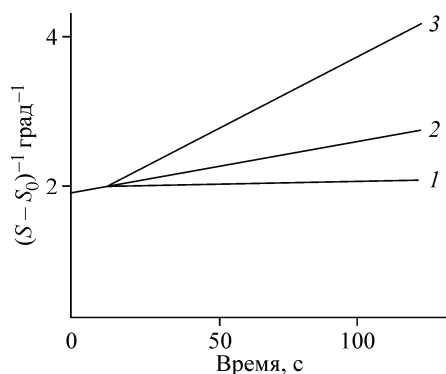


Рис. 13. Относительное изменение полуширины S рефлекса 111 после деформации срезом при разных температурах: 25 (1), 80 (2), 95 °C (3). S_0 — полуширина отожженного образца

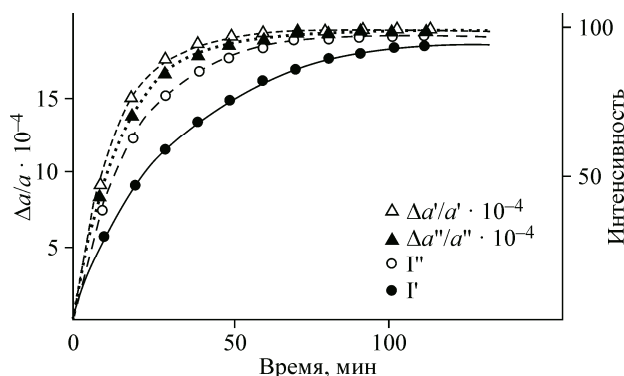


Рис. 14. Экспериментальные кривые изменения параметра решетки никеля: при первом наводороживании ($\Delta a'$), при втором ($\Delta a''$) и суммарной интенсивности рефлексов гидрида никеля в процессе его образования: при первом цикле наводороживания (I'); при втором (I'')

Обновляемый электрод. Этой же группой ИХТТМ СО РАН исследована структура обновленных срезом металлических электродов серебра 0,4 с после среза [51]. Обнаружено, что срез приводит к возникновению тонкого деформированного слоя (6—10 мкм) с сильноискаженной структурой, причем степень искажения растет по мере приближения к поверхности. Получена информация о структурной релаксации, протекающей в серебре, меди и никеле в первые секунды после деформации срезом (рис. 13). Проведенные кинетические измерения при разных температурах позволили определить энергию активации этих процессов. На временной зависимости релаксационного процесса обнаружено три временных интервала, отличающихся скоростью изменения структуры.

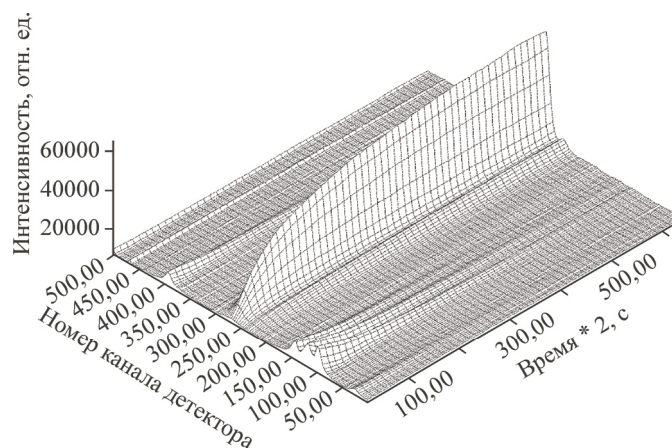
Образование гидридов никеля. В работе [52] исследована динамика изменения кристаллической решетки гидрида никеля во время электролитического наводороживания с момента образования зародышей до развития устойчивой фазы. Обнаружено, что если в начальный момент параметр решетки гидрида никеля равен 3,605 Å, то при достижении предельной концентрации гидрида никеля в металлической матрице параметр его решетки увеличивается до 3,717 Å.

Обнаружено, что практически одновременно с началом изменения рентгенограммы никеля начинается процесс образования метастабильной фазы гидрида никеля — появляются рефлексы от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400). Рефлексы гидрида никеля появляются в меньших углах дифракции относительно рефлексов никеля, так как параметр решетки новой фазы на 6 % больше.

Динамика роста интенсивности рефлексов гидрида никеля в процессе катодного наводороживания отражена на рис. 14. На начальной стадии образования новой фазы рефлексы гидрида никеля сильно уширены, что свидетельствует, вероятно, о малых размерах зародышей новой фазы в матрице никеля. В процессе наводороживания зародыши гидрида никеля увеличиваются в размере и приближаются к 200 Å. Одновременно обнаружено, что на начальных стадиях образования новой фазы параметр решетки гидрида никеля отличается от параметра решетки исходного металла всего на 3, а не на 6 %, как было измерено после окончания процесса катодного наводороживания. В процессе роста гидридной фазы параметр решетки гидрида никеля увеличивается и приближается к 3,717 Å.

Анализируя данные по изменению параметра решетки никеля и динамики образования гидрида никеля (см. рис. 14), авторы пришли к выводу, что параметр решетки изменяется быстрее, чем образуется новая фаза. Это свидетельствует о том, что сначала водород проникает в междоузлия кристаллической решетки, создавая там избыточную концентрацию (известно, что концентрация водорода в междоузлиях матрицы металла линейно связана с изменением

Рис. 15. Исследование кинетики твердофазного синтеза NiWO_4 *in situ* на пучке СИ. Динамика изменения рентгенограмм NiO , WO_3 и NiWO_4 при изотермическом нагреве при $T = 650^\circ\text{C}$. Один канал детектора соответствует $0,01^\circ$ по 2θ



параметра решетки), и только после этого начинается образование гидроксида никеля. Так, при первом цикле наводороживания за 40 мин концентрация водорода в матрице достигает 90 % своего предельного значения, в то время как гидроксида никеля образуется только 69 % от своего предельного значения (см. рис. 14).

Процесс роста и структурного развития гидроксида никеля коррелирует по времени с развитием дефектной структуры в никелевой матрице. Наиболее сильно кристаллическая решетка никеля искажается на начальной стадии наводороживания — появляются дефекты упаковки кристаллической решетки деформационного типа α , двойникового типа β , уменьшается размер областей когерентного рассеяния $\langle L \rangle$.

Синтез вольфрамата никеля. В работе [53] исследованы структурные превращения, происходящие во время реакции синтеза вольфрамата никеля $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ в режиме *in situ* с использованием дифрактометрии синхротронного излучения. Проведен качественный фазовый анализ системы в процессе твердофазного взаимодействия, сделана оценка зависимости содержания оксидов никеля, вольфрама и вольфрамата никеля от времени для систем с различным относительным содержанием оксидов никеля и вольфрама.

Высокая интенсивность СИ обеспечивает высокое временное разрешение, что позволило исследовать фазовый состав и структурные изменения, происходящие в системе NiO/WO_3 , начиная с первых секунд реакции. В качестве исходного образца для синтеза вольфрамата никеля были взяты смеси: $\text{NiO} + x \cdot \text{WO}_3$ ($x = 9, 2,33, 1,0, 0,43, 0,1$). Перед исследованием проводили гомогенизацию и механохимическую активацию смеси в АГО-2 [54] в течение 15 с при нагрузке 40 г для всех образцов. Гомогенизированные образцы помещали в высокотемпературную камеру, установленную на экспериментальной станции синхротронного излучения "Дифракционное кино" [55].

В процессе нагрева были получены данные о фазовом составе во время реакции и о кинетике образования вольфрамата никеля (рис. 15). Отжиг смесей был выполнен при температурах 540, 580, 640 и 720 $^\circ\text{C}$. Были измерены и обработаны зависимости интенсивностей рефлексов: (200) оксида никеля, (200), (022) оксида вольфрама, а также (111), (020) вольфрамата никеля от времени. Эти рефлексы были выбраны потому, что они не совпадают по положению с другими рефлексами.

Уникальные свойства СИ позволяют получать информацию о начале химических превращений с первых секунд синтеза: на рентгенограммах появляются рефлексы от зародышей новой фазы очень слабой интенсивности по сравнению с рефлексами исходных реагентов, интенсивность которых растет со временем. Преимущество СИ по сравнению с рентгеновскими трубками состоит в том, что СИ дает принципиальную возможность регистрировать рефлексы от новой фазы, существующей в малых количествах. Если на рентгеновских дифрактометрах можно зарегистрировать 1—5 % новой фазы, то на СИ — 0,01 %. Еще одно преимущество дифрактометрии СИ, обусловленное узкой аппаратной функцией, — более точное определение положений рефлексов, что позволяет более точно определять и смещение этих рефлексов.

В поставленных в данной работе экспериментах по синтезу вольфрамата никеля было обнаружено, что при температурах синтеза 720—740 $^\circ\text{C}$ появляющиеся зародыши новой фазы

имеют стехиометрический состав, кристаллическая решетка не искажена и полностью идентична объемной структуре вольфрамата никеля. Зародышеобразование новой фазы при более низких температурах (580—640 °С) происходит с образованием зародышей с искаженной структурой: состав нестехиометричен, параметры решетки отличаются от табличных значений, рефлексы уширены. С течением времени структура зародышей приходит к равновесной структуре.

Интенсивность рефлексов вольфрамата никеля в первые секунды прогрева при всех температурах синтеза резко растет со временем (см. рис. 15). Следует отметить, что в первые 500 с полуширина рефлексов вольфрамата никеля остается практически неизменной. В течение этого же времени происходит наиболее сильное изменение параметра решетки — он стремительно приближается к равновесной.

На начальной стадии реакции на рентгенограмме присутствуют только отражения первого порядка от плоскостей: (011), (110), (111) и т.д., а отражения от тех же плоскостей второго порядка (022), (220), (222) отсутствуют. Это свидетельствует об очень маленьком размере образовавшихся зародышей и невозможности сформировать интерференционное поле рефлексов второго порядка.

Интенсивности рефлексов (020) и (111) в начальный момент времени синтеза при 540 °С соотносятся как 1:4, а соотношение в идеальной структуре вольфрамата никеля 1:6. Это свидетельствует о нестехиометричном составе образовавшихся зародышей вольфрамата никеля.

Уширение рефлексов для использованного дифрактометра позволяет получать информацию о размерах зерен для частиц с размерами порядка 1000 Å и менее. Поэтому можно было исследовать рост зародышей новой фазы на начальной стадии реакции. Широкие рефлексы, характерные для маленьких частиц вольфрамата никеля, наблюдались лишь на начальной стадии реакции (первые 15 мин взаимодействия). В дальнейшем ширина рефлексов от вольфрамата никеля близка к аппаратной ширине и уменьшается со временем с течением синтеза.

Обнаружено, что зарождение и рост искаженных зародышей новой фазы в точках соприкосновения реагентов происходит при разных температурах по-разному. Можно условно выделить температуру 640 °С, выше которой зарождение и рост искаженных зародышей новой фазы происходят по одним закономерностям, а ниже — по другим.

При $T > 640$ °С зарождение новой фазы происходит в первые секунды реакции, о чем свидетельствуют появляющиеся рефлексы от вольфрамата никеля (см. рис. 15). Однако их межплоскостные расстояния больше на 0,001 Å табличных значений, что свидетельствует о расширении решетки, т.е. об отрицательной поверхностной энергии на границе раздела NiO/NiWO₄/WO₃. Кроме того, рефлексы сильно уширены. По величине уширения рефлексов определен размер образовавшихся зародышей в начальный момент реакции при разной температуре. Он составил 310 Å при 720 °С, 280 Å при 680 °С и 200 Å при 640 °С.

При температурах < 640 °С рефлексы от новой фазы появляются с некоторой задержкой (зависящей от температуры) после начала синтеза. В это же время наблюдаются смещения рефлексов WO₃, что свидетельствует об образовании твердого раствора. Параметры решетки новой фазы на 0,01 Å меньше табличных значений.

Рефлексы новой фазы, полученные при меньших температурах, уширены существенно больше, чем рефлексы продукта, полученного при более высокотемпературном синтезе. Это свидетельствует об образовании зародышей меньшего размера и о том, что решетка сильно искажена, т.е. существуют микронапряжения.

При протекании синтеза со временем начинается интенсивное уменьшение полуширины рефлексов, что свидетельствует о росте размеров зародышей либо об уменьшении величины микроискажений. Уменьшение происходит по экспоненциальному закону.

Интенсивности рефлексов (020) и (111) в начальный момент времени синтеза при 540 °С соотносятся как 1:4, а соотношение в идеальной структуре вольфрамата никеля 1:6. Это свидетельствует о нестехиометричном составе образовавшихся зародышей вольфрамата никеля.

Во время реакции размер частиц продукта рос от 310 до 530 Å при температуре 720 °С (в течение 1600 с), от 280 до 400 Å при 640 °С (в течение ~5000 с).

В чем причина отличия структуры зародышей от структуры конечного продукта? Причин несколько:

— в начальный момент реакции зародыши вольфрамата никеля контактируют только с частицами NiO и WO₃, что, естественно, влияет на образующуюся кристаллическую структуру;

— мольный объем NiWO₄ на 10 % меньше суммарных мольных объемов NiO и WO₃, поэтому зарождающиеся частицы испытывают растягивающее воздействие окружающей матрицы. Кроме того, отрицательная поверхностная энергия на границе раздела NiO/NiWO₄/WO₃ также приводит к растяжению зародыша. С ростом зародышей этот эффект уменьшается.

Обработку кинетических кривых в диапазоне степеней превращения 0,2—0,8 проводили по уравнениям Яндера, Гинстлига—Броунштейна, Валенсии—Картера и др. Из всех моделей выбирали ту, которая наиболее точно описывала экспериментальные данные. После формирования тонкого слоя продукта, т.е. когда степень превращения $\alpha > 0,2$, зависимость интенсивности от времени удовлетворительно совпадает с кривой Гистлинга—Броунштейна.

Синтез молибдата никеля. Мотивацией работы [59] было предположение, что слоистая структура MoO₃ должна способствовать диффузии оксида никеля и, пренебрегая такой возможностью, авторы работ [56, 57], возможно, сделали ошибку. Поэтому целью работы была попытка показать, что при синтезе NiMoO₄ никель на диффузионной стадии играет не меньшую роль, чем молибден, т.е. их коэффициенты диффузии сравнимы по величине.

Для того чтобы соответствовать традиционным моделям, во-первых, в специальном эксперименте на стадии подготовки реакционной смеси были обеспечены условия для избыточного присутствия частиц NiO вокруг частиц α -MoO₃ (были взяты механохимически гомогенизированные смеси с избытком оксида никеля в соотношении 10:1). Во-вторых, было организовано селективное наблюдение за поведением только атомов никеля (используя эффект аномального рассеяния [58] и метод двухлучевого аномального рассеяния [59], а также метод EXAFS спектроскопии), что позволило получить информацию о кристаллографической позиции никеля в образующейся высокотемпературной фазе молибдата никеля β -NiMoO₄ и, как будет показано ниже — в промежуточной фазе реакции.

Известно [60], что при нагреве α -MoO₃ в вакууме при температуре 608 °С происходит фазовый переход оксида молибдена в Mo₄O₁₁. Однако при отжиге α -MoO₃ (без NiO) в экспериментальных условиях станции "Дифракционное кино" в течение 1 ч при температуре 650 °С как при отжиге, так и после охлаждения образца появления фазы Mo₄O₁₁ не наблюдали.

Нагрев того же α -MoO₃ в присутствии NiO привел к образованию Mo₄O₁₁. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что именно диффузия никеля в оксид молибдена вызывает образование новой фазы Mo₄O₁₁. Количество вступившего в реакцию никеля составляет всего 20 %, что говорит о том, что образовавшаяся новая фаза Mo₄O₁₁ образует твердый раствор с NiO: Mo₄O₁₁/NiO.

На зависимости интенсивности рефлекса (200) оксида никеля от времени наблюдаются два участка с различными наклонами: один резкий, второй пологий. Первый участок соответствует по времени образованию Mo₄O₁₁/NiO и высокой скорости диффузии никеля. Изменение наклона кривой по времени совпадает с окончанием процесса образования новой фазы и, по-видимому, объясняется изменением коэффициента диффузии в слое Mo₄O₁₁/NiO, в которой позиции, отвечающие атомам никеля, заняты, что сильно затрудняет дальнейшую диффузию никеля. Допирование NiO литием приводит к существенному ускорению начальных стадий реакции синтеза молибдата никеля.

Дальнейший отжиг системы при 650 °С приводил к образованию β -NiMoO₄ (рис. 16, а). Отжиг при 690 °С тоже приводил к образованию NiMoO₄, но в этом случае кроме рефлексов кристаллической фазы появлялось аморфное гало (см. рис. 16, б).

При температуре синтеза 650 °С для всех экспериментально наблюдаемых рефлексов было получено хорошее совпадение с теоретическим расчетом (см. рис. 16, а). Это говорит о том, что никель занимает в этой структуре такие же позиции, что и Mn в структуре α -MnMoO₄. При температуре синтеза 690 °С аномальные эффекты на рефлексах β -NiMoO₄ исчезают при том же

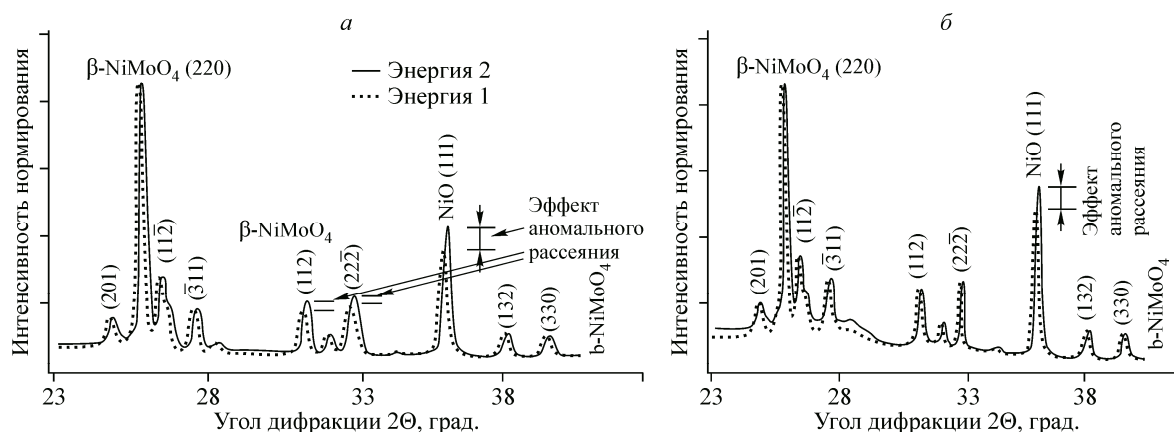


Рис. 16. Две рентгенограммы, полученные при помощи методики двухлучевого аномального рассеяния на смеси $0,25 \cdot \alpha\text{-MoO}_3 + \text{NiO}$ при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $690\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Непрерывной линией изображена рентгенограмма, снятая вдали от K -края поглощения ($\lambda = 1,49150\text{ \AA}$ (а) и $\lambda = 1,4934\text{ \AA}$ (б)), а пунктирной линией изображена рентгенограмма, снятая вблизи K -края никеля ($\lambda = 1,48780\text{ \AA}$ (а) и $\lambda = 1,4908\text{ \AA}$ (б)) [59]

изменении интенсивности рефлекса (111) оксида никеля, а диффузное рассеяние существенно возрастает (см. рис. 16, б). При изменении энергии от E_1 к E_2 интенсивность диффузного рассеяния тоже изменяется, что свидетельствует о том, что это диффузное рассеяние формируется в основном неупорядоченно расположенным никелем. Эти результаты свидетельствуют, что никель при этой температуре синтеза занимает преимущественно междоузлия. Расстояние между атомами никеля, находящимися в междоузлиях, было оценено в 3 \AA из положения диффузного пика.

Таким образом, обнаружена высокая чувствительность диффузного рассеяния к изменению энергии излучения вблизи K -края поглощения никеля.

Обнаруженный эффект быстрого расхода никеля на начальной стадии реакции синтеза молибдата никеля позволил поставить эксперимент, в котором оксид никеля полностью расходуется и система становится однофазной, что чрезвычайно важно при использовании методов EXAFS и XANES. Для этого был выбран состав реагентов $\text{NiO} + \text{MoO}_3$ в соотношении 1:10, с тем, чтобы при температуре $620\text{ }^\circ\text{C}$ получить твердый раствор. Время синтеза при $620\text{ }^\circ\text{C}$ выбирали таким, чтобы весь исходный NiO был израсходован, и в исследуемой системе оставалась одна фаза — твердый раствор $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$. При температуре около $620\text{ }^\circ\text{C}$ начинается бурное образование новой фазы, которую можно идентифицировать как Mo_4O_{11} . Время ее образования составило 18 мин. При дальнейшем отжиге при температуре $620\text{ }^\circ\text{C}$ (после образования новой фазы) фазовый состав смеси не изменялся.

Таким образом показано, что при твердофазном синтезе молибдата никеля из NiO и MoO_3 никель диффундирует в кристаллическую решетку MoO_3 и определяет механизм реакции. При нагреве смеси до температуры $620\text{ }^\circ\text{C}$ в структуре MoO_3 между слоями октаэдров образуются вакансии, которые дестабилизируют структуру оксида молибдена и облегчают диффузию атомов никеля. Весь никель, участвующий в реакции $0,1\text{NiO} + 1\text{MoO}_3$, диффундирует в межслоевое пространство октаэдров MoO_3 и инициирует фазовый переход $\alpha\text{-MoO}_3 \rightarrow \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ с образованием твердого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$.

Показано, что процесс реакционной диффузии никеля в реакции $\text{NiO} + \text{MoO}_3$ проходит в два этапа: первый этап — быстрая диффузия 20 % никеля наблюдается во время формирования новой фазы твердого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$, второй этап — медленная диффузия оставшегося никеля через фазу твердого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$. На этой стадии происходит образование конечного продукта реакции $\beta\text{-NiMoO}_4$.

Методом EXAFS спектроскопии был проведен эксперимент по изучению структуры ближайшего окружения атомов никеля в ходе твердофазного синтеза. Эта методика позволила

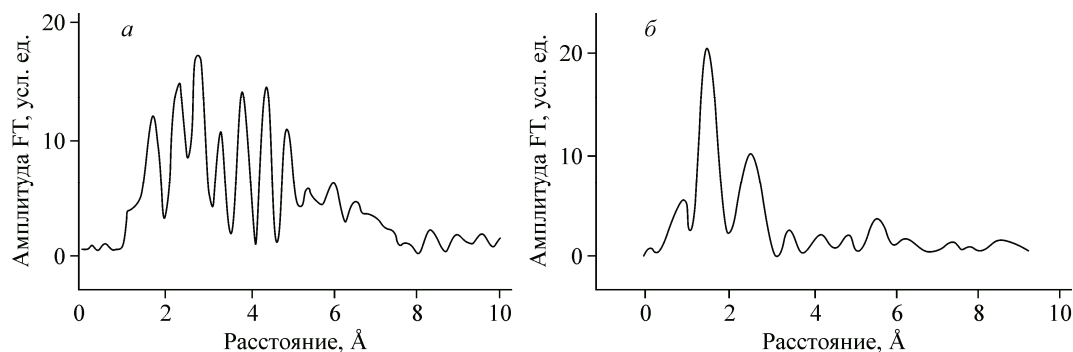


Рис. 17. Фурье-трансформанта от $k^3c(k)$, полученная от интервала $k = 2,5—12,5(1/\text{Å})$ на NiK-краю, выделенного из EXAFS спектра порошка NiO при температуре 620 °C (а) и смеси порошков 0,1NiO + 1,0MoO₃, прогретой при 620 °C в течение 1 ч (б)

получить *in situ* информацию об изменении окружения никеля во время реакции. Методика EXAFS не позволяет работать с многофазными образцами, поэтому для эксперимента предварительно был получен твердый раствор $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$ по методике, описанной выше.

XANES и EXAFS спектры были получены в режиме флюоресценции на K-краю никеля от смеси порошков 0,1NiO + $\alpha\text{-MoO}_3$ во время их нагрева до 620 °C. Была построена модель образующейся структуры, используя которую были рассчитаны теоретические XANES и EXAFS спектры. Спектры в режиме *in situ* в процессе нагревания были получены на экспериментальной станции EXAFS спектроскопии накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного излучения в ИЯФ СО РАН [11]. Смесь порошков NiO + $\alpha\text{-MoO}_3$ в соотношении 0,1:1 запрессовывали в медную ячейку, которую устанавливали на нагревательный элемент.

На кривой фурье-трансформанты (FT, рис. 17, а), полученной из EXAFS спектра, снятого от чистого NiO при температуре 600 °C, четко видно расстояние до координационной сферы Ni—O и Ni—Ni, которое соответствует кристаллической решетке со структурой NaCl. Эта структура характеризуется большими координационными числами, поэтому пики на кривой FT имеют большую амплитуду и четко выражены до расстояния порядка 5 Å.

Кривая FT (см. рис. 17, б) вступившей в реакцию синтеза при 600 °C смеси NiO + $\alpha\text{-MoO}_3$ сильно отличается от FT чистого никеля. Кроме первого, ложного пика, наблюдается всего два интенсивных пика в диапазоне расстояний до 4 Å. Второй пик на кривой FT находится на том же расстоянии, что и пик кривой FT оксида никеля — на расстоянии 1,7 Å. Этот пик соответствует расстоянию Ni—O, которое равно 2 Å после учета фазового сдвига рассеянных на атоме кислорода фотоэлектронов. Пик, находящийся на расстоянии 2,8 Å кривой FT, не может быть объяснен на основе ожидаемой структуры $\beta\text{-NiMoO}_4$. В этой структуре атом молибдена находится в тетраэдрах из кислорода, а никель, так же как в NiO, занимает позиции в искаженных октаэдрах из кислорода [16]. Расстояние Ni—O в этой структуре равно 2,1—2,25 Å для первой координационной сферы, а расстояние Ni—Ni равно 3,35 и 3,48 Å соответственно.

Проведенный анализ полученных спектров XANES и EXAFS убедил авторов в том, что на начальной стадии взаимодействия NiO + $\alpha\text{-MoO}_3$, когда расход NiO не превышает 10 %, образуется промежуточная фаза. Этот продукт характеризуется низкой концентрацией Ni и низкой симметрией его окружения. Этот продукт образуется в результате двух процессов — диффузии никеля в кристаллическую решетку $\alpha\text{-MoO}_3$ и диффузии молибдена в решетку NiO.

На основе полученных XANES и EXAFS данных, как и по данным рентгеновской дифракции, снова можно сделать вывод о растворении (диффузии) NiO в одной из модификаций оксида молибдена переменной валентности. Следует отметить, что структура $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ самая "рыхлая" из всех известных оксидов молибдена [61], поэтому она может обеспечить высокую диффузию никеля. В ячейке $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ четыре независимых позиции молибдена: один молибден Mo1 находится в кислородном тетраэдре, три других — Mo2, Mo3 и Mo4 — занимают центры

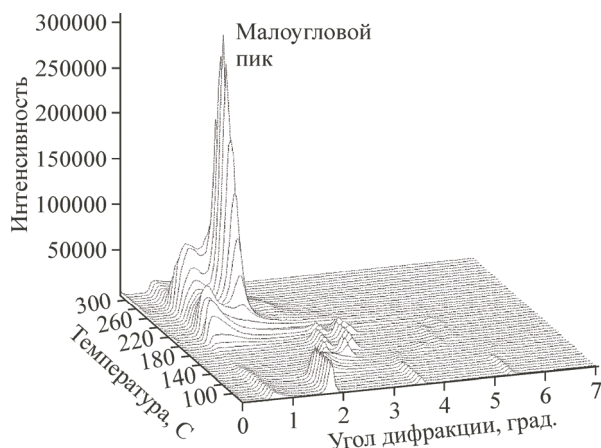


Рис. 18. Дифрактограммы, полученные в процессе разложения стеарата серебра при различных температурах. Появление малоуглового диффузного рассеяния свидетельствует об образовании монодисперсных наночастиц серебра. Появление дифракционного пика свидетельствует о формировании упорядоченной структуры из наночастиц серебра — ТКК

пентагональные каналы, расположенные параллельно оси c . Такие каналы способствуют высокой скорости диффузии и, соответственно, высокой скорости реакции при взаимодействии с NiO [62]. Экспериментально наблюдаемая новая фаза с низкой концентрацией NiO обусловлена заполнением пентагональных каналов никелем, где никель оказывается в тетраэдрическом окружении.

Образование трехмерного коллоидного кристалла (ТКК). Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения определены условия образования монодисперсных наночастиц серебра, образующихся при термическом разложении его карбоксилатов (рис. 18) [63]. Установлено, что при термическом разложении ряда карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$) образующиеся наноразмерные частицы серебра самоорганизуются (происходит процесс самосборки) в периодическую структуру, т.е. образуют трехмерный коллоидный кристалл при $n > 8$. Эксперименты на просвечивающем электронном микроскопе подтвердили сделанное предположение [64].

Расположение наночастиц в коллоидном кристалле характерно как для гексагональной, так и для кубической упаковки. Диаметр частиц составил $\sim 60 \text{ \AA}$, а расстояние между их центрами $\sim 80 \text{ \AA}$. Сравнение экспериментальных данных и рассчитанных для наночастиц диаметром 60 \AA , составляющих ГЦК структуру с параметром ячейки 98 \AA , сделало выбор в пользу кубической.

Одним из очевидных условий образования коллоидного кристалла является монодисперсность наночастиц в случае, если они одного типа. Узкое распределение по размеру частиц обеспечивается тогда, когда скорость образования зародышей наночастиц существенно превышает скорость их роста. Скорость роста могла лимитироваться ингибиторами роста, например, молекулами, образующимися в процессе разложения карбоксилатов одноименной кислоты.

Образующиеся в процессе разложения карбоксилатов наночастицы были окружены защитной "шубой" из продуктов разложения карбоксилатов. В случае их удаления — в экспериментах с открытой кюветой — наночастицы серебра сразу же коагулировали в массивный образец, коллоидные кристаллы не формировались.

За температуру образования упорядоченной структуры принята температура возникновения пика в малых углах. В условиях закрытой системы — кюветы из фольги — и скорости нагрева 10 град./мин , были установлены следующие температуры существования упорядоченной структуры, °C: для бегената (220—260), стеарата (225—275), пальмитата (230—280), мирилата (220—290), лаурата (220—280), каприната (240—290).

С уменьшением длины углеводородной цепи возрастает дефектность структуры ТКК.

Динамика взаимодействия твердых металлов с жидкими. Взаимодействие порошковых металлов и сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками является основой образования диффузионно-твердеющих сплавов. В таких многокомпонентных системах одновременно или последовательно могут образовываться несколько фаз: интерметаллических и (или) металлических, которые будут влиять и на кинетику процесса, и на условия формирования друг друга, и, следовательно, на свойства конечного материала.

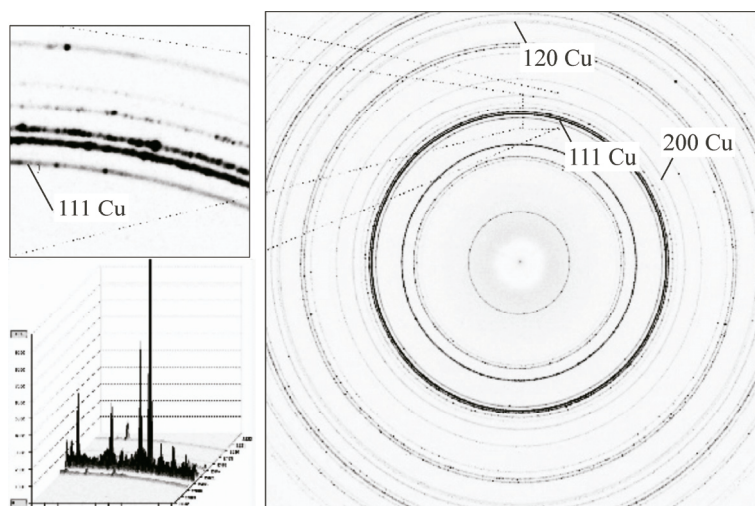


Рис. 19. Дифракционная картина, полученная от продукта реакции меди с жидким галлием через 2 сут после смешения. Все необозначенные рефлексы принадлежат CuGa_2

Целью работы являлось исследование методами рентгеноструктурного анализа с использованием СИ стадийности процессов химического взаимодействия твердых металлических сплавов с жидкими металлами и эвтектиками.

Установлена стадийность фазообразования при химическом взаимодействии сплавов, находящихся в твердом и жидком состояниях.

На примере сравнения химического взаимодействия твердого раствора олова в меди с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава и твердого раствора индия в меди с галлий-оловянным расплавом эвтектического состава, а также механокомпозита медь—висмут с этими расплавами показано, что фазообразование зависит от того, какой из элементов при взаимодействии находился в твердом, а какой в жидком состоянии.

Основные полученные результаты:

Методом дифрактометрии *in situ* при взаимодействии при комнатной температуре в двойной системе медь—галлий обнаружено образование интерметаллида CuGa_2 (рис. 19) вне зависимости от фазового состава твердой фазы. Образование других интерметаллических фаз не обнаружено [65].

В тройных системах Cu—Ga—(In, Sn) третий элемент не растворяется в интерметаллиде CuGa_2 , а выделяется в виде отдельной фазы — твердого раствора с галлием. Выделение третьего элемента в виде отдельной фазы происходит с задержкой по времени. Динамика роста фазы твердого раствора свидетельствует о пересыщении жидкой фазы оловом или индием. Время, через которое начинается выделение третьего элемента, обратно пропорционально концентрации третьего элемента в системе [66].

По данным анализа азимутального распределения интенсивности рефлексов показано, что на размер кристаллитов интерметаллида CuGa_2 оказывает влияние наличие второй выделяющейся фазы. Размер кристаллитов обратно пропорционален концентрации третьего элемента в системе [67].

При взаимодействии твердого раствора олова в меди (20 мас.% Sn) галлий-индиевым расплавом эвтектического состава зарегистрировано образование интерметаллида CuGa_2 (см. рис. 19), а через 2,5 ч появление промежуточной фазы — твердого раствора галлия в индии. С течением времени (5,5 ч) начинается исчезновение промежуточной фазы, а вместо нее начинается кристаллизация фазы In_3Sn [68].

Индий-галлий-оловянным расплавом эвтектического состава зарегистрировано образование интерметаллида CuGa_2 , а через 6 ч зарегистрировано появление фазы InSn_4 . Обнаружено,

что фаза InSn_4 кристаллизуется в виде монокристалла, занимающего весь исследуемый объем образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В центре коллективного пользования СЦСТИ разработан мощный комплекс аппаратуры, позволяющий проводить рентгеновский дифракционный эксперимент с временным разрешением с использованием СИ в основном для институтов СО РАН.

Разработаны и впервые в мире реализованы методики, позволяющие исследовать динамику зарождения и образование наночастиц во время взрыва и ударно-волнового воздействия с наносекундным временным разрешением (время экспозиции рентгенограммы 73 пс), исследовать динамику структурных превращений во время химических реакций, исследовать кинетику химических превращений во время безгазового горения (СВГ) с миллисекундным временным разрешением, получать структурную информацию о состоянии катализаторов и др.

СЦСТИ развивается, что позволяет институтам СО РАН планировать постановку новых уникальных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 15-29-01297офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evdokov O.V., Titov V.M., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R.* // NIM, A. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 194 – 195.
2. *Bessergenev A.V., Tolochko B.P.* // NIM, A. – 1995. – **359**. – P. 160 – 164.
3. *Aleshaev A.N., Batrakov A.M., Fedotov M.G., Kulipanov G.N., Lukjanchikov L.A., Lyachov N.Z., Mishnev S.I., Sheromov M.A., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Zubkov P.I.* // NIM, A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 240 – 244.
4. *Aleshaev A.N., Zubkov P.I., Kulipanov G.N., Luk'yanchikov L.A., Lyakhov N.Z., Mishnev S.I., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Fedotov M.G., Sheromov M.A.* // Fizika Goreniya i Vzryva. – 2001. – **37**, N 5. – P. 104 – 113.
5. *Tolochko B.P., Aleshaev A.N., Fedotov M.G., Kulipanov G.N., Lyakhov N.Z., Luk'yanchikov L.A., Mishnev S.I., Sheromov M.A., Ten K.A., Titov V.M., Zubkov P.I.* // NIM, A. – 2001. – **467-468** (Part II). – P. 990 – 993.
6. *Bagge-Hansen M., Lauderbach L., Hodgkin R., Bastea S., Fried L., Jones A., van Buuren T., Hansen D., Benterou J., May C., Graber T., Jensen B.J., Ilavsky J., Willey T.M.* // J. Appl. Phys. – 2015. – **117**. – P. 245902.
7. *Ten K.A., Prueel E.R., Merzhievsky L.A., Lukjanchikov L.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Shekhtman L.I.* // NIM, A. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 160 – 163.
8. *Prueel E.R., Ten K.A., Titov V.M., Lukianchikov L.A., Merzhievsky L.A., Zubkov P.I., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V., Aulchenko V.M., Shekhtman L.I.* // Proceed. 14-th Internat. Detonation Symposium, IDS 2010. – P. 345 – 351.
9. *Titov V.M., Prueel E.R., Ten K.A., Luk'yanchikov L.A., Merzhievskii L.A., Tolochko B.P., Zhulanov V.V., Shekhtman L.I.* // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2011. – **47**, N 6. – P. 615 – 626.
10. *Milyavskiy V.V., Ten K.A., Borodina T.I., Lukianchikov L.A., Prueel E.R., Zhulanov V.V., Tolochko B.P.* // J. Appl. Sci. – 2011. – **11**, N 7. – P. 1453 – 1456.
11. *Merzhievsky L.A., Bepalov E.V., Efremov V.P., Lukianchikov L.A., Prueel E.R., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Fortov V.E., Sharafutdinov M.R.* // NIM, A. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 164 – 166.
12. *Шмаков А.Н., Винокуров З.А.* // Журн. структур. химии. – 2016. – № 7. – С. 1452 – 1457.
13. *Aulchenko V.M., Kutovenko V.D., Titov V.M., Vasiljev A.V., Zhulanov V.V., Evdokov O.V., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Zhogin I.A.* // NIM, A. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 76 – 79.
14. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M.* // NIM, A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 80 – 83.
15. *Sharafutdinov M., Alexandrov V., Evdokov O., Naumov D., Pirogov B., Pismenskaya E., Rogachev A., Tolochko B.* // J. Synchrotron Radiat. – 2003. – **10**, N 5. – P. 384 – 386.
16. *Sharafutdinov M.R., Korchagin M.A., Shkodich N.F., Tolochko B.P., Tsygankov P.A., Yagubova I.Yu.* // NIM, A. – 2007. – **575**, N 1-2. – P. 149 – 151.

17. Rogachev A.S., Gachon J.-C., Grigoryan H.E., Illeková E., Kochetov N.F., Nosyrev F.N., Sachkova N.V., Schuster J.C., Sharafutdinov M.R., Shkodich N.F., Tolochko B.P., Tsygankov P.A., Yagubova I.Y. // NIM, A. – 2007. – **575**, N 1-2. – P. 126 – 129.
18. Shkodich N.F., Kochetov N.A., Rogachev A.S., Grigoryan A.E., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P. // Bulletin Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2007. – **71**, N 5. – P. 650 – 652.
19. Yagubova I.Yu., Grigoryan A.E., Rogachev A.S., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Tsygankov P.A., Nosyrev A.N. // Bulletin Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2007. – **71**, N 2. – P. 270 – 271.
20. Rogachev A.S., Tolochko B.P., Lyakhov N.Z., Sharafutdinov M.P., Popkov N.A., Pirogov B.Ya., Pis'menskaya E.B. // Crystall. Rep. – 2003. – **48**, N 3. – P. 466 – 468.
21. Rogachev A.S., Tolochko B.P., Lyakhov N.Z., Sharafutdinov M.P., Popkov N.A., Pirogov B.Ya., Pis'menskaya E.B. // Kristallografiya. – 2003. – **48**, N 3. – P. 511 – 514.
22. Fedotov M.G., Kulipanov G.N., Luckjanchikov L.A., Lyakhov N.Z., Sharafutdinov M.R., Sheromov M.A., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Zubkov P.I. // NIM, A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 245 – 248.
23. Evdokov O.V., Fedotov M.G., Kulipanov G.N., Luckjanchikov L.A., Lyakhov N.Z., Mishnev S.I., Sharafutdinov M.R., Sheromov M.A., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Zubkov P.I. // NIM, A. – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 236 – 239.
24. Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Prueel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. // Diamond and Related Materials. – 2007. – **16**, N 12. – P. 2014 – 2017.
25. Ten K.A., Aulchenko V.M., Lukjanchikov L.A., Prueel E.R., Shekhtman L.I., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. // NIM, A. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 102 – 104.
26. Ten K.A., Titov V.M., Prueel E.R., Lukyanchikov L.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Aminov Y.A., Filin V.P., Loboiko B.G., Muzyrya A.K., Smirnov E.B. // Proceed. 14-th Internat. Detonation Symposium, IDS 2010. – P. 387 – 391.
27. Titov V.M., Tolochko B.P., Ten K.A., Lukyanchikov L.A., Prueel E.R. // Diamond and Related Materials. – 2007. – **16**, N 12. – P. 2009 – 2013.
28. Tolochko B.P., Chernyshev A.P., Ten K.A., Prueel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Luk'yanichikov L.A., Sheromov M.A. // Phys. Metals and Metallography. – 2008. – **105**, N 2. – P. 134 – 140.
29. Шмаков А.Н. Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2015.
30. Kodenev E.G., Shmakov A.N., Derevyankin A.Yu., Lapina O.B., Romannikov V.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – **158**, N 1. – P. 349 – 354.
31. Kholdeeva O.A., Derevyankin A.Yu., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Paukshtis E.A., Tuel A., Romannikov V.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – **158**, N 1. – P. 417 – 421.
32. Романников В.Н., Кирик С.Д., Соловьев Л.А., Шмаков А.Н., Деревянкин А.Ю., Фенелонов В.Б., Холдеева О.А., Лапина О.Б., Паукитис Е.А. // Кинетика и катализ. – 2001. – **42**, № 6. – С. 359 – 368.
33. Fenelonov V.B., Derevyankin A.Yu., Kirik S.D., Solovyov L.A., Shmakov A.N., Bonardet J.-L., Gedeon A., Romannikov V.N. // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – **44-45**. – P. 33 – 40.
34. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romannikov V.N. // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – **44-45**. – P. 17 – 23.
35. Solovyov L.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I., Joo S.H., Ryoo R. // Carbon. – 2002. – **40**, N 13. – P. 2477 – 2481.
36. Мельгунова Е.А., Балабина Ю.М., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С. // Журн. физ. химии. – 2003. – **77**, № 3. – С. 444 – 448.
37. Сименцова И.И., Хасин А.А., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Шмаков А.Н., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Кустова Г.Н., Юрьева Т.М. // Кинетика и катализ. – 2012. – **53**, № 4. – С. 520 – 526.
38. Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 826 – 834.
39. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shmakov A.N., Ivanov M.G., Nadeev A.N., Tsybulya S.V., Rogov V.A. // Catal. Today. – 2009. – **147**, N 3-4. – P. 270 – 274.
40. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Drebuschak V.A., Podyacheva O.Yu. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – **100**, N 1. – P. 79 – 82.
41. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. // Solid State Phen. – 2010. – **163**. – P. 38 – 41.
42. Иванов М.Г., Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. S52 – S57.
43. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Kriventsov V.V., Ischenko A.V. // Carbon. – 2010. – **48**, N 10. – P. 2792 – 2801.

44. *Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Boronin A.I., Kibis L.S., Koscheev S.V., Gerasimov E.Yu., Ismagilov Z.R.* // *J. Energy Chem.* – 2013. – **22**, N 2. – P. 270 – 279.
45. *Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Ismagilov Z.R.* // *Carbon.* – 2013. – **52**. – P. 486 – 492.
46. *Подъячева О.Ю., Шмаков А.Н., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.* // Докл. АН. – 2011. – **439**, № 1. – С. 72 – 75.
47. *Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды / Под ред. д.х.н. Л.М. Плясовой.* – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 2011.
48. *Тимченко Н.А., Галимов Р.М., Шмаков А.Н., Лидер А.М., Чернов И.Н.* // Изв. вуз. Физика. – 2011. – **54**, № 11(2). – С. 190 – 194.
49. *Kosova N.V., Devyatkina E.T., Ancharov A.I., Markov A.V., Karnaushenko D.D., Makukha V.K.* // *Solid State Ion.* – 2012. – **225**. – P. 564 – 569.
50. *Толочко Б.П., Маслий А.И., Шеромов М.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. Химия. – 1985. – № 1. – С. 48 – 54.
51. *Lyakhov N.Z., Maslii A.I., Tolochko B.P., Sheromov M.A.* // *NIM, A.* – 1987. – **261**, N 1-2. – P. 209 – 215.
52. *Толочко Б.П., Маслий А.И., Ляхов Н.З.* // Изв. СО АН СССР. Сер. Химия. – 1985. – № 1. – С. 54 – 58.
53. *Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Lyakhov N.Z.* // *NIM, A.* – 2001. – **470**, N 1-2. – P. 228 – 231.
54. *Аввакумов Е.Г.* Механохимические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986.
55. *Evdokov O.V., Titov V.M., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R.* // *NIM, A.* – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 194 – 195.
56. *Жуковский В.М., Петров А.Н.* // Журн. прикладн. химии. – 1973. – **XLVI**, № 10. – С. 2159 – 2162.
57. *Ткаченко Е.В., Жуковский В.М.* // Журн. прикладн. химии. – 1973. – **XLVI**, № 10. – С. 2129 – 2134.
58. *Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. и др.* Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения / Под ред. Г.Н. Кулипанова. – Новосибирск: Наука, 1989.
59. *Besserguenev A.V., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Mezenchev N.A.* // *NIM.* – 1995. – **359**. – P. 160 – 164.
60. *Kihlberg L.* // *Adv. Chem.* – 1963. – **39**, N 3. – P. 37 – 45.
61. *Swensson G., Kihlberg L.* // *React. Solids.* – 1987. – **3**. – P. 33 – 43.
62. *Bessergenev A.V., Tolochko B.P.* // *NIM.* – 1995. – **A356**. – P. 160.
63. *Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Burleva L.P., Whitcomb D.R.* // *J. Imag. Sci. Technology.* – 2007. – **51**, N 4. – P. 386 – 390.
64. *Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Whitcomb D.R., Burleva L.P.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – **118**, N 22. – P. 11980 – 11989.
65. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Никитенко С.Г., Шарафутдинов М.Р.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 7. – С. 25 – 28.
66. *Ancharov A.I., Grigorieva T.F.* // *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res.* – 2005. – **A543**. – P. 139 – 142.
67. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В., Болдырев В.В.* // Неорганические материалы. – 2006. – **42**, № 10. – С. 1164 – 1170.
68. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В., Болдырев В.В.* // Металлы. – 2006. – № 2. – С. 55 – 59.