Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22. № 1. С. 9–20
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2025; 1(22): 9–20

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 537.62; 543.429.22
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБЧАТОГО ТРИТИТАНАТА НАТРИЯ

Денис Павлович Опра[1], Иван Анатольевич Ткаченко[2], Альберт Муктасимович Зиатдинов[3], Антон Иванович Неумоин[4†], Никита Сергеевич Саенко[5], Сергей Леонидович Синебрюхов[6], Сергей Васильевич Гнеденков[7]

[1,2,3,4,5,6,7] Институт химии Дальневосточного отделения РАН, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022
[1] dp.opra@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0003-4337-5550)
[2] tkachenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7923-1319)
[3] ziatdinov@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7917-9207)
[4] anton_neumoin@ich.dvo.ru† (ORCID 0009-0000-1664-5450)
[5] saenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-1242-6792)
[6] sls@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-0963-0557)
[7] svg21@hotmail.com (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Аннотация. В последнее время наноструктурированный $Na_2Ti_3O_7$ привлекает все большее внимание исследователей в качестве перспективного материала для газовых датчиков, фотокатализаторов, ортопедических приспособлений, аккумуляторов, суперконденсаторов и пр. В ряде случаев специфика использования таких материалов требует наличия у них магнитных свойств, например, для сепарации наночастиц из водных сред или для адресной доставки лекарств. В рамках настоящей работы разработана методика получения композиционных наноматериалов на основе многостенных нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ и Fe_2O_3 (α-фаза). Внешний диаметр многостенных нанотрубок равен 7–10 нм, внутренний – 3,5–4 нм, а расстояние между стенками составляет 1–2 Å. Нанокомпозиты $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 получены одностадийным гидротермальным методом за счет одновременной обработки диоксида титана и трихлорида железа в концентрированном растворе гидроксида натрия. В сравнении с трититанатом натрия нанокомпозиты $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 имеют улучшенную оптическую активность, особенно в видимой области, и уменьшенную ширину запрещённой зоны (с 3,29 до 2,85 эВ) за счет образования гетероперехода между двумя полупроводниками. Нанокомпозиты $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 демонстрируют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре, их намагниченность возрастает с ростом содержания фазы Fe_2O_3, коэрцитивная сила достигает 965 Э (при 3 К).

Ключевые слова: нанокомпозит, $Na_2Ti_3O_7$, многостенные нанотрубки, Fe_2O_3, магнитные свойства, ширина запрещенной зоны, гидротермальный синтез.

Благодарности: Синтез материалов выполнен в рамках задач проекта Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). Характеризация проведена в контексте государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН, утвержденного Минобрнауки России (№ FWFN(0205)-2022-0003, № FWFN(0205)-2022-0004). Электронно-микроскопические исследования проводили, в числе прочего, в ЦКП "Дальневосточный центр электронной микроскопии" в ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток), ЦКП "Биотехнология и генетическая инженерия" в ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (г. Владивосток) и ЦКП "Визуализация высокого разрешения" в Сколтехе (г. Москва).

Для цитирования: Опра Д.П., Ткаченко И.А., Зиатдинов А.М., Неумоин А.И., Саенко Н.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Магнитные свойства нанокомпозитов на основе нанотрубчатого трититаната натрия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 9–20. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001.

© Опра Д.П., Ткаченко И.А., Зиатдинов А.М., Неумоин А.И., Саенко Н.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В, 2025

Original article

MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON NANOTUBULAR SODIUM TRITITANATE

Denis P. Opra[1], Ivan A. Tkachenko[2], Albert M. Ziatdinov[3], Anton I. Neumoin[4†], Nikita S. Saenko[5], Sergey L. Sinebryukhov[6], Sergey V. Gnedenkov[7]

[1,2,3,4,5,6,7] Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russia
[1] dp.opra@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0003-4337-5550)
[2] tkachenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7923-1319)
[3] ziatdinov@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0001-7917-9207)
[4] anton_neumoin@ich.dvo.ru† (ORCID 0009-0000-1664-5450)
[5] saenko@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-1242-6792)
[6] sls@ich.dvo.ru (ORCID 0000-0002-0963-0557)
[7] svg21@hotmail.com (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Abstract. Recently, nanostructured $Na_2Ti_3O_7$ has attracted increasing attention of researchers as a promising material for gas sensors, photocatalysts, orthopedic devices, batteries, supercapacitors, etc. In some cases, the usage of such materials requires magnetic properties, e.g., for separation of nanoparticles from aqueous media or for targeted drug delivery. In this work, a method for preparing composite nanomaterials based on $Na_2Ti_3O_7$ and Fe_2O_3 (α-phase) multi-walled nanotubes has been developed. The outer diameter of multi-walled nanotubes is 7–10 nm, the inner diameter is 3.5–4 nm, and the distance between walls is 1–2 Å. $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 nanocomposites were synthesized by a one-step hydrothermal method due to the simultaneous treatment of titanium dioxide and iron trichloride in a concentrated sodium hydroxide solution. Compared to sodium trititanate, $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 nanocomposites have improved optical activity, especially in the visible region, and a reduced band gap (from 3.29 to 2.85 eV) due to the formation of a heterojunction between two semiconductors. Nanocomposites $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 exhibit superparamagnetic properties at room temperature, their magnetization increases with increasing Fe_2O_3 phase content, and the coercive force reaches 965 Oe (at 3 K).

Keywords: nanocomposite, $Na_2Ti_3O_7$, multi-walled nanotubes, Fe_2O_3, magnetic properties, band gap, hydrothermal synthesis.

Acknowledgements: The synthesis of materials was carried out within the scopes of the grant No. 19-73-10017 from the Russian Science Foundation. The characterization was performed with a financial support of the state assignment of the Institute of Chemistry FEB RAS (themes No. FWFN(0205)-2022-0003 and No. FWFN(0205)-2022-0004). Electron microscopy studies were carried out at the "Far Eastern Center for Electron Microscopy" (A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS, Vladivostok, "Instrumental Centre for Biotechnology and Gene Engineering" (Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS, Vladivostok), and "Advanced Imaging Core Faculty" Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow).

Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity

---

For citation: Opra D.P., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Neumoin A.I., Saenko N.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. (2025). Magnetic properties of nanocomposites based on nanotubular sodium trititanate. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 9–20. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.001.

Введение

В настоящее время внимание исследователей во многом сосредоточено на создании новых материалов с уникальными свойствами на основе оксидных соединений титана. К таким соединениям относится и $Na_2Ti_3O_7$ (трититанат натрия), входящий в гомологический ряд $Na_2Ti_nO_{2n+1}$ (n = 2–9) с n = 3. Структура $Na_2Ti_3O_7$ построена из отрицательно заряженных слоев искаженных октаэдров [TiO_6] между которыми локализованы катионы натрия, распределенные по двум кристаллографическим позициям. Кислородные октаэдры в слоях соединяются друг с другом общими ребрами и вершинами. $Na_2Ti_3O_7$ имеет моноклинную решетку (пространственная группа $P2_1/m$) с углом β = 101,57° и параметрами a = 8,57 Å, b = 3,80 Å, c = 9,13 Å. $Na_2Ti_3O_7$ относится к классу широкозонных полупроводников; ширина его запрещенной зоны составляет около 3,0–3,4 эВ [1,2]. Интерес исследователей к $Na_2Ti_3O_7$ обу-

словлен его химическими свойствами и возможностью использования в качестве компонента покрытий для химических сенсоров газов [3,4], ортопедических конструкций [5,6], фотокатализаторов для очистки воды и получения водорода [7,8] благодаря химической стабильности, нетоксичности, биологической инертности и относительно низкой стоимости. В последние годы сообщается о возможности использования $Na_2Ti_3O_7$ и как электроактивного материала для создания аккумуляторов и суперконденсаторов нового поколения на базе натрия [9–12]. А в работе [13] описан способ создания с использованием $Na_2Ti_3O_7$ термостойких мембран для топливных элементов прямого окисления метанола. Надо отметить, что в этих случаях $Na_2Ti_3O_7$ нередко применяется в наноструктурированной форме, чаще в виде нанотрубок. Нанотрубки $Na_2Ti_3O_7$ могут выступать и как носители для адресной доставки лекарственных препаратов [14,15].

Одним из важных направлений модификации материалов на основе нанотрубчатого $Na_2Ti_3O_7$ является придание ему магнитных свойств. В практическом приложении это может быть полезно, например, при создании так называемых магнитных фотокатализаторов с целью обеспечения условий для магнитной сепарации частиц фотокатализатора из водных сред или при проектировании систем доставки лекарственных веществ с целью создания возможностей для их направленного транспорта или активации выхода. Эту задачу можно решить за счет комбинации $Na_2Ti_3O_7$ с магнитными фазами, как, например, Fe_2O_3.

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения композиционных систем на основе нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ и Fe_2O_3, изучение магнитных характеристик во взаимосвязи с содержанием Fe_2O_3.

Материалы и методы

Нанокомпозиты на основе нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ получали гидротермальным способом по следующей методике. Навеску диоксида титана P25 (99,7%; “Sigma-Aldrich”, США) массой 400 мг диспергировали в 32 мл 10 М водного раствора гидроксида натрия (х.ч.; “Экос-1”, Россия) при ультразвуковом воздействии в течение 30 мин. После к полученной суспензии добавили навеску трихлорида железа в форме гексагидрата (ч.; “Купавнареактив”, Россия) массой 40, 80, 120 и 160 мг при постоянном перемешивании. Затем смесь помещали в автоклав с футеровкой из политетрафторэтилена объемом 50 мл и выдерживали при 130 °C в течение 20 ч. Образовавшийся в результате реакции продукт отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили на воздухе при 120 °C и отжигали в атмосфере аргона при 400 °C в течение 3 ч. Полученные таким путем нанокомпозиты в соответствии с количеством вводимого железосодержащего прекурсора (40, 80, 120 и 160 мг) маркировали как TNT/FO-1, TNT/FO-2, TNT/FO-3 и TNT/FO-4, соответственно. Для сравнения свойств композиционных материалов по схожей процедуре, но без использования 6-водного трихлорида железа, получали нанотрубчатый $Na_2Ti_3O_7$ (здесь и далее обозначен как TNT).

Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8-Advance (“Bruker”, Германия): излучение CuK_α (40 кВ, 40 мА); диапазон 2θ углов 5–60°: шаг 0,02°. Идентификацию фаз выполняли с помощью программы Diffrac.Eva ver.6 и базы данных PDF (2015 г.).

Исследование морфологии синтезированных материалов выполняли методами сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей (СПЭМ) электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения (ВПЭМ) на микроскопах S5500 (“Hitachi”, Япония), Libra 120 (“Carl Zeiss”, Германия) и Titan Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, США). Для СЭМ-исследований образец закрепляли на предметном столике с помощью углеродного скотча. Образец для исследования методом ПЭМ наносили на медную сетку с углеродным покрытием (Lacey). Для ВПЭМ-исследований пробоподготовка заключалась в ультразвуковом диспергировании образца в ацетоне с последующим нанесением капли дисперсии на золотую сетку, покрытую слоем аморфного углерода (Lacey). Изображения ПЭМ светлого поля и электронной дифракции (ЭД) получали с использованием 4k × 4K BM-Ceta CMOS-камеры. Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) проводили с помощью системы детекторов Super-X на микроскопе Titan Themis Z.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной (77 K) адсорбции–десорбции азота на приборе Autosorb iQ (“Quantachrome”, США).

Оптоэлектронные свойства образцов исследовали на спектрофотометре Shimadzu UV2600 (Япония) с интегрирующей сферой ISR-2600Plus. Съемку проводили в диапазоне длин волн 200–1400 нм, в роли образца сравнения использовали сульфат бария.

Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) образцов записывали на приборе JES-X330 (“JEOL”, Япония) в X-диапазоне рабочей частоты при следующих условиях: микроволновая мощность 1 мВт, развертка магнитного поля в диапазоне 0–1000 мТл, модуляция частоты 100 кГц.

Магнитные свойства исследовали с помощью вибромагнетометра входящего в состав станции PPMS 9T фирмы “Quantum Design” (США). Полевые зависимости намагниченности записывали при температурах 300 и 2 К в диапазоне магнитных полей ±30 кЭ. Скорость изменения температуры при измерениях в режиме охлаждения как во внешнем магнитном поле (FC-режим), так в его отсутствие (ZFC-режим) равна 1 град/мин. Значение внешнего поля при исследовании температурных зависимостей составило 200 Э.

Результаты и обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы всех синтезированных образцов (рис. 1) имеют схожий вид, наблюдаемые рефлексы размыты. Такая картина, согласно литературным источникам [16,17], характерна для нанокристаллических материалов на основе $Na_2Ti_3O_7$, получаемых гидротермальным способом. В ходе индицирования установлено, что наиболее выраженные рефлексы на дифрактограммах соответствуют плоскостям (001), (201), (011), (111), (–301), (–112), (310), (020) и (402) трититаната натрия (карточка JCPDS № 31-1329). Рефлексов, отвечающих фазам железа на дифрактограммах анализируемых образцов не обнаружено, вероятно, из-за малого количества. Здесь надо отметить, что дифракционная картина (данные не представлены здесь) композиционного материала, синтезированного тем же способом, но с использованием бóльшего количества $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (400 мг), включает рефлексы α-фазы оксида железа(III) ромбической сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$ (JCPDS № 89-0599). С другой стороны, отсутствие дифракционных рефлексов железосодержащих фаз на рентгенограммах образцов TNT/FO-1, TNT/FO-2, TNT/FO-3 и TNT-FO4 может говорить и о встраивании железа в кристаллическую решетку трититаната натрия.

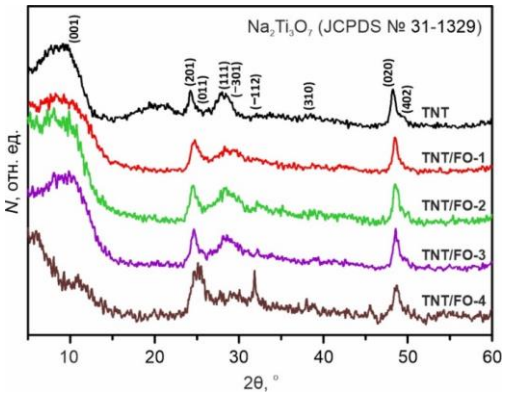

Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных материалов на основе $Na_2Ti_3O_7$, полученных из реакционной смеси с различным содержанием железосодержащего прекурсора TNT/FO-1 (40 мг), TNT/FO-2 (80 мг), TNT/FO-3 (120 мг) и TNT/FO-4 (160 мг)

Fig.1. X-ray diffraction patterns of the synthesized materials based on $Na_2Ti_3O_7$, obtained from a reaction mixture with different contents of the iron-containing precursor: TNT/FO-1 (40 mg), TNT/FO-2 (80 mg), TNT/FO-3 (120 mg), and TNT/FO-4 (160 mg)

На рис. 2а показаны СЭМ-снимки с различным увеличением образца TNT/FO-2. Как следует из анализа изображений, материал состоит из микроскопических частиц близкой к сферической форме. Снимок, сделанный при большем увеличении в режиме ПЭМ (рис. 2б), показывает, что эти микрочастицы состоят из более мелких объектов, а именно, нанотрубок с внешним диаметром от 7 до 10 нм. На ПЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 2в) видно, что нанотрубки многослойные (их стенки, в большинстве своем, составлены из трех слоев). Внутренний диаметр таких многослойных нанотрубок составляет 3,5–4 нм. Результаты электронно-микроскопических исследований для остальных образцов свидетельствуют о схожей морфологии. На рис. 2г представлены результаты микродифракции для нанокомпозита. На микродифракционной картине наблюдается серия концентрических окружностей с межплоскостными расстояниями ~3,6, 3,0 и 1,9 Å, характерными для кристаллических плоскостей (201), (–301) и (020) трититаната натрия. Помимо того, изображение содержит несколько диффузных колец, соответствующих межплоскостным расстояниям ~2,5 и 1,5 Å. Такие межплоскостные расстояния характерны для плоскостей (110) и (214) α-фазы Fe_2O_3. Рис. 2д пока-

зывает ВПЭМ-изображение нанотрубок, на стенках которых видны кристаллические плоскости с расстоянием ~3,6 Å. Это согласуется с данными микродифракции. На рис. 2е показаны карты распределения элементов Ti, Fe и O в образце TNT/FO-2. Согласно этим данным, элементы рассредоточены в нанокомпозите более или менее однородно. Здесь надо отметить, что во всех исследуемых образцах содержание натрия на 35–40 % ниже стехиометрического содержания в $Na_2Ti_3O_7$. Это, вероятно, объясняется нахождением образцов в гидратированной форме ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$) из-за Na^+/H^+ обмена при промывке водой.

На рис. 3 представлены результаты исследования материалов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Для всех образцов характерны изотермы IV типа по классификации IUPAC, что свидетельствует о мезопористой структуре материала. Гистерезис во всех случаях относится к типу H3 (форма пор – цилиндрическая). Согласно графикам, приведенным на вставке к рис. 3, размер пор для анализируемых материалов варьируется в диапазоне между 10 и 6 нм (табл. 1). Удельная площадь поверхности и суммарный удельный объем пористого пространства образцов изменяются, соответственно, в пределах 228–195 $м^2/г$ и 0,61–0,45 $см^3/г$ (табл. 1), не обнаруживая определенную зависимость от концентрации хлорида железа в исходной реакционной смеси.

Зарегистрированные в ходе спектрофотометрических измерений спектры диффузного отражения приведены на рис. 4. Видно, что в случае композиционных наноматериалов край фундаментального поглощения $Na_2Ti_3O_7$ сдвигается в красную область (в сторону бóльших длин волн); т.н. батохромный эффект. Также для нанокомпозитов свойственна усиленная оптическая активность в видимом (с полосой поглощения при ~480 нм) и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах (гиперхромный эффект). Тренд наблюдаемых изменений с ростом содержания Fe_2O_3 в образцах носит линейный характер. Ширину запрещенной зоны исследуемых образцов определяли из графиков Тауца (с учетом преобразования Кубелки-Мунка) для случая непрямых разрешенных электронных переходов, как показано на вставке к рис. 4. В таблице 2 даны полученные значения ширины запрещенной зоны.

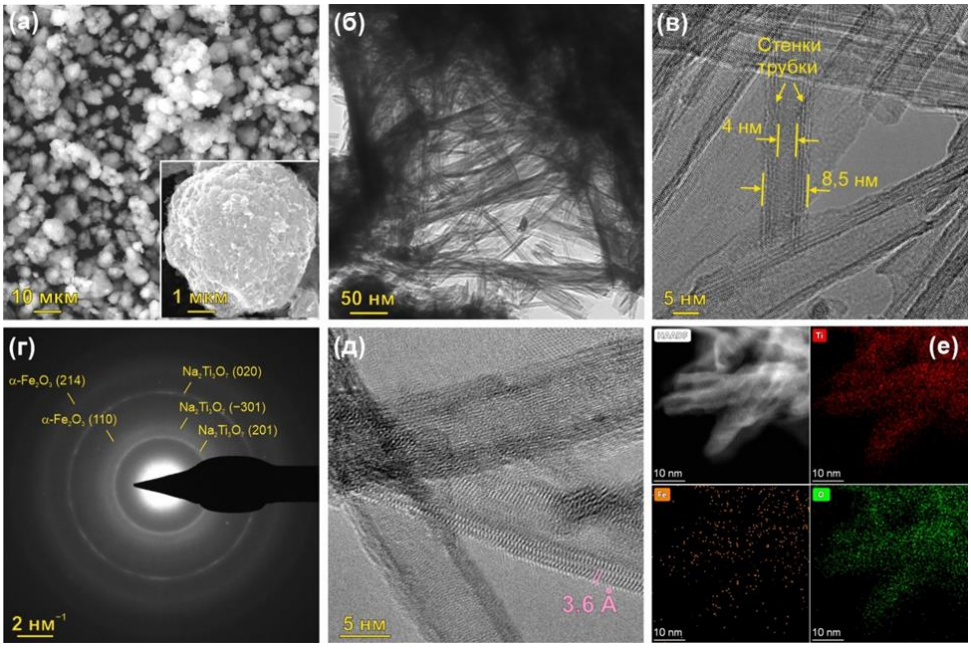

Рис. 2. Микрофотографии нанокомпозита $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 (TNT/FO-2) в режиме СЭМ (а), ПЭМ (б), и ВПЭМ (в), микродифракционная картина (г), ВПЭМ-изображение, иллюстрирующие плоскости с расстоянием ~3,6 Å на стенках нанотрубки (д), визуализация распределения элементов Ti, Fe, O (е) и соответствующее изображение, полученное в режиме высокоугловой СПЭМ в темном поле (HAADF)

Fig. 2. Microphotographs of the $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 nanocomposite (TNT/FO-2) in SEM (a), TEM (b), and HRTEM (c) modes, selected area electron diffraction pattern (d), HRTEM image illustrating planes with a distance of ~3.6 Å on the nanotube walls (e), distribution of Ti, Fe, O elements (f) and the corresponding image obtained in high-angle annular dark-field (HAADF) STEM

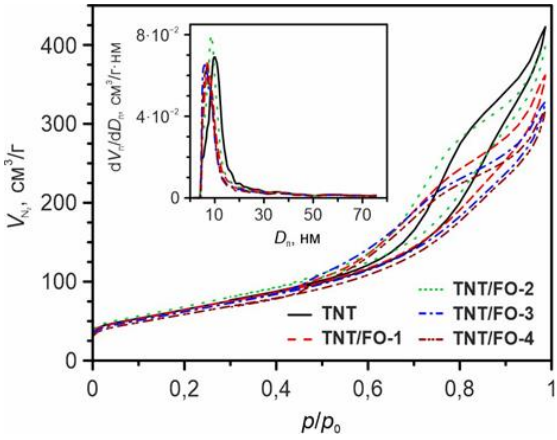

Рис. 3. Изотермы низкотемпературной (77 K) адсорбции–десорбции азота и кривые распределения пор по размерам (вставка) для образцов на основе $Na_2Ti_3O_7$

Fig. 3. Isotherms of low-temperature (77 K) nitrogen adsorption–desorption and pore size distribution curves (inset) for the samples based on $Na_2Ti_3O_7$

Таблица 1. Удельная площадь поверхности (S_{sp}), суммарный удельный объем (V_p) и размер пор (D_p) для нанокомпозитов и $Na_2Ti_3O_7$

Table 1. Specific surface area (S_{sp}), total specific volume (V_p) and pore size (D_p) for the nanocomposites and pure $Na_2Ti_3O_7$

Образец	S_{sp}, м^2/г	V_p, см^3/г	D_p, нм
TNT	215,5	0,61	10,1
TNT/FO-1	210,5	0,51	7,0
TNT/FO-2	227,7	0,58	8,5
TNT/FO-3	206,6	0,47	5,9
TNT/FO-4	195,2	0,45	6,8

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны (E_g) и коэрцитивная сила (H_c) для $Na_2Ti_3O_7$ и композиционных материалов на его основе

Table 2. Band gap (E_g) and coercive force (H_f) for the $Na_2Ti_3O_7$ and $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 composites

Образец	E_g, эВ	H_c (при 3 K), Э
TNT	3,29	–
TNT/FO-1	3,15	265
TNT/FO-2	2,93	440
TNT/FO-3	2,86	890
TNT/FO-4	2,85	965

Зафиксированные изменения в оптоэлектронных свойствах исследуемых материалов обусловлены, вероятно, образованием гетероперехода между $Na_2Ti_3O_7$ и α-Fe_2O_3. Ширина запрещенной зоны α-Fe_2O_3 равна 1,9–2,2 эВ [18], $Na_2Ti_3O_7$ – 3,0–3,4 эВ [1,2]. Такое различие в относительном положении зон проводимости и валентных зон трититаната натрия и α-фазы оксида железа(III) делают возможным переход электронов между $Na_2Ti_3O_7$ и α-Fe_2O_3, что и приводит к возрастанию активности. Еще одной причиной наблюдаемых изменений может быть встраивание ионов Fe^{3+} в решетку $Na_2Ti_3O_7$. В таком случае примесные центры Fe^{3+} образуют в запрещенной зоне трититаната натрия соответствующие уровни энергии. На рис. 5 представлены результаты исследования магнитных характеристик образцов на основе $Na_2Ti_3O_7$.

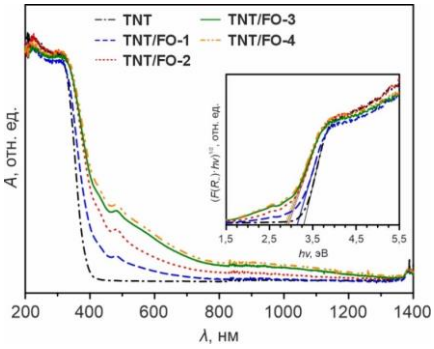

Рис. 4. Спектры диффузного отражения для материалов на основе $Na_2Ti_3O_7$. На вставке представлены данные в координатах Тауца

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra for the materials based on $Na_2Ti_3O_7$. The inset shows Tauc plots

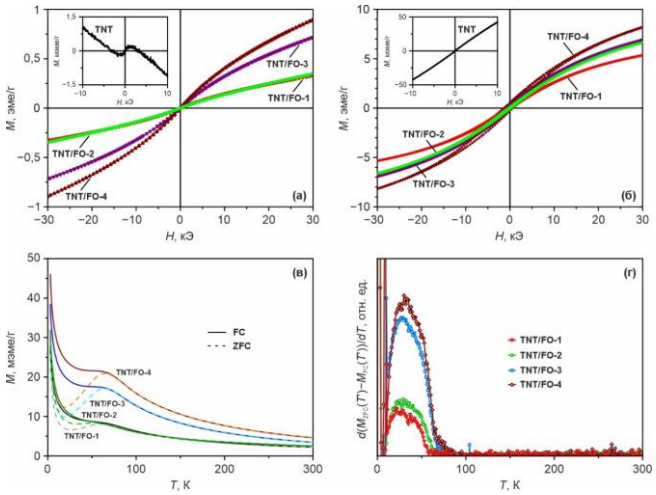

Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности нанокомпозитов и $Na_2Ti_3O_7$ (на вставках) при комнатной температуре (а) и 3 K (б), температурная зависимость намагниченности в режимах ZFC и FC (в), температурная зависимость $d(M_{ZFC}(T)-M_{FC}(T)) / dT$ (г) для нанокомпозитов $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3

Fig. 5. Field dependence of magnetization of the nanocomposites and $Na_2Ti_3O_7$ (in insets) at room temperature (a) and 3 K (b), temperature dependence of magnetization in the ZFC and FC modes (c), temperature dependence of $d(M_{ZFC}(T)-M_{FC}(T)) / dT$ (d) of the $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 nanocomposites

Согласно полевой зависимости намагниченности (рис. 5а), полученной при комнатной температуре, $Na_2Ti_3O_7$ имеет ферромагнитное упорядочение в области малых полей. Увеличение внешнего магнитного поля приводит к росту диамагнитного вклада и при полях больших чем 2 кЭ кривая имеет вид характерный для диамагнитного материала. Такое поведение полевой зависимости намагниченности, вероятнее всего, свидетельствует о наличии примесей в образце. Однако наличие упорядоченных дефектов различного типа в структуре $Na_2Ti_3O_7$ также может оказать сильное влияние на его магнитные свойства. К числу таких упорядочений можно отнести локализацию точечных дефектов приповерхностных слоях $Na_2Ti_3O_7$, что обеспечивает появление магнитоупорядоченного состояния [19] Форма кривых намагниченности нанокомпозитов $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 имеет иной вид, как следует из рис. 5а. Намагниченность нанокомпозитов монотонно возрастает с ростом содержания фазы Fe_2O_3. При этом, увеличение количества Fe_2O_3 приводит к большему отклонению от линейности (характерной для

$Na_2Ti_3O_7$) полевой зависимости намагниченности.

Охлаждение $Na_2Ti_3O_7$ до 3 К во внешнем магнитном поле (рис. 5б), приводит к тому, что диамагнитный вклад перестает определять вид полевой зависимости намагниченности и кривая приобретает вид характерный для материалов с парамагнитными свойствами. Трансформация полевой зависимости намагниченности композиционных систем $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3, при их охлаждении во внешнем магнитном поле до 3 К, заключается в том, что кривые смещаются влево относительно начала координат, происходит резкий рост значений коэрцитивной силы (табл. 2) и намагниченности. Отличительной особенностью полевой зависимости намагниченности нанокомпозитов является отсутствие насыщения даже при достаточно больших значениях внешнего магнитного поля как при комнатной температуре, так и при 3 К. Данный факт, равно как и рост коэрцитивной силы при снижении температуры, обусловлен присутствием в нанокомпозитах частиц с суперпарамагнитными свойствами (очевидно Fe_2O_3).

На рис. 5в представлена температурная зависимость намагниченности исследуемых образцов, полученная в режиме охлаждения в отсутствии магнитного поля (ZFC) и во внешнем магнитном поле (FC). Общими особенностями во всех случаях являются различия в значениях намагниченности и ее рост при температурах ниже 25 К как для зависимостей FC, так и для ZFC. Увеличение значения намагниченности в области низких температур, скорее всего, связано с увеличением парамагнитного вклада Fe_2O_3, имеющегося в образцах. Отличия в поведении ZFC и FC зависимостей нанокомпозитов объясняются присутствием частиц, проявляющих суперпарамагнитные свойства. Достаточно широкий максимум на ZFC-кривых свидетельствует о том, что данные магнитоактивные частицы обладают широким распределением по температуре блокировки. Приближенный вид функции распределения частиц по температурам блокировки может быть установлен из поведения зависимости $d(M_{ZFC}(T) - M_{FC}(T)) / dT$ [20,21], где M_{ZFC} и M_{FC} –намагниченность в отсутствие и при наличии внешнего магнитного поля, соответственно. Максимум этой зависимости можно отнести к средней температурой блокировки частиц. Из полученных данных (рис. 5г) следует, что увеличение содержания Fe_2O_3 в нанокомпозитах приводит к расширению диапазона распределения по температурам блокировки, появлению дополнительного плеча в области 70–90 К, и смещению максимума на кривой $d(M_{ZFC}(T) - M_{FC}(T)) / dT$ в сторону больших температур. Температура блокировки связана с размером магнитных частиц и постоянной магнитокристаллической анизотропии (K) соотношением $K = 25k_BT_B/V$, где k_B – постоянная Больцмана, V – объем одной наночастицы, T_B – температура блокировки. Согласно приведенной формуле, можно утверждать, что с увеличением объема наночастицы происходит рост температуры блокировки. То есть, в нашем случае, образцы с большим содержанием Fe_2O_3 содержат в своем составе более крупные наноразмерные частицы. Обнаруженное смещение низкотемпературных полевых зависимостей в сторону отрицательных полей говорит о наличии в изучаемых образцах обменной анизотропии, возникающей на границе раздела между ферромагнитным/антиферромагнитным материалами.

На рис. 6а представлены спектры ЭМР нанокомпозитов TNT/FO-1, TNT/FO-2 и TNT/FO-4 при 110 К. В спектрах всех образцов доминирует интенсивный широкий асимметричный резонанс. На его низкополевом крыле присутствует значительно менее интенсивный узкий асимметричный резонанс с эффективным значением g-фактора, равным 4,32. Такой резонанс характерен для одиночных ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, находящихся под воздействием кристаллического поля с сильной ромбической составляющей [22]. Отношение интенсивности этого резонанса к интенсивности основной компоненты спектра тем меньше, чем большее количество железосодержащего прекурсора было использовано при синтезе образца.

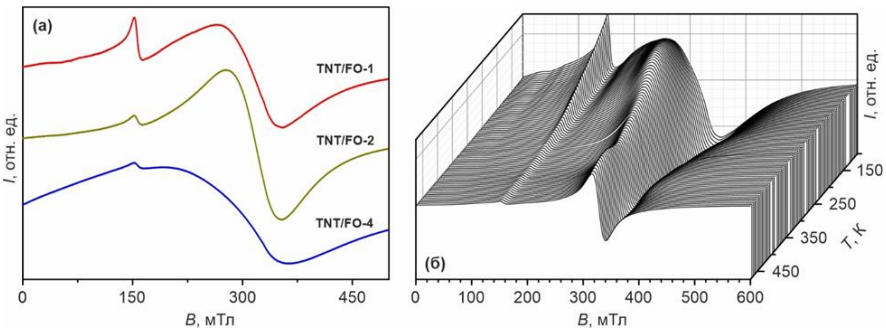

Рис. 6. Спектры ЭМР нанокомпозитов $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 при 110 К (а), температурная зависимость спектра ЭМР образца TNT/FO-1 (б)

Fig. 6. EMR spectra of the $Na_2Ti_3O_7$–Fe_2O_3 nanocomposites at 110 K (a), temperature dependence of EMR spectrum of the TNT/FO-1 sample (b)

При повышении температуры (рис. 6б; на примере образца TNT/FO-1) основной резонанс спектров ЭМР сужается, становится более симметричным, а его кажущийся центр смещается в сторону больших значений магнитного поля. При комнатной температуре и выше форма основного резонанса близка к лоренцевой. Сужение резонансной линии и смещение её в область высоких полей по отношению к резонансному полю свободного электрона, наблюдаемые при увеличении температуры от 110 до ~323 К, являются характерными свойствами суперпарамагнитного резонанса – электронного магнитного резонанса ансамбля однодоменных ферромагнитных частиц при температурах, когда тепловые флуктуации преобладают над анизотропными магнитными взаимодействиями [23–25]. С учетом всех данных ясно, что суперпарамагнитными частицами в исследуемых образцах являются частицы α-Fe_2O_3. Присутствие в спектрах ЭМР нанокомпозитов резонанса на одиночных ионах Fe^{3+} свидетельствует, что не все примесные ионы железа являются элементами суперпарамагнитных частиц, некоторые из них встроены в решетку трититаната натрия.

Выводы

В настоящем исследовании предложен способ получения магнитных композиционных материалов на основе многослойных нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ и α-Fe_2O_3. Материалы синтезированы по гидротермальной технологии в ходе одновременной обработки TiO_2 и $FeCl_3$ в сильнощелочной среде NaOH. Сочетание нанотрубчатого $Na_2Ti_3O_7$ с Fe_2O_3 способствует повышению его увствительности к видимому свету. Ширина запрещенной зоны нанокомпозитов уменьшается с увеличением содержания фазы Fe_2O_3 вплоть до 2,85 эВ (с 3,29 эВ). Нанокомпозиты проявляют суперпарамагнитные свойства. Увеличение их удельной намагниченности и коэрцитивной силы при 3 К происходит с ростом доли Fe_2O_3. Достигнутые здесь результаты открывают перспективы применения нанотрубок $Na_2Ti_3O_7$ в передовых технологиях в здравоохранении (адресная транспортировка лекарств), в области экологии и сохранения окружающей среды (магнитная сепарация фотокаталитических наночастиц) и т.д.

Список литературы

1. An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J. First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered $Na_2Ti_3O_7$ // Open Physics. 2011. V. 9, N 6. P. 1488–1492.

2. Abass S.A.H., Seriani N. Structural and Electronic Properties of $Na_2Ti_3O_7$ and $H_2Ti_3O_7$ // physica status solidi (b). 2018. V. 255, N 8. P. 1700612.

3. Lu L., Zhang C., Zou Y., Xu F., Sun L., Xiang C. Room-temperature humidity-resistant highly sensitive ammonia sensor based on a porous MXene/$Na_2Ti_3O_7$@polyaniline composite // Sensors and Actuators B: Chemical. 2024. V. 405. P. 135323.

4. Zhang Y., Fu W., Yang H., Li M., Li Y., Zhao W., Sun P., Yuan M., Ma D., et al. A novel humidity sensor based on $Na_2Ti_3O_7$ nanowires with rapid response-recovery // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 135, N 1. P. 317–321.

5. Zhao F., Zhao Y., Liu Y., Hang R. Osteogenic activity of $Na_2Ti_3O_7$/$SrTiO_3$ hybrid coatings on titanium // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 398. P. 126090.

6. Ehlert M., Radtke A., Roszek K., Jędrzejewski T., Piszczek P. Assessment of Titanate Nanolayers in Terms of Their Physicochemical and Biological Properties // Materials. 2021. V. 14, N 4. P. 806.

7. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., NagaJyothi P.C., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized $Na_2Ti_3O_7$ nanotube–V_2O_5 heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution - Its photocorrosion suppression // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 740. P. 574–586.

8. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., Bandaru N., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized highly dispersed $Na_2Ti_3O_7$ nanotubes and their photocatalytic degradation and H_2 evolution activity under UV and simulated solar light irradiation // Korean Journal of Chemical Engineering. 2018. V. 35, N 4. P. 1019–1025.

9. Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Podgorbunsky A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A.Y., Kuryavy V.G., Saritsky D. A., Neumoin A. I., Zaytsev N. I., Polyakova N. V., Gnedenkov S. V. Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries // Journal of Power Sources. 2024. V. 600. P. 234230.

10. Chen Z., Lu L., Li N., Sun C. $Na_2Ti_3O_7$ Nanotubes as Anode Materials for Sodium-ion Batteries and Self-powered Systems // ChemElectroChem. 2019. V. 6, N 12. P. 3085–3090.

11. Dong S., Shen L., Li H., Nie P., Zhu Y., Sheng Q., Zhang X. Pseudocapacitive behaviours of $Na_2Ti_3O_7$@CNT coaxial nanocables for high-performance sodium-ion capacitors // Journal of Materials Chemistry A. 2015. V. 3, N 42. P. 21277–21283.

12. Chen J., Mu H., Ding J., Zhang Y., Wang W., Wang G. Stretchable sodium-ion capacitors based on coaxial CNT supported $Na_2Ti_3O_7$ with high capacitance contribution // Nanoscale. 2022. V. 14, N 23. P. 8374–8384.

13. Wei Y., Shen L., Wang Z., Yang W.-D., Zhu H., Liu H. A novel membrane for DMFC–$Na_2Ti_3O_7$ nanotubes/Nafion® composite membrane // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36, N 8. P. 5088–5095.

14. Ranjous Y., Regdon G., Pintye-Hódi K., Varga T., Szenti I., Kónya Z., Sovány T. Optimization of the Production Process and Product Quality of Titanate Nanotube–Drug Composites // Nanomaterials. 2019. V. 9, N 10. P. 1406.

15. Ranjous Y., Regdon G., Pintye-Hódi K., Sovány T. Standpoint on the priority of TNTs and CNTs as targeted drug delivery systems // Drug Discovery Today. 2019. V. 24, N 9. P. 1704–1709.

16. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process // Korean Journal of Chemical Engineering. 2006. V. 23, N 6. P. 1037–1045.

17. Ferreira O.P., Souza Filho A.G., Mendes Filho J., Alves O.L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2006. V. 17, N 2. P. 393–402.

18. Seo O., Tayal A., Kim J., Song C., Chen Y., Hiroi S., Katsuya Y., Ina T., Sakata O., et al. Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the Fe_2O_3:NiO ratio // Scientific Reports. 2019. V. 9, N 1. P. 4304.

19. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Королев А.В., Волегов А.С., Бызов И.В., Щеголева Н.Н., Минин А.С. Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических оксидов TiO_2 // Физика твердого тела. 2017. № 3 (59). С. 458.

20. Tobia D., Winkler E., Zysler R.D., Granada M., Troiani H.E., Fiorani D. Exchange bias of Co nanoparticles embedded in Cr_2O_3 and Al_2O_3 matrices // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106, N 10. P. 103920.

21. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., Panissod P., Pakhomov A.B., Liu H., Zhang X.X. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ granular films // Physical Review B. 2002. V. 65, N 6. P. 064422.

22. Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass // The Journal of Chemical Physics. 1960. V. 32, N 3. P. 668–673.

23. Berger R., Kliava J., Bissey J.-C., Baïetto V. Superparamagnetic resonance of annealed iron-containing borate glass // Journal of Physics: Condensed Matter. 1998. V. 10, N 38. P. 8559–8572.

24. Koksharov Y.A., Gubin S.P., Kosobudsky I.D., Beltran M., Khodorkovsky Y., Tishin A.M. Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2000. V. 88, N 3. P. 1587–1592.

25. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Daubric H., Estournès C. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide

nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. V. 234, N 3. P. 535–544.

Информация об авторах

Д. П. Опра – кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных и электрохимическиактивных материалов Института химии ДВО РАН.

И. А. Ткаченко – кандидат химических наук, руководитель группы исследований магнитных свойств вещества Института химии ДВО РАН.

А. М. Зиатдинов – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН.

А. И. Неумоин – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории функциональных и электрохимическиактивных материалов Института химии ДВО РАН.

Н. С. Саенко – младший научный сотрудник лаборатории электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН.

С. Л. Синебрюхов – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией нестационарных поверхностных процессов Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН.

References

1. An, Y., Li, Z., Xiang, H., Huang, Y., & Shen, J. (2011). First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered $Na_2Ti_3O_7$. Open Physics, 9(6).

2. Abass, S. A. H., & Seriani, N. (2018). Structural and Electronic Properties of $Na_2Ti_3O_7$ and $H_2Ti_3O_7$. Physica Status Solidi (B), 255(8), 1700612.

3. Lu, L., Zhang, C., Zou, Y., Xu, F., Sun, L., & Xiang, C. (2024). Room-temperature humidity-resistant highly sensitive ammonia sensor based on a porous MXene/$Na_2Ti_3O_7$@polyaniline composite. Sensors and Actuators B: Chemical, 405, 135323.

4. Zhang, Y., Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, Y., Zhao, W., Sun, P., Yuan, M., Ma, D., Liu, B., & Zou, G. (2008). A novel humidity sensor based on $Na_2Ti_3O_7$ nanowires with rapid response-recovery. Sensors and Actuators B: Chemical, 135(1), 317–321.

5. Zhao, F., Zhao, Y., Liu, Y., & Hang, R. (2020). Osteogenic activity of $Na_2Ti_3O_7/SrTiO_3$ hybrid coatings on titanium. Surface and Coatings Technology, 398, 126090.

6. Ehlert, M., Radtke, A., Roszek, K., Jędrzejewski, T., & Piszczek, P. (2021). Assessment of Titanate Nanolayers in Terms of Their Physicochemical and Biological Properties. Materials, 14(4), 806.

7. Vattikuti, S. V. P., Reddy, P. A. K., Naga-Jyothi, P. C., Shim, J., & Byon, C. (2018). Hydrothermally synthesized $Na_2Ti_3O_7$ nanotube–V_2O_5 heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution – Its photocorrosion suppression. Journal of Alloys and Compounds, 740, 574–586.

8. Vattikuti, S. V. P., Reddy, P. A. K., Bandaru, N., Shim, J., & Byon, C. (2018). Hydrothermally synthesized highly dispersed $Na_2Ti_3O_7$ nanotubes and their photocatalytic degradation and H_2 evolution activity under UV and simulated solar light irradiation. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(4), 1019–1025.

9. Opra, D. P., Zheleznov, V. V., Sinebryukhov, S. L., Sokolov, A. A., Ziatdinov, A. M., Podgorbunsky, A. B., Gerasimenko, A. V., Ustinov, A. Y., Kuryavy, V. G., Saritsky, D. A., Neumoin, A. I., Zaytsev, N. I., Polyakova, N. V., & Gnedenkov, S. V. (2024). Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries. Journal of Power Sources, 600, 234230.

10. Chen, Z., Lu, L., Li, N., & Sun, C. (2019). $Na_2Ti_3O_7$ Nanotubes as Anode Materials for Sodium-ion Batteries and Self-powered Systems. ChemElectroChem, 6(12), 3085–3090.

11. Dong, S., Shen, L., Li, H., Nie, P., Zhu, Y., Sheng, Q., & Zhang, X. (2015). Pseudocapacitive behaviours of $Na_2Ti_3O_7$@CNT coaxial nanocables for high-performance sodium-ion capacitors. Journal of Materials Chemistry A, 3(42), 21277–21283.

12. Chen, J., Mu, H., Ding, J., Zhang, Y., Wang, W., & Wang, G. (2022). Stretchable sodium-ion capacitors based on coaxial CNT supported $Na_2Ti_3O_7$ with high capacitance contribution. Nanoscale, 14(23), 8374–8384.

13. Wei, Y., Shen, L., Wang, Z., Yang, W.-D., Zhu, H., & Liu, H. (2011). A novel membrane for DMFC – $Na_2Ti_3O_7$ nanotubes/Nafion® composite membrane. International Journal of Hydrogen Energy, 36(8), 5088–5095.

14. Ranjous, Y., Regdon, G., Pintye-Hódi, K.,

Varga, T., Szenti, I., Kónya, Z., & Sovány, T. (2019). Optimization of the Production Process and Product Quality of Titanate Nanotube–Drug Composites. Nanomaterials, 9(10), 1406.

15. Ranjous, Y., Regdon, G., Pintye-Hódi, K., & Sovány, T. (2019). Standpoint on the priority of TNTs and CNTs as targeted drug delivery systems. Drug Discovery Today, 24(9), 1704–1709.

16. Kim, G.-S., Kim, Y.-S., Seo, H.-K., & Shin, H.-S. (2006). Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. Korean Journal of Chemical Engineering, 23(6), 1037–1045.

17. Ferreira, O. P., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., & Alves, O. L. (2006). Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. Journal of the Brazilian Chemical Society, 17(2), 393–402.

18. Seo, O., Tayal, A., Kim, J., Song, C., Chen, Y., Hiroi, S., Katsuya, Y., Ina, T., Sakata, O., Ikeya, Y., Takano, S., Matsuda, A., & Yoshimoto, M. (2019). Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the Fe_2O_3:NiO ratio. Scientific Reports, 9(1), 4304.

19. Ermakov, A. E., Uimin, M. A., Korolev, A.V., Volegov, A. S., Byzov, I. V., Shchegoleva, N. N., & Minin, A. S. (2017). Anomalous surface magnetism of nanocrystalline TiO_2 oxides. Solid State Physics, 59(3), 458. (In Russ.).

20. Tobia, D., Winkler, E., Zysler, R. D., Granada, M., Troiani, H. E., & Fiorani, D. (2009). Exchange bias of Co nanoparticles embedded in Cr2O3 and Al2O3 matrices. Journal of Applied Physics, 106(10).

21. Denardin, J. C., Brandl, A. L., Knobel, M., Panissod, P., Pakhomov, A. B., Liu, H., & Zhang, X. X. (2002). Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ granular films. Physical Review B, 65(6), 064422.

22. Castner, T., Newell, G. S., Holton, W. C., & Slichter, C. P. (1960). Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. The Journal of Chemical Physics, 32(3), 668–673.

23. Berger, R., Kliava, J., Bissey, J.-C., & Baïetto, V. (1998). Superparamagnetic resonance of annealed iron-containing borate glass. Journal of Physics: Condensed Matter, 10(38), 8559–8572.

24. Koksharov, Y. A., Gubin, S. P., Kosobudsky, I. D., Beltran, M., Khodorkovsky, Y., & Tishin, A. M. (2000). Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles. Journal of Applied Physics, 88(3), 1587–1592.

25. Berger, R., Bissey, J.-C., Kliava, J., Daubric, H., & Estournès, C. (2001). Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 234(3), 535–544.

Information about the authors

D. P. Opra – Ph.D., Head of the Laboratory of Functional and Electrochemically Active Materials at the Institute of Chemistry FEB RAS.

I. A. Tkachenko – Ph.D., Head of the Group of Researches of Material Magnetic Properties at the Institute of Chemistry FEB RAS.

A. M. Ziatdinov – Sc.D., Head of the Laboratory of Electronic Physical Research Methods at the Institute of Chemistry FEB RAS.

A. I. Neumoin – Ph.D. student, junior researcher of the Laboratory of Functional and Electrochemically Active Materials at the Institute of Chemistry FEB RAS

N. S. Saenko – junior researcher of the Laboratory of Electronic Physical Research Methods at the Institute of Chemistry FEB RAS.

S. L. Sinebryukhov – Corr. Member of RAS, Sc.D., Head of the Laboratory of Non-Stationary Surface Processes at the Institute of Chemistry FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Corr. Member of RAS, Sc.D., Professor, Head of the Department of Electrochemical Systems and Surface Modification Processes at the Institute of Chemistry FEB RAS

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.08.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 06 Aug. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.