НАУКА И УНИВЕРСИТЕТЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ РОССИИ

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТВЭЛ
РОСАТОМ

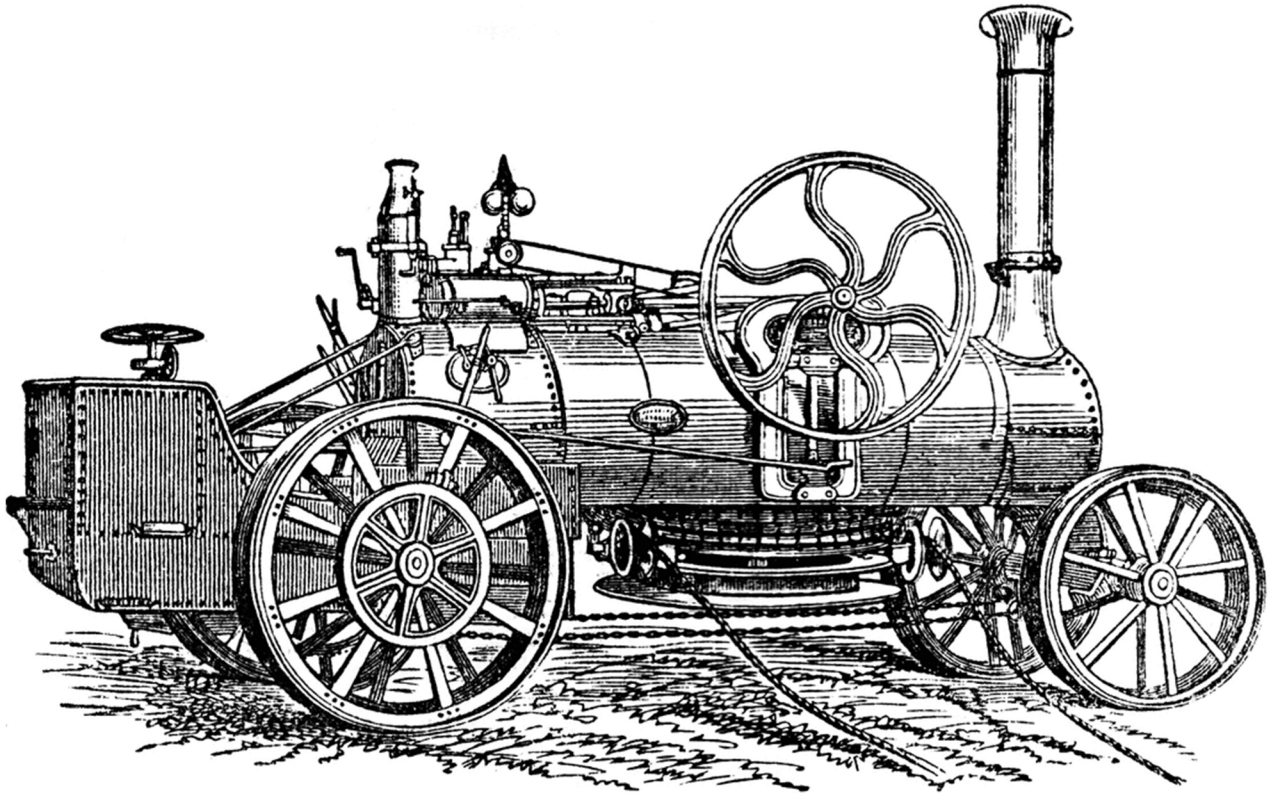
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ 1929

Материалы конференции

ФНМ МГУ ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных

«Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»



Дом отдыха МГУ «Красновидово», 10-12 ноября 2023 г.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный совет по неорганической химии РАН

XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +»

ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353

Топливной компании Росатома «ТВЭЛ»

Центра НТИ “Центр технологий снижения антропогенного воздействия”

а также компаний

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

СЕРВИСЛАБ

при технической поддержке компании MESOL

Красновидово,

10-12 ноября 2023 г.

Программный комитет

Сопредседатели:	**Калмыков Степан Николаевич** д.х.н., академик РАН, Химический факультет МГУ **Шевельков Андрей Владимирович** д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет МГУ
Члены программного комитета:	**Антипов Евгений Викторович** д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет МГУ
	Гудилин Евгений Алексеевич д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ
	Казин Павел Евгеньевич д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
	Кауль Андрей Рафаилович д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
	Лукашин Алексей Викторович д.х.н., член-корр. РАН ФНМ МГУ
	Романчук Анна Юрьевна к.х.н., с.н.с Химический факультет МГУ
	Румянцева Марина Николаевна д.х.н., проф. Химический факультет МГУ

Организационный комитет

Председатель:	**Морозов Игорь Викторович** д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
Члены организационного комитета:	**Волкова Татьяна Борисовна** к.х.н. ООО “МЕСОЛ”
	Глазунова Татьяна Юрьевна к.х.н., ст. преп. Химический факультет МГУ
	Гончаренко Виктория Евгеньевна Физик 1 категории, Физический факультет МГУ
	Зейнетдинова Галия Ряшитовна Химический факультет МГУ
	Лиханов Максим Сергеевич к.х.н., н.с. Химический факультет МГУ
	Полевик Алексей Олегович аспирант, Химический факультет МГУ
	Пушихина Ольга Сергеевна аспирант, Химический факультет МГУ
	Фёдорова Анна Александровна к.х.н., доцент. Химический факультет МГУ
Ответственный секретарь:	**Воробьёва Анна Андреевна** инженер, Химический факультет МГУ

Контакты:

Web – сайт конференции	www.apinch.ru
Электронный адрес:	apinch.inorg@gmail.com head@inorg.chem.msu.ru

УДК 546
ББК 24.1

Центральная тема XXII Всероссийской школы-конференции молодых учёных **«Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»** − химические аспекты разработки перспективных, снижающих антропогенное воздействие на окружающую среду способов генерирования и трансформации энергии, к которым относится водородная, солнечная и ядерная энергетика, топливные элементы, фотогальванические, термоэлектрические и электрохимические источники тока. В лекциях ведущих российских ученых МГУ им. М.В.Ломоносова, вузов России, институтов РАН будут также затронуты вопросы дизайна материалов для преобразования и передачи энергии, а также рассмотрены некоторые современные методы исследования неорганических веществ с применением синхротронного излучения.

Традиционно наряду с лекционной частью, конференция включает стендовую сессию работ молодых ученых и конкурс на лучшие стендовые доклады, победители которого выступят с краткими устными сообщениями о результатах своей работы.

ISBN 978-5-6050309-5-9

9 785605 030959 >

Издательство: ООО «МЕСОЛ» ,107564, Россия, Москва,
ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16
@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕСОЛ

Автор дизайна обложки — Максим Лиханов

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

Пятница 10 ноября	
12:40	Отъезд от здания Химического факультета
15:30 – 17:00	Регистрация, поселение, кофе, чай
17:00	**Торжественное открытие конференции**
17:10 – 17:50 Лекция 1	д.х.н., член-корр. РАН **Шевельков Андрей Владимирович** зав. кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Неорганические клатраты – от эстетики кристаллических структур к термоэлектрическим материалам нового поколения*
17:55 – 18:35 Лекция 2	к.х.н., доц. **Белоусов Юрий Александрович** кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Механизмы отклика в люминесцентных сенсорных материалах на основе моно- и биметаллических комплексов лантанидов*
18:40 – 19:00	Перерыв, кофе, чай
19:05 – 19:45 Лекция 3	к.х.н., доцент **Петров Владимир Геннадиевич** зав. лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Химические аспекты ядерной энергетики*
19:50 – 20:05	Презентация спонсора конференции ТВЭЛ
20:15 – 21:30	Ужин

Суббота 11 ноября	
9:00 – 9:40	Завтрак
9:45 – 10:25 Лекция 4	д.ф-м.н., в.н.с. **Пресняков Игорь Александрович** зам. зав. кафедрой радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Мессбауэровская спектроскопия на синхротронном излучении*
10:30 – 11:10 Лекция 5	д.х.н., проф. **Добровольский Юрий Анатольевич** руководитель группы отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН *Водородные технологии: от научных разработок до рынка*
11:15 – 11:35	Перерыв, кофе, чай
11:40 – 12:20 Лекция 6	д.ф-м.н., проф. РАН **Оганов Артём Ромаевич** зав. лабораторией компьютерного дизайна материалов Сколковского института науки и технологий *Предсказание и объяснение новых явлений и материалов*
12:25 – 13:05 Лекция 7	д.х.н., член-корр. РАН **Гудилин Евгений Алексеевич** зав. кафедрой наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Материалы для тераностики*
13:10 – 14:10	Обед
14:15 – 14:55 Лекция 8	к.х.н., доц. **Истомин Сергей Яковлевич** кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Материалы для высокотемпературных топливных элементов*
15:00 – 15:40 Лекция 9	к.х.н., с.н.с. **Цымбаренко Дмитрий Михайлович** кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения на синхротроне и в лаборатории*
15:45 – 16:25	Перерыв, кофе, чай
16:30 – 19:30	Стендовая сессия работ молодых ученых
20:15 – 22:00	Банкет

Воскресенье 12 ноября	
9:00 – 9:40	Завтрак
9:45 – 10:25 Лекция 10	к.х.н., в.н.с. **Дрожжин Олег Андреевич** кафедра электрохимии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Фосфатные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов: история успеха, современное состояние и дальнейшие перспективы*
10:30 – 11:10 Лекция 11	д.х.н., проф. **Румянцева Марина Николаевна** кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова *Фоточувствительные нанокомпозиты на основе широкозонных полупроводниковых оксидов для газовых сенсоров с низким энергопотреблением*
11:15 – 11:35	Перерыв, кофе, чай
11:40 – 12:20 Лекция 12	к.х.н., с.н.с. **Тарасов Алексей Борисович** зав. лабораторией новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова *Материалы солнечной энергетики: "рабочие лошадки" и битва за Олимп*
12:25 – 13:25	**Доклады победителей** **Награждение победителей и призеров стендовой сессии** **Закрытие конференции, общее фото**
13:30 – 14:20	Обед
15:00	Отъезд участников из Дома отдыха

ИНФОРМАЦИЯ О ЛЕКТОРАХ

Шевельков Андрей Владимирович

https://istina.msu.ru/profile/shevelkov

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, заслуженный профессор МГУ, заместитель председателя Научного совета РАН по неорганической химии

Научные интересы: неорганический синтез, кластеры, интерметаллиды, фазы Цинтля, термоэлектрические материалы, сверхпроводники, магнитные материалы, фотовольтаика.

Публикации: 17 книг, более 250 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. A.V. Bykov, T.A. Shestimerova, M.A. Bykov, L.A. Osminkina, A.N. Kuznetsov, V.E. Gontcharenko, **A.V. Shevelkov**. Synthesis, Crystal, and Electronic Structure of $(HpipeH_2)_2[Sb_2I_{10}](I_2)$, with I_2 Molecules Linking Sb_2X_{10} Dimers into a Polymeric Anion: A Strategy for Optimizing a Hybrid Compound's Band Gap. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24, 2201.

2. V.Yu. Verchenko, A.V. Stepanova, A.V. Bogach, A.V. Mironov, **A.V. Shevelkov**. Fe-Rich Ferromagnetic Cleavable Van der Waals Telluride Fe_5AsTe_2. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61, 9224.

3. M.S. Likhanov, V.Yu. Verchenko, V.O. Zhupanov, Z. Wei, E.V. Dikarev, A.N. Kuznetsov, **A.V. Shevelkov**. Intermetallic Compound Re_2Ga_9Ge with Re- and Ge-Embedded Gallium Clusters: Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61, 568.

4. V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, **A.V. Shevelkov**. Semiconducting and superconducting Mo–Ga frameworks: total energy and chemical bonding. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8, 1702.

5. V.Yu. Verchenko, A.O. Zubtsovskii, D.S. Plenkin, A.V. Bogach, Z. Wei, A.A. Tsirlin, E.V. Dikarev, **A.V. Shevelkov**. Family of Mo_4Ga_{21}-Based Superconductors. *Chemistry of Materials*, 2020, 32, 6730.

6. M.S. Likhanov, R.A. Khalaniya, V.Yu. Verchenko, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, A.V. Tkachev, D.I. Fazlizhanova, A.N. Kuznetsov, **A.V. Shevelkov**. $ReGaGe_2$: an intermetallic compound with semiconducting properties and localized bonding. *Chemical Communications*, 2019, 55, 5821

Белоусов Юрий Александрович

https://istina.msu.ru/profile/Yury_Belousov/

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ МГУ имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник ФИАН РАН

Научные интересы: спектроскопия, люминесценция, координационные соединения, лантаниды, сенсорные материалы.

Публикации: 2 книги, 1 патент, 38 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. V.E. Gontcharenko, A.M. Lunev, I.V. Taydakov, V.M. Korshunov, A.A. Drozdov, **Yu.A. Belousov**. Luminescent lanthanide-based sensor for H_2O detection in aprotic solvents and D_2O // *IEEE Sensors Journal* 19 (2019), 7365

2. V.E. Gontcharenko, M.A. Kiskin, V.D. Dolzhenko, V.M. Korshunov, I.V. Taydakov, **Yu. A. Belousov**. Mono-and Mixed Metal Complexes of Eu3+, Gd3+, and Tb3+ with a Diketone, Bearing Pyrazole Moiety and CHF2-Group: Structure, Color Tuning, and Kinetics of Energy Transfer between Lanthanide Ions // *Molecules* 26(2021), 2655.

3. **Yu.A. Belousov**, A.A. Drozdov, I.V. Taydakov, F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari. Lanthanide azolecarboxylate compounds: Structure, luminescent properties and applications // *Coordination Chemistry Reviews*, 445 (2021), 214084,

4. **Yu.A. Belousov**, M.T. Metlin, D.A. Metlina, M.A. Kiskin, I.A. Yakushev, T.A. Polikovskiy, C. Pettinari. Self-Assembly of a Two-Dimensional Coordination Polymer Based on Silver and Lanthanide Tetrakis-Acylpyrazolonates: An Efficient New Strategy for Suppressing Ligand-to-Metal Charge Transfer Quenching of Europium Luminescence // Polymers, 15(2023), 867.

5. C. Pettinari, A.A. Drozdov, **Yu.A. Belousov**. Luminescent Materials with Turn-on and Ratiometric Sensory Response Based on Coordination Compounds of Lanthanides, Rare Earth Elements - Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement. IntechOpen, 2023.

Петров Владимир Геннадиевич

https://istina.msu.ru/profile/VladimirPetrov/

к.х.н., доцент, зав. лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы:
Химия актинидов, термодинамическое моделирование процессов растворения, жидкостная экстракция, обращение с радиоактивными отходами, окончательное захоронение радиоактивных отходов, поведение радионуклидов в окружающей среде, радиоаналитическая химия, образование в ядерной отрасли.

Публикации: Автор более 70 статей в рецензируемых научных журналах, нескольких учебных пособий и учебных курсов.

Наиболее значимые публикации:

1. A. Mitrofanov, V. Korolev, N. Andreadi, **V. Petrov**, S. Kalmykov. A simple automatized tool for exchange-correlation functional fitting // The journal of physical chemistry A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpca.9b09093

2. P. Matveev, **V. Petrov**. Solvent extraction of didymium by TBP, Aliquat 336 and HDEHP in the presence of Ca(NO3)2 // Applied Sciences, 2020, DOI: 10.3390/app10062032f

3. A.G. Boldyreva, L.A. Frolova, I.S. Zhidkov, L.G. Gutsev, E.Z. Kurmaev, B.R. Ramachandran, **V.G. Petrov**, K.J. Stevenson, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin. Unravelling the Material Composition Effects on the Gamma Ray Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells: MAPbI3 Breaks the Records // Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c00581

4. A. Smirnova, A. Mitrofanov, P. Matveev, T. Baygildiev, and **V. Petrov**. A search of a quantitative quantum-chemical approach for radiolytic stability prediction // Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, DOI: 10.1039/d0cp01786h

5. B.Y. Zubekhina, A.A. Shiryaev, B.E. Burakov, I.E. Vlasova, A.A. Averin, V.O. Yapaskurt, and **V.G. Petrov**. Chemical alteration of 238Pu-loaded borosilicate glass under saturated leaching conditions // Radiochimica Acta, 2020, DOI: 10.1515/ract-2018-3097

6. P.S. Lemport, P.I. Matveev, A.V. Yatsenko, M.V. Evsiunina, **V.S. Petrov**, B.N. Tarasevich, V.A. Roznyatovsky, P.V. Dorovatovskii, V.N. Khrustalev, S.S. Zhokhov, V.P. Solov'ev, L.A. Aslanov, V.G. Petrov, S.N. Kalmykov, V.G. Nenajdenko, and Y.A. Ustyniuk. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // RSC advances, 2020,DOI: 10.1039/d0ra05182a

Пресняков Игорь Александрович

http://istina.msu.ru/profile/ipresniakov/

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ, заведующий лабораторией ядерно-химического материаловедения

Научные интересы: магнитные материалы, системы с сильной электронной корреляцией, сверхтонкие взаимодействия, мессбауэровская спектроскопия.

Публикации: 3 книги, более 250 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. Nazarov Eugene E., Dembitskiy Artem D., Trussov Ivan A., Tyablikov Oleg A., Glazkova Iana S., Alexey Sobolev V., **Presniakov Igor,** A., Mikheev Ivan V., Morozov Anatolii V., Nikitina Victoria A., Abakumov Artem M., Antipov Evgeny V., Fedotov Stanislav S. // A Li-rich strategy towards advanced Mn-doped triphylite cathodes for Li-ion batteries. *Energy Advances,* 2, 328-337 (2023).

2. Siranuysh Badalyan, Anush Mnoyan, Alexey V. Sobolev, Iana S. Soboleva, **Igor A. Presniakov**, Jae-Rang Youn, Taeyoul Han, DongYeon Kim, Kyubock Lee // Ferrous-immobilized iron saccharide complexes for electro-synthesis of ammonia via NORR. *Chemical Engineering Journal,* 474*,* 145578 (2023).

3. Polevik Alexey O., Sobolev Alexey V., Glazkova Iana S., **Presniakov Igor A.**, Verchenko Valeriy Yu, Link Joosep, Stern Raivo, Shevelkov Andrei V. // Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$. *Compounds*, 3, 348-364 (2023).

4. Morozova Polina A., Ryazantsev Sergey V., Dembitskiy Artem D., Morozov Anatolii V., Das Gangadhar, Aquilanti Giuliana, Gaboardi Mattia, Plaisier Jasper R., Tsirlin Alexander A., **Presniakov Igor A.**, Abakumov Artem M., Fedotov Stanislav S.// Unexpected Chain of Redox Events in Co-Based Prussian Blue Analogues. *Chemistry of Materials*, 35 3570-3581 (2023).

5. Verchenko Valeriy Yu, Kanibolotskiy Alexander V., Chernoukhov Ivan V., Cherednichenko Kirill A., Bogach Alexey V., Znamenkov Konstantin O., Sobolev Alexey V., Glazkova Iana S., **Presniakov Igor A.**, Shevelkov Andrei V. // Layered van der Waals Chalcogenides $FeAl_2Se_4$, $MnAl_2S_4$, and $MnAl_2Se_4$: Atomically Thin Triangular Arrangement of Transition-Metal Atoms. *Inorganic Chemistry,* 62, 7557-7565 (2023).

Добровольский Юрий Анатольевич

https://istina.msu.ru/profile/ Dobrovolsky

Доктор химических наук, профессор, генеральный директор ООО «Центр Водородных Технологий», генеральный директор ООО «Центр водородной энергетики», научный руководитель Центра компетенций НТИ «Технологии новых и мобильных источников энергии» при ИПХФ РАН, заведующий кафедрой электрохимической энергетики ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова (по совместительству), член Межотраслевой рабочей группы Минэкономразвития по оценке результатов интеллектуальной деятельности госкорпораций; член Экспертного совета Минэнерго по развитию в Российской Федерации водородной энергетики

Научные интересы: твердотельная электрохимия; электрохимические сенсоры для анализа жидких и газообразных сред; электрохимические источники энергии; водородная энергетика и водородная экономика; декарбонизация; беспилотная авиация, робототехника

Публикации: более 250 публикаций в высокорейтинговых научных журналах, нескольких монографий и учебных пособий, более 15 патентов

Наиболее значимые публикации:

1. Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., **Dobrovolsky Yu.A.**, Yaroslavtsev A.B. Polymer electrolytes based on the lithium form of Nafion sulfonic cation-exchange membranes: current state of research and prospects for use in chemical power sources // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. No. 6. P. 433–454.

2. Glukhov A.A., Belmesov A.A., Nechaev G.V., Ukshe A.E., Popov N.A., Bukun N.G., Shmygleva L.V., **Dobrovolsky Y.A.** Anode material for all-solid-state battery based on solid electrolyte $CsAg_4I_{2.5}Br_{2.5}$: theory and experiment // *Mater. Sci. Eng. B.* 2022. April V. 278. P. 115617.

3. **Добровольский Ю.А.,** Сангинов Е.А., Букун Н.Г., Пономарев А.Н., Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф. Новые подходы для получения нанокомпозитных протонпроводящих мембран для топливных элементов // *Российские Нанотехнологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 329–336.

4. Korchun A.V., Evshchik E.Yu., Baskakov S.A., Yagodin V.V., Kuznetsov M.V., Bushkova O.V., Bukun N.G., **Dobrovolsky Yu.A.** Silicon-Reduced Graphene Oxide Composite as Negative Electrode of Li-Ion Batteries // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. No. 12. P. 1940–1946.

5. Astafev E.A., Ukshe A.E., Gerasimova E.V., **Dobrovolsky Yu.A.,** Manzhos R.A. Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads // *J. Solid State Electrochem*. 2018. V. 22. Iss. 6. P. 1839-1849.

Оганов Артём Ромаевич

https://scholar.google.com/citations?user=1aqQ8ioAAAAJ&hl=en
https://uspex-team.org/ru/oganov/about

Российский кристаллограф-теоретик, минералог, химик, д.ф-м.н., профессор РАН. Заведующий Лабораторией компьютерного дизайна материалов Сколковского института науки и технологий. Является лауреатом мегагранта Правительства РФ и профессором 1000 талантов Китайской Народной Республики. Член Европейской Академии (Academia Europaea). Действительный член (Fellow) Минералогического Общества Америки, Американского Физического Общества, Европейской академии, Королевского Химического Общества. Входит в список самых высокоцитируемых ученых мира по версии Web of Science (2022).

Научные интересы: компьютерный дизайн новых материалов и предсказание кристаллических структур, химия высоких давлений, изучение вещества планетных недр.

Публикации: более 300 публикаций в высокорейтинговых научных журналах, 4 монографии и 1 научно-популярная книга.

Наиболее значимые публикации:

1. **Oganov, A. R.**, & Glass, C. W. (2006). Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. The Journal of chemical physics, 124(24).

2. **Oganov A.R.** & Ono S. (2004). Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO3 in Earth's D'' layer. Nature 430, 445-448.

3. Tantardini C., **Oganov A.R**. (2021) Thermochemical electronegativities of the elements. Nature Communications 12, 2087.

4. **Oganov A.R.**, Pickard C.J., Zhu Q., Needs R.J. (2019). Structure prediction drives materials discovery. Nature Rev. Mater. 4, 331-348.

5. Dong X., **Oganov A. R.**, et al. (2017). A stable compound of helium and sodium at high pressure. Nature Chemistry, 9, 440–445.

6. Lyakhov, A. O., **Oganov, A. R.**, Stokes, H. T., & Zhu, Q. (2013). New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. Computer Physics Communications, 184(4), 1172-1182.

7. Ma Y., Eremets M.I., **Oganov A.R.**, et al. (2009). Transparent dense sodium. Nature 458, 182-185.

8. **Oganov A.R.**, et al. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. Nature 457, 863-867.

Гудилин Евгений Алексеевич

https://istina.msu.ru/profile/goodilin

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, зам. декана ФНМ МГУ им. М.В.Ломоносова, заведующий кафедрой наноматериалов ФНМ МГУ им. М.В.Ломоносова

Научные интересы: наноматериалы, плазмоника, фотовольтаика

Публикации: 381 статья, 9 книг, 32 патента

Наиболее значимые публикации:

1. O.E. Eremina, E.A. Sergeeva, M.V. Ferree, T.N. Shekhovtsova, **E.A. Goodilin**, I.A. Veselova. Dual-Purpose SERS Sensor for Selective Determination of Polycyclic Aromatic Compounds via Electron Donor–Acceptor Traps // *ACS Sens.* 2021, 6, 3, 1057 – 1066.
2. E.I. Marchenko, V.V. Korolev, A. Mitrofanov, S.A. Fateev, **E.A. Goodilin**, A.B. Tarasov. Layer Shift Factor in Layered Hybrid Perovskites: Univocal Quantitative Descriptor of Composition–Structure–Property Relationships // *Chem. Mater.* 2021, 33, 4, 1213–1217.
3. C. Zhou, A.B. Tarasov, **E.A. Goodilin**, P.Chen, H. Wang, Q. Chen. Recent strategies to improve moisture stability in metal halide perovskites materials and devices // *Journal of Energy Chemistry,* 2022, 65, 219–235.
4. A.Y. Grishko, A.A. Eliseev, **E.A. Goodilin**, A.B. Tarasov. Measure is Treasure: Proper Iodine Vapor Treatment as a New Method of Morphology Improvement of Lead-Halide Perovskite Films // *Chem. Mater.* 2020, 32, 21, 9140–9146.
5. **Goodilin E. A.**, Paul W., Yury G. Nanotechnology facets of the periodic table of elements // *ACS Nano.* 2019, 13, 10, 10879–10886.

Истомин Сергей Яковлевич

https://istina.msu.ru/profile/richard2012

доцент кафедры неорганической химии химического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова

Научные интересы: перовскиты, оксидные материалы компонентов топливных элементов, электрокатализ реакции восстановления кислорода.

Публикации: 3 книги, 5 патентов, более 100 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. Бредихин С.И., Голодницкий А.Э., Дрожжин О.А., **Истомин С.Я.,** Ковалевский В.П., Филиппов С.П. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. *М.: НТФ "Энергопрогресс" Корпорации "ЕЭЭК" (2017).*

2. **С.Я. Истомин**, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов *// Успехи химии. 90 (2021) 644.*

3. **С.Я. Истомин**, Е.В. Антипов. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов *// Успехи химии. 82 (2012) 686.*

4. A. Bonnefont, A.S. Ryabova, T. Schott, G. Kéranguéven, **S.Ya. Istomin,** E.V. Antipov, E.R. Savinova *// Current opinion in electrochemistry. 14 (2019) 23.*

5. A.S. Ryabova, F.S. Napolskiy, T. Poux, **S.Ya. Istomin,** A. Bonnefont, D. Antipin, A.Ye. Baranchikov, E.E. Levin, A.M. Abakumov, G. Kerangueven, E.V. Antipov, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova*,* Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction *// Electrochimica Acta.* 187 (2016) 161.

Цымбаренко Дмитрий Михайлович

https://istina.msu.ru/profile/tsymbarenko/

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Научные интересы: координационные химия, супрамолекулярная химия, методы структурного анализа, дифракция и рассеяние рентгеновского излучения, компьютерное моделирование, структурные фазовые переходы.

Публикации: более 50 статей, 2 патента.

Наиболее значимые публикации:

1. **D. Tsymbarenko,** D. Grebenyuk, M. Burlakova, and M. Zobel. Quick and robust pdf data acquisition using a laboratory single-crystal x-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution. // *Journal of Applied Crystallography*, 55(4):890–900, 2022.

2.M. Kendin, A. Nikiforov, R. Svetogorov, P. Degtyarenko, and **D. Tsymbarenko**. A 3D-coordination polymer assembled from copper propionate paddlewheels and potassium propionate 1d-polymeric rods possessing a temperature-driven single-crystal-to-single-crystal phase transition. *// Crystal Growth and Design, 21(11):6183–6194, 2021.*

3. D. Grebenyuk, M. Zobel, M. Polentarutti, L. Ungur, M. Kendin, K. Zakharov, P. Degtyarenko, A. Vasiliev, and **D. Tsymbarenko**. A family of lanthanide hydroxo carboxylates with 1D polymeric topology and Ln4 butterfly core exhibits switchable supramolecular arrangement. // *Inorganic Chemistry,* 60(11):8049–8061, 2021.

4. M. Kendin and **D. Tsymbarenko**. 2D-coordination polymers based on rare-earth propionates of layered topology demonstrate polytypism and controllable single-crystal-to-single-crystal phase transitions. *// Crystal Growth and Design*, 20(5):3316–3324, 2020.

5. R. Gashigullin, M. Kendin, I. Martynova, and **D. Tsymbarenko**. Diverse coordination chemistry of the whole series rare-earth l-lactates: Synthetic features, crystal structure, and application in chemical solution deposition of Ln_2O_3 thin films. *// Molecules,* 28(15):5896–5896, 2023.

Дрожжин Олег Андреевич

https://istina.msu.ru/workers/995870/

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией материалов для электрохимических процессов кафедры электрохимии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Научные интересы: литий-ионные аккумуляторы, натрий-ионные аккумуляторы, катодные материалы, анодные материалы.

Публикации: 3 книги, 5 патентов, 70 статей.

Наиболее значимые публикации :

1. Vitalii A. Shevchenko, Iana S. Glazkova, Daniil A. Novichkov, Irina Skvortsova, Alexey V. Sobolev, Artem M. Abakumov, Igor A. Presniakov, **Oleg A. Drozhzhin,** and Evgeny V. Antipov, Competition between the Ni and Fe Redox in the O3-$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Cathode Material for Na-Ion Batteries // *Chemistry of Materials,* 35 (2023) 4015-4025

2. **Drozhzhin, O.A.,** Grigoryev, V.V., Alekseeva, A.M., Samigullin, R.R., Aksyonov, D.A., Boytsova, O.V., Chernyshov, D., Shapovalov, V.V., Guda, A.A., Soldatov, A.V., Stevenson, K.J., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Revisited $Ti_2Nb_2O_9$ as an Anode Material for Advanced Li-Ion Batteries // *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13 (2021), 56366-56374.

3. **Drozhzhin, O.A.,** Tertov, I.V., Alekseeva, A.M., Aksyonov, D.A., Stevenson, K.J., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., β-$NaVP_2O_7$ as a Superior Electrode Material for Na-Ion Batteries // *Chemistry of Materials*, 31 (2019) 7463-7469.

4. Zakharkin, M.V., **Drozhzhin, O.A.,** Tereshchenko, I.V., Chernyshov, D., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Stevenson, K.J., Enhancing Na^+ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type $Na_4MnV(PO_4)_3$ Cathode, // *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2018) 5842-5846.

5. Tereshchenko, I.V., Aksyonov, D.A., **Drozhzhin, O.A.,** Presniakov, I.A., Sobolev, A.V., Zhugayevych, A., Striukov, D., Stevenson, K.J., Antipov, E., Abakumov, A.M., The Role of Semilabile Oxygen Atoms for Intercalation Chemistry of the Metal-Ion Battery Polyanion Cathodes // *Journal of the American Chemical Society,* 140 (2018) 3994-4003.

Румянцева Марина Николаевна

http://istina.msu.ru/profile/RumyantsevaMN/

Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, руководитель проекта «Разработка сенсоров, систем мониторинга и аппаратуры для размещения на мобильных платформах, включая космические аппараты и беспилотные летательные аппараты» Центра компетенций Национальной технологической инициативы «Технологии снижения антропогенного воздействия» на базе МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: полупроводниковые оксиды, синтез веществ в высокодисперсном состоянии, химия поверхности, полупроводниковые газовые сенсоры.

Публикации: 7 глав в коллективных монографиях, 7 патентов, более 280 статей.

Наиболее значимые публикации:

1. D. Filatova, **M. Rumyantseva.** Additives in nanocrystalline tin dioxide: Recent progress in the characterization of materials for gas sensor applications // *Materials* 16 (2023) 6733.

2. A. Marikutsa, **M. Rumyantseva,** E. Konstantinova, A. Gaskov. The key role of active sites in the development of selective metal oxide sensor materials // *Sensors* 21 (2021) 2554.

3. A. Chizhov, **M. Rumyantseva,** A. Gaskov. Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges // *Nanomaterials* 11 (2021) 892.

4. A. Gaskov, **M. Rumyantseva,** A. Marikutsa. Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties. // *Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications. Ed. M. Orlandi.* Chapter 7, pp. 168 – 218. Elsevier (2019).

5. V. Krivetskiy, **M. Rumyantseva,** A. Gaskov. Design, synthesis and application of metal oxide based sensing elements: A chemical principles approach. // *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors.* Eds: M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov. Chapter 2, pp. 69-116. Springer (2013).

Тарасов Алексей Борисович

https://istina.msu.ru/profile/alexey.bor.tarasov@gmail.com/

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики факультета Наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научные интересы: тонкопленочные устройства, оптоэлектроника, фотовольтаика, радиолюминесцентные материалы, фотокатализ, функциональные материалы и наноматериалы.

Публикации: более 30 российских и международных патентов, 80 статей и 100 докладов на научных конференциях.

Наиболее значимые публикации:

1. N.A. Belich, **A.B. Tarasov** et al. How to stabilize standard perovskite solar cells to withstand operating conditions under an ambient environment for more than 1000 hours using simple and universal encapsulation // *Journal of Energy Chemistry*, 78, pp. 246-252, 2023.

2. S.A. Fateev, **A.B. Tarasov** et al. Optical Properties and Photostability Improvement of $CH_3NH_3PbI_3$ Treated by Iodide of Long $H_3N(CH_2)_{10}COOH$ Bifunctional Cation in 2D/3D and Monolayer Passivation Modes // *Chemistry of Materials,* 34, 7, pp. 2998-3005, 2022.

3. E.I. Marchenko, **A.B. Tarasov** et al. Crystal Chemical Insights on Lead Iodide Perovskites Doping from Revised Effective Radii of Metal Ions // *ACS Materials Letters*, 3, 9, pp. 1377-1384, 2021.

4. N.N. Udalova, **A.B. Tarasov** et al. Nonmonotonic Photostability of $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ Homologous Layered Perovskites // *ACS Applied Materials & Interfaces,* 14, 1, pp. 961-970, 2021.

5. A.A. Petrov, **A.B. Tarasov** et al. Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization // *Chemistry of Materials,* 32, 18, pp. 7739-7745, 2020.

6. I. Turkevych, **A.B. Tarasov** et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // *Nature Nanotechnology,* 14, 1, pp. 57-63, 2018.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Секция I. Материалы для генерации и преобразования энергии

Секция II. Наноматериалы

Секция III. Неорганические материалы

Секция IV. Координационные соединения и координационные полимеры

Секция V. Дизайн, синтез и свойства неорганических соединений

№	Авторы, название
	Секция I
A1	**Беликова Д.Е.,** Фатеев С.А., Кожевникова В.Ю. *Новые сцинтилляционные композитные материалы на основе галогенидных соединений меди(I)*
A2	**Быков А.В.,** Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Шевельков А.В. *Стратегия уменьшения ширины запрещенной зоны гибридных галогенометаллатов(III) в перспективе развития бессвинцовой фотовольтаики*
A3	**Герасимов М.А.,** Евсюнина М.В., Калле П., Яренков Н.Р., Борисова Н.Е., Матвеев П.И. *Ионные жидкости как модификаторы экстракционных систем на основе N,O-донорных лигандов*
A4	**Гиппиус А.А.,** Богач А.В., Миронов А.В., Морозов И.В., Фролов А.С., Владимирова Н.В., Кулик А.Д., Власенко В.А., Перваков К.С. *Синтез, кристаллическое строение и свойства пниктидов семейства 122 $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ и $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$*
A5	**Гирфанова А.Г.,** Чернова Е.А., Гурьянов К.Е., Елисеев А.А. *Влияние химического состава оксида графена на транспортные свойства мембран на его основе*
A6	**Гордеева Н.А.,** Шестеркина А.А., Кустов Л.М., Кустов А.Л. *Гидрирование-дегидрирование 1-метилнафталина/1-метилдекалина на моно- и биметаллических катализаторах на основе неблагородных металлов*
A7	**Гуторова С.В.,** Матвеев П.И., Новичков Д.А., Тригуб А.Л., Петров В.Г. *Установление координации актинил-катионов с полидентантными N,O-донорными лигандами*
A8	**Досаев В.А.,** Истомин С.Я. *Синтез и высокотемпературные свойства нового оксида Sr_3InNbO_7*
A9	**Ефимова А.С.,** Полевик А.О., Шевельков А.В. *Локальная и протяженная структура, магнитные свойства синтетических аналогов колюзита с танталом*
A10	**Жукова И.Н.,** Ивлев П.А. *Новые полимеры класса политриариламинов в качестве дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных элементов инвертированной архитектуры*
A11	**Кузнецов Д.В.,** Мазо Г.Н., Лысков Н.В. *Перспективы использования молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$ как анодного материала для ТОТЭ*
A12	**Кузнецов К.М.,** Фатеев С.А. *Перспективные тройные галогеноманганаты как рентгеновские сцинтилляторы*
A13	**Левкевич Е.А.,** Закалюкин Р.М. *Поведение 1D-, 2D-, 3D-углеродных присадок в катодном материале SnF_2 в твердотельных фтор-ионных гальванических элементах*
A14	**Мисютин В.А.,** Белич Н.А., Тарасов А.Б. *Исследование влияния добавки MACl и режима отжига на морфологию и функциональные свойства светопоглощающих пленок гибридных галогеноплюмбатов*
A15	**Немыгина Е.М.,** Удалова Н.Н. *Пассивация гибридных галогенидных перовскитов для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов*

A16	**Полевик А.О.,** Ефимова А.С., Шевельков А.В. *Поиск новых твёрдых растворов на основе минерала колюзита*
A17	**Рахманов Е.О.,** Шилов А.И., Дегтяренко А.Ю., Морозов И.В., Кузьмичев С.А., Кузьмичева Т.Е., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю. *$NaFe_{1-x}Co_xAs$: влияние замещения на структуру и свойства*
A18	**Товстик О.В.,** Копытов Д.В., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Синтез УФ катодолюминофоров на основе Pr^{3+} и Pb^{2+} и изучение их катодолюминесценции на экспериментальном приборе*
A19	**Черткова В.П.,** Левин Э.Е., Никитина В.А. *Пассивация поверхности фотокатодов p-$LaFeO_3$ электроосажденными двойными гидроксидами никеля и железа*
A20	**Шуляк А.Т.,** Лукошкова А.А., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. *Новые методы синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона*
	Секция II
B1	**Арбанас С.,** Колесник И.В. *Фотопротекторные свойства дисперсных систем, содержащих оксиды титана и церия*
B2	**Артемов Д.А.,** Митюшев Н.Д., Тимошенко В.Ю., Баранов А.Н. *Синтез углеродных наночастиц, легированных гадолинием*
B3	**Голикова М.В.,** Япрынцев А.Д. *Разработка методики получения нанокристаллического гидроксолактата иттрия с заданной микроструктурой*
B4	**Гребенкина А.А.,** Куранов Д.Ю., Богданова А.П., Кривецкий В.В. *Газовая чувствительность материалов на основе диоксида титана, легированного Cr(III) и Nb(V)*
B5	**Грушко А.А.,** Умедов Ш.Т., Григорьева А.В. Синтез низкоразмерных структур $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$
B6	**Давиденко Н.К.,** Сотничук С.В., Напольский К.С. *Оптические свойства массивов свободностоящих наностержней золота*
B7	**Девянина Н.П.,** Кушнир С.Е., Росляков И.В., Лысков Н.В., Напольский К.С. *Влияние кристаллографической ориентации подложки на скорость роста анодного оксида алюминия в H_2SeO_4*
B8	**Добровольский А.А.,** Приходченко П.В., Румянцева М.Н. *2D и 3D SnO_2: вакансии кислорода и процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика*
B9	**Каплин А.В.,** Еремина Е.А., Чумакова Н.А., Матвеев М.В., Коробов М.В. *Строение и функциональные свойства мембран из оксида графена по данным сорбционных экспериментов и спектроскопии ЭПР*
B10	**Кутуков П.С.,** Румянцева М.Н., Чижов А.С. *Реакционная способность нанокристаллических оксидов ZnO, In_2O_3, SnO_2 при взаимодействии «твёрдое тело – газ» в условиях фотоактивации*
B11	**Листова А.Л.,** Кузенкова А.С., Неволин Ю.М., Япаскурт В.О., Новичков Д.А., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Фазовые превращения наночастиц CeO_2 в фосфатных буферных растворах: структура и свойства продуктов переформирования*
B12	**Малинин Н.М.,** Платонов В.Б. *Исследование свойств нановолокон $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ как материалов для газовых сенсоров, синтезированных методом электроспиннинга*
B13	**Митюшев Н.Д.,** Панин Г.Н., Баранов А.Н. *Модифицирование оксида графена для контроля его транспортных свойств*
B14	**Можаров Я.М.,** Марикуца А.В. *Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3*

B15	**Никандров Н.М.,** Цымбаренко Д.М. *Синтез и in situ мониторинг роста наноразмерного диоксида церия из молекулярных прекурсоров*
B16	**Плешаков Г.А.,** Калинин И.А., Иванов А.В., Росляков И.В., Напольский К.С. *Использование двухстадийной программы отжига для подавления рекристаллизации в тонких плёнках Pt-Rh/Zr*
B17	**Подголин С.К.,** Лоймер Т., Петухов Д.И., Елисеев А.А. *Влияние теплопередачи и угла смачивания на течение конденсируемых газов через нанопористые мембраны анодного оксида алюминия*
B18	**Прихно И.А.,** Комкова М.А., Елисеев А.А. *Синтез и характеризация мембранных материалов на основе электрополимеризованного метиленового зеленого*
B19	**Сагитова А.С.,** Румянцева М.Н., Кривецкий В.В. *Нанокомпозиты на основе SnO_2, модифицированного La(III), для детектирования паров короткоцепочечных жирных кислот*
B20	**Садилов И.С.,** Петухов Д.И., Елисеев А.А. *Контролирование межслоевого расстояния нанолистов оксида графена путем изменения ионной силы*
B21	**Татаренко А.Ю.,** Бойцова О.В. *Фазовый переход анатаз-рутил в углеродсодержащих слоистых фотоактивных метаструктурах TiO_2 полученных в матрице ПЭГ 400*
B22	**Тимофеев Г.М.,** Хуан Шуци, Малышев С.А., Кустов А.Л., Шляхтин О.А. *Синтез, морфология и каталитические свойства продуктов восстановительного разложения Ln_xNiO_y*
B23	**Фрундина В.С.,** Кушнир С.Е., Напольский К.С. *Синтез фотонных кристаллов с заданным положением фотонной запрещённой зоны путём анодирования алюминия в $NaHSO_4$*
B24	**Хафизов А.А.,** Волков Д.А., Габриелян Д.А., Маркелова М.Н. *MOCVD, состав, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната $Lu_3Fe_5O_{12}$*
B25	**Черепанова Ю.М.,** Саполетова Н.А., Кушнир С.Е., Росляков И.В., Напольский К.С. *Получение фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с заданным спектральным положением фотонной запрещённой зоны*
B26	**Шерстобитов А.В.,** Эшмаков Р.С., Румянцева М.Н., Филатова Д.Г. *Нанокомпозиты на основе оксидов олова и марганца для газовых сенсоров*
B27	**Шнейдерман А.А.,** Комкова М.А., Карякин А.А. *Каталитические свойства нанозимов «искусственная пероксидаза»: на пути к терапии нового поколения*
	Секция III
C1	**Бадулина А.О.,** Котцов С.Ю. *Ионогели на основе диоксида кремния: стабильность при контакте с водной фазой*
C2	**Бутенков Д.А.,** Бакаева А.В., Рунина К.И., Петрова О.Б. *Прозрачные стеклокристаллические материалы в системе PbF_2-B_2O_3, солегированные Er^{3+}/Lu^{3+}*
C3	**Васюта Е.А.,** Ксёнз А.С., Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Кустов А.Л., Тедеева М.А., Садовская Е.М., Кнотько А.В., Петухов Д.И., Капустин Г.И., Шаталова Т.Б., Верченко В.Ю., Морозов И.В. *Синтез и исследование Cu- и Ce- содержащих катализаторов окисления CO*
C4	**Витковский В.В.,** Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Получение термически стабильной пористой несущей основы путем анодного окисления алюминия в фосфористой кислоте*
C5	**Дубов Л.А.,** Комкова М.А., Карякин А.А. *Сенсорная система для экспресс-детекции H_2O_2 в выдыхаемом аэрозоле*
C6	**Журавлева В.С.,** Шестеркина А.А., Стрекалова А.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М. *СВЧ-синтез Ni-содержащих катализаторов для селективного гидрирования фенилацетилена*

C7	**Йылмазер Б.,** Корсаков И.Е. *Керамика, пленки и гетероструктуры на основе твердых растворов $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$*
C8	**Каймонов М.Р.,** Сафронова Т.В. *Композиционные керамические материалы в системе $Na_2O{\cdot}nSiO_2 – Ca_3(PO_4)_2$*
C9	**Леонтьев Н.В.,** Евдокимов П.В., Битанова В.А., Ларионов Д.С., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. *Биокерамика сложного химического состава и архитектуры на основе стабилизированных глазеритоподобных фаз*
C10	**Лопатин М.Ю.,** Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Капустин Г.И., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Садыков В.А. *Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана со структурой апатита*
C11	**Мурашко А.М.,** Филиппов Я.Ю. *Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция для биомедицинского применения*
C12	**Подлягин.В.А.,** Голубчиков.Д.О., Путляев.В.И. *Исследование зависимости фазового состава порошков в системе $MgO-CaO-P_2O_5$ от условий синтеза для получения фазы витлокита*
C13	**Поташников А.А.,** Митрофанов А.А. *Разработка модели оценки термодинамической стабильности кристаллических соединений на досинтетическом этапе*
C14	**Преображенский И.И.,** Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Путляев В.И. *Получение биокерамических материалов на основе компонентов системы $Mg_3(PO_4)_2 – Mg_4Na(PO_4)_3$*
C15	**Рассолова Ю.Р.,** Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Реакционно-связанные материалы на основе замещенного октакальциевого фосфата*
C16	**Рашитова К.И.,** Герасимов С.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. *Синтез, характеризация и сорбционные свойства допированных слоистых двойных гидроксидов на основе магния и алюминия*
C17	**Родина Л.С.,** Целых Л.О., Уточникова В.В. *Синтез и исследование карбоксилатов европия и тербия, а также композитных материалов на их основе для высокотемпературной люминесцентной термометрии*
C18	**Рубцов И.Д.,** Королев В.В., Митрофанов А.А. *In silico дизайн матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов*
C19	**Руденко М.А.,** Митрофанов А.А., Елисеев А.А. *Моделирование химической устойчивости матриц для иммобилизации радиоактивных отходов*
C20	**Самойлова А.А.,** Бойцова О.В. *Гидротермальный синтез пленок VO_2 на различных подложках для оптических устройств ИК- и ТГц- диапазонов*
C21	**Стребко К.С.,** Леонтьев Н.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Получение порошков $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si, Ge) методом полимерного гель-синтеза*
C22	**Хвощевская Д.А.,** Веселова В.О., Гайтко О.М. *Аэрогели $GeO_2:Pr^{3+}$ для люминесцентных применений*
C23	**Эшмаков Р.С.,** Гусева М.А., Румянцева М.Н. *Материалы SnO_2/SiO_2 для газовых сенсоров, работающих во влажной атмосфере*
	Секция IV
D1	**Болтков Е.Д.,** Белоусов Ю.А., Лермонтова Э.Х., Гончаренко В.Е., Стешенко Д.А., Аншакова А.Д., Ахметшин Д.Р., Стрельцов Д.А., Глазунова Т.Ю. *Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ*
D2	**Бузоверов М.Е.,** Глазунова Т.Ю., Лермонтова Э.Х., Гончаренко В.Е., Воробьева А.А., Гейдорф М.Ю., Волкова О.С., Морозов И.В. *Фторотрифторацетатные комплексы Mn, Co, Ni и Zn различной размерности на основе трехъядерных блоков*
D3	**Бурлакова М.А.,** Устюжанинов А.Н., Цымбаренко Д.М. *Новые координационные полимеры на основе трифторацетатов и гидроксотрифторацетатов РЗЭ*

D4	**Верзун С.А.,** Лаврова М.А., Мишуринский С.А., Сиротин М.А., Долженко В.Д. *Синтез, оптические и электрохимические свойства и электронная структура красителей на основе циклометаллированных комплексов Ru(II) с замещенными 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами*
D5	**Дмитриев Д.Н.,** Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аксенов С.М. *Синтез и кристаллические структуры новых двойных сульфатов* $(C_5H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot H_2O$ *(M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd)*
D6	**Иванов С.А.,** Чаркин Д.О., Банару А.М., Киреев В.Е., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллическая структура* $(CN_4H_7)_2S_2O_3$
D7	**Иванова А.А.,** Гончаренко В.Е., Белоусов Ю.А. *Новые смешаннометаллические комплексы европия и тербия с трифтор(β-дикетонатным) лигандом*
D8	**Калужская Е.Н.,** Дядищев И.В., Лупоносов Ю.Н. *Синтез донорно-акцепторной структуры для использования в сенсибилизированных красителями солнечных батареях (DSSC)*
D9	**Карпов И.А.,** Цымбаренко Д.М. *Фазообразование в механохимическом синтезе полимерных терефталатов РЗЭ*
D10	**Кендин М.П.,** Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М. *Политипия и колоссальное анизотропное тепловое расширение в кристаллических структурах двумерных координационных полимеров на основе пропионата церия*
D11	**Корников А.И.,** Уточникова В.В. *Разнолигандные комплексы европия-иттербия для OLED с двойной эмиссией*
D12	**Лексина У.М.,** Шишов А.В., Матвеев П.И. *Новые глубокие эвтектические растворители для экстракции технеция-99 в виде пертехнетат-аниона из азотнокислых сред*
D13	**Лукошкова А.А.,** Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. *Синтез аминзамещенных производных аниона* $[B_3H_8]^-$
D14	**Львов А.П.,** Быков А.В., Гончаренко В.Е., Шевельков А.В. *Бромидные комплексы Sb(III) с пиперазином*
D15	**Мещерякова Е.А.,** Татарин С.В., Беззубов С.И. *Циклометаллированные комплексы Ir(III) с жесткими дибензофеназиновыми лигандами донорно-акцепторного типа – эффективные красные люминофоры*
D16	**Ныхрикова Е.В.,** Калле П., Киселева М.А., Татарин С.В., Беззубов С.И. *Изучение мономер-димерного равновесия в растворе циклометаллированных комплексов иридия(III)*
D17	**Ольбрых А.П.,** Титов А.А., Филиппов О.А., Шубина Е.С. *Новые пиразолатные комплексы Ag(I) с фенилэтинильным заместителем*
D18	**Пушихина О.С.,** Большаков С.А., Козлякова Е.С., Карпова Е.В. *Комплексообразование в водных растворах трихлорацетата меди*
D19	**Рябчикова М.Н.,** Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю. *Получение производных клозо-додекаборатного аниона методами клик-химии*
D20	**Сабитова И.А.,** Цымбаренко Д.М. *Синтез и изучение люминесцентных свойств комплексов пивалатов РЗЭ с триэтаноламином*
D21	**Савельев С.А.,** Королев В.В., Митрофанов А.А. *Моделирование протонной проводимости металлоорганических каркасных структур с применением метода трансферного машинного обучения*
D22	**Семешкина Д.Д.,** Хащеватская В.И., Гончаренко В.Е., Долженко В.Д. *Полиядерные 3d-4f гетерометаллические комплексы лантаноидов с кобальтом и аминокислотами*
D23	**Ушаков Д.А.,** Демаков П.А. *Синтез, характеризация и люминесцентные свойства мономерных, полимерных и смешанных комплексов Eu(III) и Tb(III)*
D24	**Фоминых А.Ю.,** Матвеев П.И., Борисова Н.Е. *Алифатические дифосфониевые основания как основа экстракционных систем для извлечения урана(VI)*

D25	**Хлопкина Е.В.,** Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е., Морозов И.В. *Гидролиз как способ получения олигоядерных структур в системе трифторацетат меди (II) – пиразин – вода*
D26	**Шаульская М.Д.,** Цымбаренко Д.М. *Изучение координационных и межмолекулярных взаимодействий в металл-органических каркасах*
D27	**Яковлев Г.Б.,** Титов А.А., Филиппов О.А., Шубина Е.С. *Новые пиридин-пиразольные комплексы серебра (I) с бисфосфинами: синтез, структура, фотолюминесценция*
	Секция V
E1	**Астахов Н.В.,** Бердоносов П.С. *Новые синтетические аналоги природного минерала саррабусита*
E2	**Беларева М.А.,** Муртазоев А.Ф., Лысенко К.А., Бердоносов П.С. *Селенит-хлориды $FeLn_2(SeO_3)_4X$, Ln=La, Ce, Pr, Nd, X=Cl, Br: синтез, кристаллическая структура*
E3	**Воробьёва А.А.,** Болталин А.И., Морозов И.В., Волкова О.С., Цымбаренко Д.М., Лысенко К.А. *Дальний магнитный порядок в хлориде рения(V) и бромиде вольфрама(V)*
E4	**Галлямов Э.М.,** Барышникова О.В., Марагаева В.Н., Дейнеко Д.В., Титков В.В., Гончарова Д.А., Лазоряк Б.И. *Пальмиеритоподобные и витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-европия: нахождение границ однофазности и свойства*
E5	**Григорьева О.П.** *Раствор-расплавный метод получения иодатов РЗЭ (La, Sm, Yb, Eu)*
E6	**Загидуллин К.А.,** Волков М.А., Новиков А.П., Герман К.Э., Неволин Ю.М., Григорьев М.С. *Влияние органического катиона на образование гексагалотехнетатов: рентгеноструктурный, термический и сравнительный анализ невалентных взаимодействий*
E7	**Иброхимов М.М.,** Камилов Р.Х., Григорьева А.В. *Галогеноантимонаты цезия: твердые растворы и фотолюминесцентные свойства в системе $CsBr-CuBr-SbBr_3$*
E8	**Каниболоцкий А.В.,** Верченко В.Ю., Чередниченко К.А., Богач А.В., Соболев А.В., Шевельков А.В. *$FeAl_2S_4$ и $FeAl_2Se_4$: двумерный магнетизм в ван-дер-Ваальсовой структуре*
E9	**Киреев В.Е.,** Волков С.Н., Чаркин Д.О., Аксенов С.М. *Новый представитель семейства гексаборатов: $Ag_3B_6O_{10}Br$*
E10	**Кузнецов А.И.,** Попов А.М., Проценко П.В. *Влияние состава плавней и порошков Al_2O_3-NaF-AlF на структуру эмиссионных спектров плазмы, формирующейся при лазерной абляции*
E11	**Кульчу А.Н.,** Халания Р.А., Верченко В.Ю., Шевельков А.В. *Фазы структурных типов K_2PtCl_6 и Y_4PdGa_{12} в системе Sm-Mn-Ga(Ge)*
E12	**Лукачева С.М.,** Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Казаков С.М., Банару А.М., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н. *Новые богатые галлием интерметаллиды в системах M-Ni-Ga (M = Ti, Zr)*
E13	**Малышева А.Е.,** Истомин С.Я., Болталин А.И., Овченков Е.А., Волкова О.С., Фёдорова А.А., Морозов И.В. *Синтез, кристаллическое строение и свойства сложных перовскитов $AEV_{1-x}W_xO_3$ (AE=Ca, Sr)*
E14	**Марагаева В.Н.,** Галлямов Э.М., Глазков Д.С., Барышникова О.В., Лазоряк Б.И. *Новые сложные витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-свинца*
E15	**Маханёва А.Ю.,** Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Казаков С.М., Ефимов Н.Н., Кузнецов А.Н. *Новые платинид-тетрелиды, родственные интерметаллидам на основе родия: синтез, кристаллическая и электронная структура, магнитные свойства*
E16	**Медведев А.С.,** Власенко В.А., Перваков К.С. Синтез и рост топологически нетривиального материала $SrSn_2As_2$

E17	**Моськин А.В.,** Крупенников Н.А., Козлякова Е.С. *Синтез и исследование магнитной подсистемы $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$*
E18	**Николаевич Г.В.,** Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Сийдра О.И., Назарчук Е.В., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллическая структура $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ – нового медного оксосульфата цезия*
E19	**Пашков Г.А.,** Лысенко К.А., Маркина М.М., Бердоносов П.С. *Селенат-хлориды со структурой хлоротионита: синтез, структура и магнитные свойства*
E20	**Пленкин Д.С.,** Верченко В.Ю., Шевельков А.В. *Новые интерметаллиды $MoSb_{2-x}E_x$ (E = Ga, Ge, Sn) структурного типа $OsGe_2$*
E21	**Степанова А.В.,** Верченко В.Ю., Богач А.В., Кирсанова М.А., Шевельков А.В. *2D слоистый теллурид $NbFe_{1+x}Te_3$: локальная и протяжённая кристаллическая структура, магнитные свойства*
E22	**Ши Сяоюй,** Маркелова М.Н. *Синтез и исследование гексагональных ортоферритов редкоземельных элементов*
E23	**Тетерин Ю.А.,** Кузенкова А.С., Куликова Е.С., Япаскурт В.О., Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Синтез смешанных карбонатов Np(V)-Ca и исследование их растворимости*
E24	**Чегодин С.В.,** Чаркин Д.О., Аксёнов С.М., Киреев В.Е. *Синтез новых теллурит-галогенидов празеодима*
E25	**Черноухов И.В.,** Верченко В.Ю., Богач А.В., Чередниченко К.А. Поиск слоистых халькогенидов марганца MnA_2B_4 и $Mn_2A_2B_5$ (A = Al, Ga, In; B = S, Se, Te)
E26	**Шарифуллин Т.З.,** Казин П.Е., Васильев А.В. *Синтез и изучение магнитных свойств легированных кобальтом ванадатов кальция со структурой апатита*
E27	**Шуев Н.В.,** Халания Р.А., Соболев А.В., Пресняков И.А., Миронов А.В., Шевельков А.В. *Кристаллическая структура и магнитные свойства $RFeGe_2$ (R – Sc, Ti, Hf)*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Секция 1
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Новые сцинтилляционные композитные материалы на основе галогенидных соединений меди(I)

Беликова Д.Е.[1], Фатеев С.А.[1], Кожевникова В.Ю.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

belikova.daria123@gmail.com

Сцинтилляционные детекторы являются незаменимым элементом современных приборов, применяемых для визуализации рентгеновского излучения в томографии, в системах контроля безопасности, а также для детектирования ионизирующего излучения. Для повышения чувствительности детекторов и минимизации применяемых доз излучения необходимо применение сцинтилляционных материалов с максимальным световыходом. Из коммерчески доступных материалов лучшими световыходами (до 10^5 фотонов/МэВ) обладают сцинтилляционные монокристаллы на основе легированных галогенидов металлов (CsI:Tl, SrI_2:Eu, LaI_3:Ce), однако все они чрезвычайно гигроскопичны, сложны в производстве (рост методом Бриджмена) или содержат токсичные элементы.

В качестве альтернативы, недавно были предложены сцинтилляционные материалы на основе неорганических галогенокупратов(I) $A_mCu_nX_{n+m}$ ($X = I^-, Br^-$; $A = K^+, Rb^+, Cs^+$), стабильные к влажности и кислороду и демонстрирующие световыходы свыше 90000 фотонов/МэВ [1] в форме как кристаллов, так и нанокристаллических пленок.

В данной работе были исследованы радиолюминесцентные свойства гибридных галогенокупратов(I), содержащих органические структурные фрагменты в качестве катионов в ионной решетке ($[CH_3NH_3]_4Cu_2Br_6$) [2] или координирующих лигандов (Cu_4I_4HMTA, HMTA = гексаметилентетрамин), а также ранее известного неорганического соединения $Cs_3Cu_2I_5$.

Для всех материалов в форме поликристаллических порошков исследованы основные оптические свойства: показано, что максимумы фотолюминесценции составляют 450 нм для $Cs_3Cu_2I_5$, 512 нм для $[CH_3NH_3]_4Cu_2Br_6$ и 584 нм для Cu_4I_4HMTA. Для всех соединений характерны широкие полосы фотолюминесценции с шириной на полувысоте от 77 до 101 нм и близкие к 100% квантовые выходы фотолюминесценции.

Радиолюминесцентные свойства материалов исследовались под действием рентгеновских трубок с серебряным или медным анодами. Показано, что для всех исследуемых материалов в форме поликристаллических порошков характерна интенсивная радиолюминесценция. Для порошка $Cs_3Cu_2I_5$ относительный световыход радиолюминесценции достигает 64000 фотонов/МэВ. Важным результатом также является эффективная радиолюминесценция органо-неорганических соединений с меньшей эффективной массой. Так, относительные световыходы составляют 32000 и 48000 фотонов/МэВ для $[CH_3NH_3]_4Cu_2Br_6$ и Cu_4I_4HMTA соответственно.

Для создания прототипов сцинтилляционных экранов для визуалиционных применений были изготовлены композитные пленки материалов с полимерами различной толщины. Показано, что высокие световыходы для исследуемых материалов достигаются даже в форме композитных пленок с толщинами в пределах 500 мкм.

Продемонстрированные результаты предлагают подход к созданию высокоэффективных сцинтилляционных экранов для рентгеновской визуализации, а также демонстрируют перспективность применения неорганических и гибридных галогенокупратов(I) в качестве материалов для детекторов ионизирующего излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 22-73-10226).

[1] Yang, B.; Yin, L.; Niu, G.; Yuan, J.H.; Xue, K.H.; Tan, Z.; Miao, X.S.; Niu, M.; Du, X.; Song, H. *Advanced Materials, 31 (2019) 1–8.*

[2] Fateev S.A., Belikova D.E, Novichkov D.A., Petrov V.G., Utochnikova V.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Mendeleev Communications, 32(4) (2022) 495–497.*

Стратегия уменьшения ширины запрещенной зоны гибридных галогенометаллатов(III) в перспективе развития бессвинцовой фотовольтаики

Быков А.В.[1], Шестимерова Т.А.[1], Гончаренко В.Е.[2,3], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, Россия

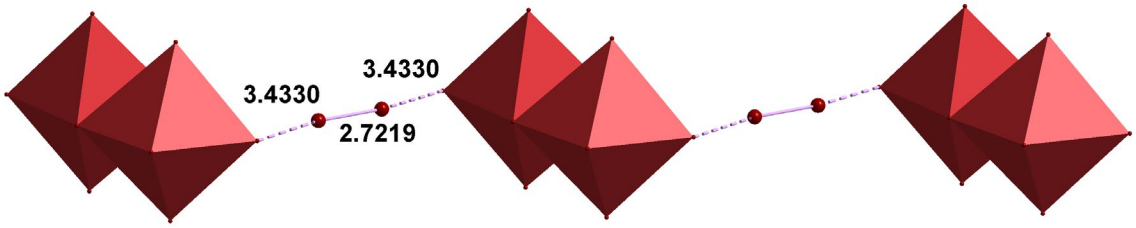
bykov.andrey.sw@gmail.com

Одним из основных препятствий для использования органо-неорганических галогенидных перовскитов свинца(II) в качестве светопоглощающих материалов в солнечных элементах нового поколения остается их высокая токсичность. Высокая химическая активность Pb(II) в гибридных перовскитах и невозможность их переработки вызывают опасения, связанные с риском возникновения экологических проблем при широкомасштабном использовании подобных материалов и устройств на их основе. [1] В качестве лишенной этого недостатка альтернативы соединениям Pb(II) рассматриваются органо-неорганические галогенидные комплексы соседних постпереходных элементов с ns^2-конфигурацией – сурьмы(III) и, в большей степени, висмута(III). [2] Однако, как стало ясно, для таких гибридных галогенометаллатов(III) из-за меньшей размерности анионных подструктур характерны значительно большие ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), которые определяют более низкие значения максимального теоретического КПД солнечных ячеек на основе бессвинцовых соединений. [3]

На пути к бессвинцовой фотовольтаике мы предложили способ уменьшения ШЗЗ гибридных галогеноантимонатов(III) и галогеновисмутатов(III) засчет введения в кристаллическую структуру полигалогенидных фрагментов. При этом молекулы Hal_2 (Hal = I, Br) или ионы I_n^- за счет образования галогенных связей объединяют дискретные галогенометаллатные анионы в подструктуры большей размерности, за счет вклада *n*p-Hal состояний формируют более глубокие минимумы зоны проводимости или более высокие максимумы валентной зоны, в зависимости от природы металла, что в конечном счете приводит к уменьшению ШЗЗ полигалогенометаллов(III).

В данной работе в качестве органических катионов мы использовали сильные азотистые основания – гомопиперазиний ($HpipeH_2^{2+}$) и пиперазиний ($PipeH_2^{2+}$), образующие водородные связи N-H···Hal и выступающие в роли «структуронаправляющих агентов». Варьированием условий синтеза в широком диапазоне было показано, что как в кислых водных растворах, так и в неводных средах выбранные катионы образуют ряд характерных иодометаллат(III)-анионов: дискретные моноядерные $[MI_6]^{3-}$ и биядерные $[M_2I_{10}]^{4-}$, а также 1D-полимерные $\{MI_4\}^-$. При этом уменьшение стехиометрического соотношения органический катион/MI_3 и/или снижение концентрации водного раствора HI приводит к увеличению степени конденсации октаэдров MI_6 в комплексных анионах, сопровождающееся снижением ШЗЗ с 2,3 до 2,0 эВ.

Использование полииодидов катионов в качестве прекурсоров или добавление в реакционную смесь Hal_2 позволило направленно ввести в структуру полииодидные фрагменты. При этом вместе с образованием дискретных октаэдров $[MI_6]^{3-}$ наблюдается формирование изолированных I_3^-. В то же время дискретные анионы $[M_2Hal_{10}]^{4-}$ связываются мостиковыми молекулами Hal_2 в псевдоцепи $\{[M_2Hal_{10}](Hal_2)\}^{4-}$ за счет образования слабых связей Hal···Hal (рис. 1), что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до 1,45 эВ.



HpipeH$_2$)$_2${[Bi$_2$I$_{10}$](I$_2$)}: псевдоцепь {[Bi$_2$I$_{10}$](I$_2$)}$^{4-}$, образованная анионами [Bi$_2$I$_{10}$]$^{4-}$ и молекулами I$_2$. Дистанции и длины связей на рисунке указаны в Å.

Для полученных соединений исследована кристаллическая структура, термическая устойчивость, получены и проанализированы спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено КР-спектроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-53-50007.

[1] Attique S., Ali N., Ali S., Khatoon R., Li N., Khesro A., Rauf S., Yang S., Wu H. *Advanced Science 7(13) (2020) 1903143*.
[2] Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. *Chemical Communications 53(1) (2017) 20–44*.
[3] Zhang L., Wang K., Zou B. *ChemSusChem 12(8) (2019) 1612–1630*.

Ионные жидкости как модификаторы экстракционных систем на основе N,O-донорных лигандов

Герасимов М.А.[1], Евсюнина М.В.[1], Калле П.[2], Яренков Н.Р.[1], Борисова Н.Е.[1], Матвеев П.И.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
mishasmt@mail.ru

Обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися в ходе переработки отработавшего ядерного топлива с помощью PUREX-процесса (Plutonium Uranium Reduction EXtraction) – одна из ключевых проблем современной радиохимии. Концепция фракционирования, разработанная для снижения суммарной радиоактивности захораниваемых отходов, подразумевает разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III), что является сложной задачей, поскольку данные элементы обладают близкими физико-химическими свойствами [1,2].

Наиболее подходящим методом для решения данной задачи в химической технологии является жидкостная экстракция.

При переработке ВАО возможен разогрев экстракционной системы за счет радиоактивного распада компонентов. Необходимо, чтобы система была пожаро- и взрывобезопасной, что в первую очередь относится к растворителю, поскольку он составляет основную часть органической фазы.

В качестве перспективных растворителей рассматриваются полярные фторированные органические соединения [3]. Наиболее ярким представителем данного класса соединений является Ф-3 (рис.1. б), обладающий высокой растворяющей способностью высокополярных соединений, химической, радиационной, пожаро- и взрывостойкостями. Экстракционные системе на основе Ф-3 в сочетании с N,O-донорными лигандами активно изучаются сейчас [3-5].

Мы предполагаем, что введение в экстракционную систему модификатора – гидрофобного аниона, может улучшать экстракционные параметры систем для разделения An(III) и Ln(III) [6]. В качестве источника анионов могут выступать гидрофобные ионные жидкости.

Ионные жидкости (рис.1. в) – «зеленые» органические растворители, представляющие из себя расплавы органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они не горючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, термической и химической стабильностью, низкой (по сравнению с традиционными растворителями) токсичностью, проводят электрический ток. И главное – при сочетании ионной жидкости с N,O-донорными экстрагентами возможно улучшение параметров экстракционных систем [7].

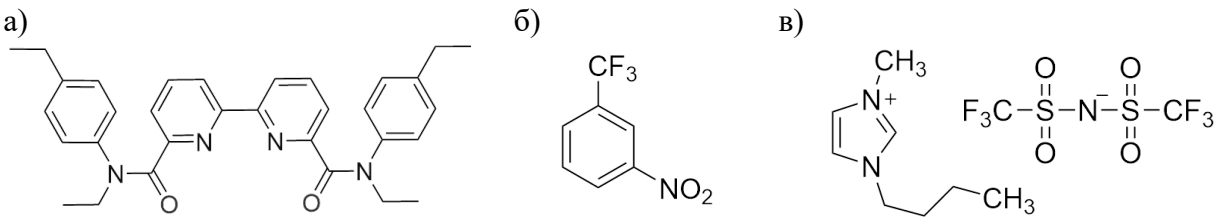


Рис. 1. *Структурные формулы: ди-(N-этил-4-этиланилид) 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновая кислота –* ***L*** *(а), метанитробензотрифторид –* ***Ф-3*** *(б), 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид –* ***C_4mimNTf_2*** *(с)*

В данной работе были изучены возможности модификации экстракционных систем для разделения *f*-элементов на основе тетрадентатного N,O-донорного лиганда **L** (Рис.1. а) введением в органическую фазу ионной жидкости **C_4mimNTf_2** (Рис.1. в). Особое внимание было уделено установлению механизма комплексообразования в исследуемых объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-30006.

[1] M. Salvatores, G. Palmiotti, Prog Part Nucl Phys. 66 (2011) 144–166.
[2] P. Zsabka, A. Wilden, K. Van Hecke, G. Modolo, M. Verwerft, T. Cardinaels, Journal of Nuclear Materials. 581 (2023)..
[3] V. Babain, M. Alyapyshev, C. Ekberg, T. Todd, (2023)..
[4] M. V. Evsiunina, P.I. Matveev, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, Chemistry Bulletin. 76 (2021) 287–315.
[5] M.Y. Alyapyshev, V.A. Babain, L.I. Tkachenko, A. Paulenova, A.A. Popova, N.E. Borisova, Solvent Extraction and Ion Exchange. 32 (2014) 138–152..
[6] I. V. Smirnov, A. V. Chirkov, V.A. Babain, E.Yu. Pokrovskaya, T.A. Artamonova, Radiochim Acta. 97 (2009).
[7] Li, Y., Yang, X., Ren, P., Sun, T., Shi, W., Wang, J., Chen, J., Xu, C. Inorg. Chem. 2021. Vol. 60 (7). P. 5131–5139

Синтез, кристаллическое строение и свойства пниктидов семейства 122 $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ и $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$

Гиппиус А.А.[1, 2], Богач А.В.[3], Миронов А.В.[1], Морозов И.В.[1], Фролов А.С.[4], Владимирова Н.В.[1, 4], Кулик А.Д.[1], Власенко В.А.[2], Перваков К.С.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 ГСП-1 Москва, Россия,
[3] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 ГСП-1, Москва, Россия,
[4]Центр перспективных методов мезофизики и нанотехнологий, Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

alexeygippius@yandex.ru

Пниктиды семейства 122, кристаллизирующиеся в структурном типе $ThCr_2Si_2$ (рис. 1), известны относительно давно, однако в 2008 году интерес научного мирового сообщества к этим соединениям значительно возрос в связи с открытием в данном семействе высокотемпературных сверхпроводников. Толерантность данного семейства к замещению в позиции щелочноземельного и переходного металлов [1], а также в позиции пниктогенов [2] открывает широкие возможности варьирования сверхпроводящих и других функциональных свойств с целью их оптимизации.

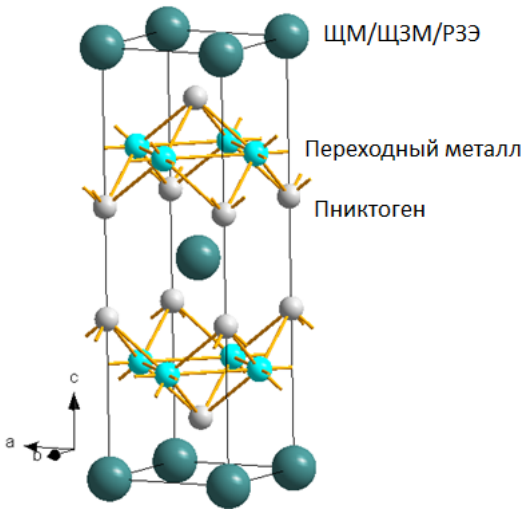


Рис. 1. *Кристаллическое строение пниктидов семейства 122, где ЩМ — щелочной металл, ЩЗМ — щелочно-земельный металл, РЗЭ — редко-земельный элемент.*

В настоящий момент в литературе широко представлены работы по синтезу и исследованию данных соединений с разными d-металлами (например, [3]), однако отсутствуют работы, посвящённые замене железа на изоэлектронную смесь {*T'*+*T''*}, где *T'* и *T''*– d-металлы с числом валентных электронов меньше и больше, чем у железа.

В представленной работе были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы состава $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$. Согласно данным рентгеновской дифракции и результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), полученные поликристаллические образцы системы $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ кристаллизуются в структурном типе $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа *I*4/*mmm*), при этом содержание кобальта (x) составляет от 0.00 до 0.77. Установлено, что с повышением содержания кобальта параметр элементарной ячейки *c* уменьшается. Рентгеноструктурный анализ монокристаллического образца с содержанием кобальта 77 ат.% показал статистический характер замещения Cr/Co, а также хорошее соответствие уровня замещения d-металла результату, полученному методом РСМА. Исследование магнитной восприимчивости образца с содержанием кобальта 69 моль.% показали, что он является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.04К, образец с содержанием кобальта 59 моль.% — антиферромагнетиком с температурой Кюри 111К.

Также большой интерес представляет синтез и исследование образцов представителей семейства 122 с замещением в позициях пниктогена. Такой тип замещения в представленной работе изучается на примере соединения $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, демонстрирующего в зависимости от величины x как сложное магнитное поведение, так и сверхпроводящие свойства. В нашей работе были получены монокристаллические образцы с достаточно большими размерами, что позволило провести комплексное исследование физических свойств полученных образцов с применением таких методов, как МСМ а также фотоэлектронная микроскопия с угловым разрешением.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-43-02020.

[1] Paul C. Canfield, Sergey L. Bud'ko. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 1 (2010) 27-50.*

[2] Maiwald J., Jeevan H.S., Gegenwart P. *Physical Review B 85 (2) (2012) 024511-1 - 024511-6.*

[3] N.S. Sangeetha, L.-L. Wang, A.V. Smirnov, et al. *Physical Review B 100 (9) (2019) 094447-1 - 094447-28.*

Влияние химического состава оксида графена на транспортные свойства мембран на его основе

Гирфанова А.Г.[1], Чернова Е.А.[1], Гурьянов К.Е.[1], Елисеев А.А.[1,2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.*

GurianovKE@yandex.ru

Водородная энергетика широко рассматривается в качестве нового альтернативного источника энергии на замену традиционным природным ископаемым видам топлива. Основными устройствами для водородной энергетики являются протонообменные мембранные топливные элементы. Для их эффективной работы требуется быстрый и селективный перенос протона через контакт мембрана-электрод. В качестве материала для таких мембран в настоящий момент широко применяют полимер «Нафион». Основными недостатками таких мембран являются сложность их изготовления, сильная зависимость диффузии протона от окружающей влажности и температуры, а также химической и структурной деградации со временем.

В качестве альтернативного материала для создания протонобменных мембран можно рассмотреть мембрану на основе оксида графена. Средние коэффициенты диффузии протонов для таких мембран сравнимы с таковыми для «Нафион» и составляют от 10^{-10} до 10^{-9} $м^2 \cdot с^{-1}$. Высокая гидрофильность оксида графена обуславливает его значительную проницаемость по молекулам воды, что приводит к набуханию мембраны и падению селективности в паре H^+/H_2O. Одним из способов уменьшить гидрофильность поверхности - уменьшить доступное для транспорта пространство между нанолистами является восстановление: химическое, термическое или электрохимическое.

В качестве объектов исследования использовались композитные мембраны на основе оксида графена, нанесенного на пористую подложку анодного оксида алюминия, на поверхность которого напылялся тонкий слой золота (рис. 1).

Электрохимическое восстановление оксида графена проводилось при постоянном потенциале -1V. Для исследования кинетики процесса длительность восстановления варьировали от 10 минут до 60 минут. Изменение химического состава оксида графена в процессе восстановления исследовались методами ИК и РФС спектроскопии. Согласно полученным спектрам, карбонильные и гидроксильные группы, преобладающие в исходном оксиде графена, значительно уменьшаются по мере восстановления. Напротив, концентрация эпоксидных групп практически не изменяется в процессе восстановления. Такой подход позволил значительно повысить соотношение C/O с ~ 1.84 (исходный) до ~ 4 (60 минут восстановления). Элиминирование функциональных групп с поверхности нанолистов позволило необратимо сжать межплоскостное расстояние, что в свою очередь уменьшило проницаемость мембраны по парам воды на 4 порядка, при незначительном снижении скорости транспорта протона. Это позволило получить протонпроводящую мембрану, обладающую почти

барьерными свойствами к молекулам воды и селективностью в паре H^+/H_2O ~ 1400 (рис. 2).

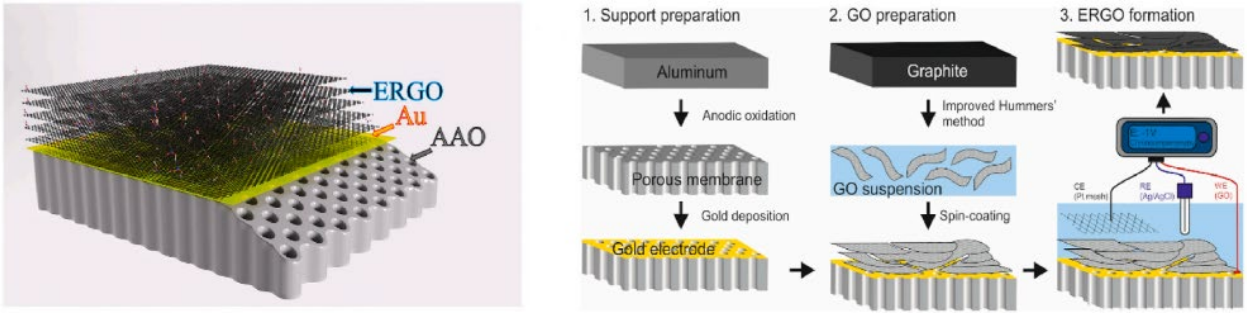


Рис. 1. Схема строения и получения протонобменной мембраны.

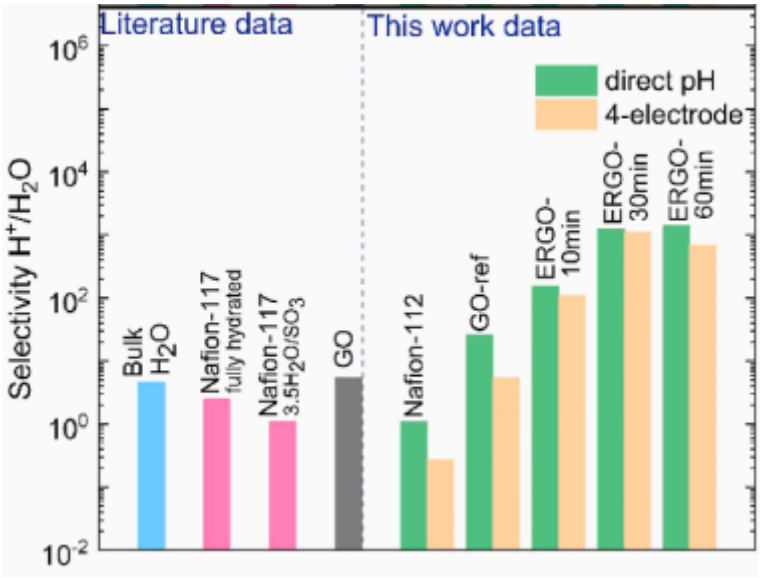


Рис. 2. *Селективность в паре H^+/H_2O при электрохимическом восстановлении.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-13-00195.

Гидрирование-дегидрирование 1-метилнафталина/1-метилдекалина на моно- и биметаллических катализаторах на основе неблагородных металлов

Гордеева Н.А., Шестеркина А.А., Кустов Л.М., Кустов А.Л.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, 119991, Москва, Россия

natusya1320@gmail.com

Хранение водорода является одной из главных технических проблем для создания безупречной экономической системы. Особое внимание в настоящее время уделяется рассмотрению органических молекул, используемых в качестве жидких органических носителей водорода [1]. Наибольший интерес представляют ароматические углеводороды, способные к обратимым реакциям гидрирования–дегидрирования, типичными представителями которых являются нафталин и его метилпроизводные. Весомая часть исследований по гидрированию данных ароматических соединений посвящена использованию катализаторов на основе благородных металлов [2], но применение традиционных катализаторов гидрирования ограничивается ввиду дороговизны соединений на основе металлов платиновой группы. В связи с этим особый интерес представляет разработка не менее эффективных катализаторов с преимущественным содержанием неблагородных металлов (Ni, Cu) и минимальным содержанием благородных (до 0,5 масс.%).

В данной работе изучены каталитические свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе неблагородного металла Ni, допированных ультрамалыми количествами благородного металла (не более 0,2 масс. %), в процессе гидрирования/дегидрирования 1-метилнафталина/1-метилдекалина. Катализаторы составом xNi/SiO_2 (где x = 5-15 масс.%) и $yPt/xNi/SiO_2$ (y=0,2 масс.%) были синтезированы различными способами, а именно методом пропитки по влагоемкости носителя (п), методом осаждения термическим гидролизом мочевины (о), редокс-методом (ред.).

В таблицах 1 и 2 представлены основные результаты работы по каталитическим свойствам, полученных образцов.

Таблица 1. *Основные показатели каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции гидрирования 1-метилнафталина (1-МН).*

Катализатор	Конверсия 1-МН, %	∑ Селективность, %		
		1-метилтетралин	1-метилдекалины	метилдекалины
$15Ni/SiO_2$(о)	99,99	14,4	35,0	69,9
$10Ni/SiO_2$(о)	99,6	23,4	3,3	14,4
$0,2Pt/10Ni/SiO_2$(ред.)	99,68	29,91	0,73	2,94
$0,2Pt/5Ni/SiO_2$(ред.)	99,59	29,72	1,7	6,26
$0,2Pt/10Ni/SiO_2$(п)	99,96	15,8	29,7	69,7
$0,2Pt/5Ni/SiO_2$(п)	99,07	30,37	0,75	2,92
$10Ni/SiO_2$(п)	99,26	25,21	0,95	4,5

15Ni/SiO_2(п)	99,12	23,52	1,65	7,91

Условия реакции: P=4 МПа, T=240°C, τ=2 ч, $m_{кат}$=0,100 г, n(суб)/n(Ni)=10, растворитель – н-гексан.

Таблица 2. *Основные показатели каталитической 1-метилдекалина (1-МД) активности синтезированных катализаторов в реакции дегидрирования.*

Катализатор	Конверсия 1-МД, %			∑ Селективность по нафталинам, %		
	280°C	300°C	320°C	280°C	300°C	320°C
0,2Pt/5Ni/SiO_2(п) с восстановлением	4,9	5,96	8,47	95,25	94,56	93,18
0,2Pt/5Ni/SiO_2(ред.) с восстановлением	3,43	4,10	3,58	90,9	92,92	98,6
0,2Pt/5Ni/SiO_2(ред.) без восстановления	1,50	1,38	1,72	76,51	69,68	67,18
0,2Pt/10Ni/SiO_2(п) с восстановлением	7,27	11,01	14,65	≈100		
0,2Pt/10Ni/SiO_2(ред.) с восстановлением	7,40	6,96	6,98	≈100		

Условия реакции: T=280-320°C, τ=5-13 ч, $V_{кат}$=0,260 $см^3$.

Каталитические испытания во всех случаях показали высокую конверсию 1-метилнафталина (>99%). Моно- и биметаллические образцы, приготовленные методом пропитки, оказались наиболее селективными по отношению к промежуточным соединениям реакции гидрирования – метилтетралинам. Самым лучшим образцом среди катализаторов, полученным редокс-методом, являлся 0,2Pt/5Ni/SiO_2(ред.) в реакции гидрирования. Катализатор 15Ni/SiO_2(о) также продемонстрировал хорошую селективность по отношению к 1-метилдекалину в реакции гидрирования. Наилучшим образцом в реакции дегидрирования 1-метилдекалина являлся 0,2Pt/10Ni/SiO_2(п).

Во всех случаях наблюдалась побочная реакция изомеризации 1-метилнафталина в 2-метилнафталин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-585.

[1] Leonid M. Kustov, Alexander N. Kalenchuk. *Metals* 12 (2022) 2002-2019.
[2] Zhao Tong, Zhao Bin-bin, Niu Yu-feng, Liang Yu, Liu Lei, Dong Jin-xiang, Tang Ming-xing, Li Xue-kuan. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 49 (2021) 1181□1189.

Установление координации актинил-катионов с полидентантными N,O-донорными лигандами

Гуторова С.В.[1], Матвеев П.И.[1], Новичков Д.А.[1], Тригуб А.Л.[2], Петров В.Г.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*
[2] *НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия*

svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является важной задачей в рамках экологии и рационального использования природных ресурсов. Повсеместно разрабатываются экстракционные системы для разделения трансурановых элементов из отработанного ядерного топлива. Понимание особенностей комплексообразования ионов актинидов с выбранными лигандами в растворе необходимо для установления детального механизма экстракции и разработки «идеального» экстрагента. N,O-донорные лиганды на основе фенантролина **L1** и **L2** и пиридина **L3** (Рис. 1) являются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Ранее было показано, что такие лиганды эффективно экстрагируют U(VI) и Th(IV) в условиях избытка лиганда над металлом с образованием комплексов 1:1 со структурой ионной пары $\{[UO_2\mathbf{L}(NO_3)]^+(NO_3)^-\}$ и $Th\mathbf{L}(NO_3)_4$ [1-3]. При этом в условиях избытка металла над лигандом показано, что уранил-катион в присутствии объемных полидентантных лигандов на основе фенантролина образует комплексы состава $\{[UO_2\mathbf{L1}NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^-\}$ [4]. Целью данной работы было установить взаимосвязь «структура экстрагента – структура комплекса с f-элементом – экстракционные свойства» для три- и тетрадентантных лигандов на основе пиридина и фенантролина с U(VI) и Th(IV).



Рис. 1. *Структурные формулы изучаемых в работе лигандов на основе фенантролина (**L1, L2**) и пиридина (**L3**).*

В первую очередь построили изотермы насыщения по U(VI) и Th(IV) для **L2** и **L3** и показали, что только для пары U(VI)-**L2** наблюдается образование комплексов со стехиометрий U:L 2:1 в органической фазе. Th(IV) экстрагируется три- и тетрадентантными лигандами по сольватному механизму с образованием комплексов 1:1.

Далее на примере тетрадентаного лиганда **L1** исследовали влияние полярности растворителя на экстракцию макроколичеств U(VI), а также возможность совместной экстракции U(VI) и Th(IV). Показали, что в растворителях разной полярности: октанол, хлороформ, метанитробензотрифторид и нитробензол – образуются комплексы состава $\{[UO_2\mathbf{L1}NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^-\}$. Кроме того, показали возможность совместной

экстракции U(VI) и Th(IV) с образованием комплексов состава $\{[UO_2\mathbf{L1}NO_3]^+[Th(NO_3)_5]^-\}$.

Строение комплексных соединений подтверждали совокупностью спектроскопических методов (УФ-видимая спектрофотометрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения, Рамановская спектроскопия) и квантово-химическими расчетами методом теории функционала электронной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации грант №075-15-2022-1107.

[1] Xiao C.-L., Wang, C.-Z., Yuan, L.-Y. et al. *Inorganic Chemistry (*2014) *1712–1720*.

[2] Gutorova S. V., Matveev P. I., Lemport P. S. et al, *Inorg. Chem.* **2022**, 384–398.

[3] Wang H., Cui T., Sui J. et al, *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 120046.

[4] Gutorova S. V., Matveev P. I., Lemport P. S. et al, *Inorg. Chem.* **2023**, 487-496.

Синтез и высокотемпературные свойства нового оксида Sr_3InNbO_7

Досаев В.А., Истомин С.Я.

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

vladikosins@gmail.com

В настоящее время актуальна задача совершенствования методов электрохимической генерации энергии. Одним из решений данной проблемы стали топливные элементы, в частности, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время все больший интерес вызывают так называемые протонные ТОТЭ, в которых в качестве электролита выступает твердый оксид с высокотемпературной протонной проводимостью. К таким материалам относятся допированные оксиды на основе $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $Ba_2In_2O_5$, $LaNbO_4$, $La_2Ti_2O_7$, а также их аналоги [1]. Преимущество таких ТОТЭ заключается в их более низкой рабочей температуре (600 – 800 ºС против 800 – 1000 ºС), а также в том, что вода в них образуется на стороне катода, благодаря чему водородное топливо не разбавляется парами воды. В качестве объекта нашего исследования был выбран новый сложный оксид Sr_3InNbO_7 со структурой 2-го гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Также был исследован твердый раствор $Sr_3InNb_{1-x}Ti_xO_{7-x/2}$.

Синтез образцов проводили при высокой температуре 1300ºС, 96 часов с использованием в качестве исходных веществ оксидов соответствующих металлов и карбоната стронция с промежуточным отжигом при 900ºС, 24 часа. В качестве методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), дилатометрию и измерение высокотемпературной электропроводности в сухой и влажной атмосфере.

Из данных рентгенофазового анализа образца Sr_3InNbO_7 следует, что нами была получена новая фаза со структурой 2-го гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки a=5.737(2) Å, b=5.760(1) Å, c=20.741(3) Å. Показано, что в данной фазе происходит упорядочение катионов In^{3+} и Nb^{5+} по B-позициям в кристаллической структуре. Кроме того, с целью создания материалов с высокотемпературной протонной проводимостью на основе этой фазы, нами был получен твердый раствор замещения - $Sr_3InNb_{0.9}Ti_{0.1}O_{6.95}$. В работе обсуждается высокотемпературная проводимость данных фаз, а также их термомеханические свойства.

[1] A.V. Kasyanova, A.O. Rudenko, Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, Membranes and Membrane Technologies, 2021, Vol. 3, No. 2, pp. 73–97.

Локальная и протяженная структура, магнитные свойства синтетических аналогов колюзита с танталом

Ефимова А.С.[1,2], Полевик А.О.[2], Шевельков А.В.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

a.s.efimova808@gmail.com

В недавних работах было показано, что синтетические аналоги минерала колюзита $Cu_{26}A_2Sn_6S_{32}$ (A = V, Nb, Ta) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике [1-2]. Сосуществование катионов меди Cu^+ и Cu^{2+} в кристаллической структуре колюзита определяет эффективный зарядовый транспорт по прыжковому механизму, и оптимальные термоэлектрические свойства могут быть достигнуты за счет варьирования катионного состава колюзитов [3-4].

В данной работе были получены однофазные образцы $Cu_{26-x}Fe_xTa_2Sn_6S_{32}$ ($0 \leq x \leq 3.5$, $\Delta x = 0.5$), чистота образцов была подтверждена методами РФА и ЛРСА. Колюзиты были получены по методике высокотемпературного ампульного синтеза в три стадии ($T_1 = 1373$ K, $T_2 = T_3 = 700$ K). Монокристаллы были получены методом химического транспорта (температура горячей зоны $T_1 = 800$°C, температура холодной зоны $T_2 = 700$°C) из образцов $Cu_{26-x}Fe_xTa_2Sn_6S_{32}$ (x = 0, 2, 3, 4).

Определение локальной структуры проводили методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn, причем измерения на ядрах ^{57}Fe проводилась при T = 77 K и T = 300 K. Для соединения $Cu_{26-x}Fe_xTa_2Sn_6S_{32}$ (x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5) было показано, что образцы с низким содержанием железа ($x < 2$) содержат в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, тогда как в образцах с высоким содержанием железа ($x \geq 2$) сосуществуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}. При этом увеличение общей концентрации железа ведет к росту относительной доли Fe^{2+}. Аналогичные данные наблюдались ранее для ванадиевых колюзитов [5]; подобное поведение также наблюдается для предварительных данных по ниобиевым колюзитам. Установлено, что во всех образцах танталовых колюзитов олово находится в высокосимметричных тетраэдрах $Sn^{4+}S_4$, а его структурное и зарядовое состояния практически не зависят от концентрации x.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для колюзитов с танталом проводился по данным монокристального эксперимента; также проводилась рентгеновская дифракция высокого разрешения с использованием синхротронного излучения на линии ID22 центра ESRF (Гренобль). По результатам РСА во всех образцах обнаружен дефицит тантала в его позиции 2*a*. Также было выяснено, что железо замещает медь только в одной из трёх её позиций, а именно в 6*d*.

Согласно результатам РФЭС, тантал и сера имеют степени окисления +5 и -2, соответственно. Олово характеризуется степенью окисления +4, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Интересно, что для всех составов *x* установлено существование меди как в виде Cu^{+}, так и в виде Cu^{2+}.

Для образцов $Cu_{25}Fe_1Ta_2Sn_6S_{32}$ и $Cu_{24}Fe_2Ta_2Sn_6S_{32}$ были проведены магнитные измерения и установлено, что температура Кюри-Вейса отрицательна и составляет ~ -25K для $Cu_{25}Fe_1Ta_2Sn_6S_{32}$ и ~ -50K для $Cu_{24}Fe_2Ta_2Sn_6S_{32}$, что свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном характере обменных взаимодействий. Для образца $Cu_{24}Fe_2Ta_2Sn_6S_{32}$ наблюдается фазовый переход при температуре ~ 5K. Поведение FC и ZFC-кривых ниже температуры фазового перехода демонстрирует ферримагнитное упорядочение. Константа Кюри-Вейса отклоняется от парамагнитного поведения при низких температурах, что также указывает на магнитное упорядочение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1353.

[1] Guelou G., Lemoine P., Raveau B., Guilmeau E. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites. *Journal of Materials Chemistry C 9 (2021) 773 – 795.*

[2] Suekuni K., Takabatake T. *APL Materials 4 (2016) 104503-1 – 104503-11.*

[3] Kikuchi Y., Bouyrie Y., Ohta M., Suekuni K., Aihara M., Takabatake T. *Journal of Materials Chemistry A 4 (2016) 15207 – 15214.*

[4] Powell A. *Journal of Applied Physics 126 (2019) 100901-1 – 100901-20.*

[5] Polevik A.O., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Presniakov I.A., Verchenko V.Yu., Link J., Stern R., Shevelkov A.V. Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$. *Compounds 3 (2023) 348–364.*

Новые полимеры класса политриариламинов в качестве дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных элементов инвертированной архитектуры

Жукова И.Н.[1], Ивлев П.А.[1]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

zhukovain@my.msu.ru

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) – самая быстроразвивающаяся область фотовольтаики. Среди двух типов ПСЭ, прямой (n-i-p) и инвертированной (p-i-n) архитектуры, сборка элементов p-i-n типа менее трудоемка и энергозатратна, КПД таких устройств выше [1]. Поскольку в инвертированных ПСЭ светопоглощающий слой перовскита наносится на дырочно-транспортный материал (ДТМ), свойства и качество ДТМ влияют на эффективность и стабильность устройств. В роли ДТМ широко используются такие полимерные материалы, как PEDOT:PSS, P3HT, PTAA, Poply-TPD. PTAA и Poly-TPD – наиболее перспективные ДТМ благодаря подходящим для большинства перовскитов уровням энергий HOMO и LUMO и высокой стабильности интерфейса ДТМ/перовскит (вследствие гидрофобности данных полимеров). Так, используя PTAA, можно получить элементы с КПД > 20% и операционной стабильностью до 500 часов [2]. Цель данной работы заключалась в сравнительном исследовании эффективности и стабильности инвертированных (p-i-n) ПСЭ с новыми полимерами класса политриариламинов: Ich114 (поли([4-(4-фторфенил)метанон-N,N-дифениланилин)) и Ich190 (поли(4-гексил-N,N-дифениланилин)) в качестве дырочно-транспортных материалов.

В ходе работы была осуществлена сборка ПСЭ архитектуры: ITO/ДТМ/$FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$/C_{60}/BCP/Cu (p-i-n), в которых ДТМ выступали PTAA (контрольные элементы), Ich114 и Ich190. Исследование вольт-амперных характеристик серии элементов с ДТМ = Ich114 показало, что данный полимер неэффективен в качестве ДТМ (КПД в 3-4 раза ниже контрольных элементов). Второй объект исследования, Ich190, продемонстрировал значимые результаты: КПД элементов с Ich 190 и PTAA сравнимы (16,0% и 15,0% соответственно). Испытания термо- и фотостабильности (65 °C, 100 мВ/см^2, 320 ч.) показали, что элементы с PTAA деградируют медленнее, чем с Ich190 (потери эффективности составили в среднем 35 и 85 % от первоначального значения соответственно).

При сборке элементов с целью исследовать влияние концентрации раствора полимера на эффективность устройств было обнаружено, что свойства ITO могут оказывать значительное влияние на процесс сборки ПСЭ. Так, при смене производителя ITO нанесение светопоглощающего слоя на пленку Ich190 стало невозможным: поверхность полимера при модификации органическим иодидом не смачивалась раствором перовскита. Для снижения гидрофобности Ich190 перед нанесением перовскитного слоя было проведено УФ-озонирование пленок полимера [3]. Показано, что КПД элементов с Ich 190 увеличивается с понижением концентрации прекурсора

полимера, хотя такой эффект может быть связан с деструкцией материала при УФ-О3-обработке (пленки, полученные из раствора с С = 0,5 мг/мл, такой модификации не подвергались). Дополнительно для пленок ITO/ДТМ/перовскит исследованы спектры фотолюминесценции для сравнения способности Ich190 и PTAA извлекать носители заряда из светопоглощающего слоя и рентгенограммы для подтверждения образования фаз целевого перовскита $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$.

Таким образом, новый полимер Ich190 может быть использован в качестве эффективного дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных элементах инвертированного типа, но его стабильность при длительной эксплуатации требует дополнительных исследований.

[1] Erpeng Li, Wenqin Li, Linchang Li, Hao Zhang, Chao Shen, Zihua Wu, Weiwei Zhang, Xiaojia Xu, He Tian, Wei-Hong Zhu, Yongzhen Wu. *Science China Chemistry 62 (2019) 767-774.*

[2] Florine M. Rombach, Saif A. Haque, Thomas J. Macdonald. *Energy and Environmental Science 14(10) (2021) 5161–5190.*

[3] Xiuwen Xu, Chunqing Ma, Yuanhang Cheng, Yue-Min Xie, Xueping Yi, Bhoj Gautam, Shengmei Chen, Ho-Wa Li, Chun-Sing Lee, Franky So, Sai-Wing Tsang. *Journal of Power Sources 360 (2017) 157–165.*

Перспективы использования молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$ как анодного материала для ТОТЭ

Кузнецов Д.В.[1], Мазо Г.Н.[1], Лысков Н.В.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

dmtr_3@mail.ru

В настоящее время с ростом потребления электроэнергии активно развивается направление разработки и внедрения возобновляемых источников энергии. В связи с этим значительное внимание исследователей привлекают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Главными достоинствами ТОТЭ являются экологичность и высокая эффективность при преобразовании химической энергии в электрическую. Однако существуют проблемы, ограничивающие широкую коммерциализацию ТОТЭ, в частности, это их высокая рабочая температура до 1000°C и высокая себестоимость их производства. Для успешной коммерциализации ТОТЭ необходимо снижение рабочей температуры, что позволит использовать более дешевые коммутационные материалы и увеличит срок службы ТОТЭ. Однако снижение рабочей температуры приводит к увеличению омических и поляризационных потерь. Для решения этих проблем в настоящее время актуальной задачей является поиск новых электродных материалов ТОТЭ.

Относительно недавно на роль альтернативного электродного материала были предложены флюоритоподобные оксиды с общей формулой $R_5Mo_3O_{16+\delta}$ (R = La, Pr, Nd), обладаюшие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Благодаря наличию катионов молибдена электронная проводимость таких оксидов может существенно повышаться в восстановительных условиях.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературных свойств флюоритоподобного сложного оксида $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (NMO) для определения возможности его применения в качестве электродного материала для ТОТЭ.

В ходе работы было проведено измерение электропроводности NMO в атмосфере Ar/H_2 в интервале температур 373–1173 K, а также определены коэффициенты термического расширения на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 в температурном интервале 298–1173K. Полученные значения КТР находятся в хорошем соответствии с КТР традиционных твердых электролитов $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) и $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ). Показана термохимическая устойчивость NMO по отношению к электролитам GDC и YSZ при нагревании до 1223K и 1123K соответственно. Методом импедансной спектроскопии определены величины поляризационного сопротивления (R_η) границы NMO/GDC/YSZ в диапазоне 773–1173K на воздухе и в атмосфере Ar/H_2. Также были приготовлены тестовые ячейки электролит-поддерживающей конструкции: симметричная состава NMO/GDC/YSZ/GDC/NMO и ячейка с материалом стандартного катода состава NMO/GDC/YSZ/GDC/LSM, где LSM = $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, и измерены их вольтамперные и мощностные характеристики в диапазоне температур 923–1173 K.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования NMO как анодного материала ТОТЭ.

Перспективные тройные галогеноманганаты как рентгеновские сцинтилляторы

Кузнецов К.М., Фатеев С.А.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

kirillkuz210801@gmail.com

Растущий спрос на материалы для детектирования ионизирующих излучений во многих научных сферах привел к обширным исследованиям сцинтилляторов. Способность сцинтиллятора поглощать высокоэнергетические рентгеновские фотоны и преобразовывать их в низкоэнергетические фотоны видимого спектра играет основную роль в таких областях, как контроль радиационного облучения, досмотровое оборудование, рентгеновская астрономия и медицинская радиография. Несмотря на то, что в качестве сцинтилляторов возможно использование различных типов материалов, все еще существует много проблем и ограничений для применяемых органических и неорганических сцинтилляционных материалов, например, жесткие условия, необходимые для получения неорганических кристаллов и их гигроскопичность, анизотропная сцинтилляция органических кристаллов, низкие световыходы в пластмассах и т.д. В связи с этим поиск недорогих высокоэффективных сцинтилляционных материалов по-прежнему представляет большой научный и практический интерес.

Предпосылками для применения материала в качестве эффективного сцинтиллятора являются сочетание высокого квантового выхода фотолюминесценции, минимального поглощения собственной эмиссии, а также наличия в составе тяжёлых элементов, эффективно поглощающих рентгеновское излучение. Ряду заявленных требований отвечает пока малоизученный класс тройных галогонеманганатов. Таким образом, целью данной работы является поиск тройных галогеноманганатов с высокими квантовыми выходами, большим Стоксовым сдвигом и высокими световыходами рентгенолюминесценции для применения в качестве сцинтилляторов. В качестве объектов исследования были выбраны неорганические галогеноманганаты со стехиометрией $AMnX_3$ и A_3MnX_5, где A = Cs^+, гибридные галогеноманганты A_nMnX_{n+2}, где A = FA^+ (формамидиний), Ac^+ (ацетамидиний), Gua^+ (гуанидиний); n = 1-3, а также иодоманганаты $BenzA_2MnI_4$ и TBA_2MnI_4, где TBA^+ = тетрабутиламмоний, $BenzA^+$ = бензиламмоний.

Все соединения были синтезированы в виде поликристаллических порошков. Также в виде монокристаллов были синтезированы впервые фазы FA_3MnBr_5 и Ac_2MnBr_4, их структуры расшифрованы методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). Для $FAMnBr_3$ и $AcMnBr_3$ было проведено уточнение структуры по порошку.

Анализ оптических свойств галогеноманганатов показал, что наивысшие значения квантового выхода (photoluminescence quantum yield, PLQY) для октаэдрических галогеноманганатов соответствуют трём гибридным соединениям со схожими по размеру катионами ацетамидиния и гуанидиния – $AcMnBr_3$ (43%), Gua_2MnBr_4 (26%), характеризующимися также наивысшими Стоксовыми сдвигами и полуширинами

полос эмиссии. Среди галогеноманганатов с тетраэдрическим окружением иона марганца наивысшие PLQY (33%) достигаются для неорганического Cs_3MnBr_5, а также гибридных TBA_2MnI_4 (32%) и Gua_2MnI_4 (29%), для которых наблюдаются значительно меньшие значения полуширины полосы эмиссии (46-50 нм) и Стоксова сдвига (~ 60 нм).

Для галогеноманганатов с высокими квантовыми выходами были зарегистрированы спектры рентгенолюминесценции и посчитаны световыходы относительно стандартного сцинтиллятора иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (35000 фотонов/Мэв). Гибридные материалы **Gua_2MnBr_4** и **TBA_2MnI_4** показали сопоставимую со стандартом рентгенолюминесценцию со световыходами 34878 и 28793 фотонов/Мэв соответственно, что говорит о перспективных рентгенолюминесцентных свойствах полученных материалов.

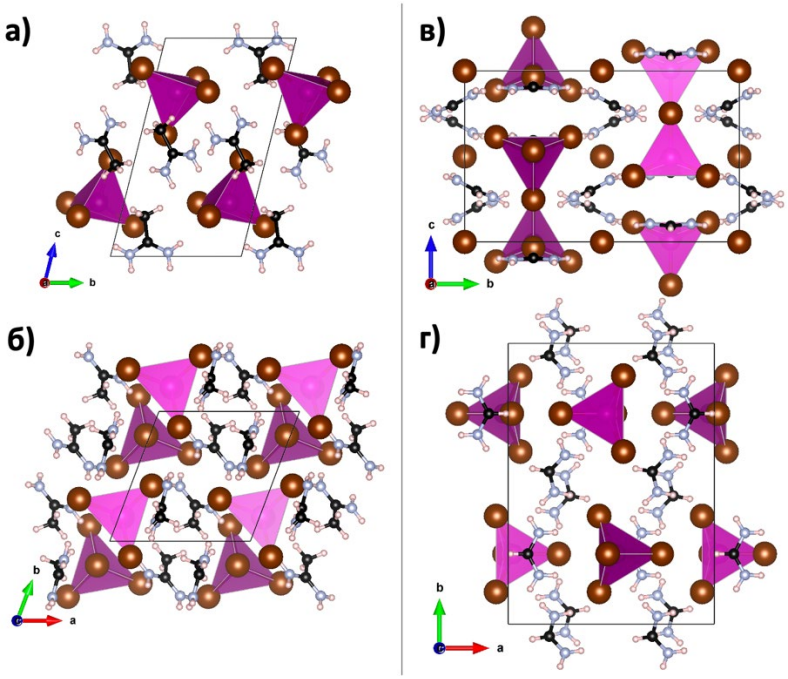


Рис. 1. *Кристаллическая структура фаз Ac_2MnBr_4 (а, б) и FA_3MnBr_5 (в, г) в разных проекциях: zy (а, в) и xy (б, г). Атомы марганца, брома, азота, углерода и водорода показаны розовым, коричневым, голубым, черным и белым цветом соответственно.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10226.

Поведение 1D-, 2D-, 3D-углеродных присадок в катодном материале SnF_2 в твердотельных фтор-ионных гальванических элементах

Левкевич Е.А., Закалюкин Р.М.

[1] ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия
[2] РТУ МИРЭА, 119454, Москва, Россия

levkevich.k@crys.ras.ru

На примере литиевых гальванических элементов (ГЭ) известно, что для создания эффективного электродного материала важным является не только его состав, но и «форма» – размер частиц, фазовые состав и однородность, степень кристалличности, наличие специфичных примесей. Все это может обеспечить различные методы получения и формы исходных компонентов для синтеза катодных материалов. В работе исследован вопрос, как различные формы углеродных материалов при их введении в катодный материал фторида олова могут повлиять на характеристики фтор-ионных ГЭ.

Твердотельные фтор-ионные гальванические элементы представлены многослойными таблетками диаметром 4 мм и толщиной 0.52 – 0.69 мм. Анод – металлический церий (электролитический, 99%), катод – фторид олова SnF_2 и фтор-проводящий электролит – тисонит $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($x \approx 0.05$). Для обеспечения контактов нанесли платиновую пасту (SPI Supplies Brand Platinum Paint, SPI-Chem). В качестве присадок в катодный материал исследовали:

- *1D-углеродные материалы*: однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и нанокомпозиты внедрения в их внутренние каналы SnF_2@ОСУНТ, $PbSnF_4$@ОСУНТ, E($PbSnF_4$;SnF_2)@ОСУНТ, где E($PbSnF_4$;SnF_2) – эвтектический состав системы PbF_2-SnF_2 [1,2];
- *2D-углеродные материалы*: графен;
- *3D-углеродные материалы*: графит, окисленный (терморасширяющийся) графит (ОГ), терморасширенный графит (ТРГ).

Таблетки фиксировали в держателе образцов с подпружиненными медными контактами. Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) и измерения напряжения холостого хода проводили в температурном режиме от 15°C до 180°C в ячейке, продуваемой азотом, с использованием потенциостата P-8S (Элинс). Измерения напряжения холостого хода при комнатной температуре – на электрометре B2987A (Keysight Technologies). Растровую электронную микроскопию таблеток осуществляли с использованием электронного микроскопа Mini SEM A5100 (ускоряющее напряжение 15 кВ). Рамановские спектры исходных материалов получили с использованием 3D сканирующего лазерного рамановского спектрометра Confotec NR500 (SOL Instruments).

В табл. 1 представлены результаты измерений напряжения холостого хода и обработки данных циклической вольтамперометрии.

Табл. 1. *Результаты электрофизических измерений образцов ГЭ.*

№	Присадка в материал катода	Напряжение холостого хода при комнатной температуре, В	Максимальная плотность тока при 180°C, А/м^2
1	Катод SnF_2 без присадок	1.69	0.326
2	ОСУНТ	1.88	0.489
3	SnF_2@ОСУНТ	1.68	1.295
4	E($PbSnF_4$;SnF_2)@ОСУНТ	1.90	0.652
5	$PbSnF_4$@ОСУНТ	1.61	0.367
6	Графен	1.86	0.405
7	Графит	1.77	0.771
8	ОГ	2.45	0.807
9	ТРГ	1.70	0.389

Образец таблетки с присадкой SnF_2@ОСУНТ оказался лучшим по характеристикам. Он обладает наивысшей плотностью тока по сравнению с остальными образцами (~1.3 А/м^2 при 180°C, что в ~4 раза больше, чем при использовании базового катода SnF_2 и в ~2.5 раза больше, чем при использовании присадки ОСУНТ). Присутствие $PbSnF_4$ в каналах ОСУНТ в случае присадки $PbSnF_4$@ОСУНТ снижает разрядные характеристики электрохимической ячейки (~0.4 А/м^2 при 180°C, что составляет 75% плотности тока при использовании присадки ОСУНТ).

Введение 2D- и 3D-углеродных присадок в катодный материал не приводит к значимому улучшению характеристик ГЭ. Причина заключается в том, что фторид олова активно взаимодействует с поверхностью углеродных частиц графена и графита с образованием «эпитаксиальных структур» за счет близости кристаллографических параметров, что способствует их разрушению по графеновым плоскостям. В то же время углеродные нанотрубки не подвергаются структурному разрушению фторидом олова. При этом большое аспектное отношение позволяет им иметь контакт между собой и сохранять его с металлом электрода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

[1] Ruslan M. Zakalyukin, Ekaerina A. Levkevich, Andrey S. Kumskov. *Ceramics International 48(18) (2022) 26565-26574.*

[2] Ruslan M. Zakalyukin, Ekaerina A. Levkevich, Andrey S. Kumskov, Andrey S. Orekhov. *AIP Conference Proceedings 1957 (2018) 030001.*

Исследование влияния добавки MACl и режима отжига на морфологию и функциональные свойства светопоглощающих пленок гибридных галогеноплюмбатов

Мисютин В.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б.

[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

misyutinva@my.msu.ru

Недавно был открыт новый класс материалов для солнечной энергетики – гибридные органо-неорганические перовскиты ABX_3 ($A=MA^+,FA^+,Cs^+$; $B=Pb^{2+},Sn^{2+}$; $X=I^-,Br^-$). Эти материалы считаются крайне перспективными благодаря высокому КПД перовскитных солнечных элементов наряду с низкими материальными затратами на их производство. Высокие фотоэлектрические характеристики перовскитов объясняются их высоким коэффициентом поглощения видимого света и эффективным транспортом носителей заряда, что обеспечивается большими длинами диффузии электронов и дырок.

Один из способов улучшения характеристик светопоглощающих плёнок гибридных перовскитов – введение добавок хлоридов в материал. Отмечается, что добавки на основе Cl увеличивают длину диффузии носителей заряда в перовските, повышая эффективность переноса заряда в целом. Для плёнок перовскита предполагается, что хлор также может находиться на границах зерен или на поверхности плёнки, что приводит к увеличению срока службы образцов, пассивации дефектов и увеличению стабилизации фазы, что имеет большое значение для создания солнечных элементов. В то же время, в большинстве известных методик синтеза перовскитов с добавками хлора в материале формируется примесь PbI_2 из-за частичного разложения фазы перовскита. В отличие от перовскита, примесь PbI_2 является нефотоактивной фазой, которая разлагается под действием света на Pb и I_2, что приводит к увеличению скорости деградации плёнки. Результаты выполнения работы подтверждают, что избыток органического катиона может уменьшить количество PbI_2 в конечных плёнках за счёт связывания в фазу перовскита. В связи с этим задачей исследования является установление зависимости влияния добавки хлоридов (в частности, хлорида метиламмония) в раствор прекурсоров и содержания PbI_2 в конечной плёнке на состав, морфологию и функциональные свойства светопоглощающих плёнок.

Используя растворный метод – спин коатинг, в ходе работы была сделана серия тонких плёнок $FA_{0,85}Cs_{0,15}PbI_3$, отожжённых при 125°C, 150°C и 175°C, в качестве хлоридного прекурсора был использован MACl с массовой долей от 0%, до 33,33. Рентгенофазовый анализ показал наличие примесей PbI_2, FACl, $FAPbCl_3$ и $Cs_2PbI_2Cl_2$ в полученных пленках, причем наличие PbI_2 в основном было выявлено у образцов отожженных при 175°C, причинной тому является летучесть органического компонента FA и MA.

С помощью электронной растровой микроскопии было выявлено, что для плёнок $FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI_3$ при добавлении в смесь прекурсоров от 0% до 26.7% избытка

MACl наблюдается монотонное увеличение среднего размера кристаллитов от 150 нм до ~700 нм (рис.1).

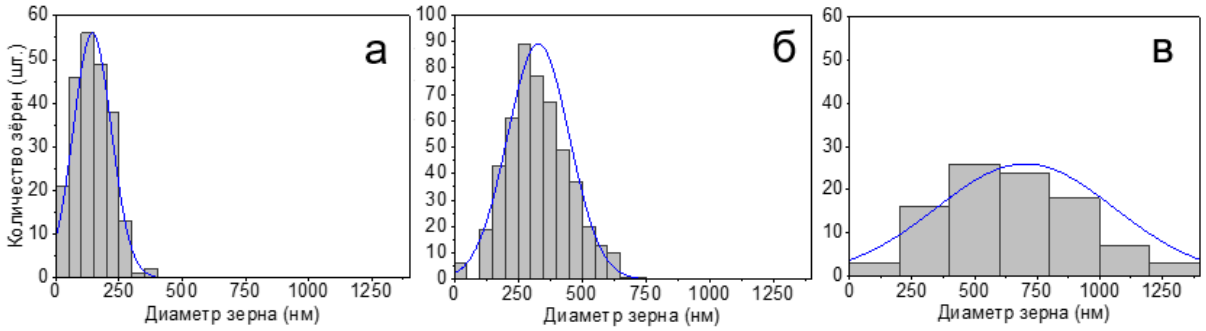


Рис. 1. *Гистограммы распределения размеров зёрен для образцов отожжённых при 125ºC с добавками MACl: а) 0%, б) 13,33 % в) 26,67%.*

Было выявлено оптимальное количество добавки MACl, при котором наблюдается наибольшая интенсивность фотолюминесценции образцов: 125°C – 6.67%...20%; 150 °C – 33.33%; 175°C – 20% MACl.

Изготовлены прототипы солнечных элементов на основе плёнок "$Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$+MACl" с архитектурой "ITO / PTAA / F-PEAI/ перовскит / C_{60} / BCP / Cu / MgF_2". Установлено, что с увеличением добавки MACl до 13-20% увеличивается начальный КПД образцов с ~10 до ~14.5%. Согласно данным вольтамперометрии, спустя 10 минут облучения КПД "наилучших" образцов из каждой подгруппы составил от 15.5 до 16.2%.

Пассивация гибридных галогенидных перовскитов для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов

Немыгина Е.М.[1], Удалова Н.Н.[1]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

nemyginaelizaveta@yandex.ru

В настоящий момент низкая стабильность гибридных галогенидных перовскитов к факторам эксплуатации является одной из наиболее важных проблем перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Согласно литературным данным, одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является использование органических молекул с различными функциональными группами (напр. $-NH_3^+$, -SH, $-COO^-$ и др.) в качестве пассиваторов дефектов, таких как вакансии $V_I^{\bullet}$, V_{Pb}'', V_A'. Однако, несмотря на простоту данного подхода и рост количества работ в данном направлении, в настоящее время в научном сообществе не сформировано однозначное мнение о том, какие функциональные группы или их комбинация наиболее эффективны для повышения эффективности и стабильности ПСЭ, а также о способе его введения в материал.

В данной работе было изучено влияние введения пассиваторов (напр. мельдоний, гидрохлорид меркаптоэтиламмония и др.) с различными функциональными группами ($-NH_3^+$, -SH, $-COO^-$), а также способа их введения (в объём или на поверхность) на свойства гибридных перовскитов, а также на стабильность и эффективность устройств на их основе.

Согласно данным спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ), как объёмная, так и поверхностная пассивация приводит к снижению доли безызлучательной рекомбинации в гибридных перовскитах. Это, предположительно, происходит за счет пассивации дефектов и уменьшения концентрации ловушек носителей заряда. Кроме того, при введении модификаторов в раствор прекурсоров наблюдается синий сдвиг пика ФЛ, что говорит, об увеличении ширины эффективной запрещенной зоны за счёт уменьшения количества мелких дефектных состояний в запрещенной зоне.

Пассивация способствует увеличению КПД перовскитных солнечных элементов. Это связано с увеличением напряжения открытой цепи, что указывает на снижение плотности дефектов за счет их пассивации. Однако, в случае поверхностной модификации, увеличение толщины слоя модификатора приводит к снижению КПД из-за низкой проводимости интерфейса перовскит/дырочно-проводящий слой. В случае объемной пассивации, избыточная добавка модификатора способствует ухудшению морфологии (появление пор на поверхности) и кристалличности пленок, что приводит к ухудшению КПД устройств. Таким образом, в случае как объёмной, так и поверхностной модификации необходимо использовать оптимальное количество модификатора, которое согласно исследованию составило 0,5-1мол.% в случае объёмной

пассивации и <5мМ для концентрации раствора в изопропиловом спирте в случае поверхностной модификации.

Исследование фототермической стабильности ПСЭ при постоянном облучении белым светом и температуре 65°С продемонстрировало увеличение стабильности образцов с модифицированным светопоглощающим слоем.

Повышение фотостабильности пленок при пассивации цвитер-ионами может быть связано со способностью данного типа молекул связываться друг с другом, образуя тонкий слой на поверхности пленки. Образующийся слой препятствует потере компонентов светопоглощающего слоя, предотвращая тем самым необратимую деградацию гибридного перовскита и окружающих его материалов в устройстве.

Увеличение фотоокислительной стабильности пленок, модифицированных пассиваторами с меркаптогруппами, вероятно, связано со способностью меркаптогрупп димеризоваться при окислении путем образования S-S связей, замедляя фотоокисление гибридного перовскита. Эта гипотеза была экспериментально подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00286.

Поиск новых твёрдых растворов на основе минерала колюзита

Полевик А.О.[1], Ефимова А.С.[1,2], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

a.o.polevik@mail.ru

В качестве перспективных термоэлектрических материалов, не содержащих в своём составе дорогих и токсичных элементов, часто рассматриваются соединения на основе сложных сульфидов меди [1]. Однако зачастую исследования ограничиваются данными о фазовом составе и термоэлектрических свойствах конкретных соединений, как в случае колюзитов с кобальтом и никелем [2], что не позволяет установить причины, лежащие в основе проявления перспективных термоэлектрических свойств. Таким образом, актуальной задачей является поиск областей существования твёрдых растворов на основе колюзита с целью дальнейшего изучения их кристаллической и локальной структуры и термоэлектрических свойств.

В работе синтезированы и охарактеризованы твёрдые растворы на основе минерала колюзита с ванадием и оловом ($Cu_{26-x}M_xV_2Sn_6S_{32}$, M = Co, Ni, Zn, x = 0 ÷ 4), ниобием и оловом ($Cu_{26-x}Fe_xNb_2Sn_6S_{32}$, x = 0 ÷ 4), ванадием и германием ($Cu_{26-x}Fe_xV_2Ge_6S_{32}$, x = 0 ÷ 5).

Синтез всех образцов с ванадием проводился по методике высокотемпературного ампульного синтеза в две стадии (температуры стадий $T_1 = 1100^oC$, $T_2 = 800^oC$). Между стадиями образцы перетирались и прессовались в таблетки. Однако такая методика не позволяет получить однофазные образцы колюзитов с ниобием, поэтому в этом случае вместо второго отжига проводилось искровое плазменное спекание (SPS) в течение 1 часа при температуре $T_3 = 750^oC$ и давлении 70 МПа. При обычном вакуумировании после спекания на рабочей поверхности наблюдалось осаждение серы вследствие её испарения, в связи с чем методика была скорректирована и спекание проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты ($P_{Ar} = 0,1$ атм).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов показал, что однофазные образцы образуются в случае колюзитов с кобальтом и цинком при $x \leq 3.5$, в случае колюзитов с никелем – при $x \leq 3$. Установлено, что в этих точках прекращается линейное увеличение параметров элементарной ячейки в указанных образцах, что свидетельствует о достижении предела замещения.

Рентгеноструктурный анализ замещённых колюзитов не позволяет определить позицию, в которой происходит замещение меди, однако во всех случаях обнаруживается присутствие небольшого количества олова (порядка 0.15 атомов на формульную единицу) в позиции ванадия.

По данным РФА предел замещения меди на железо в колюзитах с ниобием и оловом ($Cu_{26-x}Fe_xNb_2Sn_6S_{32}$, x = 0 ÷ 4) предел замещения не достигается в этом

диапазоне составов. Рентгеноструктурный анализ соединения состава $Cu_{24}Fe_2Nb_2Sn_6S_{32}$ показал, что медь замещается железом только в позиции 6d, а также наблюдается дефицит ниобия в его позиции, что согласуется с аналогичными данными для колюзитов с и танталом, а также с результатами РСА монокристаллов с ниобием [3].

При замещении меди на железо в колюзите с германием однофазные образцы получаются в диапазоне составов $2 \leq x \leq 4$. В области с низким содержанием железа обнаружена примесь CuS в количестве порядка 2%масс., при этом не наблюдается расслоение колюзита на две фазы, характерное для соединений с оловом [1]. Уточнение структуры в модели «нормального» колюзита не приводит к положительным результатам, что может быть вызвано тем, что данные соединения следует рассматривать как производные германита, отличие структуры которого заключается в совместном заселении сразу нескольких позиций атомами разных металлов, ввиду близости ионных радиусов входящих в состав элементов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1353.

[1] A. V. Powell. *Journal of Applied Physics 126 (2019) 100901.*

[2] Y. Bouyrie, V. Ohorodniichuk, S. Sassi, P. Masschelein, A. Dauscher, C. Candolfi, B. Lenoir. *Journal of electronic materials 46(5) (2017), 2684-2690.*

[3] А.О. Полевик, А.С. Ефимова, E. Guilmeau, А.В. Шевельков. *Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов» (2022), 57-58*.

[4] V. Pavan Kumar, L. Paradis-Fortin, P. Lemione, V. Caignaert, B. Raveau, B. Malaman, G Le Caer, S. Cordier, E. Guilmeau. *Inorganic Chemistry 56 (2017) 13376-13381*.

$NaFe_{1-x}Co_xAs$: влияние замещения на структуру и свойства

Рахманов Е.О.[1,2], Шилов А.И.[1,2], Дегтяренко А.Ю.[2], Морозов И.В.[1], Кузьмичев С.А.[1,2], Кузьмичева Т.Е.[2], Гаврилкин С.Ю.[2], Цветков А.Ю[2].

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук
ra-jenya@yandex.ru

Несмотря на то, что железосодержащие сверхпроводники (Fe-ВТСП) были открыты более 15 лет назад [1], они остаются в центре внимания исследователей, так как до сих пор не изучены некоторые физические свойства и нет однозначного понимания природы сверхпроводимости. Особенно велик интерес к некоторым Fe-ВТСП с определенным уровнем замещения для изучения свойств в особых точках. Особенностью недодопированного NaFeAs является наличие сверхпроводящего перехода при T_c около 10 К. При этом, объемная доля сверхпроводящей фазы обычно не превышает 10 %, и, кроме того, наблюдается структурный переход, а также переход в SDW состояние. Данное явление, по-видимому, связано с существованием в объёме монокристалла доменов сверхпроводящей тетрагональной и антиферромагнитной орторомбической фазы. При частичном замещении железа на некоторые d-элементы, например, кобальт, критическая температура достигает максимума (T_c = 22 К), структурный и SDW – переходы исчезают, а доля СП фазы достигает 100% [2].

Однако трудности исследования NaFeAs из-за крайне низкой устойчивости на воздухе обуславливают дефицит достоверных экспериментальных данных.

Монокристаллы $NaFe_{1-x}Co_xAs$ (x =0,021 и 0,045) синтезировали в две стадии. Приготовление навесок выполняли в сухом аргоновом боксе. На первой стадии приготовили NaAs из стехиометрической смеси простых веществ. На второй стадии навески с соотношением реагентов NaAs:Fe:CoAs = 1:(1-x):x помещали в алундовые тигли, которые заваривали в атмосфере аргона в ниобиевые контейнеры. В свою очередь контейнеры изолировали в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы нагревали в печи до температуры 1050 °С, выдерживали 24 часа, а затем охлаждали со скоростью 3 °С/ч до температуры 600 °С. Тигли извлекали и аккуратно раскалывали, после чего механически отделяли монокристаллы от флюса. В результате были получены пластинчатые монокристаллы с металлическим блеском и линейными размерами до 5 мм (рис 1а,г).

Монокристаллы исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифракции монокристаллической пластинки, растущей параллельно плоскости ab0 (00*l*) (рис. 1а,г), в результате чего удалось подтвердить состав и высокую степень монокристалличности. После этого измерили зависимость магнитной восприимчивости и сопротивления от температуры. Переход в сверхпроводящее состояние для кристаллов x = 0,021 наблюдался ниже ≈ 20,5 К и имел ширину ≈ 1,4 К (рис. 1б,в). Для образца x = 0,045 переход начинался при ≈ 22,6

К и имел ширину ≈ 0,8 К (рис. 1д,е).

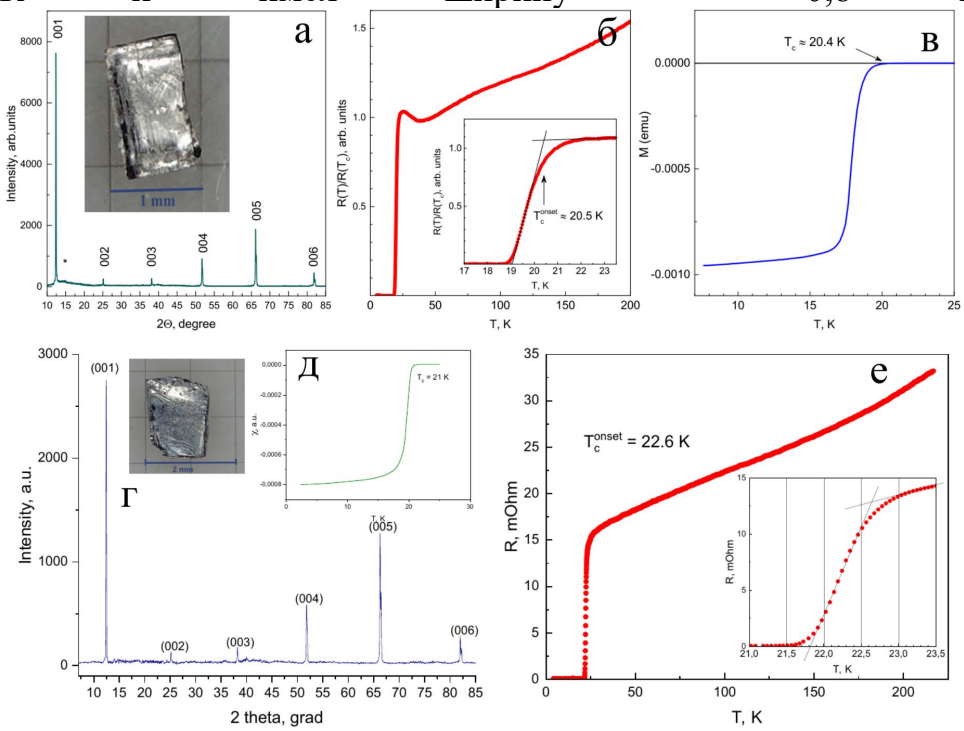


Рис. 1. (а) *Дифрактограмма (00l) монокристаллов $NaFe_{0,979}Co_{0,021}As$.* **(б)** *Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $NaFe_{0,979}Co_{0,021}As$.* **(в)** *Зависимость сопротивления от температуры для $NaFe_{0,979}Co_{0,021}As$.* **(г)** *Дифрактограмма (00l) монокристаллов $NaFe_{0,955}Co_{0,045}As$.* **(д)** *Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $NaFe_{0,955}Co_{0,045}As$.* **(е)**. *Зависимость сопротивления от температуры для $NaFe_{0,955}Co_{0,045}As$.*

Исследование полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало наличие слоев FeAs, сдвинутых относительно друг друга также, как это характерно для семейства 122, что свидетельствует об отсутствии между этими слоями половины атомов натрия. Исследование монокристаллов $NaFe_{1-x}CoxAs$ методом андреевской спектроскопии, проведенное впервые, позволило установить количественные характеристики сверхпроводящих щелей исследуемых образцов.

Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, грант № 22-72-10082.

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 3296-3297.*

[2] I. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl, B. Büchner. *Journal of Physics: Condensed Matter 25(34) (2013) 346003.*

Синтез УФ катодолюминофоров на основе Pr^{3+} и Pb^{2+} и изучение их катодолюминесценции на экспериментальном приборе

Товстик О.В.[1], Копытов Д.В.[2], Дементьева Е.В[3], Орехова К.Н.[3], Кошелев Д.С.[1], Уточникова В.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет Машиностроительных технологий МГТУ имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия
[3] ФТИ имени А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

olga.tovstik@chemistry.msu.ru

Ртутные газоразрядные лампы являются наиболее распространённым инструментов для проведения дезинфекций помещений. Тем не менее, их использование может представлять опасность для окружающей среды и для человека. В качестве безопасной альтернативы могут служить бактерицидные лампы на основе неорганических катодолюминофоров.

Катодолюминофоры могут испускать за счёт излучающих катионов, допированных в матрицу. В данной работе для получения УФ-испускающих катодолюминофоров в качестве активатора были выбраны катионы Pr^{3+} и Pb^{2+}, которые люминесцируют в жестком (270 нм) и среднем (360 нм) УФ-диапазоне соответственно. Для возможности замещения выбранными активаторами, их эффективного возбуждения и высокой стабильности люминофора под катодными лучами в качестве матриц были выбраны YBO_3, YPO_4 для Pr^{3+} и $BaSi_2O_5$ для Pb^{2+}.

Соединения YBO_3:Pr^{3+}(1%), YPO_4:Pr^{3+}(1%) и $BaSi_2O_5$:Pb^{2+}(0.5, 1, 2, 4%) были получены твердофазным методом спекания гомогенизированных оксидов и соответствующей кислоты или оксида кремния соответственно. Состав и морфология полученных соединений устанавливался по совокупности методов рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также оже-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Поскольку в ходе спекания образовывалась примесь Pr^{4+}, был проведен восстановительный отжиг в атмосфере аргон-водород (0.5-5%). Размер частиц полученных соединений составил 4-10 мкм, что оптимально для эффективного рассеяния энергии электрона при возбуждении катодолюминофора.

По результатам измерений в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе было показано, что все образцы демонстрируют интенсивную катодолюминесценцию, при этом для YPO_4:Pr^{3+} интенсивность после восстановительного отжига повышается в два раза.

Для перехода к тестированию полученных соединений в качестве материалов для катодолюминесцентных ламп была сконструирована экспериментальная установка, состоящая из высоковакуумного откачного поста (2), вакуумной камеры (1), электронно-лучевой пушки (7) и масс-спектрометра (6). На фланце вакуумной камеры

установлено измерительное кварцевое окно (10), через которое проводились измерения мощности излучения и измерение спектра.

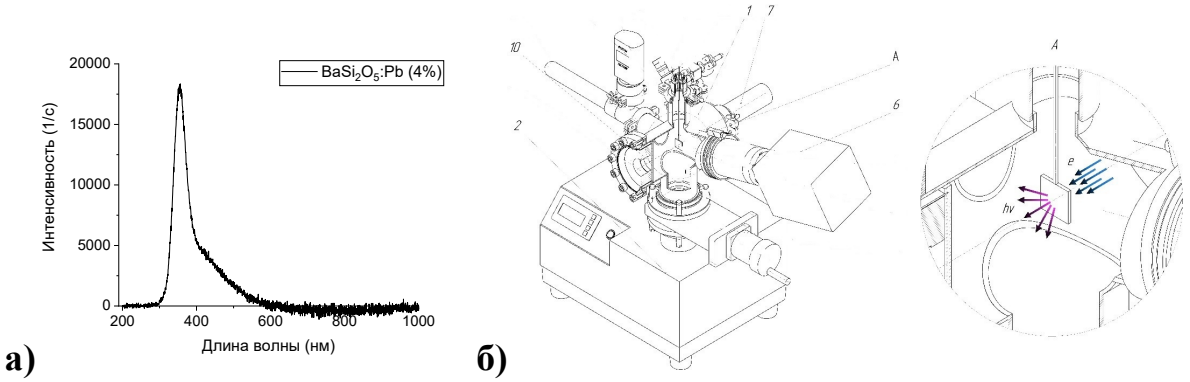


Рис. 1. а) *Спектр катодолюминесценции $BaSi_2O_5$:Pb (4%) при облучении пучком электронов, ускоренных напряжением 5 кВ*, **б)** *Схема экспериментальной вакуумной установки тестирования катодолюминофоров.*

По результатам измерения полученных соединений в экспериментальной установке было показано, что наибольшую интенсивность демонстрирует $BaSi_2O_5:Pb^{2+}$(4%) при облучении электронным пучком, разогнанным напряжением 5 кВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00293.

Пассивация поверхности фотокатодов p-$LaFeO_3$ электроосажденными двойными гидроксидами никеля и железа

Черткова В.П.,[1] Левин Э.Е.[1], Никитина В.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Сколковский институт науки и технологий, центр энергетических технологий, Москва, Россия*

viktoriia.chertkova@chemistry.msu.ru

Феррит лантана $LaFeO_3$ (LFO), обладающий проводимостью *p*-типа, является перспективным материалом для создания фотокатодов для фотоэлектрохимического разложения воды [1]. Высокая стабильность LFO в нейтральных и щелочных водных растворах является существенным преимуществом данного материала по сравнению с фотокатодами на основе оксидов меди, для которых характерна высокая скорость фотокоррозии. Однако, фотоэлектрохимическая активность LFO невысока, что связывают с высокой скоростью рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда. Для преодоления этой проблемы поверхность оксидных фотокатализаторов модифицируют слоями других соединений, которые служат либо для более эффективного разделения заряда и предотвращения поверхностной рекомбинации (пассивирующие слои), либо для ускорения каталитической реакции (сокатализаторы) [2]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния слоев двойных гидроксидов никеля и железа (NiFe-DH) на кинетику рекомбинации и межфазного переноса фотоиндуцированных носителей заряда через границу LFO/раствор.

В качестве объекта исследования использовали пленки LFO, полученные методом золь-гель. Структуру и состав LFO характеризовали методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа, оптические свойства пленок - методом спектроскопии поглощения. Электрохимически индуцированное осаждение аморфных слоев NiFe-DH проводили из водных растворов нитратов железа и никеля. Для получения количественной информации об изменениях скорости рекомбинации и скорости межфазного переноса заряда при нанесении покрытия NiFe-DH на поверхность LFO, из экспериментальных транзиентов фототока рассчитывали константы скорости межфазного переноса заряда и константы скорости рекомбинации [3]. Установлено, что константы скорости переноса заряда крайне слабо зависят как от потенциала, так и от наличия слоя NiFe-DH на поверхности LFO, в то время как константы скорости рекомбинации значимо снижаются в присутствии NiFe-DH. Полученные результаты позволяют заключить, что покрытие NiFe-DH проявляет пассивирующие, а не электрокаталитические свойства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20195.

1. Yu Q., Meng X., Wang T., Li P., Liu L., Chang K., Liu G., Ye J. // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, № 17. P. 3630-3633.

2. Chertkova V.P., Iskortseva, A.N., Pazhetnov, E.M., Arkharova, N.A., Ryazantsev, S.V., Levin, E.E., Nikitina, V.A. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. P. 4327.

3. Peter L.M., Walker A.B., Bein T., Hufnagel A.G., Kondofersky I. // J. Electroanal. Chem. 2020. Vol. 872. P. 114234-114244.

Новые методы синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона

Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, 119991, Москва, Россия

At.shulyak@yandex.ru

Синтез новых соединений, пригодных для химического акумулирования водорода является перспективным направлением как в фундаментальной неорганической химии, так и в энергетической промышленности. В качестве таких аккумуляторов хорошо выступают бороводороды [1, 2]. При этом наибольший интерес вызывают производные октагидротриборатного аниона, а именно его замещенные производные $[B_3H_7L]$, где L = O, N, S, P – нуклеофилы. Также, заряженнные галогензамещенные производные $[B_3H_7Hal]^-$ и $[B_3H_6Hal_2]^-$ могут рассматриваться в качестве компонентов ионных жидкостей.

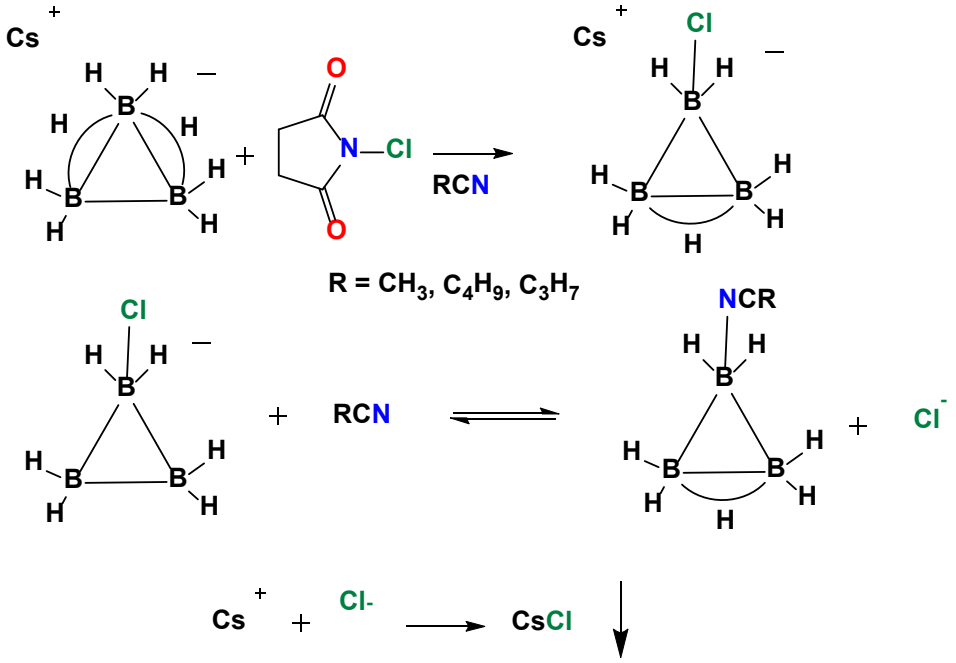
Получение замещенных производных октагидротрибората представляет собой сложный многофакторный процесс, поэтому немногие из методов подробно описаны в литературе. В ходе данной работы были разработаны новые методики получения замещенных производных $[B_3H_7Nu]$, где Nu = RCN (R = CH3, et, i-Pr, Pr, Pn), RNH_2 (Ph, Bn, C_9H_{19}), Et_2NH, Et_3N и $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, где Hal = Cl^-, Br^-, с помощью N-хлорсукцинимида, брома и иода в качестве индукторов.

При взаимодействии октагидротриборатного аниона с бромом в дихлорметане в соотношении 1:1 наблюдается образование монобромзамещенного продукта $Bu_4N[B_3H_7Br]$, при увеличении количества брома образуется $Bu_4N[B_3H_6Br_2]$. При добавлении более сильного нуклеофила – ацетонитрила происходит образование нитрилзамещенного производного, при этом дизамещенного нитрилиевого продукта не наблюдается.

Взаимодействие октагидротрибората с аминами в тетрагидрофуране в присутствии брома приводит к образованию аминзамещенных продуктов, однако данная реакция требует повышения температуры ввиду выделения бромоводорода, который протонирует амин.

N-хлорсукцинимид (NCS) является известным хлорирующим агентом в органической химии. В ходе данной работы установили, что его взаимодействие с $Bu_4N[B_3H_8]$ в дихлорметане приводит к образованию моно- и дихлорзамещенного продукта при соотношении 1:1 и 1:2 соответственно. В нитрилах при использовании $Cs[B_3H_8]$ наблюдается образование нитрилиевых замещенных продуктов, в то время как с $Bu_4N[B_3H_8]$ образуются только хлорзамещенные. При этом реакция все же проходит через образование монохлорзамещенного продукта и представляет собой равновесный процесс, который в случае использования цезиевой соли сдвигается в

сторону образования нитрилиевого продукта из-за выпадения малорастворимого в нитрилах хлорида цезия.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Grinderslev JB, Møller KT, Yan Y, et al. *Dalt Trans*. 2019;48(24), 8872-8881.

[2]. Moussa G., Moury R., Demirci U.b., Sener T. MP. *Int J Energy Res*. 2013;37(8), 845-842.

Секция 2
НАНОМАТЕРИАЛЫ

Фотопротекторные свойства дисперсных систем, содержащих оксиды титана и церия

Арбанас С., Колесник И.В.

[1]*Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия*

s-arb@mail.ru

Фотопротекторные неорганические пигменты нашли обширное применение в производстве декоративных и уходовых косметических средств. В настоящее время наиболее распространенными представителями подобных пигментов являются оксиды титана и цинка. Основной проблемой использования чистых оксидов является высокая фотокаталитическая активность, за счет которой пигменты могут не только окислять компоненты косметики, но и вызывать окислительный стресс клеток кожи. Нивелировать данный эффект можно добавлением антиоксиданта в состав продукта. CeO_2 – это один из примеров антиоксиданта, поглощающего свободные радикалы, с фотопротекторными свойства сравнимыми с TiO_2.

Поэтому целью данной работы был синтез композиционных неорганических оксидных пигментов, содержащих церий и титан, создание модельного косметического средства на их основе и изучение их фотопротекторных свойств.

Для получения слабоагрегированных нанокристаллических материалов был выбран гидротермальный синтез. В качестве прекурсоров, содержащих титан и церий, были выбраны гексахлортитановая кислота и хлорид церия (III), в качестве реагентов, регулирующих кислотность окружающей среды, использовались NaOH и KOH.

Полученные пигменты были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Образцы состоят из фаз $Ce_2Ti_2O_7$, CeO_2, $Ce(OH)_3$ (при значении pH ниже 13,6). Во время процедуры промывки состав образцов меняется: содержание CeO_2 увеличивается, тогда как содержание $Ce_2Ti_2O_7$ уменьшается. Образцы, содержащие фазы титаната церия и оксида церия, характеризуются самыми высокими значениями фотопротекторных свойств, и в то же время обладают незначительной фотокаталитической активностью.

Цветовые характеристики были охарактеризованы по международному стандарту ISO 11664-4.

В ходе работы были получены эмульсии на основе ряда эмульгаторов. Эмульсию "вода в масле" готовили на смеси полиглицерил-3 полирицинолеата и полиглицерил-3 рицинолеата. Эмульсия остается стабильной при содержании оксидной фазы (TiO_2) от 0 до 5 мас.%. Однако она теряет свою стабильность при введении в ее состав сложных оксидов титана и церия.

Эмульсии масло-в-воде на основе Монтанова-68 (цетеариловый спирт, цетеарилгликозид) и СПАН-60 (сорбитан моностеарат) оказались неустойчивыми к

введению твердых частиц. Однако стабильные эмульсии, содержащие частицы TiO_2 и частицы титаната церия, были получены с использованием аргининовой соли цетилфосфата в качестве эмульгатора.

В соответствии с международным стандартом ISO 24443 были охарактеризованы фотопротекторные свойства суспензий титанатов церия на основе глицерина и модельных косметических средств – эмульсий на основе аргининовой соли цетилфосфата. Было показано, что фотопротекторная активность пигментов, диспергированных в эмульсии, хорошо коррелирует с фотопротекторными свойствами суспензий тех же пигментов в глицерине. Кроме того, фотопротекторная активность титанатов церия была выше фотопротекторной активности аналогичных образцов с TiO_2 в 1,8-2,5 раза. Это позволило создавать продукты со значением SPF до 8. Таким образом, синтезированный в нашей работе титанат церия можно рассматривать как перспективный пигмент с высокими фотопротекторными характеристиками, а аргининовая соль цетилфосфата в настоящее время считается наиболее перспективным эмульгатором.

Синтез углеродных наночастиц, легированных гадолинием

Артемов Д.А.[1], Митюшев Н.Д.[1], Тимошенко В.Ю.[1,2], Баранов А.Н.[3],

[1]МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, Москва, Россия

[2]МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Россия

[3]МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

Углеродные наночастицы – это новый класс углеродных материалов. УНЧ представляют собой углеродное ядро и различные функциональные группы на его поверхности. Синтез частиц в присутствии ионов гадолиния позволяет встраиваться последнему на поверхность наночастиц, тем самым придавая им уникальные магнитные свойства, которые можно использовать при МРТ диагностики. Целью данной работы является разработка методов синтеза УНЧ с различной концентрацией гадолиния, определение их оптических свойств и возможности использования таких частиц в качестве контрастных веществ для МРТ диагностики [1].

Был использован гидротермальный метод синтеза для приготовления УНЧ, легированных гадолинием. В качестве прекурсоров использовались: лимонная к-та, мочевина и хлорид гадолиния (III). Приготовленные водные растворы помещали в гидротермальный реактор на 3 часа при температуре 150 градусов. После синтеза проводили очистку методом диализа.

При измерении флуоресцентных свойств УНЧ было определено, что максимум излучения можно менять при помощи изменения состава функциональных групп, а именно количества и соотношения карбоксильных или амидных групп. Были измерены спектры поглощения, для которых также наблюдалась концентрационная зависимость от состава прекурсоров. При помощи ИК-спектроскопии методом полного отражения был выявлен состав функциональных групп УНЧ – карбоксильные, гидроксильные, и амидные группы находятся на поверхности, а C=C и C-C связи характерны для ядра частицы.

Количество связанного с УНЧ гадолиния определяли с помощью спектрофотометрического анализа диализного раствора. В качестве индикатора использовали Арсеназо III. Данная информация необходима при дальнейшем использовании УНЧ/Gd в качестве контрастного агента при МРТ диагностики.

[1] Musaeva, D.U.; Kopylov, A.N.; Syuy, A.V.; Volkov, V.S.; Mitiushev, N.D.; Pavlova, O.S.; Pirogov, Y.A.; Baranov, A.N.; Timoshenko, V.Y. *Appl. Sci. 13* (*2023)* 9322.

Разработка методики получения нанокристаллического гидроксолактата иттрия с заданной микроструктурой

Голикова М. В.[1], Япрынцев А. Д.[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

mrgolikova@yandex.ru

Гели, образованные сеткой нановолокон, очень редки для неорганических соединений. К настоящему времени в литературе известны только гели на основе волокон оксогидроксида ванадия, фосфата церия (IV) и гидроксолактата иттрия [1]. Механизм образования таких гелей малоизучен, предполагается, что важную роль в нем играет полимеризация соответствующих комплексов металлов. Получаемые волокнистые структуры перспективны для создания сорбционных, каталитических, мембранных и сенсорных материалов. Из гелей, образованных сеткой волокон, получают ксерогели и аэрогели с рекордно низкими значениями плотности (до 1 мг/см^3) и рекордно высокими значениями пористости (>99 %) материала. Гидроксолактаты РЗЭ интересны возможностью получения из них наночастиц оксидов РЗЭ в процессе отжига. Предполагается, что размер наночастиц оксидов РЗЭ будет определятся в том числе толщиной нановолокон лактатов РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка методики синтеза ксерогелей гидроксолактата иттрия с различной толщиной волокон в присутствии оксида пропилена. Для достижения цели был решен ряд задач, включая синтез гидроксолактата иттрия при варьировании таких условий, как температура (25-70), тип растворителя (вода, изопропиловый спирт), концентрации и соотношения реагентов; термический отжиг полученных соединений; анализ состава и структуры полученных соединений методами РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии.

Предложена новая методика синтеза гидроксолактата иттрия в присутствии оксида пропилена. Установлено, что при увеличении концентрации оксида пропилена (C = 0,56-0,98 M) уменьшается толщина волокон (d = 19-37 нм). Уменьшение толщины волокон также происходит в результате частичной замены воды на изопропиловый спирт в качестве растворителя.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00041.

[1] Yapryntsev, A. D., Baranchikov, A. E., Churakov, A. V., Kopitsa, G. P., Silvestrova, A. A., Golikova, M. V., Ivanov, V. K. (2021). *11*(48), 30195-30205.

Газовая чувствительность материалов на основе диоксида титана, легированного Cr(III) и Nb(V)

Гребенкина А.А., Куранов Д.Ю., Богданова А.П., Кривецкий В.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
nastya.greb@yandex.ru

Полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры позволяют детектировать большой спектр газов и летучих органических соединений (ЛОС). В литературе описаны сенсоры на основе нанокристаллического TiO_2, имеющего преимущество в стабильности при высоких температурах [1]. Однако чистый диоксид титана имеет высокое электрическое сопротивление, ограничивающее его применение в качестве сенсорного материала. Введение электронодонорных примесей, в частности Nb(V), позволяет повысить проводимость и увеличить сенсорный сигнал.

Тем не менее, спектр детектируемых веществ с помощью нанокристаллического TiO_2 весьма узок - ЛОС и сероводород, что обусловлено механизмом формирования сенсорного сигнала за счет окисления адсорбированных молекул ионами решеточного кислорода [1]. Это же обстоятельство обуславливает высокие рабочие температуры сенсоров, при которых наблюдается максимальный отклик.

Преимущества в долговременной стабильности данного материала делают актуальным поиск способов расширения спектра детектируемых соединений и понижения рабочей температуры для применения в перспективных газоаналитических системах, функционирующих по принципу машинного обоняния. В литературе описаны каталитические композиты в системе TiO_2-Cr_2O_3, на которых реализуется механизм селективного окисления углеводородов, детектирование которых обладает высокой актуальностью [2]. При этом возможно формирование смешанных фаз $Cr_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$, где n=6, 7, 8 [3].

В рамках данной работы TiO_2-4Nb, полученный по методу распылительного пиролиза в пламени [1] и синтезированный аналогичным методом Cr_2O_3 были механически перетерты в ступке. Суспензии порошков в α-терпинеоле были нанесены на подложки сенсоров. Сенсоры были отожжены при температуре 500°C в течение 24 часов.

Образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, измерены площади поверхности методом БЭТ и изучены их сенсорные свойства. Материалы на основе диоксида титана с 4 мол. % Nb(V) и 10, 20 мол. % Cr_2O_3 (TiO_2-4Nb-10Cr и TiO_2-4Nb-20Cr, соответственно) проявляют заметную чувствительность к ЛОС (формальдегиду и бензолу, рис. 1а, б). Их сигналы к ЛОС меньше, чем у сенсора на основе TiO_2-4Nb, однако наблюдается изменение температурного профиля в сторону уменьшения температуры максимального отклика. Чувствительность по отношению к сероводороду утрачивается, а высокие сигналы сенсора из TiO_2-4Nb наблюдаются в большом интервале температур (рис. 1в), что делает невозможным селективное детектирование ЛОС в присутствии сероводорода.

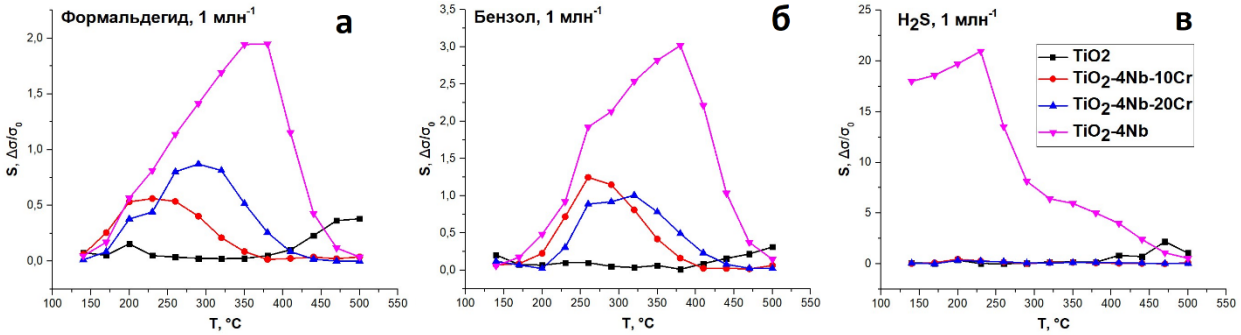


Рис. 2. *Зависимости сенсорного сигнала от температуры для различных материалов и газов*

Таким образом, сенсоры на основе композитных материалов, полученных путем смешения, позволяют добиться селективности по отношению к ЛОС, что вызвано, вероятно, формированием поверхностной смешанной фазы $Cr_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$.

[1] Kuranov D., Platonov V., Konstantinova E., Grebenkina A., Rumyantseva M., Polomoshnov S., Krivetskiy V. *Sensors and Actuators B: Chemical 396 (2023) 134618.*

[2] Swislocki S., Stöwe K., Maier F. *Journal of Catalysis 316 (2014) 219-230.*

[3] S. Sōmiya, S. Hirano, S. Kamiya. *Journal of Solid State Chemistry 25(3) (1978) 273-284.*

Синтез низкоразмерных структур $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$

Грушко А.А. [1], Умедов Ш.Т. [2], Григорьева А.В. [1,2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[2] Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия.

nastia.grushko@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется низкоразмерным галогенидам металлов, таким как галогенплюмбаты со структурой перовскита. Такие вещества обладают набором функциональных преимуществ, таких как прямозонность, высокие значения подвижности и времен жизни неравновесных носителей заряда, широкий диапазон оптического поглощения, широкие полосы флуоресценции. Существенными недостатками являются токсичность, склонность к гидролизу и окислению, фотохимическая деградация. Для решения этих проблем проводится поиск альтернативных бессвинцовых галогенидов, в число которых входят соединения Cu(I), Ag(I), Sn(II), Mn(II), Sb(III), Bi(III), In(III) и Sn(IV). Эти соединения не лишены недостатков. В том числе, ведется поиск путей формирования тонких пленок данных галогенидов.

В литературе отмечается, что низкоразмерные структуры галогенидов Cu^{+1} и Ag^{+1} с общей формулой CsM_2I_3, где M – медь и серебро обладают флуоресценцией, которая индуцирована образованием самозахваченных экситонов. Кроме того, они обладают высокой устойчивостью к воздействию воздуха и света, что также делает их одними из наиболее перспективных полупроводников для оптоэлектронных устройств нового поколения. В настоящее время мало изучены условия синтеза нанокристаллов $CsCu_2I_3$, а нанокристаллы $CsAg_2I_3$ получены не были. Так же в литературе не исследовалось формирование нанокристаллов твердых растворов $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$ (x = 0-2), которые могли бы обладать улучшенными оптоэлектронными свойствами. Получение наноструктур с заданной катионной стехиометрией растворными методами (синтез в мицеллах) является сложной химической задачей, требующей уточнения катионной стехиометрии образцов в полученных коллоидных частицах. Целью данного исследования являлся поиск условий формирования нанокристаллов фаз $CsCu_2I_3$ и $CsAg_2I_3$, а также твердых растворов общего состава $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$ (x=0-2) в нанокристаллическом состоянии, а также анализ катионной стехиометрии в полученных материалах с использованием набора методов.

В ходе работы методами горячей инжекции, антирастворителя и твердофазным методом были получены образцы фаз $CsCu_2I_3$, $CsAg_2I_3$ и смешанных составов $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$ (x = 0 – 2). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Катионная стехиометрия в продуктах исследовалась с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

С помощью МС ИСП определено катионное соотношение для образцов нанокристаллов теоретического состава $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$. Показано, что в образцах преобладает медь, в то время как содержание серебра значительно ниже теоретического. Таким образом, классический растворный синтез не позволил получить нанокристаллы смешанного состава $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$ (x = 0 - 2).

Согласно данным СЭМ и РСМА, метод горячей инжекции не оптимален для получения нанокристаллов $CsAg_2I_3$ и $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$, а метод антирастворителя - для $CsCu_2I_3$.

Нанокристаллы $CsAg_2I_3$, полученные методом антирастворителя, имеют нитевидную морфологию, то есть являются одномерными, их толщина варьируется от 300 нм до 4 мкм.

Методом горячей инжекции в диапазоне температур 180-185°C были получены нитевидные кристаллы $CsCu_2I_3$ шириной 100-300 нм, элементный состав которых соответствует теоретическому. Синтез смешанного состава $CsCu_{2-x}Ag_xI_3$ методом горячей инжекции приводит к образованию продукта с аналогичной микроструктурой, обогащенного медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-23-00585.

Оптические свойства массивов свободностоящих наностержней золота

Давиденко Н.К.[1], Сотничук С.В.[1], Напольский К.С.[1]

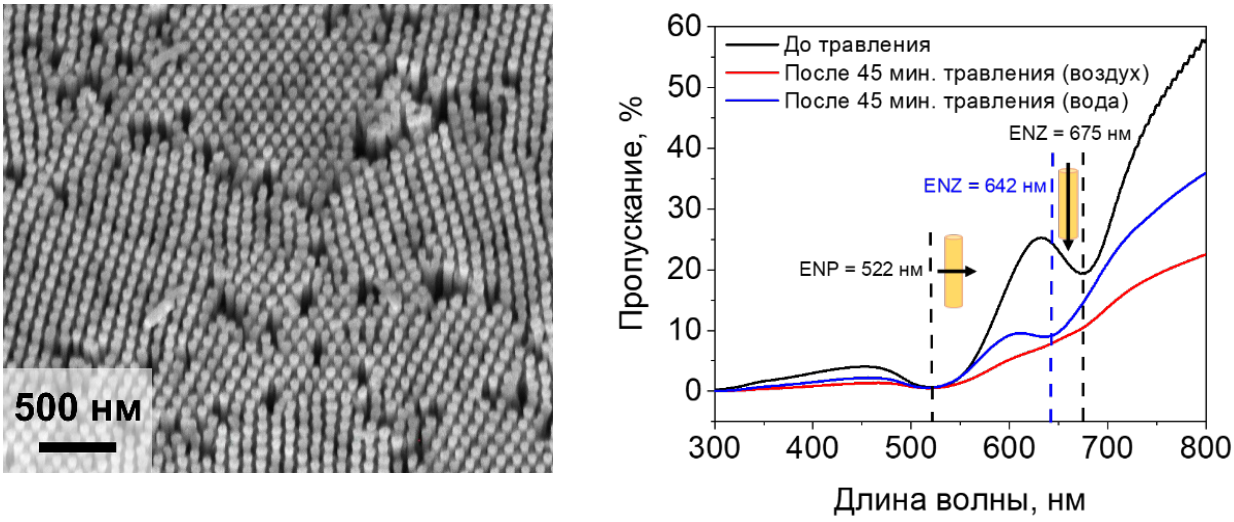
[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Nikolaykdvd763@gmail.com

В настоящее время массивы анизотропных металлических наностержней активно исследуются ввиду перспектив их применения в оптических и сенсорных материалах. Одним из методов синтеза таких наноструктур является темплатное электроосаждение металлов в пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). Этот метод достаточно прост в применении и позволяет получать массивы наностержней заданной длины и химического состава. Кроме того, для управления оптическими свойствами массивов наноструктур темплат может быть удален частично или полностью, а пространство между нанонитями заменено на среду с нужной диэлектрической проницаемостью.

Цель данной работы – разработка методики изготовления массивов свободностоящих золотых наностержней методом темплатного электроосаждения. Важной задачей являлось обеспечение вертикального расположения наностержней после частичного удаления темплата с сохранением прозрачности образца для изучения оптических свойств.

В ходе работы были получены пористые темплаты АОА толщиной 35 мкм, имеющие средний диаметр пор 35 нм и среднее расстояние между порами 100 нм. При помощи темплатного электроосаждения из коммерческого электролита золочения Экомет 04-ЗГ при потенциале −1,0 В были изготовлены массивы золотых наностержней различной длины от 435 до 1260 нм. После удаления сплошного Au слоя, выполняющего роль токосъемника, нанокомпозит с наностержнями приклеивали по периметру к предметным стеклам, чтобы ограничить необходимую область растворения АОА в 30 мМ растворе NaOH. Для нанокомпозита с длиной наностержней золота 750 нм и диаметром ~35 нм было обнаружено, что после 30 минут травления темплата наностержни сохраняют свое вертикальное расположение, длина выступающей части составляет ~100 нм (рис. 1а). При дальнейшем увеличении времени травления до 60 мин и более образуются пучки из 3-10 наностержней. Можно считать, что при факторе геометрической анизотропии (отношении длины наностержней к их диаметру) <6 удаётся сформировать вертикально расположенные свободностоящие наностержни без значимого агрегирования их концов.



(а) (б)

Рис. 1. *РЭМ-изображение свободностоящих наностержней золота после частичного растворения темплата АОА в течение 30 минут (а). Спектр пропускания p-поляризованного света для нанокомпозита Au/АОА с длиной наностержней 470 нм до травления темплата АОА (черная кривая), после травления темплата в течение 45 минут в воздушной (красная кривая) и водной (синяя кривая) средах (б). Угол падения излучения составляет 15°.*

Полученные нанокомпозиты Au/АОА являются гиперболическими метаматериалами (ГММ). В их спектрах пропускания наблюдаются два минимума, отвечающих колебаниям плазмона вдоль и поперек длинной оси наностержней (рис. 1б, черная кривая). Коротковолновый (поперечный) резонанс зависит преимущественно только от химического состава нанокомпозита, а длинноволновый (продольный) еще и от его структуры, длины наностержней и объемной доли металла.

В данной работе продемонстрирована возможность управления оптическими свойствами ГММ на основе наностержней золота как за счёт изменения их длины, так и с помощью замены среды, окружающей металлические наноструктуры. При увеличении длины наностержней от 435 нм до 1260 нм минимум пропускания света, соответствующий возбуждению плазмонного резонанса в продольном направлении, смещается в длинноволновую область на 15 нм. Наоборот, смещение в коротковолновую область на 30 нм наблюдается для образцов, в которых пространство между стержнями заменено на воду (рис. 1б, синяя кривая). Полученные массивы свободностоящих наностержней могут быть использованы для создания гиперболических метаматериалов с изменяемыми свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-73-10151-П.

Влияние кристаллографической ориентации подложки на скорость роста анодного оксида алюминия в H_2SeO_4

Девянина Н.П.[1], Кушнир С.Е.[1,2], Росляков И.В.[2], Лысков Н.В.[3], Напольский К.С.[1,2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Россия

devyaninanp@my.msu.ru

Анодный оксид алюминия (АОА) – материал, получаемый в ходе электрохимического окисления алюминия, в структуре которого имеются вертикальные поры субмикронного размера. АОА прост в производстве, масштабируем, обладает высокой химической, термической и механической стабильностью. Анодирование алюминия в кислых электролитах при периодически изменяющихся напряжении или плотности тока может быть использовано для формирования одномерных фотонных кристаллов (ФК) – материалов с упорядоченной структурой, приводящей к возникновению фотонных запрещённых зон (ФЗЗ) в оптическом диапазоне. Недостатком данного метода является зависимость кинетики формирования плёнок АОА от кристаллографической ориентации Al подложки [1], вызывающей отклонение положения ФЗЗ на различных участках образца и снижения коэффициента добротности пиков при съёмке спектров с области, включающей несколько зёрен.

Целью данной работы было изучить влияние напряжения и кристаллографической ориентации на скорость роста АОА и относительный сдвиг положения ФЗЗ ФК, полученных анодированием металла в H_2SeO_4.

В качестве исходного материала для получения пористых плёнок АОА использовали фольгу из высокочистого крупнозернистого алюминия толщиной 0,5 мм. Подложки механически полировали до зеркального блеска. После измерения карты высот при помощи оптической профилометрии и карты кристаллографической ориентации методом дифракции отражённых электронов проводили анодирование в 1,0 М H_2SeO_4 при температуре 0 °С в режиме модуляции напряжения от протёкшего заряда Q:

$$U = \frac{(U_{max} + U_{min})}{2} + \frac{(U_{max} - U_{min})}{2} * sin\left(\frac{2\pi Q}{Q_0}\right), \quad (1)$$

где U_{max} и U_{min} – максимальное и минимальное напряжение анодирования соответственно, Q_0 = 0,4 Кл – заряд, затрачиваемый на один цикл анодирования. Анодирование прекращали после 100 циклов.

Были получены образцы с модуляцией напряжения 5 В и с средним значением напряжения, $U_{ср} = (U_{max}+U_{min})/2$, от 22,5 до 42,5 В. После анодирования селективно удаляли АОА в смеси H_3PO_4 и CrO_3 при 70 °С, измеряли карту высот алюминиевой подложки, а затем анодировали её повторно в тех же условиях. После второго анодирования алюминиевую подложку селективно растворяли в растворе брома в метаноле. Для каждого ФК были построены карты положения ФЗЗ (минимума пропускания) на воздухе и в воде. Данные были сопоставлены с картой кристаллографической ориентации и картами высот Al до и после первого анодирования.

Экспериментально показано влияние кристаллографической ориентации зёрен Al на положение ФЗЗ в ФК из АОА. При $U_{ср} < 40$ В наиболее положительный сдвиг ФЗЗ наблюдается на зёрнах с ориентацией (100), наиболее отрицательный сдвиг – на гранях (111). При $U_{ср} > 40$ В эта зависимость меняется и набольший сдвиг положения ФЗЗ наблюдается на гранях (111), а наименьший – на Al(100).

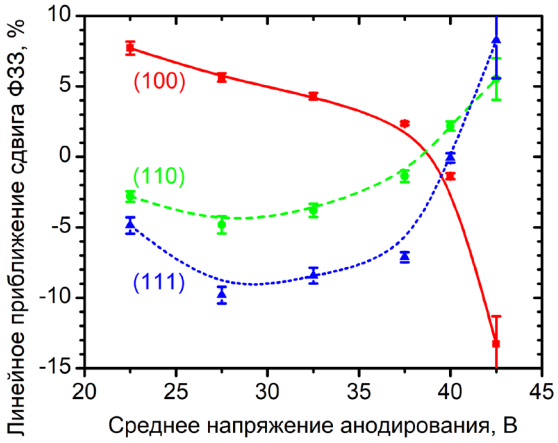


Рис. 1. *Зависимость относительного отклонения положения ФЗЗ на гранях с ориентацией (100), (110) и (111) от значения среднего напряжения.*

Анализ спектров пропускания, снятых при различных углах падения, показал, что сдвиг положения ФЗЗ обусловлен в основном изменением толщины АОА, в то время как эффективный показатель преломления от зерна к зерну изменяется слабо. Минимальное влияние кристаллографической ориентации на скорость роста АОА при анодировании в 1,0 М H_2SeO_4 при температуре 0 °С наблюдается при $U_{ср} = 40$ В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00973.

[1] Roslyakov I.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, No 49. P. 27511–27520.

2D и 3D SnO_2: вакансии кислорода и процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика

Добровольский А.А.[1,2], Приходченко П.В.[2], Румянцева М.Н.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

andraldobr@mail.ru

2D нанокристаллические полупроводниковые материалы перспективны для использования в газовых сенсорах ввиду их уникальных свойств: высокой удельной площади поверхности, хорошей термической стабильности и ожидаемой высокой сенсорной чувствительности в рамках хемосорбционного механизма. Но для наиболее часто используемых в качестве сенсорных материалов полупроводниковых оксидов (таких как SnO_2), нехарактерна слоистая структура, в связи с чем синтез их в форме 2D листов затруднителем и требует особых подходов, которые могут значительно влиять на морфологию и структуру получаемых материалов. Одним из вариантов для синтеза 2D SnO_2 является модификация пероксидного метода с использованием оксида графена в качестве подложки.

В настоящей работе из полученного по известной методике [1] композита пероксостанната аммония на оксиде графена в результате отжига при 300 и 500°C синтезировали образцы SnO_2(GO)-i, (i - температура отжига образца). Пероксидным методом, без использования оксида графена получили трёхмерные образцы SnO_2-perox-i. Прокаливанием при тех же температурах α-$SnO_2 \cdot xH_2O$ синтезировали образцы SnO_2-hyd-i.

По данным СЭМ, полученные серии образцов характеризуются разной морфологией: SnO_2-hyd-i представляет собой крупные плотные 3D агломераты кристаллитов, SnO_2-perox-i образован пористыми 3D агломератами, SnO_2(GO)-i воспроизводит 2D листовую структуру оксида графена. Согласно РФА, единственной кристаллической фазой во всех образцах является SnO_2 (касситерит). При этом для 3D образцов SnO_2-hyd-i и SnO_2-perox-i с увеличением температуры отжига наблюдалось резкое увеличение величины ОКР, а также падение удельной площади поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота. В случае 2D образцов SnO_2(GO)-i при повышении температуры отжига снижение площади поверхности было значительно меньшим, а величина ОКР не изменялась. В спектрах КР SnO_2-hyd-300 и SnO_2-perox-300 наблюдалась высокая интенсивность моды, связанной с кислородными вакансиями. Таким образом, данные образцы являются достаточно дефектными, что дополнительно подтвердили результаты ТПВ. Повышение температуры отжига до 500°C приводит к устранению дефицита кислорода в 3D образцах, снижение количества дефектов отражается в уменьшении интенсивности соответствующей моды в КР спектрах. Материалы 2D серии SnO_2(GO)-i оказались менее дефектными по сравнению с 3D образцами,

полученными при 300 °C, при этом их свойства оказались очень близки друг к другу. Таким образом, в отличие от 3D материалов, повышение температуры отжига для образцов SnO_2(GO)-i не привело к заметному изменению их структуры.

Для изучения сенсорных свойств полученных образцов SnO_2 в качестве модельного агента выбрали CO (20 ppm). В случае материалов, прокалённых при 300 °C, измерения проводили в температурном интервале 300 – 90°C с шагом в 30 градусов, для материалов, отожженных при 500°C, – интервале 500 – 200 °C с шагом в 50 градусов. 3D материалы SnO_2-perox-300 и SnO_2-hyd-300 демонстрируют максимальный сенсорный отклик (S) при T = 250°C. 2D материал SnO_2(GO)-300 практически не демонстрирует сенсорный отклик при детектировании CO в температурном интервале 300 – 90°C, несмотря на высокую удельную площадь поверхности. Это может быть связано с отсутствием вакансий, необходимых для хемосорбции кислорода, обеспечивающего окисление CO в указанном температурном интервале. Для 3D материалов SnO_2-perox-500 и SnO_2-hyd-500, несмотря на значительное уменьшение удельной площади поверхности, величины сенсорного отклика оказались близки к наблюдаемым для SnO_2-perox-300 и SnO_2-hyd-300, однако температура максимального отклика увеличилась до T = 400°C. Среди материалов, отожженных при 500°C, наибольший сенсорный отклик получен в случае 2D SnO_2(GO)-500. Можно предположить, что при T = 300 – 500°C окисление CO происходит за счёт решёточного кислорода по механизму Марса – ван Кревелена. В этом случае 2D материал с высокой удельной площадью поверхности показал наилучшие результаты.

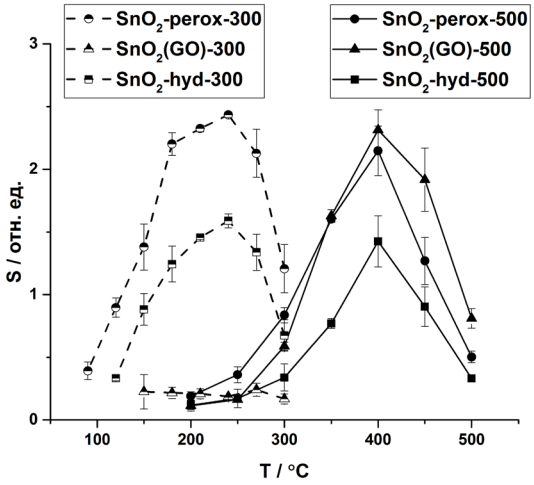


Рис. 1 *Температурные зависимости сенсорного отклика SnO_2 при детектировании CO*

[1] Alexey A. Mikhaylov, Alexander G. Medvedev, Dmitry A. Grishanov, Eldho Edison, Madhavi Srinivasan, Sergey Sladkevich, Jenny Gun, Petr V. Prikhodchenko, Ovadia Lev. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8 (2020) 5485-5494.*

Строение и функциональные свойства мембран из оксида графена по данным сорбционных экспериментов и спектроскопии ЭПР

Каплин А.В.[1,2], Еремина Е.А.[1], Чумакова Н.А.[1,2], Матвеев М.В.[1,2], Коробов М.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] ФИЦ химической физики общества РАН, 119991, Москва, Россия,

alex1997kaplin@mail.ru

Оксид графита – слоистый материал, получаемый окислением графита в кислой среде. Существует два основных способа получения оксида графита — методы Хаммерса и Броди. Полученные этими методами материалы (HGO и BGO) различаются степенью окисления, составом кислородсодержащих групп, а также способностью набухать в полярных жидкостях; HGO набухает сильнее, чем BGO. Мембраны, изготовленные из суспензий оксида графена, способны удерживать газы, сорбировать, разделять и очищать многие полярные жидкости.

В данной работе получены данные по сорбции ацетонитрила и воды HGO и BGO, а также мембранами, изготовленными из этих порошков методом вакуумной фильтрации, и сопоставлены с ориентационным параметром порядка для мембран. Упорядочение слоев оксида графена в мембранах определялось с помощью метода спинового зонда. Установлено, что параметры порядка спиновых зондов в различных мембранах существенно различаются и находятся в диапазоне P20= 0,2 – 0,5. Также было показано, что значения равновесной сорбции ацетонитрила при комнатной температуре различны как для разных мембран, так и для мембран и соответствующих порошков. Напротив, значения равновесной сорбции воды были одинаковыми для порошков оксида графита и всех мембран, сформированных из этих порошков.

Полученные экспериментальные данные [1] свидетельствуют о том, что сорбционные свойства мембран зависят от их внутренней структуры; однако эта зависимость сложна и требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-29-00544.

[1] A.V. Kaplin, A. T. Rebrikova, E. A. Eremina, N. A. Chumakova, N. V. Avramenko, M. V. Korobov. *Membranes. 13. (2023).* 13*(1), 53.*

Реакционная способность нанокристаллических оксидов ZnO, In_2O_3, SnO_2 при взаимодействии «твёрдое тело – газ» в условиях фотоактивации

Кутуков П.С.[1], Румянцева М.Н.[1], Чижов А.С.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

pavel.kutukov@chemistry.msu.ru

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500 °C (термическая активация). Перспективным способом снижения энергопотребления сенсоров является замена термической активации на фотонную активацию. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова в атмосфере, содержащей ацетон (300 ppm в синтетическом воздухе или смеси He + 100 ppm O_2) или формальдегид (60 ppm в смеси He + 100 ppm O_2), в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 нм) методами *in situ* масс-спектрометрии и *in situ* ИК-спектроскопии диффузного рассеяния (DRIFTS).

Образцы исследуемых оксидов были синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In_2O_3 и SnO_2 – золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Отжиг производился при 300 °C для ZnO и при 500 °C для In_2O_3 и SnO_2 для получения материалов с сопоставимым размером кристаллитов (порядка 15 нм). Для создания атмосферы, содержащей требуемую концентрацию газов-аналитов, был изготовлен специализированный источник микропотоков, основанный на диффузии паров аналитов через фторопластовую мембрану. Для проведения *in situ* масс-спектрометрических измерений была изготовлена проточная ячейка, работающая в режиме реактора идеального смешения, позволяющая пропускать над нагретыми до заданной температуры твёрдыми образцами потоки различных газов и производить одновременное УФ облучение образца [1].

Методами *in situ* масс-спектрометрии и *in situ* ИК-спектроскопии было установлено, что в темновых условиях на поверхности исследуемых оксидов наблюдается адсорбция ацетона. В случае ZnO, адсорбция ацетона сопровождается его частичным окислением и образованием карбоксильных групп на поверхности оксида (рис. 1). Окисление ацетона ускоряется с ростом температуры, а также в условиях фотоактивации [2]. Для In_2O_3 и SnO_2, в диапазоне температур 30–100 °C, как в темновых условиях, так и при фотоактивации, не характерно образование карбоксильных групп на поверхности. При повышенной температуре (100 °C) для In_2O_3 и SnO_2 практически полностью подавляется адсорбция ацетона на поверхности этих оксидов. В условиях фотоактивации наблюдается фотодесорбция ацетона с поверхности оксидов индия и олова.

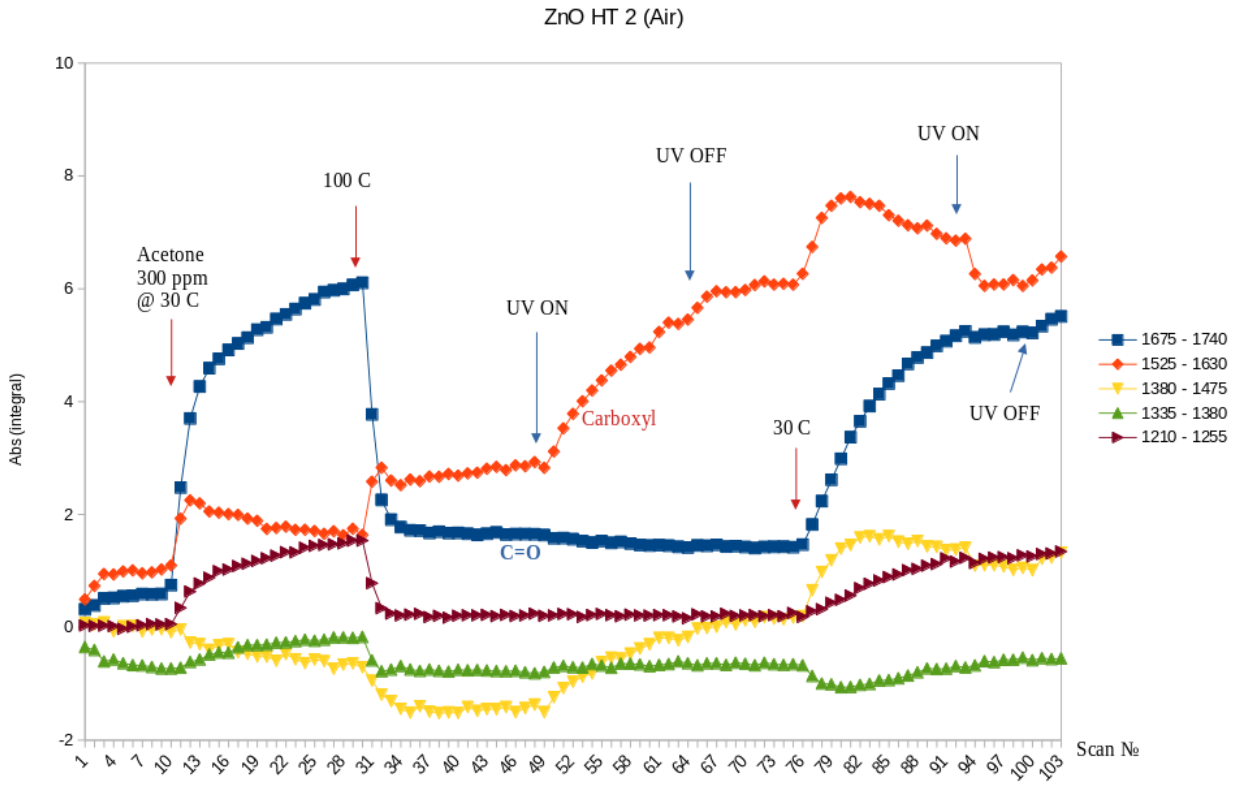


Рис. 1. *Пример кинетических кривых, построенных на основе интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения адсорбатов ацетона на ZnO, определённых методом TR-DRIFTS.*

Методом *in situ* масс-спектрометрии было показано, что в случае формальдегида обратимая хемосорбция происходит только на поверхности оксидов индия и олова, в случае же ZnO процесс сопровождается окислением формальдегида, с образованием формиатов, гидрокарбонатов и нейтральных карбонатов разной дентатности. При УФ-активации для оксидов индия и олова характерна фотодесорбция и темновая реадсорбция формальдегида, в то время как для ZnO УФ-обучение лишь ускоряет окислительные процессы. Увеличение температуры для всех оксидов приводит к ускорению окисления, и процессы адсорбции-десорбции, в случае In_2O_3 и SnO_2, оказываются почти полностью подавлены при температуре 150 °C.

[1] Artem Chizhov, Pavel Kutukov, Alexander Gulin, Artyom Astafiev, Marina Rumyantseva. *Chemosensors* 10 (2022) 147.

[2] Artem Chizhov, Pavel Kutukov, Alexander Gulin, Artyom Astafiev, Marina Rumyantseva. *Micromachines* 14 (2023) 912.

Фазовые превращения наночастиц CeO_2 в фосфатных буферных растворах: структура и свойства продуктов переформирования

Листова А.Л.[1], Кузенкова А.С.[1], Неволин Ю.М.[2], Япаскурт В.О.[1], Новичков Д.А.[1], Плахова Т.В.[1], Романчук А.Ю.[1], Калмыков С.Н.[1]

[1] *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1,*
[2] *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31к4*

alvovna@yandex.ru

В условиях растущего спроса на энергию страны всего мира ведут активную работу по переходу к экологически чистому энергетическому циклу, который подразумевает безопасное производство топлива, его эксплуатацию, дальнейшую переработку или захоронение. Диоксид церия является перспективным функциональным материалом для применения в различных сферах промышленности, в том числе в составе высокоэффективных электро- и фотокатализаторов. Быстрорастущий спрос на материалы на основе церия приводит к их попаданию и накоплению в окружающей среде. На данный момент количество выбросов церия на разных стадиях производства, из автомобильных газов, отходов электроники или другими способами достигает 10000 тонн в год и с течением времени будет лишь увеличиваться [1].

С другой стороны, церий является одним из основных нерадиоактивных аналогов плутония – опасного радионуклида, обладающего высокой радиотоксичностью и входящего в состав отработавшего ядерного топлива. Диоксиды церия и плутония кристаллизуются в структурный тип флюорита и имеют близкие параметры решетки и ионные радиусы. Кроме того, для церия характерно существование в степенях окисления +3 и +4, что напоминает плутоний в восстановительных средах. Изучение поведения наночастиц диоксида церия в водных растворах различного состава необходимо для надежного предсказания поведения плутония в окружающей среде.

Согласно литературным данным, присутствие растворимых фосфатов может оказывать значительное влияние на химические и физические свойства соединений церия [2]. В исследованиях судьбы наночастиц CeO_2 в окружающей среде отмечается возможность образования из них фосфата церия при наличии фосфат-анионов. При этом структура, состав и свойства образующихся соединений до сих пор не изучены, так же, как и механизмы их образования. Целью данной работы стало исследование структуры и свойств продуктов переформирования наночастиц диоксида церия в фосфатных буферных растворах различного состава.

Для изучения этого вопроса на первом этапе был проведён синтез наночастиц CeO_2 методом быстрого химического осаждения из 0,1М раствора Ce(IV) водным раствором аммиака. Далее проводилась гидротермальная (ГТ) обработка наночастиц диоксида церия в 1М натрий-, калий- и аммоний-фосфатных буферных растворах при

pH~5 и pH~8 при T=150-200°C. Продукты переформирования были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи L_3 края Ce (XANES).

Дифракционные картины образовавшихся твердых фаз в аммоний-фосфатных буферах при pH = 4,6 и 7,3 схожи с известной в литературе структурой $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [3]. По данным СЭМ образец имеет морфологию подушечек размером от 50 до 400 нм. При переформировании CeO_2 в калий-фосфатных буферах при разных значениях pH образовались двухфазные образцы, при этом доминирующая фаза изоструктурна $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Структуру примесной фазы на данный момент установить не удалось. На микрофотографиях образца, образовавшегося после ГТ обработки CeO_2 в калий-фосфатном буфере при pH = 4,8, частицы имеют морфологию подушечек размером от 80 до 600 нм. При pH буфера 7,5 наблюдается образование тетрагональных бипирамид длиной от 2 до 8 мкм. Структуры твёрдых фаз, образовавшихся при переформировании CeO_2 в натрий-фосфатных буферах при pH = 4,4 и 7,7, значительно отличаются от структуры $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Морфология продуктов переформирования при pH = 4,4 представляет собой пластинчатые частицы размером от 0,2 до 0,6 мкм, а при pH = 7,7 – усеченные гексагональные бипирамиды длиной от 0,2 до 4 мкм.

По данным XANES во всех продуктах переформирования церий остается в четырехвалентной форме. Форма XANES спектра, полученного с твёрдой фазы, образовавшейся в натрий-фосфатном буфере, отличается от продуктов переформирования в калий- и аммоний-фосфатных буферах. Этот факт может быть связан с различием структур смешанных фосфатов Ce(IV), что согласуется с данными РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10056.

[1] Bernd Giese, Fred Klaessig. Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment // Sci. Rep. 2018. Vol. 8(1) P. 1565-1583.
[2] Jessica T. Dahle, Ken Livi. Effects of pH and phosphate on CeO_2 nanoparticle dissolution. – Chem, 2014, 119. – P. 1365-1371.
[3] Miguel A. Salvado, Pilar Pertierra. Crystal Structure of a Cerium(IV) Bis(phosphate) Derivative // Am. Ch. Soc. 2007. Vol. 129(36):10970-1.

Исследование свойств нановолокон $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ как материалов для газовых сенсоров, синтезированных методом электроспиннинга

Малинин Н.М.[1], Платонов В.Б.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

malinin2123@gmail.com, agnes1992@yandex.ru

На данный момент все больше внимания уделяется сложным оксидам со структурой типа перовскита ABO_3 как к перспективным функциональным материалам, находящие свое применение при создании газовых фильтров, твердооксидных топливных элементов, катализаторов, а также при изготовлении газовых сенсоров. Возможность в широких пределах замещать ионы в обоих катионных подрешётках, в позициях A и B, позволяет оптимальным образом подбирать состав чувствительного материала чтобы обеспечить наилучшие показатели газовых датчиков.

Волокна $LaFeO_3$ и $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0.01, 0.017, 0.03 согласно данным элементного анализа) были получены методом электроспиннинга (ЭС) из прекурсорсодержащего полимерного раствора с дальнейшим отжигом. Для определения оптимальной температуры отжига была проведена термическая обработка материалов на основе чистого $LaFeO_3$ в диапазоне 500-900ºC с последующим анализом полученных веществ методом порошковой дифракции (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и исследованием сенсорных свойств. По итогам проведенной работы была выявлена оптимальная температура отжига полимерных волокон – 600ºC, при которой были синтезированы все последующие материалы.

Далее методом ЭС была получена серия образцов $LaFeO_3$ с различным содержанием стронция. Анализ фазового состава показал, что введение стронция в состав $LaFeO_3$ не привело к появлению дополнительных фаз, что может свидетельствовать о внедрении Sr в катионную подрешётку перовскита. При этом увеличение содержания стронция в материале привело к уменьшению ОКР, что можно объяснить сегрегацией аморфной фазы, содержащей стронций, не вошедший в кристаллическую структуру, на поверхности $LaFeO_3$, что препятствует диффузионному росту частиц основной фазы. Также наблюдается небольшое смещение рефлексов на дифрактограммах в область больших углов при легировании. Данный эффект можно объяснить образованием ионов Fe^{4+} в ходе гетеровалентного замещения La^{3+} на Sr^{2+} в позициях железа (как один из возможных механизмов компенсации заряда в материале). Данное предположение согласуется с литературными данными [1].

Исследование морфологии полученных материалов с помощью СЭМ показало, что легированные стронцием волокна $LaFeO_3$ сохранили трехмерную губчатую структуру с бимодальным распределением пор, способствующую эффективной транспортировке газов в объеме материала. В сравнении с чистым $LaFeO_3$ ИК-спектры серии образцов со Sr дополнительных мод колебаний не содержат. Методом низкотемпературной адсорбции азота была определена удельная площадь поверхности полученных образцов.

Измерение сенсорных свойств показало увеличение отклика легированных стронцием материалов на пары ацетона. Анализ литературы показал, что причиной такого поведения служит увеличение концентрации свободных носителей заряда (дырок) в материалах в результате замещения ионов La^{3+} на Sr^{2+} в катионной подрешётке перовскита [2]. Компенсация заряда при этом может осуществляться по нескольким механизмам: при помощи кислородной нестехиометрии либо изменением зарядового состояния железа с 3+ на 4+, о чем было упомянуто ранее. При этом среди всей серии образцов наилучшие результаты продемонстрировал материал с 1 ат.% Sr. Наблюдаемая селективная чувствительность образцов к ацетону, объясняется многоэлектронностью процесса окисления данного газа хемосорбированным кислородом по сравнению с CO и NH_3.

Также была проведена серия сенсорных измерений с чередованием сухого и влажного воздуха. Во влажных условиях наблюдается двукратное уменьшение сенсорного сигнала, связанное с конкуренцией газов-загрязнителей с парами воды за активные центры адсорбции на поверхности материала. Однако вместе с тем образец с 1 ат.% Sr демонстрирует высокую стабильность к воздействию влаги. После нескольких циклов измерений во влажном воздухе величина сенсорного сигнала и в сухом и во влажном воздухе остается неизменной.

Таким образом, по отработанной методике синтеза $LaFeO_3$ была получена серия образцов феррита лантана с различным содержанием Sr. Для $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ было проведено исследование структуры, состава, электрофизических свойств и реакционной способности при взаимодействии с газами. Выявлено значительное увеличение сенсорного сигнала на ацетон при замещении La на Sr.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01093.

[1] G. Pecchi, M. G. Jiliberto, A. Buljan, и E. J. Delgado, *Solid State Ionics*, 187, 1, 27–32, 2011,.
[2] A. Cyza *и др.*, *Catalysts*, т. 10, 9, 954, 2020.

Модифицирование оксида графена для контроля его транспортных свойств

Митюшев Н.Д.[1,2], Панин Г.Н.[2], Баранов А.Н.[2,3]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, Москва, Россия
[2]ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия
[3]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

nikita.mit55@gmail.com

С учетом постоянного роста хранящейся информации и необходимых мощностей для обработки данных разрабатываются новые 2D материалы для нейроморфных вычислений, одним из таких перспективных материалов является оксид графена (GO). Благодаря уникальному свойству к образованию проводящих нитей (филаментов) при приложении напряжения, данный материал может быть использован для создания мемристоров, энергонезависимых ячеек памяти и даже вычислительных блоков. Целью данной работы было произвести модификацию оксида графена путем восстановления в гидротермальных условиях в присутствии фторид ионов для контроля проводящих свойств оксида графена. Помимо этого решалась проблема переноса восстановленных пленок на измерительные структуры.

Подготовка измерительных структур включала в себя: нанесение золя оксида графена на кремниевую подложку Si/SiO_2, термическую обработку, восстановление в гидротермальных условиях в присутствии в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты или гидразина и фторид ионов, растворение плавиковой кислотой слоя оксида кремния и последующий перенос пленки на измерительные структуры.

Морфология полученных пленок, исследованная с помощью РЭМ и ПЭМ, доказывает сращивание частиц в латеральной плоскости. С помощью методов КР, ИК и РФЭС спектроскопии были проанализированы промежуточные формы восстановления полученных образцов оксида графена, их химический состав, а также важнейшие функциональные группы [1]. Исходя из полученных данных, была предложена схема одностадийного процесса восстановления, фторирования и допирования азотом оксида графена (рис. 1).

С помощью ВАХ была проанализирована проводимость полученных материалов в латеральной и вертикальных геометриях, а также оценен вклад графитизированного азота, который является донорным центром.

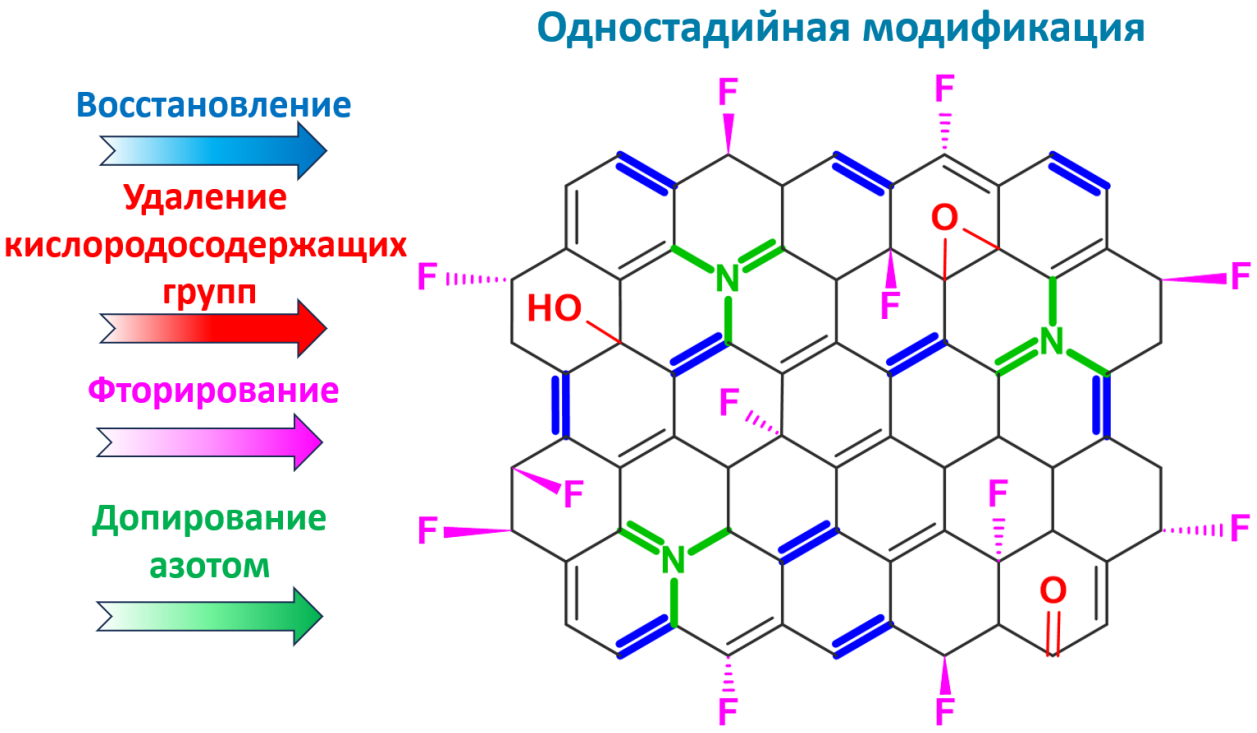


Рис. 1. *Схема одностадийного процесса восстановления и фторирования оксида графена в гидротермальных условиях.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-49-00159.

[1] Nikita Mitiushev, Eugene Kabachkov, Kirill Laptinskiy, Anatoly Firsov, Gennady Panin, Andrei Baranov. One-stage process of reduction, fluorination, and doping with nitrogen of graphene oxide films. *ACS Applied Materials & Interfaces (2023) принята к печати.*

Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3

Можаров Я.М.[1], Марикуца А.В.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

yarik.mozh@gmail.com

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере V_2O_5, In_2O_3 и $InVO_4$ и определение механизма взаимодействия $InVO_4$ с NO_2 в сухой и влажной атмосфере.

Всего было синтезировано 5 образцов состава In_2O_3, V_2O_5, $InVO_4$. Образец In_2O_3 был получен методом осаждения, образцы V_2O_5-SG, $InVO_4$-SG и V_2O_5-HT, $InVO_4$-HT – золь-гель и гидротермальным методом соответственно. Средний размер кристаллитов полученных образцов составил от 20 до 50 нм, а площадь поверхности от 9 до 18 $м^2/г$.

Согласно результатам РФА, все образцы, кроме V_2O_5-SG, получились однофазными, в образце V_2O_5-SG присутствует примесь VO_2.

На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и для NO_2 в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсор на основе $InVO_4$-HT обладает высокой селективностью к NO_2 при температуре 100-200 ^oC и более высоким сенсорным сигналом к NO_2 по сравнению с простыми оксидами. Были проведены измерения газовой чувствительности на NO_2 во влажной среде. Показано, что сенсорный сигнал на NO_2 растет с увеличением влажности.

Механизм взаимодействия с газами-восстановителями был исследован методом ИК-in-situ спектроскопии. Было установлено, что в In_2O_3 и $InVO_4$ наблюдаются пики, соответствующие NO_2^- и NO_3^-, в $InVO_4$ дополнительно наблюдаются пики, соответствующие NO и NO_2. Наличие дополнительных пиков свидетельствует о наличии дополнительного механизма, чем объясняется более высокая газовая чувствительность. Во влажной среде интенсивность пика NO_2^- и одного из пиков NO_3^- повышается, что свидетельствует о протекании дополнительной реакции их образования с

использованием молекул воды, чем обусловлено повышение газовой чувствительности. Нами был предложен следующий механизм реакции:

В сухой среде: $NO_{2\,(г)} + e^- = NO_2^-{}_{(адс)}$ (1)

$O_O^X + 2\,NO_{2\,(г)} = (NO_3^-)_O^+ + NO_2^-{}_{(адс)}$ (2)

$V_O^{2+} + e^- + NO_2^-{}_{(адс)} = NO_{\,(адс)} + O_O^X$ (3)

Дополнительно во влажной среде:

$2\,NO_{2\,(г)} + H_2O_{\,(г)} = NO_3^-{}_{(адс)} + NO_2^-{}_{(адс)} + 2\,H^+_{(адс)}$ (4)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10038.

Синтез и in situ мониторинг роста наноразмерного диоксида церия из молекулярных прекурсоров

Никандров Н.М.[1], Цымбаренко Д. М.[1]

[1]*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*tsymbarenko@gmail.com

Наночастицы диоксида церия применяются в различных отраслях: в составе покрытий, поглощающих УФ-излучение, в гетерогенных катализаторах, в газовых сенсорах для обнаружения примесей с низкой концентрацией и т.д. Для использования наночастиц диоксида церия в качестве носителя в гетерогенных катализаторах важной задачей является получение наночастиц диоксида церия с контролируемым размером частиц. Перспективным методом решения данной задачи является синтез наночастиц диоксида церия из гексаядерных оксо- и гидроксокарбоксилатов церия, в которых остовы $[Ce_6O_8]^{8+}$ и $[Ce_6O_4(OH)_4]^{12+}$ изоструктурны диоксиду церия, что позволяет рассматривать подобные гексаядерные карбоксилаты церия в качестве монодисперсных наночастиц диоксида церия, стабилизированных органическими лигандами. Нанесение палладия на синтезированный из таких соединений носитель позволяет использовать полученный гетерогенный катализатор в реакции селективного гидрирования фенилацетилена.

В настоящей работе выработаны методики воспроизводимого синтеза соединений $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$ и $Ce_6O_4(OH)_4(piv)_{12}(deta)_2$ (piv^- - пивалат-анион, deta – диэтилентриамин) с помощью реакции контролируемого гидролиза [1], а также наночастиц диоксида церия в результате сольвотермальной обработки полученных комплексов в диметилформамиде, ацетонитриле, изопропаноле и метаноле. Методами РФА, РСА, ТГА и полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF) исследована структура и термическое поведение соединений. По данным PDF и РФА в результате гидролиза гексаядерных карбоксилатов церия образуются наночастицы диоксида церия размером около 2 нм. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхность наночастиц диоксида церия, полученных в диметилформамиде составляет 97 $м^2/г$.

С помощью эксперимента по полному рентгеновскому рассеянию в лабораторных условиях с использованием оригинальных методов сбора и анализа данных [2] был впервые исследован *in situ* процесс гидролиза комплекса $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$, в результате которого формируются наночастицы диоксида церия. Показано, что выдерживание раствора $Ce_6O_8(piv)_8(deta)_4$ в диметилформамиде при 120˚C в течение 2 часов приводит к увеличению дальности порядка на экспериментальных кривых PDF, а также к увеличению интенсивности пиков, соответствующих межатомным расстояниям Ce–O и Ce–Ce, что связано с постепенным ростом остова $\{Ce_xO_y\}$ с ~ 6 до 13Å и формированием периодической структуры диоксида церия.

Наночастицы CeO_2 использованы в качестве носителя для получения катализатора Pd/CeO_2 методом пропитки раствором H_2PdCl_4. Полученная система показала

высокую каталитическую активность в реакции селективного гидрирования фенилацетилена, при этом селективность по отношению к стиролу составила 92%.

Работа была поддержана грантом РНФ 22-73-10089.

Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. Кустову А.Л. и к.х.н., с.н.с. Шестеркиной А.А. за помощь в проведении экспериментов по селективному гидрированию фенилацетилена.

[1] D. Grebenyuk, I. Martynova, D. Tsymbarenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019,** 26, 3103–3111.
[2] D. Tsymbarenko, D. Grebenyuk, M. Burlakova, M. Zobel, *J. Appl. Cryst.* **2022**, 55, 890–900.

Использование двухстадийной программы отжига для подавления рекристаллизации в тонких плёнках Pt-Rh/Zr

Плешаков Г.А.[1,2], Калинин И.А.[1,2], Иванов А.В.[1,3], Росляков И.В.[1], Напольский К.С.[1,2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[3] *Сколковкий институт науки и технологий, 121205, Москва, Россия,*

georgij.pleshakov.03@mail.ru

В настоящее время тонкие плёнки на основе платины (Pt) используются во многих отраслях науки и технологии, в том числе при изготовлении микронагревателей для газовых сенсоров. Однако в ходе эксплуатации при высоких температурах такие устройства могут деградировать вследствие явления рекристаллизации, вызывающей кратное увеличение электрического сопротивления. Подавить рекристаллизацию и увеличить термическую устойчивость плёнок позволяет легирование платины тугоплавкими металлами и создание композитов с тугоплавкими оксидами. В качестве легирующего компонента чаще всего используют родий (Rh), образующий с платиной твёрдые растворы, температура плавления которых выше, чем у чистой платины. Среди тугоплавких оксидов наибольшее распространение получил диоксид циркония (ZrO_2), который в результате отжига сегрегирует на поверхности зёрен платины и подавляет рекристаллизацию. Необходимым условием обеспечения долговременной стабильности тонкоплёночных устройств является проведение рекристаллизационного отжига при температурах, превышающих рабочие.

Целью данной работы стала разработка программы отжига тонкоплёночных гетероструктур Pt-Rh/Zr для создания на их основе микронагревателей для газовых сенсоров с продолжительным сроком службы.

В качестве подложек для пленок Pt-Rh/Zr использовали пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), обладающие рядом преимуществ над широко используемыми в промышленности подложками на основе кремния. Плёнки Pt-Rh/Zr были получены методом магнетронного напыления при рабочем давлении Ar ~10^{-2} мбар, причём слои Zr толщиной 9 нм и $Pt_{81}Rh_{19}$ (далее Pt-Rh) толщиной 16 нм наносились поочередно. Общая толщина плёнок составила 250 нм, что соответствует 10 слоям каждого из используемых материалов. Плёнки Pt-Rh толщиной 250 нм получали в тех же условиях и использовали в качестве образца сравнения.

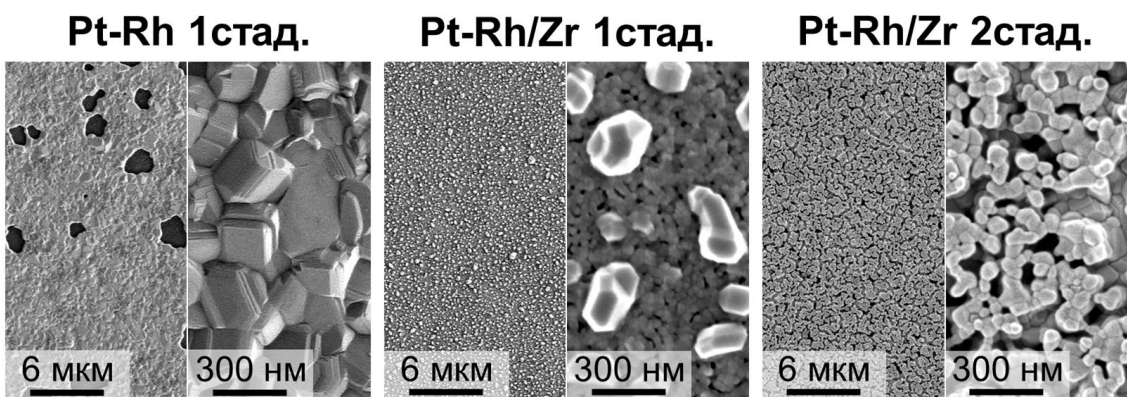


Рис. 1. *РЭМ изображения плёнок Pt-Rh и Pt-Rh/Zr после отжига при 900 °C в течение 12 часов.*

В результате работы было установлено, что одностадийный отжиг (12 часов при 900 °C) плёнок Pt-Rh приводит к рекристаллизации и увеличению размера зёрен относительно неотожжённых образцов до 496 ± 120 нм (рис. 1). Кроме того, формируется значительное число сквозных дефектов. Плёнки Pt-Rh/Zr, отожжённые в аналогичных условиях представляют собой мелкокристаллический слой, обогащённый цирконием, на поверхности которого находятся крупные кристаллиты, обогащённые платиной. Средний размер кристаллитов в данном случае составил 202 ± 69 нм. Для плёнок Pt-Rh/Zr предложена двухстадийная программа отжига (4 часа при 450 °C, затем 12 часов при 900 °C), первая низкотемпературная стадия которой необходима для полного окисления Zr в объёме плёнки. Двухстадийная программа отжига позволила получить плёнки с существенно более однородной морфологией: кристаллиты материала плёнки имеют столбчатую «каньонную» структуру, высота кристаллитов примерно равна толщине плёнки (250 нм), средний размер зёрен составил 60 ± 27 нм. Плёнки Pt-Rh окончательно потеряли электрическую проводимость после отжига при 1000 °C, в то время как удельное сопротивление плёнок Pt-Rh/Zr после одностадийного отжига при 1000 °C составило 12×10^{-6} Ом×м. Тонкие плёнки Pt-Rh/Zr после двухстадийного отжига при 450 – 1000 °C обладали удельным сопротивлением 27×10^{-6} Ом×м. Таким образом, разделение процессов окисления тугоплавкого металла и рекристаллизации сплава на основе платины имеет решающее значение для получения проводящих плёнок с однородной морфологией, необходимых для создания стабильных микронагревателей и других тонкоплёночных устройств, работающих при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №075-15-2021-1353 «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов» Министерства науки и высшего образования РФ.

Влияние теплопередачи и угла смачивания на течение конденсируемых газов через нанопористые мембраны анодного оксида алюминия

Подголин С.К.[1], Лоймер Т.[2], Петухов Д.И.[3], Елисеев А.А.[1]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: s.podgolin@gmail.com
[2] Институт механики жидкости и теплопередачи, Венский технический университет, 1060 Вена, Австрия
[3] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Процессы переноса пара и фазового перехода жидкость-пар в нанопористых средах играют важную роль в различных областях применения, например, при дистилляции воды с воздушным зазором, охлаждении мощной электроники, разделении смесей технологического и природного газов, катализе и функционировании топливных элементов. При этом, эффекты капиллярной конденсации могут играть как положительную роль – одновременное увеличение селективности и проницаемости мембраны по конденсирующемуся компоненту, так и отрицательную – конденсация воды в газодиффузионных слоях топливных элементов, приводящая к резкому падению их мощности. Изучение эффекта капиллярной конденсации было начато несколькими авторами новаторских работ – Раймом, Хвангом и Ли, использовавших уравнение Кельвина для оценки давления капиллярной конденсации и уравнение Юнга–Лапласа для расчета разности давлений в конденсированной фазе. Позже их подход к описанию течения газа в режиме капиллярной конденсации был назван «классической капиллярной теорией». Однако, увеличение интереса к изучению и применению эффектов капиллярной конденсации и испарения в каналах нанометрового размера для реализации различных задач мембранного разделения веществ требует более детального и точного описания протекающих процессов. В настоящей работе мы раскрываем реальные граничные условия, основанные на результатах прямых измерений температуры со стороны испаряющегося мениска мембраны.

Таким образом, в настоящей работе мы предлагаем модель, учитывающую теплопередачу от конденсирующегося к испаряющемуся мениску, различные граничные условия для теплопередачи от окружающей среды к мембране и различную смачиваемость стенки поры конденсатом. Экспериментальное исследование проницаемости анодного оксида алюминия в режиме капиллярной конденсации проведено с использованием двух конденсирующихся газов с совершенно разными свойствами: изобутана и 1-хлор-1,1-дифторэтана (фреон 142b). Граничные условия для теплопередачи были определены на основе измерений температуры мембраны на стороне испаряющегося мениска. Определенные граничные условия позволяют обеспечить превосходную подгонку полученных экспериментальных данных.

а) *б)*

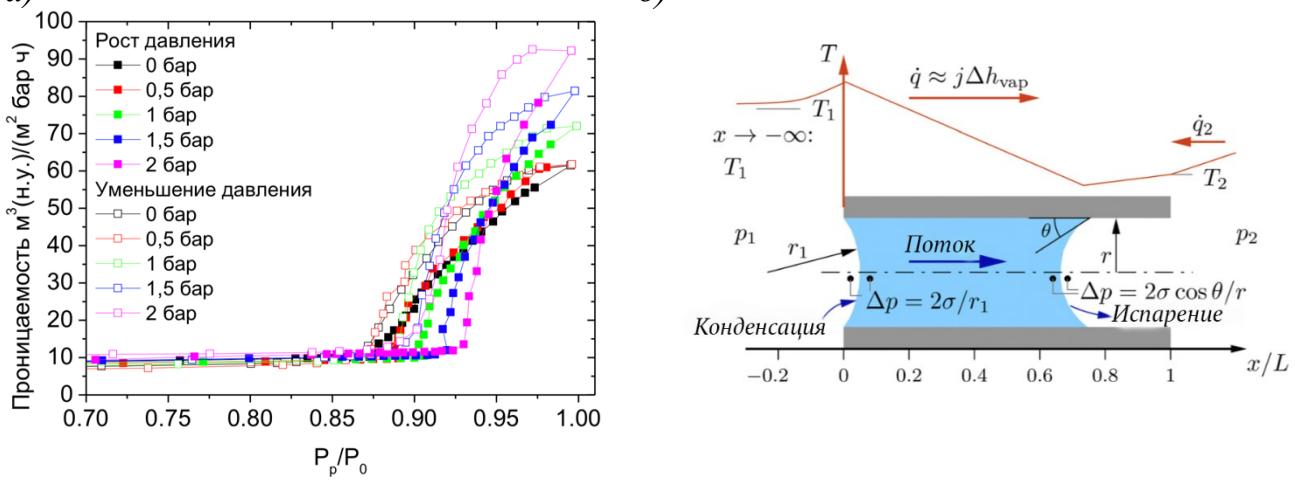


Рис. 1. *Зависимость проницаемости мембраны AAO25 по изобутану от нормированного давления при различном давлении в пермеатном объеме (а) и схематическое изображение потоков, фазовых переходов и распределения температур, используемых в одномерной модели процесса капиллярной конденсации (б).*

Экспериментально и теоретически исследован поток изобутана и фреона 142b (1-хлор-1,1-дифторэтана) через анодные мембраны из оксида алюминия с диаметром пор от 25 до 80 нм в режиме капиллярной конденсации. Эффект капиллярной конденсации увеличивает проницаемость мембраны для конденсируемых газов с 25 до 150 м^3/(м^2 бар ч) при определенных условиях. Для описания экспериментальных результатов предложена модель, учитывающая теплопередачу от конденсирующегося мениска к испаряющемуся, различные граничные условия для теплопередачи между окружающей средой и мембраной и смачиваемость стенки поры. Предложенная модель указывает на большое влияние подвода тепла из окружающей среды к мембране на проницаемость в режиме капиллярной конденсации и умеренное влияние угла контакта конденсата в диапазоне 0-60□. Измерение температуры проницаемой стороны мембраны позволяет найти подходящее граничное условие для описания теплопередачи. Полученное граничное условие обеспечивает превосходное соответствие экспериментальным результатам прохождения конденсата через мембраны с различными диаметрами пор для двух используемых конденсирующихся газов. Кроме того, конфокальная рамановская спектроскопия показала долю пор, заполненных конденсатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-58-14003.

Синтез и характеризация мембранных материалов на основе электрополимеризованного метиленового зеленого

Прихно И.А.[1], Комкова М.А.[2], Елисеев А.А.[1,2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

ivan_prikhno@mail.ru

Применение мембранного газоразделения позволяет снизить затраты энергии на процессы разделения природного газа и продуктов нефтепереработки на различные компоненты. Электрополимеризация различных азиновых красителей является методом получения сверхтонких и высокопроизводительных полимерных пленок, а жесткая структура полимеров, сходная со структурой известных полимеров типа PIM-1, позволяет надеяться на высокую селективность по конденсируемым газам, таким, как бутан.

Мембранные материалы были получены путем электрополимеризации метиленового зеленого на газопроницаемый анодный оксид алюминия (диаметр пор 40 нм) с напыленным на поверхности проводящим слоем золота. Электрополимеризацию проводили в режиме циклической вольтамперометрии от -0,5 до 1,3 В в слабощелочной среде (боратный буфер, pH=9). Пористость контролировали, варьируя скорость развертки потенциала. Толщину пленки варьировали, меняя количество циклов.

Была изучена зависимость концентрации электроактивных групп от параметров синтеза мембранного материала. Толщина полученных полимерных селективных слоев, исследованных методом ПЭМ, составила до 100 нм. Продемонстрирована высокая селективность изученных материалов по воде и н-бутану: был достигнут идеальный фактор разделения н-бутан/метан 73 и вода/азот 160. Показана возможность управления свойствами мембраны путем приложения к ней электрического потенциала: переключение приложенного потенциала от +0,2 до -0,2 В меняет ее проницаемость по воде практически вдвое. Продемонстрирована связь между селективностью газоразделения на мембранных материалах на основе электрополимеризованного метиленового зеленого и сорбционными характеристиками данных материалов в виде существенно более высоких значений растворимости н-бутана. Проведено сравнение электрохимической активности полиметиленового зеленого с полианилином при различных pH раствора электролита с помощью in situ спектроэлектрохимического исследования обоих полимеров с применением метода КР-спектроскопии.

Таким образом, в рамках данной работы проведено исследование новых ранее не описанных в литературе мембранных материалов, которые могут быть применены для управляемой осушки различных газов или для мембранного газоразделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-13-00195.

Нанокомпозиты на основе SnO_2, модифицированного La(III), для детектирования паров короткоцепочечных жирных кислот

Сагитова А.С., Румянцева М.Н., Кривецкий В.В.

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

cagitova.a@gmail.com

Обнаружение летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе – перспективный и эффективный инструмент для мониторинга состояния здоровья [1]. Для этого могут быть использованы недорогие, миниатюрные и высокочувствительные полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов, которые позволяют проводить ежедневный персональный анализ выдыхаемого воздуха [2]. В данной работе демонстрируется выраженная сенсорная чувствительность материалов в системе SnO_2, модифицированного оксидными соединениями La(III), по отношению к короткоцепочечным жирным кислотам (КЖК) – биомаркерам, отражающим состояние желудочно-кишечного тракта.

Материалы были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота с расчетами по модели БЭТ, Рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии с EDX-картированием. Сенсоры были изготовлены вручную с использованием микронагревательных элементов, представляющих собой диэлектрическую пластину (α-Al_2O_3, 2x2 мм) толщиной 150 мкм с платиновыми нагревательным элементом и контактами для измерения сопротивления.

Сенсорные свойства материалов были исследованы по отношению к набору неорганических газов (H_2 20 млн$^{-1}$, NO_2 0.5 млн$^{-1}$, CO 20 млн$^{-1}$, NH_3 20 млн$^{-1}$, H_2S 1 млн$^{-1}$) и КЖК (HCOOH 1 млн$^{-1}$, CH_3COOH 1 млн$^{-1}$, CH_3CH_2COOH 1 млн$^{-1}$, $CH_3CH_2CH_2COOH$ 1 млн$^{-1}$). Исследование сенсорных свойств по отношению к КЖК было проведено в сухом и влажном воздухе (относительная влажность 20%, 50% и 80%) и в диапазоне концентраций от 1 до 0.05 млн$^{-1}$.

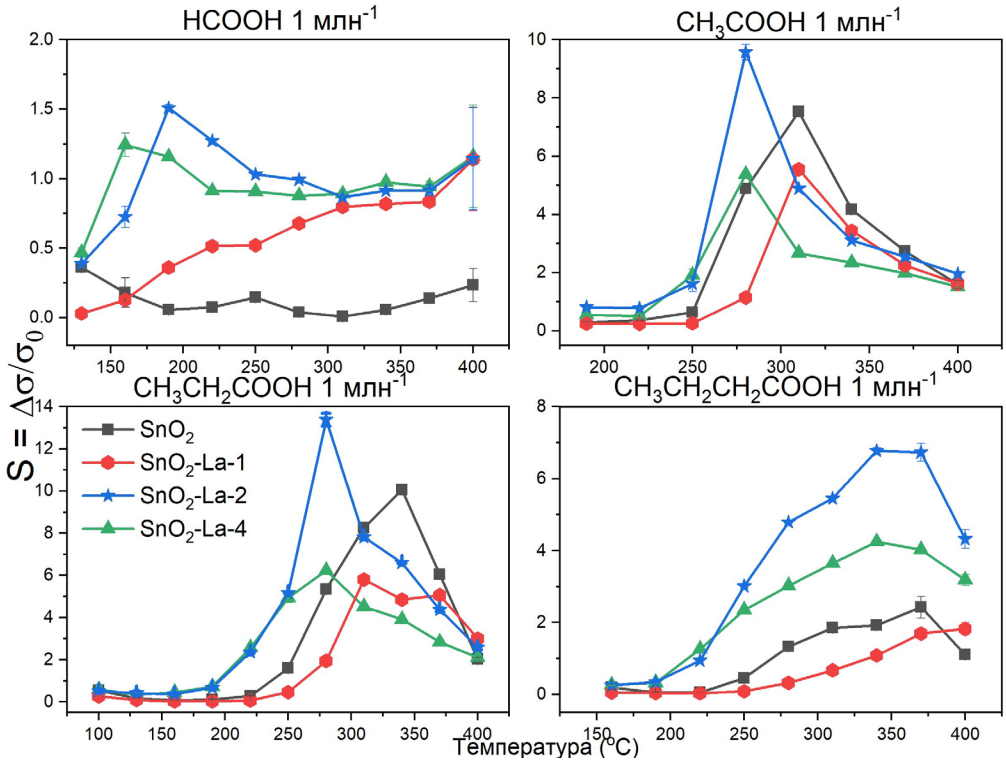


Рис. 1. *Зависимость сенсорного сигнала по отношению к КЖК от температуры.*

Введение соединений La(III) в нанокристаллический SnO_2 методом распылительного пиролиза в пламени приводит к уменьшению размеров кристаллитов и увеличению удельной площади поверхности материала, формированию сегрегационной лантан-содержащей фазы и специфическому увеличению сенсорного отклика при детектировании газов кислотной природы: короткоцепочечных жирных кислот и сероводорода. В случае кислот наиболее заметный сенсорный отклик наблюдается у материала с содержанием лантана 2 моль %. Увеличение содержания лантана приводит к понижению сенсорного сигнала. Наибольшее увеличение сенсорной чувствительности по сравнению с чистым SnO_2 заметно в случае муравьиной кислоты. Увеличение длины углеродной цепи требует дополнительной активации хемосорбированных форм кислорода на поверхности полупроводника, что приводит к смещению максимума сигнала в сторону больших рабочих температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00111.

[1] Rondanelli M. et al. *J. Anal. Methods Chem. 2019 (2019).*

[2] Yoon J.W., Lee J.H. *Lab Chip. 17(21) (2017) 3537–3557.*

Контролирование межслоевого расстояния нанолистов оксида графена путем изменения ионной силы

Садилов И.С.[1], Петухов Д.И.[1,2], Елисеев А.А.[1,2]

[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

ilsadilov@gmail.com

В последнее время в мембранной технологии наблюдается огромный интерес к использованию т. н. умных мембран, которые могут изменять свои транспортные характеристики под действием внешних воздействий таких как температура, pH, лазерное излучение, ионная сила и др. С другой стороны, наблюдается интерес использования слоистых материалов, например оксида графена, дихалькогенидов переходных металлов и др. Массоперенос через такие материалы происходит в основном через межслоевое пространство, таким образом контролируя межслоевое расстояние можно контролировать процесс массопереноса через такие мембраны. Оксид графена может изменять межслоевое расстоние в зависимости от давления паров воды, также известно, что можно контролировать межслоевое расстояние оксида графена внедрением различных катионов в межслоевое пространство. Однако малоизучено влияние концентрации различных электролитов на межслоевое расстояние оксида графена, необходимое для понимания механизмов массопереноса в процессах нанофильтрации или обессоливания.

Основной целью данной работы было исследование влияния давления паров воды и ионной силы на межслоевое расстояние нанолистов оксида графена. Для достижения данной цели были получены пленки оксида графена, которое были охарактеризованы методом малоугловой рентгеновской дифракцией с использованием синхротронного излучения при изменении давления паров воды, электролитов и их концентрации.

Оксид графена был получен модифицированным методом Хаммерса при соотношении массы графита и перманганата калия, равном 1:20. Для получения пленок оксида графена водный раствор с концентрацией 0,33 г/л был профильтрован через пористый фильтр на основе полиэфирсульфона, после этого полученные пленки оксида были успешно отделены с пористой подложки для дальнейшего исследования.

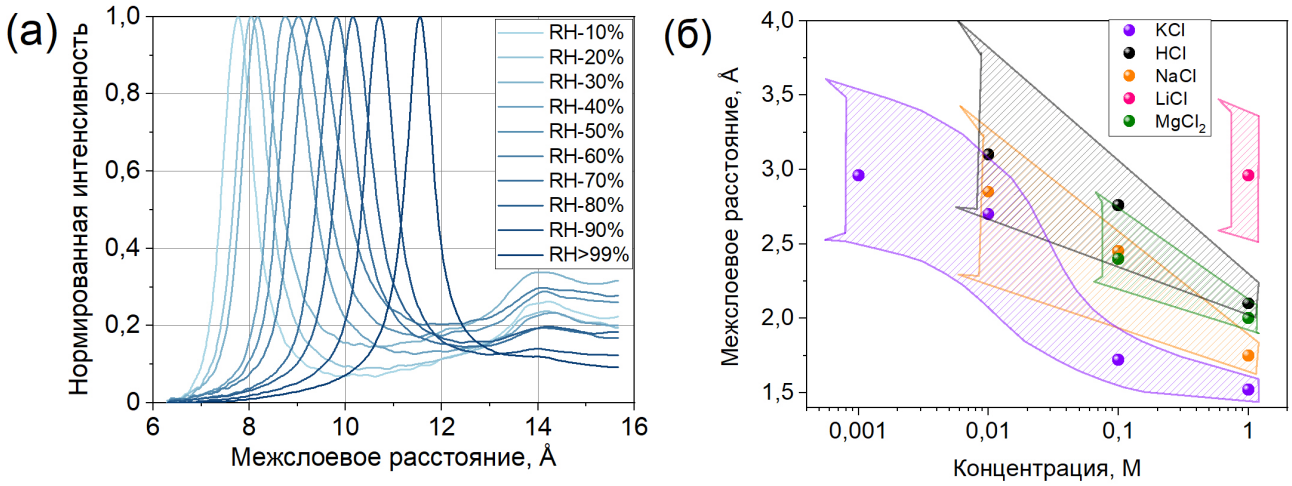


Рис. 1. *Результаты малоугловой рентгеновской дифракции для нанолистов оксида графена в зависимости от относительной влажности (а). Зависимость межслоевого расстояния нанолистов оксида графена от различных электролитов (б).*

В ходе работы было установлено, что средний латеральный размер синтезированных нанолистов оксида графена составляет 800 нм. Толщина полученных пленок составляет ~20 мкм. Кроме этого, методом РФЭС было определено соотношение углерода к кислороду равно 1,7. Методом малоугловой рентгеновской дифракции было определено, что межслоевое расстояние возрастает с 7,7 Å до 11,5 Å (Рис.1а) при увеличении относительной влажности от 0 до 100%. Увеличение межслоевого расстояния объясняется высокой сорбционной емкостью оксида графена к воде. При этом нанесение различных растворов на поверхность данных пленок приводит к разупорядоченности структуры нанолистов и увеличению среднего межслоевого расстояния свыше 30 Å. В то же время введение катионов в межслоевое пространство позволяет уменьшить его за счет возникновения электростатических взаимодействии между отрицательно заряженными нанолистами оксида графена и акватированными катионами между слоями. Также было установлено, что увеличение ионной силы позволяет уменьшить межслоевое расстояние нанолистов оксида графена (Рис 1б), что объясняется увеличением количества катионов на один нанолист.

Нанолисты оксида графена демонстрируют изменение межслоевого расстояния в присутствии паров воды или различных катионов при рассмотрении поведения нанолистов в водной среде. Эти данные позволяют улучшить понимание процессов массопереноса через межслоевое пространство нанолистов оксида графена. Таким образом возможно контролировать межслоевое расстояние путем изменения концентрации определенных катионов и соответственно массоперенос через мембраны на основе оксида графена в процессах нанофильтации и обессоливания.

А.А. Елисеев благодарит грант РНФ № 23-13-00195 за финансовую поддержку работ по исследованию нанолистов оксида графена.

Фазовый переход анатаз-рутил в углеродсодержащих слоистых фотоактивных метаструктурах TiO_2 полученных в матрице ПЭГ 400

Татаренко А.Ю. [1], Бойцова О.В. [1, 2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

tatarenko.artem.H2O@yandex.ru

Наночастицы диоксида титана широко используются в повседневных продуктах, требующих фотокаталитических характеристик из-за их специфического состояния поверхности и реакционной способности. В последние десятилетия было проведено множество исследований наноматериалов на основе TiO_2. Управление фазовой стабильностью до сих пор вызывает большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. При комнатной температуре и атмосферном давлении термодинамически стабильной модификацией TiO_2 является рутил. Анатаз и брукит могут быть кинетически стабилизированы. Монокристаллический анатаз необратимо превращается в рутил при температуре около 600 °C на воздухе, однако имеются данные и о температурах перехода в диапазоне 400–1200 °C из-за различий в методах определения температур перехода, наличия примесей и вариаций размеров кристаллитов.

Мезокристаллы представляют собой упорядоченные макроскопические сборки кристаллографически организованных частиц монокристаллов, каждый из которых часто имеет критические размеры порядка нанометров. Данные порошковой рентгеновской дифракции материалов с подобной структурой указывают на образование поликристаллического вещества, в то время как точечная картина дифракции электронов свидетельствует об ориентированном росте наночастиц.

Для управления кристаллизацией и стабилизации наночастиц часто используются различные полимеры, влияющие также на форму, размер и морфологию мезокристаллов. Подобные высокоупорядоченные структуры могут быть найти применение в фотокатализе, солнечных элементах, литий-ионных аккумуляторах и биоимплантах [1].

Фотокатализ - многообещающий метод решения проблем истощения энергии и загрязнения окружающей среды посредством фотокаталитического преобразования солнечного света в химическую энергию. Как правило, характеристики однокомпонентных фотокаталитических материалов могут быть улучшены за счет изменения морфологии и взаимной ориентации граней наночастиц. Например, мезокристаллы TiO_2 могут проявлять более сильную фотоактивность вследствие своей высокоориентированной упорядоченной структуры, большой удельной площади поверхности с преобладанием граней (101) и (001), участвующих в переносе фотогенерированных электронов и дырок. Диоксид титана является одним из наиболее перспективных

фотокатализаторов благодаря высокой окислительно-восстановительной активности и химической стабильности, низкой токсичности и стоимости [2].

Целью данной работы является получение высокоориентированного слоистого материала на основе TiO_2 с использованием неионогенного полимера, определение фотокаталитических свойств и температуры фазового перехода анатаз-рутил в таком материале.

Синтез мезокристаллов TiO_2 был проведен в две стадии. Кристаллический прекурсор NH_4TiOF_3 получен медленным гидролизом $(NH_4)_2TiF_6$ в присутствии H_3BO_3 и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 400 при 38°C в течение 20 часов. На второй стадии полученный порошок подвергался термической обработке при 450°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Методами РФА, РЭМ, адсорбции азота, РФЭС, КР-спектроскопии были исследованы фазовый состав, морфология и свойства полученного материала.

В ходе данной работы получены фотоактивные ориентированные мезокристаллы диоксида титана, представлена стратегия улучшения фтокаталитического отклика слоистого ориентированного композита на основе TiO_2. Все полученные порошки являются фотокатализаторами. Наибольшую фотоактивность в УФ области продемонстрировал образец, синтезированный с использованием ПЭГ 400 при температуре 800°C. Подтвержден температурный предел стабильности высокоориентированных наночастиц анатаза, и впервые определена температура фазового перехода (более 1000°C) мезокристаллов диоксида титана из анатаза в рутил [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-29-00963.

[1] Boytsova O. V. et al. *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry 19(24) (2017) 3281–3287.*

[2] Zhang J. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry 16(38) (2014) 20382–20386.*

[3] Olga Boytsova, Irina Zhukova, Artem Tatarenko, Tatiana Shatalova, Artemii Beiltiukov, Andrei Eliseev, and Alexey Sadovnikov. *Nanomaterials 12(24) (2022) 4418.*

Синтез, морфология и каталитические свойства продуктов восстановительного разложения Ln_xNiO_y

Тимофеев Г.М.[1], Хуан Шуци[2], Малышев С.А.[3,1], Кустов А.Л.[1], Шляхтин О.А.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3] Факультет наук о материалах МГУ-ППИ в Шеньчжэне, 518172, Шеньчжэнь, Китай

timofeevg@inbox.ru

В последнее время все больше внимания привлекает новый метод синтеза металлоксидных композитов, основанный на процессе частичного восстановления некоторых видов сложных оксидов со структурой перовскита. От используемых в настоящее время процессов полного восстановления оксидных прекурсоров в водороде с образованием металлов и индивидуальных оксидов данный процесс, получивший название ***redox exsolution***, отличается двумя характерными особенностями: 1) продукт частичного восстановления сохраняет основные структурные мотивы кристаллической решетки и первоначальную морфологию частиц исходного соединения, используемого в качестве прекурсора; 2) на их поверхности наблюдается образование наночастиц переходного или благородного металла, который ранее полностью входил в состав оксидного прекурсора.

Ранее было показано, что процессы восстановления сложных оксидов кобальта и никеля со структурой K_2NiF_4 – $(R,B)_2(Ni,Co)O_{4\pm\delta}$ (R = La, Nd, Sm, Eu; B = Sr, Ca) являются многостадийными [1-3], а продукты их полного восстановления проявляют ярко выраженные каталитические свойства. При этом промежуточные продукты восстановления этих соединений в некоторых случаях имели явные признаки сходства с описанными в литературе продуктами синтеза методом exsolution, однако более детально эти продукты не изучались. В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны структурно схожие с предыдущими сложные оксиды состава La_yNiO_z (y = 1 ÷ 2). Процессы восстановления некоторых из них достаточно хорошо изучены с химической точки зрения [4,5], однако морфология продуктов восстановления до настоящего времени практически не исследовалась.

Синтез соединений La_yNiO_z (y = 1; 1.5; 2) проводился с использованием криохимического метода. Термическое разложение солевых прекурсоров проводили на воздухе в течение 4 часов при T = 600 – 1000 °C. Установлено, что однофазные $LaNiO_3$ и La_2NiO_4 образуются при T = 700 °C и T =1000 °C, соответственно. При La/Ni = 1.5 в продуктах термолиза наблюдается образование смеси сложных оксидов La_2NiO_4 и $La_4Ni_3O_{10}$, соотношение между которыми меняется при изменении температуры. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что порошки полученных соединений состоят из агрегированных кристаллитов субмикронного размера.

Анализ процессов восстановительного разложения La_yNiO_z проводили методом ТПВ в смеси Ar/10%H_2. Установлено, что характерные температуры отдельных стадий процессов восстановления исследуемых образцов и их соотношение между собой существенно зависят от соотношения La/Ni, однако во всех случаях сохраняется двухступенчатый характер процесса. На первой стадии происходит восстановление Ni^{3+} преимущественно до Ni^{2+}. На второй стадии весь никель восстанавливается до Ni^0, в результате чего происходит полное разрушение структуры с образованием композита Ni/La_2O_3. Анализ микроструктуры промежуточных и конечных продуктов разложения La_yNiO_z показал, что они состоят из плотных оксидных кристаллитов, на поверхности которых в обоих случаях наблюдаются частицы нанометрового размера, по-видимому, относящиеся к металлическому никелю.

Для оценки каталитических свойств продуктов восстановления La_yNiO_z образцы тестировали в реакции Сабатье при T = 250-340 °C. Установлено, что все полученные композиты могут выступать в качестве катализаторов реакции Сабатье, при этом продукты частичного восстановления показывали существенно большие значения скорости конверсии и селективности по метану по сравнению с продуктами полного восстановления. Наблюдалось также образование следовых количеств лёгких углеводородов (C_{2+}), в том числе непредельных, таких как этилен и пропилен, но селективность их образования оставалась крайне низкой.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-23-00460.

[1] O.A. Shlyakhtin, G.M. Timofeev, S.A. Malyshev, A.S. Loktev, G.N. Mazo, T.B. Shatalova, V. Arkhipova, I.V. Roslyakov, A.G. Dedov. *Catalysts 13(6) (2023) 966 (1-12).*

[2] S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin, A.S. Loktev, G.N. Mazo, G.M. Timofeev, I.E. Mukhin, I.Yu. Kaplin, R.D. Svetogorov, R.G. Valeev, A.G. Dedov. *Journal of Solid State Chemistry 312 (2022) 123267 (1-9).*

[3] S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin, A.S. Loktev, G.N. Mazo, G.M. Timofeev, I.E. Mukhin, R.D. Svetogorov, I.V. Roslyakov, A.G. Dedov. *Materials 15(20) (2022) 7265 (1-11).*

[4] C. Brisi, M. Vallino, F. Abbattista. *Journal of the Less Common Metals 79(2) (1981) 215-219.*

[5] Z. Zhang, M. Greenblatt, J.B. Goodenough. *Journal of Solid State Chemistry 108(2) (1994) 402-409.*

Синтез фотонных кристаллов с заданным положением фотонной запрещённой зоны путём анодирования алюминия в $NaHSO_4$

Фрундина В.С.[1], Кушнир С.Е.[1, 2], Напольский К.С.[1, 2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия

frundinavs@my.msu.ru

Анодный оксид алюминия (АОА) – наноматериал, получаемый путём электрохимического окисления алюминия. На его основе можно получать фотонные кристаллы (ФК) с одной или множественными фотонными запрещёнными зонами (ФЗЗ) – областью энергий, в которой свет практически полностью отражается от поверхности ФК, а не распространяется внутри него. Одномерный ФК характеризуется периодическим изменением показателя преломления только в одном направлении. Лучшие характеристики одномерных ФК были получены при анодировании высокочистого алюминия в 2 М H_2SO_4 с использованием синусоидальной зависимости напряжения от длины оптического пути $U(L)$ [1]. Для дальнейшего улучшения функциональных свойств ФК и усложнения их структуры необходимо увеличить допустимую для синтеза толщину ФК. Однако растворение АОА в электролите анодирования не позволяет увеличить толщину лишь за счет увеличения продолжительности синтеза или заряда анодирования. В процессе анодирования верхняя часть оксида растворяется значительно дольше и сильнее, чем нижняя. Через определённое время верхние слои АОА, которые были сформированы первыми, полностью растворяются, а общая толщина плёнки перестаёт увеличиваться. Соответственно, для увеличения допустимой толщины необходимо замедлить растворение АОА, что можно сделать, увеличив pH раствора, например, используя 2 М $NaHSO_4$ (pH ≈ 5,65).

Целью данной работы является получение фотонных кристаллов с заранее заданным положением ФЗЗ методом $U(L)$ в водном растворе $NaHSO_4$.

Анодирование Al проводили в 2 М $NaHSO_4$ при температуре 20°C. В ходе работы были получены плёнки АОА при различных постоянных напряжениях анодирования и временах выдержки в электролите после анодирования. Используя спектры отражения и пропускания была получена зависимость эффективного показателя преломления от среднего времени травления АОА в электролите (рис. 1, а), найден показатель преломления стенок пор $n_w = 1{,}635$, а также зависимость скорости растворения стенок АОА от напряжения анодирования ($[v]$ = нм/мин):

$$v = 0{,}00126U + 0{,}00889. \quad (1)$$

Действительно, скорость растворения АОА в 2 М $NaHSO_4$ при 20°C меньше, чем в 2 М H_2SO_4 при 20°C (v = 0,04068 нм/мин при 15В) [2].

Полученные данные были использованы для реализации метода $U(L)$ для получения одномерных ФК при периодическом изменении напряжения в диапазоне от 15 до 20 В:

$$U(L) = 17.5 + 2.5 \cdot \sin\left(\frac{4\pi L}{\lambda_0} - \frac{\pi}{2}\right), \quad (2)$$

где λ_0 – заданное положение ФЗЗ.

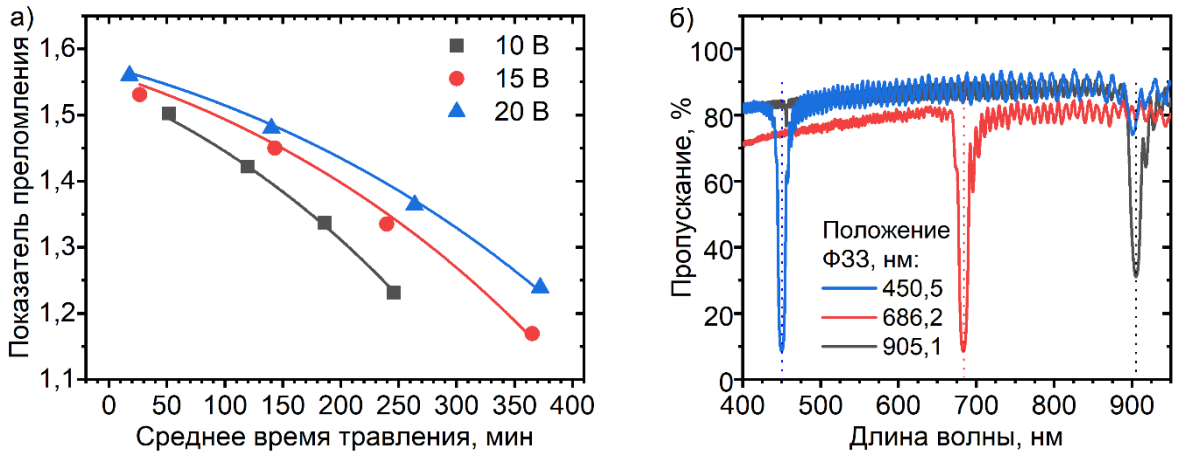


Рис. 1. *Оптические свойства плёнок АОА. а) Зависимость эффективного показателя преломления от времени травления для плёнок, полученных при постоянных напряжениях анодирования. б) Спектры пропускания синтезированных ФК. Здесь λ_0 = 450 (синий), 700 (красный) и 900 нм (чёрный), соответственно.*

Для синтезированных ФК были найдены положения ФЗЗ (рис. 1, б), толщина и средний эффективный показатель преломления. Экспериментально полученные значения ФЗЗ отличаются от заданных не более чем на 2%, а вычисленная из спектров пропускания толщина плёнок отличается от соответствующих значений по данным РЭМ не более чем на 2,5%.

Работа выполнена в рамках работ по теме №АААА-А21-121011590088-4 госзадания.

[1] Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S. *J. Mater. Chem. C. 6(45) (2018) 12192–12199.*

[2] Sadykov A.I. et al. *Russ. J. Inorg. Chem. 66(2) (2021) 258–265.*

MOCVD, состав, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната $Lu_3Fe_5O_{12}$

Хафизов А.А.[1], Волков Д.А.[2,3], Габриелян Д.А.[2,3], Маркелова М.Н.[1]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия,*
[2] *Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова, Москва, Россия,*
[3] *Научный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия*

abduvosithafizov220@gmail.com

Благодаря своим уникальным магнитным свойствам, материалы со структурой феррит-гранатов, являющиеся ферримагнетиками, широко применяются в устройствах СВЧ электроники, в магнитооптических устройствах, а также в сверхбыстродействующих устройствах записи и обработки информации. Особенностями гранатов на основе ферритов являются: многоподрешеточная магнитная структура, значительные возможности варьирования элементного состава и, как следствие, разнообразие их магнитных свойств.

В данной работе были получены тонкие пленки $Lu_3Fe_5O_{12}$ методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических летучих прекурсоров (MOCVD), были исследованы состав и структур полученных пленок, а также измерены спектры ферромагнитного резонанса (ФМР). В качестве прекурсоров использовались производные 2,2,6,6-тетраметилгептандиона (Hthd). В качестве подложек использовались монокристаллические ориентированные $Gd_3Ga_5O_{12}$(111), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (210), $Y_3Al_5O_{12}$(111), $Y_3Al_5O_{12}$ (100), $Nd_3Ga_5O_{12}$(111). Элементный состав определялся методом рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав контролировался рентгеновской дифракцией. Методом атомно-силовой микроскопии определена морфология и среднеквадратичная шероховатость поверхности синтезированных пленок. Толщина пленок определялась методом сканирующей электронной микроскопии. Измерения спектров ФМР проводились векторным анализатором цепей (ВАЦ) (метод ВАЦ-ФМР). Были измерены действительные и мнимые части S21 параметров, характеризующие спектры поглощения ФМР на частотах 1 – 20 ГГц при внешних магнитных полях 0 – 5000 Э.

По данным рентгеновской дифракции на всех подложках получены эпитаксиальные пленки $Lu_3Fe_5O_{12}$. Измерения ФМР на тонких пленках $Lu_3Fe_5O_{12}$ на подложке $Gd_3Ga_5O_{12}$(111) (рис. 1) показали, что ФМР наблюдается в диапазоне частот 3 – 15 ГГц, ширина линии поглощения резонанса составляет 250 ± 10 Э и наблюдается линейная зависимость резонансного поля от частоты.

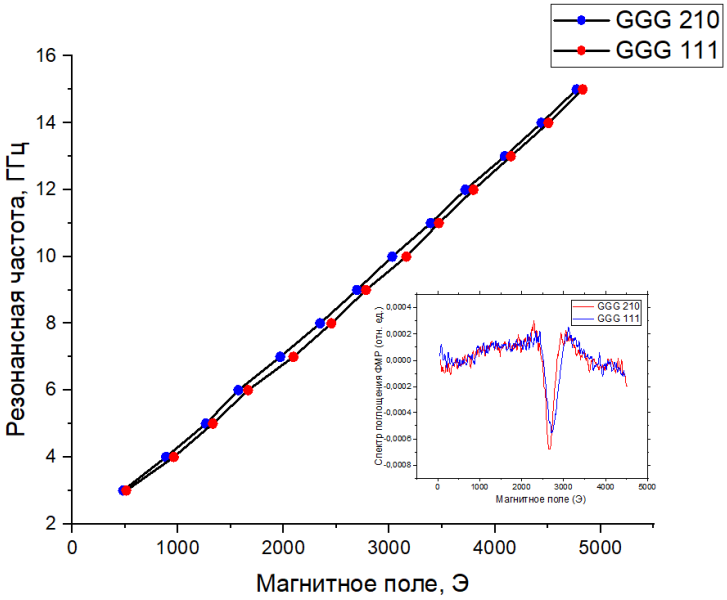


Рис. 1. *Сравнение зависимостей резонансных частот от внешнего магнитного поля пленок $Lu_3Fe_5O_{12}$ на подложках $Gd_3Ga_5O_{12}$ различной ориентации. На вставке показаны спектры ФМР на частоте 9 ГГц.*

Для использования феррит-гранатов в приложениях СВЧ техники, необходимо провести ряд работ по улучшению характеристик материалов, таких как уровень поглощения, намагниченность и ширина резонансной линии. Отдельной частью данной работы являлось уменьшение ширины линии ФМР, как основного параметра для использования в СВЧ-технике на пленках феррит-граната лютеция. Известно [1], что на ширину ФМР существенно влияет дефектность пленки, поэтому были предприняты попытки её уменьшения в пленках $Lu_3Fe_5O_{12}$ при помощи:

1) дополнительных отжигов, активизирующих диффузию в материале (1100 – 1200□C, 2 – 4 ч, на воздухе);

2) варьирования рассогласования параметров между пленкой феррит-граната и подложкой.

Показано, что на ширину линии поглощения ФМР дополнительные отжиги не влияют, что указывает на равновесность полученных на этапе MOCVD пленок феррит-граната. Влияние материала подложки оказалось значительным: с ростом рассогласования параметров между получаемой пленкой и подложкой в ряду $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$ – $Nd_3Ga_5O_{12}(111)$ – $Y_3Al_5O_{12}(111)$ происходит уменьшение интенсивности и уширение ФМР, что связано с возрастанием дефектности получаемой гранатной пленки. Кроме того, показано, что на ширину линии поглощения ФМР существенно влияет ориентация подложки: тонкие пленки, полученные на подложке $Gd_3Ga_5O_{12}(210)$, имеют ширину ФМР = 166 ± 7 Э (рис. 1), что связано с наличием оси легкого намагничивания в структуре граната, вдоль которой магнитные свойства сильнее проявляются.

[1] Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. *Сб., пер. с англ., М., (1952).*

Получение фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с заданным спектральным положением фотонной запрещённой зоны

Черепанова Ю.М.[1], Саполетова Н.А.[1], Кушнир С.Е.[1, 2], Росляков И.В.[2], Напольский К.С.[1 ,2]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

iuliia.cherepanova@chemistry.msu.ru

Фотонные кристаллы (ФК) – материалы, структура которых характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Одна из основных характеристик ФК – положение фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ). ФЗЗ – это оптический диапазон спектра, в котором свет не проходит через ФК, а отражается от его поверхности. ФК на основе диоксида титана перспективны для применения в оптике, сенсорике и фотокатализе. Одним из перспективных методов получения таких структур является анодирование титана с использованием периодического профиля напряжения (U) от длины оптического пути L [1]. Целью данной работы является реализация метода $U(L)$ для получения серии ФК на основе анодного оксида титана (АОТ) с заданным спектральным положением максимума ФЗЗ, характеризующегося высокими значениями коэффициента добротности (отношение положения максимума к его ширине на половине высоты) и интенсивности отражения.

Для успешной реализации метода $U(L)$ необходимо знать зависимость эффективного показателя преломления (n_{eff}) слоя АОТ от пропущенной плотности электрического заряда после завершения его формирования (q_{e}). Данные параметры были определены в результате серии экспериментов по получению фотонно-кристаллических гетероструктур (ФКГ) анодированием титана с использованием прямоугольно-волнового профиля напряжения от электрического заряда. Анодирование проводили при 30°C в электролите на основе этиленгликоля, содержащем 0,09 М NH_4F, 0,09 М CH_3COONH_4 и 1,2 М H_2O. Верхнее ($U_{\text{в}}$) и нижнее ($U_{\text{н}}$) напряжения анодирования были 70 и 50 В, соответственно. Переключение напряжения происходило каждые 0,175 Кл, 0,23 Кл или 0,29 Кл в зависимости от этапа анодирования, на каждом этапе проводили 20 переключений напряжения. После завершения синтеза ФКГ в том же электролите проводили травление при постоянном напряжении 60 В. Время травления составляло от 0 до 60 минут. Из спектров отражения были определены положения ФЗЗ для каждого ФК внутри ФКГ. Период ФК определяли из данных растровой электронной микроскопии. Полученные зависимости коэффициента A, выраженного из уравнения дисперсии Коши для эффективного показателя преломления (n_{eff}) [2], были аппроксимированы функцией:

$$A(q_e, U) = 1 + g_U \cdot e^{-k_U q_e}, \quad (16)$$

где g_{50} = 0,948 ± 0,030 и k_{50} = 0,03713 ± 0,0024 см^2·Кл$^{-1}$ для $U_н$ = 50 В, g_{70} = 0,927 ± 0,035, k_{70} = 0,0470 ± 0,0033 см^2·Кл$^{-1}$ для $U_в$= 70 В.

Методом $U(L)$ с применением экспериментальной зависимости $A(q_e)$ в условиях, описанных выше, была получена серия ФК с заданными положениями ФЗЗ на 400, 600, 800, 1000, 1250 и 1500 нм и пропущенной плотностью электрического заряда в диапазоне от 29,08 до 29,32 Кл/см^2, а также различным числом периодов. Спектры отражения приведены на рисунке 1. Отклонение положения максимумов отражения ФЗЗ от заданного значения не превышает 10%.

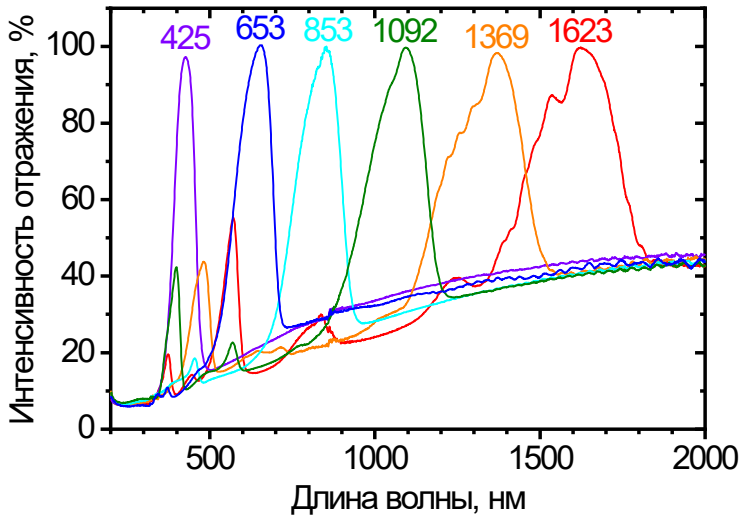


Рис. 1. *Спектры отражения ФК АОТ с различным спектральным положением ФЗЗ, обозначенным (в нм) над максимумами ФЗЗ.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-20193.

[1] G.A. Ermolaev, et al. *Nanomaterials 9 (2019) 651.*

[2] J. Singh. Optical properties of condensed matter and applications. *John Wiley & Sons (2006).*

Нанокомпозиты на основе оксидов олова и марганца для газовых сенсоров

Шерстобитов А.В., Эшмаков Р.С., Румянцева М.Н., Филатова Д.Г.

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

Sherstob73@gmail.com

В полупроводниковых газовых сенсорах качестве чувствительного материала используются оксиды металлов. Одним из популярных материалов для таких сенсоров является диоксид олова, который, несмотря на доступность и простоту синтеза, имеет ряд недостатков. Устранение недостатков материалов на основе SnO_2 осуществляется за счет химической модификации материала каталитическими оксидами. В данной работе рассмотрено влияние на сенсорные свойства материала модификации диоксида олова оксидами марганца.

Материалы SnO_2/MnO_x с атомным содержанием марганца [Mn]/[Mn+Sn]: 0; 0.1; 0.25; 0.5; 1.0 и 1.5 ат. % получены методом пропитки оксида олова (IV) спиртовым раствором ацетилацетоната марганца (III) с последующим отжигом на воздухе при 600ºС. По данным рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции с внутренним стандартом (Ge) можно судить об образовании одной кристаллической фазы – тетрагонального SnO_2 и твердого раствора SnO_2-MnO_x на основе SnO_2. Это может быть связанно с замещением в октаэдрической позиции Sn(IV) на высокоспиновый Mn(III), который имеет несколько меньший в сравнении со Sn(IV) ионный радиус.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением суспензий материалов SnO_2 и SnO_2/MnO_x, можно отметить, что содержание марганца несколько ниже заданного при приготовлении, что можно связать с особенностями метода модификации. Картирование материала с атомным содержанием марганца [Mn]/[Mn+Sn] = 1.5 ат. % методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при увеличении 1000 крат показало, что распределение марганца однородно.

Сенсорные свойства материалов изучали по отношению к бензолу в режиме изменения температуры и циклическом изменении состава газовой фазы. Величину сенсорного сигнала рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{R_{возд} - R_{газ}}{R_{газ}} \qquad (1),$$

где $R_{возд}$ – сопротивление материала на воздухе, $R_{газ}$ – сопротивление материала в среде детектируемого газа.

При рассмотрении температурной зависимости, характер кривой для марганецсодержащих материалов отличается от полученной для чистого диоксида олова при температурах выше 230 ºС, при пониженной температуре величины сигналов практически не различимы (рис.1, (а)). Сенсорный сигнал для материалов с низким (0.1, 0.25 и 0.5 ат.%) содержанием марганца имеют в среднем большее значение, чем материалы с высоким (1.0 и 1.5) содержанием марганца. Зависимость величины сигнала от

концентрации бензола практически линейна в диапазоне 0.25 – 2 м.д., причем по значению сигнала материалы SnO_2/MnO_x превосходят немодифицированный SnO_2, а материалы с низким (0.1 и 0.25 ат.%) содержанием марганца оказываются по сенсорным характеристикам лучше материалов с высоким (0.5, 1.0 и 1.5 ат.%) содержанием марганца. (рис. 1, (б)).

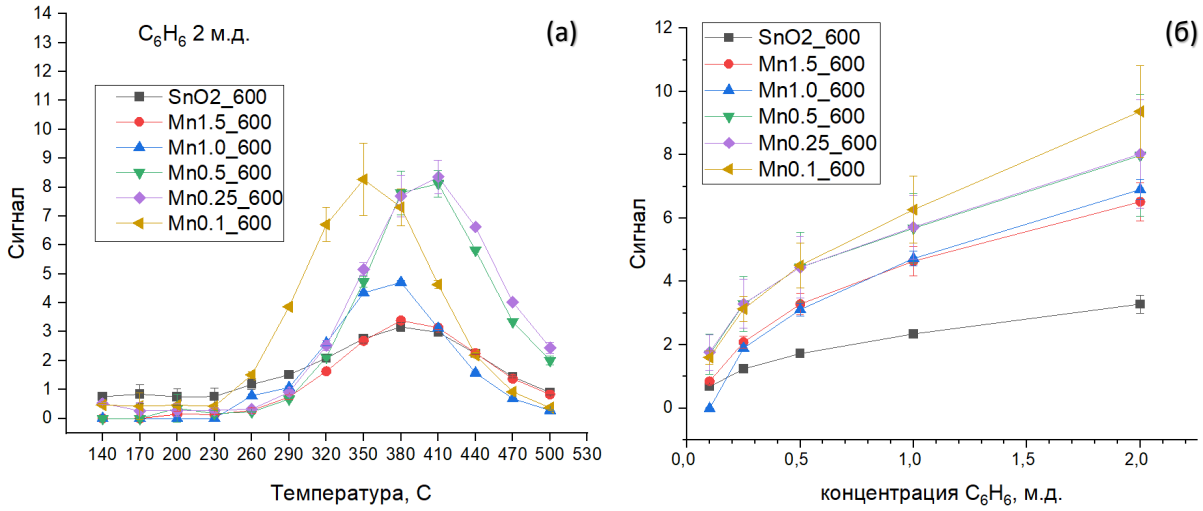


Рис. 1. *(а) Зависимость величины сигнала по отношению к 2 м.д. C_6H_6 от температуры сенсора; (б) Зависимость величины сенсорного сигнала от концентрации C_6H_6 при изменении концентрации от 2 м.д. к 0,1 м.д.*

Таким образом, модифицирование оксидами марганца приводит к улучшению сенсорного отклика диоксида олова по отношению к бензолу при температурах 320 – 410°C в диапазоне концентраций бензола 0.1 – 2 м.д. в сухом воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00111.

Каталитические свойства нанозимов «искусственная пероксидаза»: на пути к терапии нового поколения

Шнейдерман А.А.[1], Комкова М.А.[2], Карякин А.А.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

aleshneiderman@gmail.com

Нанозимы – неорганические наночастицы, обладающие ферментной активностью, – сегодня находят применение не только в биотехнологии, но и в медицине. Миметики фермента пероксидазы, катализирующего реакцию восстановления пероксида водорода, способны оказывать противовоспалительный эффект, снижая уровень активных форм кислорода (АФК) в клетках и тканях. Более того, в отличие от фермента, нанозимы остаются стабильны, не теряя каталитических свойств, даже в агрессивной среде избытка АФК.

Высокую каталитическую активность в сравнении с другими нанозимами демонстрируют наночастицы на основе берлинской лазури (БЛ), синтезированные в ходе реакции активации пероксида водорода [1]. Показано, что пероксидазная активность наночастиц БЛ до 100 раз выше, чем для нанозимов CeO_2 и Mn_3O_4, применяемых для подавления АФК в тканях. Что, вероятно, обусловлено, с одной стороны, координацией железа, подобной гему пероксидазы, с другой – достаточной электронной проводимостью материала в водных средах.

С использованием подходов стационарной ферментативной кинетики определены значения кажущейся константы скорости реакции ($k^{каж}$) восстановления пероксида водорода для субстратов с разными редокс потенциалами (от жёлтой кровяной соли до 3,3’,5,5’-тетраметилбензидина, $E^{0'}(S_{Ox}/S_{Red})$ = 0.21 и 0.50 В соответственно). Показано, что $k^{каж}$ и энергии активации катализируемой нанозимами реакции, рассчитанные согласно уравнению Аррениуса, зависят от потенциала субстрата: чем ниже потенциал субстрата, тем выше каталитическая активность нанозима в реакции. При этом полученные значения энергии активации значительно ниже, чем для известных в литературе нанозимов, в сравнении с наиболее изученными нанозимами Fe_3O_4 – до 5 раз ниже.

Помимо этого, исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода при катализе нанозимами разного размера от 30 до 360 нм. Показано, что зависимость $k^{каж}$ от размера наночастицы линеаризуется в билогарифмических координатах с тангенсом угла наклона близким к 3. Это указывает на вовлечение в каталитическую реакцию активных центров как на поверхности, так и в объеме наночастиц. Так, для нанозимов диаметром около 300 нм полученные значения $k^{каж}$ на 3-4 порядка величины превосходят таковую для ферментов пероксидаз.

Благодаря своей высокой каталитической активности и низкой цитотоксичности наночастицы на основе БЛ обладают большим потенциалом для подавления АФК.

Так, была проведена инкубация клеток макрофагов RAW 264.7 в течение 3 часов в питательной среде, содержащей нанозимы. Методом проточной цитометрии с детекцией флуоресценции показано, что уже 10 мкг/мл нанозимов на основе БЛ позволяет на 65% снизить содержание АФК в клетках. При этом наблюдаемый эффект усиливается с увеличением концентрации БЛ при инкубации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10123.

[1] Komkova M.A. et al. *J. Phys. Chem. Lett. 12(1) (2021) 171–176.*

Секция 3
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Ионогели на основе диоксида кремния: стабильность при контакте с водной фазой

Бадулина А.О.[1], Котцов С.Ю.[1,2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия

badulinaalexandra@yandex.ru

Ионогели – композитные материалы, состоящие из ионной жидкости (ИЖ), иммобилизованной в твердой матрице – являются перспективными материалами для использования в экстракции, в составе электрохимических устройств и т.д Применение ионогелей в большинстве случаев связано с водной фазой в виде воды или влаги воздуха, однако вопрос стабильности в ней ранее не был изучен.

В работе изучен вопрос вымывания ИЖ в водную фазу из ионогеля. В качестве матрицы был использован золь SiO_2, полученный согидролизом гидрофильного TMOS и гидрофобного MTMS в различных соотношениях. Также были взяты стандартные ионные жидкости на основе 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM] с гидрофильным ([DCA]) и гидрофобным ([TFSI]) анионами.

Впервые разработана методика количественного определения степени вымывания ИЖ из ионогелей путем непрерывной кондуктометрии водной фазы, в которой выдерживали ионогели. Методика валидирована путем количественной ЯМР-спектроскопии. Оценена погрешность измерений от суточных колебаний температуры окружающей среды (~3%.).

В качестве исходного образца выступал ионогель с гидрофильными матрицей и ИЖ: TMOS-[BMIM][DCA]. На первом этапе были изучены способы получения ионогеля путем гелирования золя SiO_2 в ИЖ и пропитки монолита и порошка аэрогеля [BMIM][DCA]. Наибольшее удержание ИЖ (14%) при контакте с водной фазой соответствует образцу, в котором гелирование матрицы проходило в ИЖ (рис. 1а).

При использовании матрицы с различной стеренью гидрофобности установлено, что образцы с [BMIM][DCA] и теряют 90% ИЖ за 8 часов, что ставит под сомнения возможность применения ионогелей такого состава в водной среде (рис 1б).

Для уменьшения вымывания ИЖ из ионогеля в водную среду была проведена оптимизация состава образцов, путем использования ИЖ с гидрофобным анионом. Установлено, что образцы с [BMIM][TFSI] демонстрируют наименьшую степень вымывания ИЖ из матрицы (72,8% - 47,5%) за 24 часа, среди которых максимальное удержание [BMIM][TFSI] (52,5%) в матрице показал образец с матрицей, содержащей 50% MTMS-50%TMOS (рис 1б).

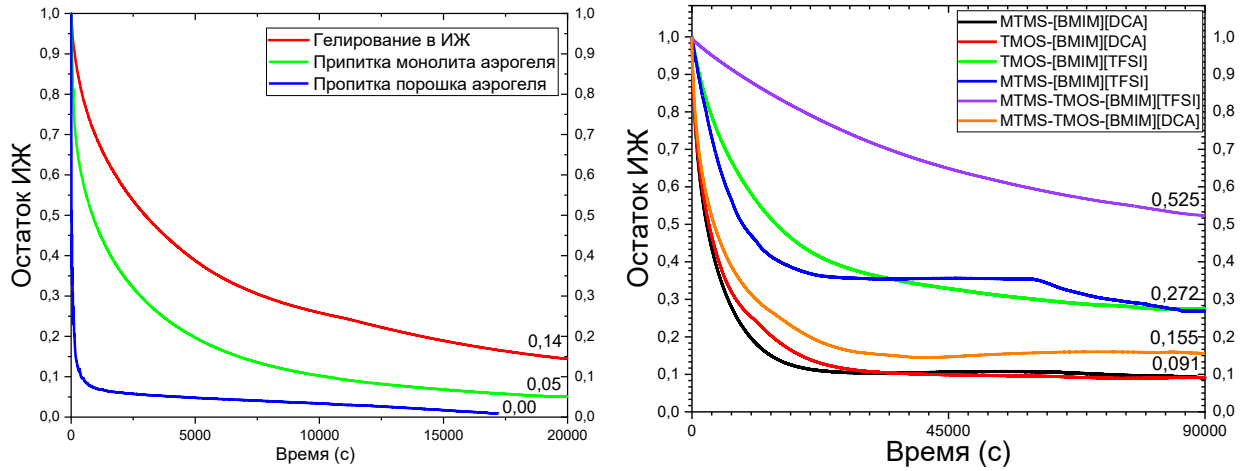


Рис. 1. *а) остаток [BMIM][DCA] в ионогелях в зависимости от метода их получения; б) остаток ионной жидкости в ионогелях различной степени гидрофобности в зависимости от времени.*

Таким образом, для уменьшения вымывания ИЖ из матрицы ионогеля, необходимо использовать гидрофобную ИЖ. В дальнейшем планируется разработка новых способов уменьшения вымывания ИЖ в водную фазу из ионогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-00028.

[1] Jean Le Bideau, Lydie Viaub, Andrer Vioux. *Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 907–925.*

[2] Ewa Andrzejewska, Agnieszka Marcinkowska, Anna Zgrzeba. *Polimery 62 (2017) 344-352.*

[3] Stewart A. Forsyth, Jennifer M. Pringle, Douglas R. MacFarlane. *Aust. J. Chem. 57 (2004) 113-119.*

Прозрачные стеклокристаллические материалы в системе PbF_2-B_2O_3, солегированные Er^{3+}/Lu^{3+}

Бутенков Д.А., Бакаева А.В., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Россия

dabutenkov@gmail.com

Оксофторидные стеклокристаллические материалы (СКМ) объединяют лучшие свойства кристаллических фторидов и оксидных стекол и перспективны для создания новых лазерных материалов [1]. В свинцовых силикатных и боратных стеклообразующих системах стремятся кристаллизовать высокотемпературную кубическую фазу β-PbF_2 (Fm3m), активированную редкоземельными ионами (RE). Однако часто выделяется низкотемпературная ромбическая фаза α-PbF_2 (Pnma), в которую RE не встраиваются [2]. Кроме того, α-PbF_2 обладает двулучепреломлением, что отрицательно сказывается на прозрачности материала. Возможна гетеровалентная стабилизация высокотемпературной кубической фазы β-PbF_2 трехвалентными редкоземельными ионами [3]. Для этого мы легировали исходные стекла двумя RE с близкими ионными радиусами, один из которых не имеет f-f переходов (Lu^{3+}) и выполняет только функцию стабилизатора кубической фазы, а другой (Er^{3+}) играет роль центра люминесценции. Ранее такой подход показал свою эффективность в системах, солегированных Nd/La [2] и Eu/Gd [3].

В качестве базовой матрицы был выбран состав стекла $68PbF_2$–$32B_2O_3$, в которую добавлялись LuF_3 и ErF_3 в различных соотношениях. Экспериментально было определено, что оптимальными соотношениями RE являются 2 мол.% ErF_3 + 4 либо 6 мол.% LuF_3. Легирование матрицы меньшими количествами редкоземельных ионов не приводило к полной стабилизации кристаллической фазы β-PbF_2 в результате термообработок (ТО). Дифференциально-сканирующая калориметрия указывает на значительное влияние добавок RE на характер кристаллизации стёкол, что подтверждается рентгенофазовым анализом. При этом температуры стеклования и плавления практически не меняются.

Спектрально-люминесцентные свойства полученных СКМ значительно отличаются от стёкол-прекурсоров. В ИК-области на лазерном переходе $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} интенсивность люминесценции возрастает в 5 раз после ТО. Спектр претерпевает значительные изменения – проявляется штарковская структура. В СКМ в видимой области на характерных эрбиевых переходах $^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция. Это объясняется сменой окружения оптических центров эрбия с оксофторидного на фторидное при контролируемой кристаллизации, а также запуском процессов межионного взаимодействия Er^{3+}-Er^{3+}. Визуально прозрачные СКМ удалось получить только в том случае, если по данным рентгенофазового анализа отсутствует фаза α-PbF_2 с паразитным двулучепреломлением, а присутствует только кубическая фаза,

соответствующая твердому раствору на основе β-PbF_2, обогащенному RE, и стеклофаза. Спектры поглощения представлены на рисунке 1.

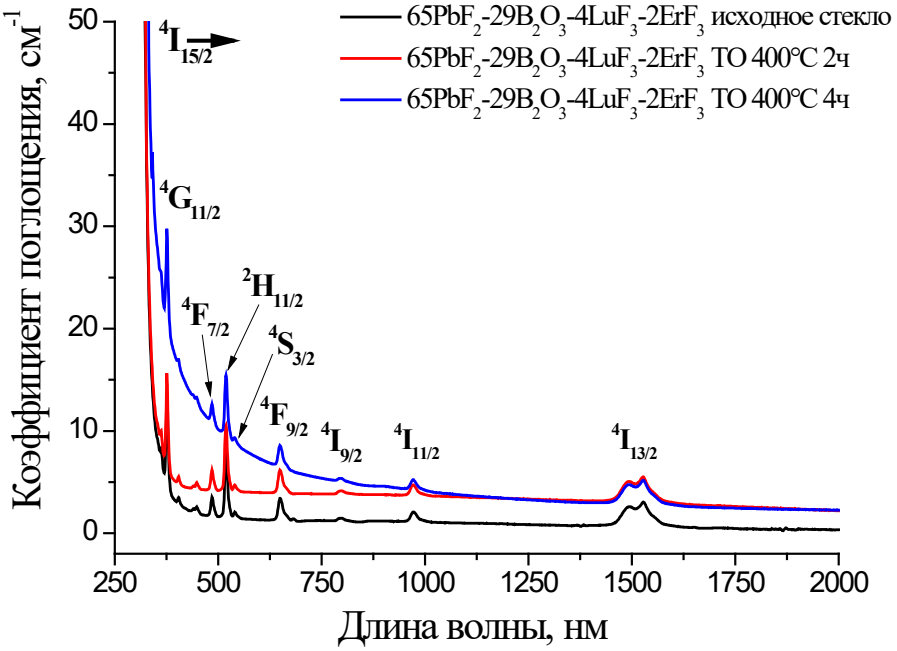


Рис. 1. *Спектры поглощения исходного стекла и прозрачных СКМ на его основе, полученных при различных режимах термообработки.*

Как видно из рисунка 1, увеличение времени ТО приводит к снижению прозрачности материала в видимой области спектра. Уменьшение прозрачности СКМ обусловлено релеевским рассеянием на образующихся и разрастающихся кристаллитах.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что для полной стабилизации кубической фазы β-PbF_2 в системе PbF_2–B_2O_3–ErF_3–LuF_3 необходимо вводить не менее 6 мол.% RE. Это значение несколько больше, чем для систем, солегированных Nd/La [2] и Eu/Gd [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Госзадание FSSM-2020-0005.

[1] Deubener J., Allix M., Davis M.J., et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 501 (2018) 3–10.
[2] O.B. Petrova, D.A. Velichkina, M.P. Zykova, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids 531 (2020) 119858.*
[3] Velichkina D. A., Runina K. I., Zykova M. P., Petrova O. B. *Glass and Ceramics 78 (2021) 14-17.*

Синтез и исследование Cu- и Ce- содержащих катализаторов окисления CO

Васюта Е.А.[1], Ксёнз А.С.[1], Лопатин М.Ю.[1], Фёдорова А.А.[1], Кустов А.Л.[1, 3], Тедеева М.А.[1], Садовская Е.М.[2], Кнотько А.В.[1], Петухов Д.И.[1], Капустин Г.И.[3], Шаталова Т.Б.[1], Верченко В.Ю.[1], Морозов И.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия
[3] Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

В настоящее время большой интерес исследователей привлекают системы на основе оксидов меди и церия(IV) за счет их доступности по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов, а также большей или сравнимой с ними активностью в реакциях окисления.

В данной работе получали и исследовали образцы состава CeO_2, CuO-CeO_2, а также CuO-CeO_2-SiO_2. В образцах варьировали массовое соотношение оксидов церия и кремния ($m(CeO_2):m(SiO_2)$ = 1:9; 3:7; 5:5), используемый темплат и способ его удаления (отжигом или промыванием 30 %-ым водным раствором H_2O_2). Для получения носителей состава CeO_2-SiO_2 в качестве темплатов использовали бета-циклодекстрин и мочевину (в массовом соотношении β-ЦД:мочевина = 1:3, массовая доля темплата $\omega_{\text{темпл.}} = \frac{m_{\text{темпл.}}}{m_{\text{темпл.}}+m_{SiO2}} \cdot 100$ = 60 %), а также произвольно метилированный бета-циклодекстрин (RAMEB) (массовая доля темплата 30 %). Синтез проводили путем введения церия на стадии гелеобразования или пропиткой по влагоёмкости. Также темплатным методом с использованием цетилтриметиламмоний бромида синтезировали CeO_2. На полученные образцы CeO_2-SiO_2 и CeO_2 наносили CuO (массовая доля 10 %) пропиткой по влагоёмкости водным раствором нитрата меди(II).

Синтезированным образцам присвоены шифры: CSxxY, где xx – массовое соотношение CeO_2:SiO_2; Y – тип используемого темплата: 1) R – RAMEB, 2) U – бета-циклодекстрин и мочевина. Для образцов с нанесённым оксидом меди(II) к шифру в конце добавляется символ Cu; удаление темплата промыванием 30%-ым водным раствором H_2O_2 обозначается «$_{ox}$».

Полученные носители и катализаторы были исследованы следующими методами: РФА, термогравиметрический и дифференциально-термический анализы, рентгеноспектральный микроанализ, СЭМ, низкотемпературная сорбция азота, изотопный обмен кислорода, каталитические испытания в реакции окисления CO.

На рентгенограммах всех образцов, содержащих оксид кремния, присутствует сильно размытый максимум в области 2Θ = 20-26°, соответствующий SiO_2. С увеличением содержания CeO_2 в образце линии CeO_2 становятся более выраженными, в то время как интенсивность линий CuO отличается слабо. В случае нанесения CeO_2 пропиткой по влагоёмкости получаются наиболее закристаллизованные образцы. Рассчитанные величины областей когерентного рассеяния CeO_2 имеют следующие

значения: CS37R (3±0,2 нм), CS55R (4±0,3 нм), CS37U (7±0,9 нм), CS37U_{ox} (7±1 нм), CS37RCu (3±0,3 нм) , CS55RCu (4±0,6 нм), CS37UCu (8±2 нм) и CS37U_{ox}Cu (7±1 нм).

Для всех носителей, а также для образца CuO-CeO_2 были определены удельная площадь поверхности и общий объём пор, установлено распределение пор по размерам. Наибольший диаметр пор наблюдается у CS37U. Для образцов, полученных введением церия на стадии гелеобразования, удельная площадь поверхности уменьшается с ростом массового содержания CeO_2.

По результатам температурно-программируемого изотопного обмена кислорода установлено, что скорость изотопного обмена в расчете на грамм CeO_2 среди серии носителей CuO-CeO_2 и серии катализаторов CuO-CeO_2-SiO_2 близка, но ниже, чем на чистом CeO_2 в 3-4 раза. Скорость изотопного обмена в расчете на грамм CuO для CS37UCu, CS37RCu, CS19RCu близка, но гораздо ниже, чем для CuO/CeO_2. Для CS37R скорость изотопного переноса в SiO_2 на несколько порядков выше, чем для CS37U. На содержащих CuO образцах скорость изотопного переноса в SiO_2 существенно выше, чем на носителях, что может быть вызвано большей скоростью обмена на границе CuO-SiO_2 по сравнению с CeO_2 - SiO_2.

Метод СЭМ-РСМА показал, что на равномерность распределения атомов меди в объёме образцов, полученных введением церия на стадии гелеобразования, сильно влияет диаметр пор. По результатам картирования установлено, что для образцов с наименее равномерным распределением атомов в объеме, CS37UCu и CS37U_{ox}Cu, области большего (меньшего) содержания церия совпадают с областями большего (меньшего) содержания меди. В связи с этим высказано предположение о влиянии распределения атомов церия на распределение CuO и их взаимодействии при катализе.

В модельной реакции окисления CO для систем CuO-CeO_2-SiO_2, полученных введением церия на стадии гелеобразования, 100%-ная конверсия была достигнута для всех образцов при температурах, не превышающих 240°C. Образцы CS37U_{ox}Cu и CS19RCu оказались сравнимы по активности с промышленным образцом ГТТ, а образцы CS55RCu и CS37UCu проявили более высокую активность по сравнению с ним. Стоит отметить особенно высокую активность у образца CS37UCu, для которого 100%-ная конверсия CO наблюдалась уже при температуре 150°C. Замечена закономерность между увеличением каталитической активности образца и размером его пор для CS37UCu, CS55RCu, CS37U_{ox}Cu, CS37RCu.

Получение термически стабильной пористой несущей основы путем анодного окисления алюминия в фосфористой кислоте

Витковский В.В.[1], Гордеева Е.О.[1], Росляков И.В.[1], Напольский К.С.[1,2]

[1]Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

vitalyvitkovsky2003@mail.ru

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) находят широкое практическое применение в качестве темплатов для получения одномерных наноструктур, фотонных кристаллов, несущей основы для газовых сенсоров. Термическая обработка позволяет увеличить химическую стабильность АОА, за счёт чего диапазон возможных применений существенно расширяется. Фосфористая кислота является малоизученным перспективным электролитом для получения АОА. Основными ее преимуществами являются высокая скорость формирования оксида и большие значения расстояния между порами (D_{int}) ~ 400 нм и диаметра пор (D_p) ≥ 100 нм, позволяющие рассчитывать на высокую термическую стабильность.

В связи с этим целью данной работы является получение пористых плёнок АОА в 1 М растворе фосфористой кислоты и исследование их поведения при термической обработке в широком диапазоне температур.

В ходе работы алюминиевую фольгу подвергали потенциостатическому анодному окислению в 1 М растворе фосфористой кислоты (H_3PO_3) при напряжениях 100 – 180 В и температуре от 0 до 8 °С. Кажущаяся энергия активации процессов, протекающих на дне пор, составила 67 ± 1 кДж/моль. Наиболее однородная упорядоченная пористая структура формируется при напряжении 170 В и температуре 0 °С. При этих условиях скорость формирования АОА составляет 17,5 мкм/ч.

Исходный АОА является рентгеноаморфным материалом. При термической обработке с максимальной температурой 950 °С происходит кристаллизация преимущественно в γ-фазу Al_2O_3, а также частичная кристаллизация в θ- и δ-Al_2O_3. Отжиг с максимальной температурой 1310 °С приводит к образованию α-Al_2O_3.

С помощью растровой электронной микроскопии были определены параметры структуры пленок. Для АОА, полученного при 170 В после анодирования: на верхней поверхности – D_p = 152 ± 9 нм, D_{int} = 412 ± 16 нм, пористость (P) = 12%; на нижней поверхности – D_p = 155 ± 10 нм, D_{int} = 415 ± 30 нм, P = 13 %. После термической обработки с максимальной температурой 1310 °С пористая структура сохраняется, геометрические параметры пор изменяются несущественно.

Предел прочности и модуль Юнга исходного АОА составили 93 ± 30 МПа и 15 ± 4 ГПа, соответственно. Увеличение пористости АОА путем химического травления стенок пор до 66% приводит к уменьшению механических характеристик в ~ 2,5 раза. Влияние условий термической обработки на механические свойства показано в табл. 1. Отжиг приводит к незначительному ухудшению механических характеристик.

Табл. 1. *Зависимость пористости и механических свойств пористых пленок АОА от условий термической обработки*

	Без отжига	Отжиг с T_{max} = 820 °C	Отжиг с T_{max} = 1310 °C
Пористость, %	14 ± 1	15 ± 1	17 ± 1
Предел прочности, МПа	93 ± 30	37 ± 23	40 ± 11
Модуль Юнга, ГПа	15 ± 4	15 ± 4	21 ± 11

Таким образом, анодное окисление алюминия в 1 М H_3PO_3 позволяет с высокой скоростью формировать термически и механически стабильные пористые структуры, пригодные для использования в качестве несущей основы для термокаталитических газовых сенсоров и твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НТИ №70-2021-00270.

Сенсорная система для экспресс-детекции H_2O_2 в выдыхаемом аэрозоле

Дубов Л.А.[1], Комкова М.А.[2], Карякин А.А.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

leo.dubov@gmail.com

Исследование содержания пероксида водорода (H_2O_2) в выдыхаемом аэрозоле имеет особую важность в контексте исследования болезней легких. Легочные заболевания, такие как бронхиальная астма, ХОБЛ, пневмонии и легочные инфекции, сопровождаются повышением концентрации H_2O_2 при наличии патологических изменений. В медицинской практике используется длительный сбор (до 30 минут) конденсата выдыхаемого воздуха с экстремальным охлаждением (до -78° С), что разбавляет получаемый конденсат выдыхаемым паром и закономерно приводит к снижению концентраций метаболитов. Целью данной работы является разработка сенсорной системы анализа аэрозоля в момент выдоха без дополнительного охлаждения.

В качестве основы разрабатываемой системы используются электрохимические сенсоры на основе берлинской лазури (БЛ) как наиболее селективные и чувствительные в своем классе [1]. Для конденсации выдыхаемого аэрозоля на поверхность сенсора его покрывают слоем твердого гигроскопичного электролита и мембраной на основе аминированного оксида графена (ОГ). В условиях влажного воздуха ОГ обеспечивает улавливание и аккумуляцию аэрозоля за счет эффекта капиллярной конденсации, что обеспечивает проводимость 2 рода между электродами. Согласно данным циклической вольтамперометрии, максимальная электроактивность БЛ достигается в течение 15 секунд пропускания аэрозоля, при этом расстояние между катодными и анодными пиками снижается с 0.3–0.4 В до 50–150 мВ.

В разработанной сенсорной системе в качестве аналитического сигнала рассматривали амперометрический отклик при 0 В относительно хлоридсеребрянного электрода сравнения. Зависимость тока пика линейно зависит от скорости анализируемого потока аэрозоля, достигая насыщения при скоростях выше 100 мл/с, соответствующих скоростям, создаваемых при спокойном дыхании человека, что позволяет использовать систему в момент выдоха. Линейный диапазон детектируемых содержаний H_2O_2 в аэрозоле определяется скачком потенциала: при скачке потенциала -0.7 В – от 0.05 мкМ до 0.5 мкМ, -0.6 В –от 5 мкМ до 20 мкМ. Таким образом, изменяя скачок потенциала, можно управлять диапазоном детектируемых содержаний. Согласно данным спектрофотометрической детекции с использованием фермента пероксидазы, концентрации H_2O_2 в выдыхаемом аэрозоле варьируются от 1 до 10 мкМ, при этом в выдохе курящих добровольцев концентрация достоверно выше (в 2-3 раза), чем у некурящих людей. Таким образом, разработанная система потенциально

может быть использована для неинвазивного экспресс-мониторинга воспалительных процессов в легких.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № №21–73–10123.

[1] *Karyakin A.A. Advances of Prussian Blue and its analogues in (bio)sensors // Curr. Opin. Electrochem. 2017. P. 5.*

СВЧ-синтез Ni-содержащих катализаторов для селективного гидрирования фенилацетилена

Журавлева В.С.[1,2], Шестеркина А.А.[1,2], Стрекалова А.А.[1], Кустов А.Л.[1,2], Кустов Л.М.[1,2]

[1] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

vickey.vi202@gmail.com

В промышленном производстве полистирола фенилацетилен является нежелательным компонентом сырья [1]. Данный процесс в промышленности осуществляется каталитическим восстановлением алкина до соответствующего алкена на высокопроцентных палладиевых системах, что обуславливается высокой адсорбционной способностью благородных металлов к водороду [2]. В последнее время остро стоит задача по снижению содержания благородного металла в катализаторах гидрирования, а также их полная замена на неблагородные металлы. Никелевые катализаторы вызывают повышенный интерес, поскольку они обладают высокой активностью и природной доступностью, но в то же время они демонстрируют низкую селективность. В связи с чем, разработка селективных никелевых катализаторов для процесса гидрирования является актуальной задачей современного катализа.

В данной работе нами были синтезированы монометаллические никелевые катализаторы перспективным методом осаждения в условиях СВЧ-нагрева, в качестве катализаторов сравнения были приготовлены никелевые катализаторы методом осаждения термическим гидролизом мочевины и методом пропитки носителя по влагоемкости. Методика осаждения в условиях СВЧ-нагрева заключалась в следующем: реактор представлял собой микроволновую печь, оснащенную четырьмя тефлоновыми стаканами автоклавного типа. В каждый стакан помещали магнитную мешалку, а затем вносили водный раствор прекурсора активного металла, носитель и мочевину, выступающую в роли осадителя. Затем помещали стаканы в микроволновую установку и проводили синтез при 92 °С, 0,9 МПа в течение 5 часов, при этом мощность микроволнового излучения составляла 100 Вт. Далее полученную суспензию проверяли на полноту осаждения ионов активного металла, после чего образцы промывали дистиллированной водой 2 раза, и после каждой промывки осадок отделяли центрифугированием. Затем полученные катализаторы сушили на роторном испарителе с последующим прокаливанием при 300 °С в течение 3 часов.

По результатам рентгенофазового анализа сделали вывод, что в образцах, подготовленных методом осаждения и методом микроволнового нагрева, наблюдается образование фазы филлосиликата, а оксидная фаза металла образуется в образцах, полученных методом пропитки.

Анализ удельной поверхности образцов методом адсорбции-десорбции N_2 показал, что для образца, полученного методом пропитки, наблюдается снижение $S_{уд}$ относительно исходного носителя SiO_2, что можно объяснить осаждением фазы оксида никеля внутри пор SiO_2. Напротив, для образцов, полученных методом

осаждения термическим гидролизом и в условиях СВЧ-нагрева, наблюдалось значительное увеличение значения $S_{уд}$ наряду с увеличением объема микропор. Это явление было вызвано, вероятно, созданием дополнительных дефектов в структуре SiO_2 из-за образования филлосиликатной фазы.

Синтезированные монометаллические никелевые катализаторы были исследованы в реакции жидкофазного селективного гидрирования фенилацетилена с образованием стирола в относительно мягких условиях реакции (T = 120 °C, pH_2 = 1.5 МПа, τ = 1 час). Сравнение методов получения никельсодержащих катализаторов показало, что образец, полученный СВЧ-активацией, является более эффективным в гидрировании фенилацетилена до стирола в отличие от образца, полученного в термических условиях. За час была получена конверсия фенилацетилена, равная 89.6% с селективностью образования стирола 90.1%. В присутствии катализатора, полученного методом термического гидролиза, была достигнута конверсия за одинаковое время реакции всего 65.1%. Следует отметить, что нанесенная фаза оксида никеля, полученная методом пропитки, является малоселективной в гидрировании фенилацетилена, поскольку на данном образце основным продуктом реакции являлся побочный продукт – этилбензол.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, номер проекта 075-15-2021-591.

[1] M. Rahsepar, H. Kim, *Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 1323.*
[2] Z. Bian, S. Kawi, *Catalysis Today 339 (2020) 3.*

Керамика, пленки и гетероструктуры на основе твердых растворов $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$

Йылмазер Б.[1], Корсаков И.Е.[1,2]
[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,*

burak.ylmzr@yandex.com

Прозрачный проводящий оксид p-типа со структурой делафоссита $CuCrO_2$, легированный магнием для увеличения концентрации носителей заряда, синтезировли в виде керамики и тонких пленок методом MOCVD. Для получения гетероструктур сначала разрабатывали способы получения нанокристаллического покрытия ZnO для дальнейшего осаждения пленки $CuCrO_2$ с использованием гидротермального синтеза.

Для получения керамических твердых растворов реагенты Cu_2O, Cr_2O_3 и MgO перетирали в ступке и прессовали в таблетки, которые затем спекали при температуре 1150°C на воздухе и закаливали в жидкий азот, чтобы не допустить окисления $Cu^{(+1)}$ в $Cu^{(+2)}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил образование однофазного твердого раствора. Измерение сопротивления при охлаждении до 20 K с последующим нагреванием показало, что керамика демонстрирует полупроводниковый тип проводимости (рис.1a).

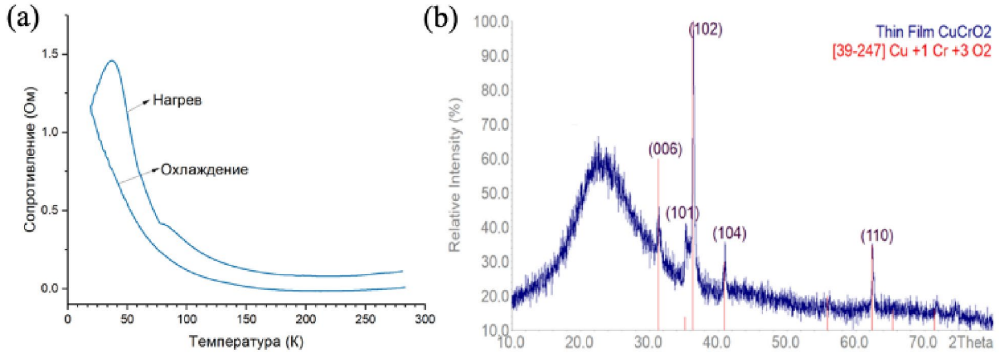


Рис. 1. *a) Температурная зависимость сопротивления керамического образца* $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$*; b) рентгенограмма пленки* $CuCrO_2$ *(присутствие аморфного гало связано с наличием в образце стеклянной подложки).*

Пленки $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ получали методом MOCVD. Прекурсоры $Cu(Thd)_2$, $Cr(Thd)_3$ и $Mg(Thd)_2$ смешивали и помещали в испаритель. В течение реакции продолжительностью 30 минут на подложку при температуре 600 °C подавали аргоно-кислородную смесь под давлением около 10 мбар, в результате чего получалась достаточно прозрачная тонкая пленка, которая, согласно РФА, представляла собой однофазный твердый раствор (рис.1b).

Для получения тонкого слоя ZnO водный раствор ацетата цинка распыляли на стеклянную подложку с помощью генератора аэрозоля. После подсушивания распыленного раствора подложку нагревали при 350 °C в течение 10 минут, чтобы произошла реакция термолиза с образованием ZnO (рис.2a). Процесс напыления повторяли несколько раз.

Для гидротермального синтеза к 0,2 М раствору ацетата цинка добавляли 3% раствор этилендиамина. Синтез проводили в автоклаве при температуре 105 °С в течение 1,5 ч. В результате было получено прозрачное покрытие (рис.2b). Из данных рентгеновской дифракции видно, что кристаллиты ZnO растут вдоль направления (002) (рис.2c).

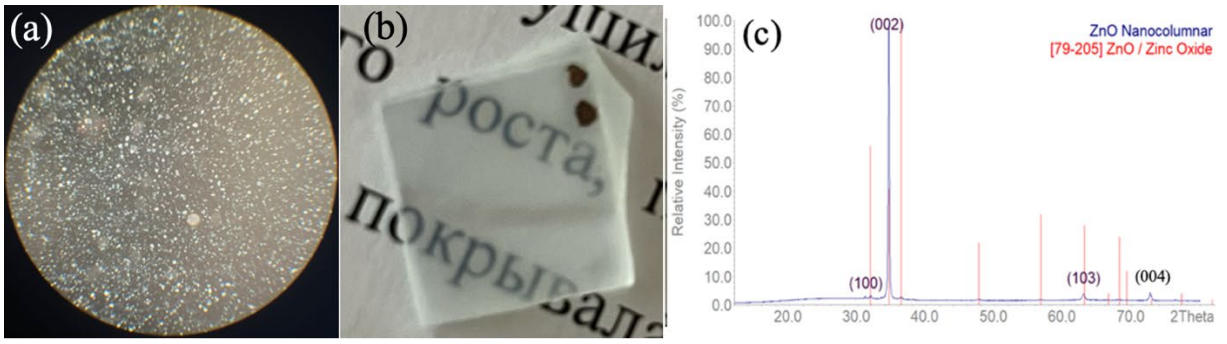


Рис. 2. *(a) вид затравочного слоя ZnO в оптический микроскоп, (32-кратное увеличение); (b) фотография покрытия ZnO после гидротермального синтеза. c) рентгенограмма покрытия ZnO после гидротермального синтеза*

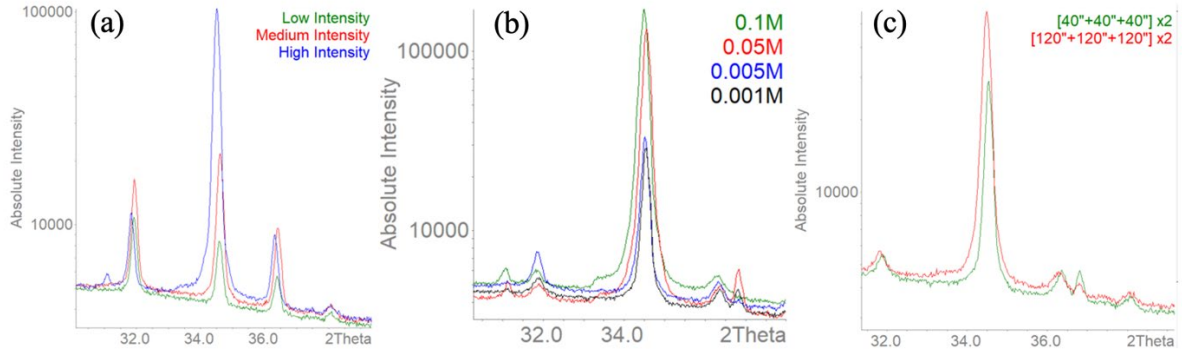


Рис. 3. *Рентгенограммы пленок ZnO, полученных при изменении интенсивности распыления аэрозоля (a); изменении концентрации ацетата цинка (b); изменении времени распыления (c).*

Из полученных рентгенограмм видно (рис.3), что направление роста наночастиц ZnO, их размер и толщина покрытия зависят от концентрации распыляемого раствора ацетата цинка, интенсивности и длительности распыления аэрозоля.

Композиционные керамические материалы в системе $Na_2O \cdot nSiO_2 – Ca_3(PO_4)_2$

Каймонов М.Р., Сафронова Т.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

M.R.Kaimonov@yandex.ru

Одна из интересных исследовательских областей в медицинском материаловедение связана с разработкой композиционных керамических материалов, полученных в системе Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5. Биостекло *Bioglass 45S5* – наиболее известный материал в данной системе, показывающий способность связываться как с мягкими тканями, так и с костной тканью в испытаниях in vivo, обладает низкими механическими характеристиками, ограничивающими область его применения. Добавление фосфатов кальция к биостеклу приводит к синергетическому эффекту, что расширяет границы применения. Такие композиты демонстрируют превосходные результаты в испытаниях in vitro и in vivo, однако подходы их получения экономически затратны и многостадийны. С другой стороны, совсем немного уделено внимания получению и исследованию свойств композиционных керамических материалов в квазибинарных системах, входящих в систему Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5.

В данной работе были исследованы свойства композиционных керамических материалов, полученных в системе $Na_2O \cdot nSiO_2 – Ca_3(PO_4)_2$, (n = 1, 2.87).

В работе были подготовлены порошковые смеси и высококонцентрированные суспензии. Порошковые смеси с различным мольным соотношением, включающие порошок трикальцийфосфата (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$ и пентагидрат силиката натрия $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, были гомогенизированы в среде ацетона с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24 ч. Гомогенизированные порошки были отпрессованы в таблетки размером 12×3 мм, которые затем подвергали термической обработке в интервале температур 500 – 1100°C. Из высококонцентрированных суспензий, включающих порошок трикальцийфосфата (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$ и водный раствор силиката натрия с силикатным модулем n (SiO_2/Na_2O) = 2.87, были получены предкерамические полуфабрикаты в форме балочек размером 30×10×10 мм с использованием пластического формования. Образцы керамических материалов были получены обжигом предкерамических образцов в диапазоне температур 500 – 1100°C.

В работе была изучена эволюция фазового состава от температуры. Установлено, что химическое взаимодействие между компонентами наблюдается уже при температуре 500°C: в случае порошковых смесей формируются двойные фосфаты натрия-кальция ($NaCaPO_4$) и двойные силикаты натрия-кальция ($Na_4Ca_4Si_6O_{18}$, Na_2CaSiO_4), тогда как при обжиге предкерамических образцов формируются преимущественно двойные фосфаты натрия-кальция ($NaCaPO_4$). Увеличение температуры до 1100°C приводит к спеканию и формированию композиционных керамических материалов. Формирование двойных фосфатов натрия-кальция и двойных силикатов натрия-кальция зависит от содержания ТКФ: с ростом содержания ТКФ

формируются преимущественно двойные фосфаты натрия-кальция (β-$NaCaPO_4$ и/или $Na_3Ca_6(PO_4)_5$).

Керамические материалы после термической обработки в диапазоне температур 500–1100°C включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе. Во всех керамических образцах, полученных в системе $Na_2O{\cdot}nSiO_2 – Ca_3(PO_4)_2$, (n = 1, 2.87), прочность как на изгиб, так и сжатие соответствовала нижнему пределу прочности губчатой кости (2 – 12 МПа).

Таким образом, исследование модельных квазибинарных систем $Na_2O{\cdot}nSiO_2 – Ca_3(PO_4)_2$, (n = 1, 2.87), входящих в систему Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5, является перспективным направлением в медицинском материаловедении.

Биокерамика сложного химического состава и архитектуры на основе стабилизированных глазеритоподобных фаз

Леонтьев Н.В.[1], Евдокимов П.В.[1], Битанова В.А.[1], Ларионов Д.С.[1], Мурашко А.М.[2], Филиппов Я.Ю.[2], Путляев В.И.[1, 2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

ganzauskas@ya.ru

Регенеративный подход считается перспективным направлением применения биоматериалов, где акцент с заполнения дефекта подходящим биосовместимым имплантатом перенесен на быструю резорбцию (растворение) биоактивного материала и замену его новой костной тканью. Для этого подхода характерно требование ускорения процесса интеграции и замены имплантата нативной костью; этому способствует остеоиндуцирующий эффект материала имплантата, выполняющего роль пористого активного каркаса. Уровень же прочностных свойств становится менее важным, поскольку высокий уровень нагрузок во время лечения можно скомпенсировать внешними поддерживающими устройствами.

Для повышения остеогенного потенциала каркаса предлагается внедрять в ее состав неорганические ионы, обладающие комплексным остеостимулирующим эффектом и определяющие поведение материала в процессе резорбции в организме. Основу таких материалов составляют химически модифицированные фосфаты кальция в форме пористого керамического матрикса: они резорбируемы, гидрофильны и хорошо адсорбируют белки, просты в стерилизации, рентгеноконтрастны. Включение в состав биокерамики микроэлементов помимо основных макроэлементов (кальция, фосфора, кислорода) позволяет а) стабилизировать высокотемпературные полиморфные модификации с необходимым уровнем резорбции (т.е. скоростью поступления биохимически активных элементов в организм), б) целенаправленно активировать именно те процессы, которые связаны с регенерацией костной ткани.

Применение высокоэнтропийной керамики для термодинамической и кинетической стабилизации высокотемпературной фазы сложного состава с избыточной свободной энергией обеспечивает ее хорошую резорбцию. Таким образом, возможно быстрое поступление содержащихся в материале биоактивных элементов в организм со скоростью и эффектом, сравнимым с эффектом от инъекции или перорального введения растворимой формы данного элемента.

Остеокондуктивные свойства материала: содействие врастанию кости внутрь материала, формирование сетки кровеносных сосудов, обеспечение адгезии и пролиферации костных клеток, обеспечивается с помощью архитектуры взаимосвязанных макропор, созданной с помощью 3D-печати. Кроме того, макропоры керамического каркаса можно заполнить активными культурами клеток пациента для дополнительной стимуляции остеогенеза.

Таким образом, предложены остеокондуктивные керамические имплантаты со специфической макропористой архитектурой, созданной методом стереолитографической 3D-печати на основе сложного состава высокоэнтропийных фаз с остеоиндуктивными элементами. Каждый элемент сложного состава предлагаемого материала имеет четко определенное назначение.

Согласно данным дилатометрии уплотнение керамики нагельшмидтитного состава ((Ca, Mg, Sr, Na, K, Cu, Zn)$_7$(PO_4, SiO_4, GeO_4)$_4$) сопровождается усадкой 6 %, спекание керамики карнотитного состава (Ca, Mg, Sr, Na, K, Cu, Zn)$_5$(PO_4, SiO_4, GeO_4)$_3$), содержащего тот же набор элементов, дает 25 %, что должно значительно снижать ее прочность. Спеченная керамика карнотитного состава содержит большое количество микротрещин, что является причиной ее низкой прочности.

Составы, отвечающие точкам экстремума на фазовой диаграмме $Ca_3(PO_4)_2$ – Ca_2GeO_4: чистый германокарнотит, а также эвтектоидный состав между германокарнотитом и германиевым нагельшмидтитом, претерпевают быстрые переходы высокотемпературный глазеритный твердый раствор ↔ низкотемпературная фаза, что затрудняет для них стабилизацию метастабильного высокотемпературной полиморфной модификации путем быстрого охлаждения ввиду преимущественно бездиффузионного характера таких превращений. Путем быстрого охлаждения от 1500 ºС удается частично стабилизировать высокотемпературный твердый раствор в эвтектоидных составах систем $Ca_3(PO_4)_2$ – Ca_2XO_4 (X = Si, Ge) согласно результатам рентгенофазового анализ. Рост эффективности стабилизации достигается усложнением элементного состава.

В экспериментах по растворению глазеритоподобных порошков в модельной среде (лимонной кислоте) при постоянном pH = 5 порошки смешанно-катионных и смешанно-анионных фосфатов-германатов-силикатов кальция-натрия обладают относительно постоянной скоростью растворения (резорбции). Доля растворившегося материала составляет около 20% за 6 часов, что позволяет их рассматривать как перспективные материалы для резорбируемых костных имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-19-00219.

Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана со структурой апатита

Лопатин М.Ю.[1], Фёдорова А.А.[1], Морозов И.В.[1], Фёдорова Ю.Е.[2], Капустин Г.И.[3], Кнотько А.В.[1], Шаталова Т.Б.[1], Еремеев Н.Ф.[2], Садовская Е.М.[2], Садыков В.А.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия,
[3] Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Паровая конверсия этанола является основой будущей водородной энергетики, поэтому поиск и получение катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Одними из перспективных катализаторов данного процесса являются силикаты РЗЭ со структурой апатита. Целью нашей работы был синтез и исследование недопированного и допированных силикатов лантана со структурой апатита с нанесённым на их поверхность NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0.1 М HNO_3 тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата, а также нитратов лантана(III) и допирующих элементов (алюминий, железо, магний, медь) ($m(H_2O):m(SiO_2)=10$). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочевина (U), количество которых было рассчитано по формуле $\omega = \frac{m_{\beta-CD}+m_U}{m_{\beta-CD}+m_U+m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\%$, где m(β-CD):m(U)=1:3. На высушенные и отожжённые при 600°C (4 ч) образцы пропиткой по влагоёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600°C (2 ч). В работе изучалось влияние замещения в позиции кремния на свойства образцов, которые были исследованы методами термического анализа, РФА, рентгеноспектрального микроанализа, низкотемпературной сорбции N_2 и изотопного обмена кислорода, а также была изучена каталитическая активность образцов в реакции паровой конверсии этанола.

Были получены образцы состава $NiO/La_{9.33}Si_{5.5}X_{0.5}O_{26-\delta}$ (ω(NiO)=6.3 вес. %, X = Al, Fe, Mg, Cu, Al+Fe (мольное соотношение 1:1)), которые обозначены шифрами вида LXSO, где X отражает допирующий элемент. В работе было получено и исследовано пять образцов допированного силиката лантана: LASO, LFSO, LMSO, LCSO, LAFSO. Для сравнения также был получен образец состава $NiO/La_{9.33}Si_6O_{26}$ с шифром LSO.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что образцы имели сходный характер разложения: при 60-200°C наблюдалось выделение воды, при 180-400°C разлагались органические вещества и начиналось разложение нитратов лантана и допирующих элементов, при 420-550°C шло основное разложение нитратов металлов.

Анализ текстуры образцов методом низкотемпературной сорбции N_2 показал, что все образцы являются мезопористыми и обладают удельной площадью поверхности от 7.5 $м^2/г$ для образца LFSO до 12.3 $м^2/г$ для образца LSO.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием $^{18}O_2$ показал, что для всех образцов наблюдался сходный характер обмена. Изотопный обмен начинался при температуре 300°C. В данной области фиксировался двухатомный гетерообмен, что, возможно, связано с обменной реакцией на фрагментах NiO. В области 400°C начинался одноатомный гетерообмен, предположительно, с участием фрагментов силиката лантана со структурой апатита. Также была проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов методом температурно-программированного изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H_2O в He, времени контакта 10 мс и температуре 600°C. Перед реакцией проводилось восстановление образцов водородом при температуре 600°C. Образцы LSO, LASO, LFSO, LMSO, LAFSO работали стабильно с конверсией EtOH от 84% до 100% и выходом водорода от 55% до 65%. При этом было установлено, что допирование силиката лантана алюминием, железом и магнием приводит к увеличению степени конверсии и выхода водорода. Наиболее эффективным оказался образец, содержащий железо. Образец LCSO работал менее эффективно, чем образец недопированного силиката лантана со структурой апатита, с падением конверсии EtOH от 88% до 63% за 5 часов работы с выходом водорода от 37% до 47%. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7÷4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1% CH_4.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-72-10034, а также бюджетного проекта АААА-А21-121011390007-7 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН.

Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция для биомедицинского применения

Мурашко А.М.[1], Филиппов Я.Ю.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

murashkoam@my.msu.ru

Наиболее перспективными материалами для остеопластики являются биорезорбируемые материалы. Керамика на основе пирофосфата кальция может быть рассмотрена в качестве такого материала, поскольку она не проявляет токсического воздействия на организм, биосовместима, а также обладает оптимальной скоростью резорбции. Существует фундаментальная проблема при получении такой керамики, связанная с низкой подвижностью пирофосфат анионов, вследствие чего возникает необходимость в использовании спекающих добавок. Для обеспечения протекания регенерационных процессов материал должен обладать связанной системой макропор, которая может быть получена с помощью 3D печати. Целью данной работы стало создание макропористого биорезорбируемого материала на основе пирофосфата кальция с заданной архитектурой.

Плотную пирофосфатную керамику изготавливали путем формования порошковой смеси в расчёте на конечный состав с различным соотношением $Ca_2P_2O_7$ и $CaNa_2P_2O_7$, с последующей термообработкой при различных температурах. Макропористую керамику получали с применением подходов 3D печати.

Установлено, что натрийсодержащая добавка положительно влияет на эффективность процессов спекания при низких температурах, однако при температуре 1000°C, необходимой для удаления остаточного углерода в материале, ее введение приводит к неконтролируемому росту кристаллитов. Дальнейшие исследования проводились с составом на основе чистого $Ca_2P_2O_7$, для которого наилучшие прочностные характеристики и плотности были получены при температуре 1000°C (прочность при сжатии – 154 ± 17 МПа, модуль Юнга – 9 ± 2 ГПа при плотности до 95%). Установлено благоприятное влияние двух факторов на процессы спекания: мелкого размера частиц порошка сферической формы, а также наличия примеси, выступающей в роли спекающей добавки. В ходе оптимизации процесса термообработки было показано, что наиболее прочный материал получается при обжиге при 1000°C с выдержкой в течение 3 часов. PH водного раствора в контакте с изготовленной пирофосфатной керамикой лежит в диапазоне от 6 до 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала. По результатам испытаний *in vitro* все предложенные керамические материалы являются биосовместимыми, биоактивными и не оказывают токсического воздействия на клетки, помимо этого, на поверхности керамики наблюдается их адгезия и распластывание.

В процессе печати были изготовлены структуры гироида и Кельвина с заданной пористостью 70%. Предложен режим термообработки, при котором происходит удаление полимерной составляющей напечатанного композита без растрескивания материала. Полученные структуры обладают прочностью при сжатии до 5 МПа, модулем Юнга до 0.5 ГПа при макропористости 70 ± 1 % и микропористости до 7%, что приемлемо для проведения хирургических операций.

Таким образом в рамках работы получена остеокондуктивная макропористая биосовместимая керамика с достаточными механическими характеристиками, которая показала свои перспективы в качестве биорезорбируемого материала для медицинского применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10103.

Исследование зависимости фазового состава порошков в системе $MgO-CaO-P_2O_5$ от условий синтеза для получения фазы витлокита

Подлягин.В.А. [1], Голубчиков.Д.О.[1], Путляев.В.И.[1], [2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

podlyagin.vova@mail.ru

Вторым по распространённости минералом костной ткани является витлокит ($Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$). Наряду с гидроксиапатитом он находится в коллагеновом матриксе и играет важную роль на ранних этапах развития костной ткани. Его биорезорбируемость, биосовместимсоть, биоактивность делают его идеальным материалом для костных имплантатов. Несмотря на это, получение чистой фазы витлокита является нетривиальной задачей из-за его термодинамической неустойчивости. В данной работе было осуществлено варьирование параметров синтеза в системе $MgO-CaO-P_2O_5$ для получения продуктов разного состава. В качестве варьируемых параметров были выбраны: pH раствора, температура протекания синтеза, изначальное соотношение катионов кальция магния и фосфат-аниона. Таким образом, целью данной работы является исследование зависимости фазового состава порошков в системе $MgO-CaO-P_2O_5$ от условий синтеза для получения фазы витлокита.

Для определения качественного и количественного состава мы использовали такие методы как РФА (рис. 1) и EDX.

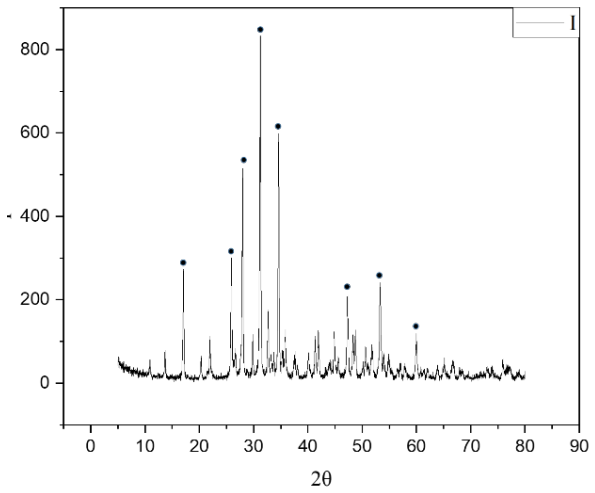


Рис 1. *Рентгенограмма витлокита*

Соотношение фаз в составе порошков было определено с помощью метода корундовых чисел.

$$\frac{1}{K_{as}^{ij}} = \frac{I_{ia}}{I_{js}} * \frac{W_s}{W_a} = RIR_{as} \equiv \frac{I}{I_c}$$

Доля магния в витлоките была определена с помощью метода Вегарда исходя из веществ со структурой витлокита. Путём аппроксимации было получено выражение для доли магния в витлоките (рис. 2).

$$a_{A_{(1-x)}}B_x = (1-x)a_A + xa_B$$

$W_{Mg} = -4{,}3344d + 12{,}48957$, где d межплоскостное расстояние самого интенсивного пика

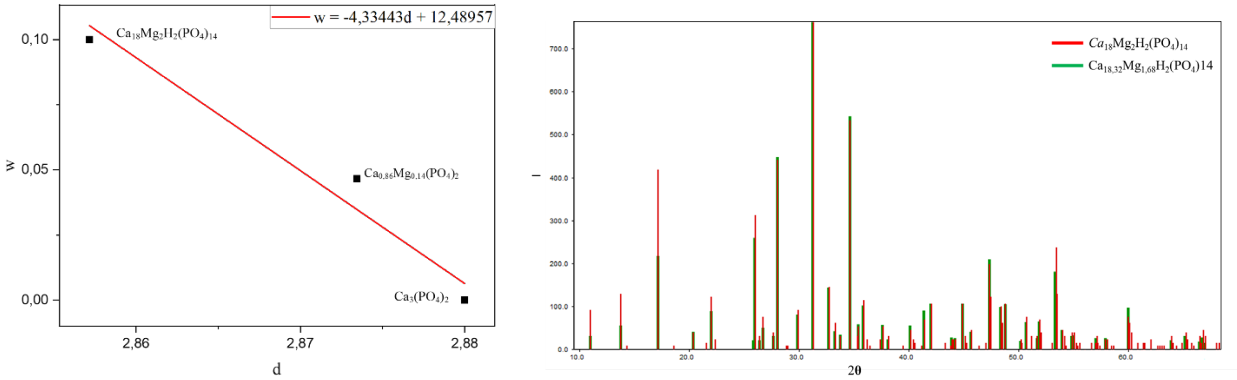


Рис 2. *Аппроксимация данных веществ со структурой витлокита и смещение угла дифракции*

Полученные частицы могут получить потенциальное применение в качестве неорганических наполнителей композитов на основе матрикса из термопластичных полимеров, таких как поликапролактон или полилактид, а также для формирования скаффолдов методом стереолитографической 3D печати, для чего важно получение частиц с размером 300-500 нм. Размер полученных частиц оценивался по микрофотографиям, полученным на электронном сканирующем микроскопе (рис. 3).

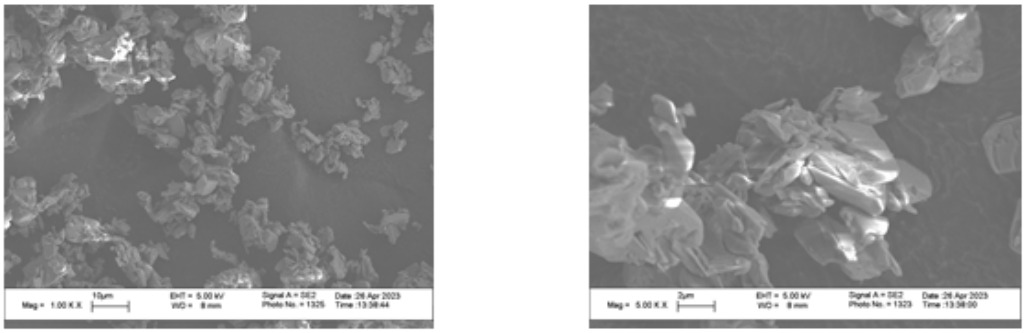


Рис 3. *Снимок частиц (РЭМ)*

Разработка модели оценки термодинамической стабильности кристаллических соединений на досинтетическом этапе

Поташников А.А.[1], Митрофанов А.А.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

a.a.potashnikov@gmail.com

Используя взаимосвязь между строением вещества и его свойствами, возможно проводить досинтетическое предсказание свойств кристаллических соединений с использованием различных расчётных методов. Такой подход позволяет значительно сократить расходы на экспериментальную проверку гипотез, и даже предлагать гипотетические структуры, потенциально обладающие нужными свойствами. Однако он имеет существенный недостаток: большую часть предложенных структур невозможно синтезировать в реальности. Поэтому актуальна проблема предсказания термодинамической стабильности соединений, для которых ещё не существует никаких экспериментальных данных [1]. При этом, необходимость оценки значительного числа гипотетических структур накладывает дополнительные ограничения на используемые вычислительные ресурсы, не позволяя, например, использовать квантово-химические расчеты.

Для первичной оценки синтезируемости вещества можно использовать энергию над выпуклой оболочкой поверхности потенциальной энергии. Поскольку форма выпуклой оболочки зависит не только от свойств самого вещества, но и его окружения в химическом пространстве, классические методы машинного обучения дают низкую точность моделирования нахождения соединений на поверхности выпуклой оболочки . В данной работе рассматривается возможность учесть свойств соседей (иными словами, потенциальные пути разложения соединения) с использованием графовых нейронных сетей [2].

В настоящей работе была построена модель машинного обучения, которая учитывает локальное окружение соединения в химическом пространстве и достигает точности определения термодинамической стабильности 97%. Однако, поскольку термодинамическая стабильность не является однозначным критерием синтезируемости вещества, практическая применимость такого классификатора ограничена. Для поиска синтезируемых соединений мы провели уточнение модели, используя информацию о наличии структур в экспериментальных базах данных, выбрав систему Ti-Zr-Pb-O, перспективную для поиска новых матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Высокие механические свойства этих материалов позволяют использовать их для включения облученного Zr в поликристаллической матрицу для долгосрочного хранения. Проверка модели на гипотетических и экспериментально известных соединениях в данной системе показала 67% точность предсказания существования стабильного полиморфа и позволила предложить новые потенциально стабильные соединения.

Таким образом, был предложен подход к оценке термодинамической стабильности неорганических кристаллических соединений. Предложенный подход

также подтвердил свою применимость путем независимого воспроизведения экспериментальных данных.

[1] Korolev, V., Mitrofanov, A., Eliseev, A., Tkachenko, V. *Materials Horizons, 2020.*
[2] Reiser, P., Neubert, M., Eberhard, A. *et al.*. *Commun Mater, 2022.*

Получение биокерамических материалов на основе компонентов системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$

Преображенский И.И.[1], Филиппов Я.Ю.[2,3], Климашина Е.С.[2], Путляев В.И.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[3] Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

preo.ilya@yandex.ru

Создание резорбируемых в биологической среде имплантатов для лечения дефектов костной ткани является актуальным направлением, что объясняется ростом количества операций и недостатками существующих методов лечения [1]. Интерес представляют керамические материалы на основе двойных фосфатов магния-натрия, которые будут характеризоваться более высокой скоростью растворения по сравнению с широко применяемыми фосфатами кальция и улучшенными биологическими свойствами [2]. Целью данной работы явилось получение биокерамических материалов соединений системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$ на основе результатов анализа фазовых отношений и изменения микроструктуры полученных материалов.

Для получения керамических материалов использовали смеси на основе синтезированных порошков $Mg_3(PO_4)_2$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$. Синтез ортофосфата магния, $Mg_3(PO_4)_2$, проводили твердофазным методом при 1000°C из порошков MgO и $Mg_2P_2O_7$. Пирофосфат магния, $Mg_2P_2O_7$, получали термическим разложением струвита, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Струвит был получен растворным методом из $(NH_4)_2HPO_4$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Двойной ортофосфат магния-натрия, $Mg_4Na(PO_4)_3$, синтезировали из $MgNaPO_4$ и $Mg_3(PO_4)_2$ твердофазным методом при температуре 1100°C [3].

На основе полученных данных об фазовых отношениях в бинарной системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$, было показано, что при нагревании смесей выше 1000°C происходит инконгруентное плавление $Mg_4Na(PO_4)_3$, и образуется однофазный $Mg_3(PO_4)_2$ [4]. Поэтому спекание керамических образцов проводили при температурах меньше 1000°C. С использованием метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) были исследованы области гомогенности для соединений бинарной системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$.

Полученные керамические материалы характеризуются плотной структурой и относительной плотностью выше 80% при термообработке при температурах 900 и 1000°C. При исследовании микроструктуры полученной керамики, было показано, что керамика, спеченная при температуре 1000°C, характеризуется размером зерна около 3-6 мкм. Таким образом, исследуемые керамические материалы в бинарной системе $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$ могут быть перспективны для дальнейшего применения для регенерации поврежденных участков костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 22-19-00219.

[1] J. Varghese, A. Rajagopal, S. Shanmugasundaram. Polymers 14(15) (2022) 3038.

[2] V. Kaushik, N. Kumar, M. Vignesh. Additive Manufacturing 55 (2022) 102802.

[3] Илья И. Преображенский, Валерий И. Путляев. *Неорганические материалы* 58(4) (2022) 367-373.

[4] Илья И. Преображенский, Ярослав Ю. Филиппов, Павел В. Евдокимов, Валерий И. Путляев. *Неорганические материалы* 59(5) (2023) 1-18.

Реакционно-связанные материалы на основе замещенного октакальциевого фосфата

Рассолова Ю.Р.[1], Мурашко А.М.[1], Филиппов Я.Ю.[1,2]

[1]Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия,
[2]НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова

rassolovayr@my.msu.ru

Наиболее перспективными биоматериалами для имплантатов служат биорезорбируемые материалы, то есть те, которые способны растворяться в среде межтканевой жидкости. К ним относят, например, материалы на основе октакальциевого фосфата (ОКФ). Следует отметить, что некоторые органические соединения, в основном, дикарбоновые кислоты, могут внедряться в структуру ОКФ, что способствует улучшению биодеградации материала. Особый интерес представляют реакционно-связанные материалы (РСМ), которые сочетают в себе высокую растворимость, характерную для цементов и высокую прочность, свойственную керамике. Таким образом, целью данной работы стала разработка метода получения РСМ на основе ОКФ и исследование его механических и биологических характеристик.

Для синтеза ОКФ использовали двухстадийный подход с образованием материала на основе брушита в качестве промежуточной фазы. При осуществлении такого подхода брушит синтезировали из смеси β-ТКФ и МКФМ, которую спрессовывали в цилиндры, а затем помещали в воду на 24 часа. В дальнейшем, полученный материал выдерживали на протяжении 1 дня, 3 дней, 7 дней и 14 дней в ацетатном и сукцинатном буфере при pH = 7.5 и температуре 40°C, pH = 7 и 50°C, pH = 6.5 и 60°C с образованием ОКФ. Был проведен анализ степени конверсии ОКФ из брушита в зависимости от времени и температуры, а также были подсчитаны параметры кристаллической решетки.

По данным растровой электронной микроскопии после первой стадии синтеза наблюдаются образование крупных пластинчатых кристаллов, характерных для брушита, тогда как на второй стадии – формирование мелких кристаллов ОКФ. Предел прочности при сжатии для материала на основе брушита и на основе ОКФ составил 10.7±2.6 МПа и 6.3±1.0 МПа соответственно. Модуль Юнга: 1.1 ± 0.3 ГПа и 0.7 ± 0.1ГПа, что приемлемо для медицинского использования.

Полученные материалы демонстрируют высокую биоактивность, что подтверждается выпадением на поверхности образцов мелких кристаллов гидроксиапатита из раствора 5×SBF. Значения pH и pCa, формируемого в растворе материалами лежит в допустимом для биологического применения диапазоне. После посева клеток на поверхность образцов количество живых клеток на поверхности ОКФ больше, чем на поверхности брушита, что свидетельствует о меньшей токсичности данного материала.

Таким образом, была разработана методика получения РСМ на основе ОКФ, замещенного анионами янтарной и лимонной кислоты, изучена глубина протекания реакции в зависимости от времени при различных температурах, а также проведены успешные механические тесты и тесты *in-vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-19-00219

Синтез, характеризация и сорбционные свойства допированных слоистых двойных гидроксидов на основе магния и алюминия

Рашитова К.И., Герасимов С.А., Бобрышева Н.П.,
Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Институт Химии СПбГУ, 198504,
Санкт-Петербург, Россия

rashitovaki@gmail.com

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — класс неорганических соединений с общей формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]_x^+(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$, где M^{2+} и M^{3+} - двухвалентные и трехвалентные ионы металлов образующие бруситоподобные слои, а A^{n-} межслоевые анионы, компенсирующие заряд положительно заряженных слоёв. С каждым годом появляются все больше областей применения для слоистых двойных гидроксидов, что связано с разнообразием их составов, доступной ценой, простотой синтеза и способностью легко перестраивать структуру. Например, СДГ находят применение в качестве фотокатализаторов для разложения воды, для получения водорода под действием видимого света, также сейчас ведутся разработки в области применения их в качестве материалов для источников тока и суперконденсаторов [1]. Кроме того, эти материалы используются в качестве высокоэффективных сорбентов против органических загрязнителей и тяжёлых металлов.

Данная работа была посвящена созданию новых материалов для сорбции таких токсичных металлов, как Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Для этого было синтезировано и охарактеризовано три образца слоистых двойных гидроксидов MgAl, CuMgAl и CrMgAl. Синтез проводили методом соосаждения из нитратных солей в щелочной среде, после чего осадок подвергался старению, а далее промывался и сушился. Методом рентгенофазового анализа было показано, что все образцы представляют собой кристаллические фазы гидроталькита $Mg_2Al(OH)_7$; введение допантов с большим по сравнению с замещаемым ионом радиусом приводит к увеличению расстояния между слоями. На ИК-спектрах наблюдаются пики, характерные для СДГ, содержащих в межслоевом пространстве нитрат-анион. На основании данных СЭМ с EDX картами распределения элементов и РФЭС продемонстрировано равномерное распределение допанта в структуре образцов; образцы представляют собой чешуйки, сгруппированные в крупные образования.

Проведено исследование сорбционных характеристик полученных и охарактеризованных образцов СДГ (варьируемые параметры: природа и концентрация сорбируемых ионов, pH и температура среды, а также длительность сорбции); установлены оптимальные условия сорбции.

Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества» и «Физические методы исследования поверхности».

[1] Qian Wang, Xiaofei Wang. *Journal of Alloys and Compounds 937 (2023) 168396.*

Синтез и исследование карбоксилатов европия и тербия, а также композитных материалов на их основе для высокотемпературной люминесцентной термометрии

Родина Л.С.[1], Целых Л.О.[2], Уточникова В.В.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

lubarod2012@gmail.com

Для измерения температуры в диапазоне до 400°C необходима как возможность удалённого измерения температуры, так и высокая точность. Но большинство известных термометров обладают низкой чувствительностью или неудобны при измерении температур быстро движущихся объектов малого размера. Наиболее перспективными материалами для бесконтактной люминесцентной высокотемпературной термометрии являются координационные соединения (КС) тербия и европия, поскольку материалы на их основе обладают яркой люминесценцией с узкими полосами и с постоянным положением полос, высокой чувствительностью и термической стабильностью. При этом в качестве отклика на изменение температуры может быть соотношение наиболее интенсивных полос спектра люминесценции или изменение времён жизни возбужденного состояния лантанида. Высокие температуры требуют подбор термостабильных люминофоров, и так как такие комплексы представляют собой порошки и из них сложно получать плёнки, то нанести на поверхность и увеличить стабильность соединений можно при помощи полимерных матриц, при этом высокотермостабильных. Таким образом, целью данной работы является выбор ярко люминесцирующих соединений и полимерных матриц, стабильных до 400°C, а также разработка методики получения ярко люминесцирующих композитных материалов на их основе для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

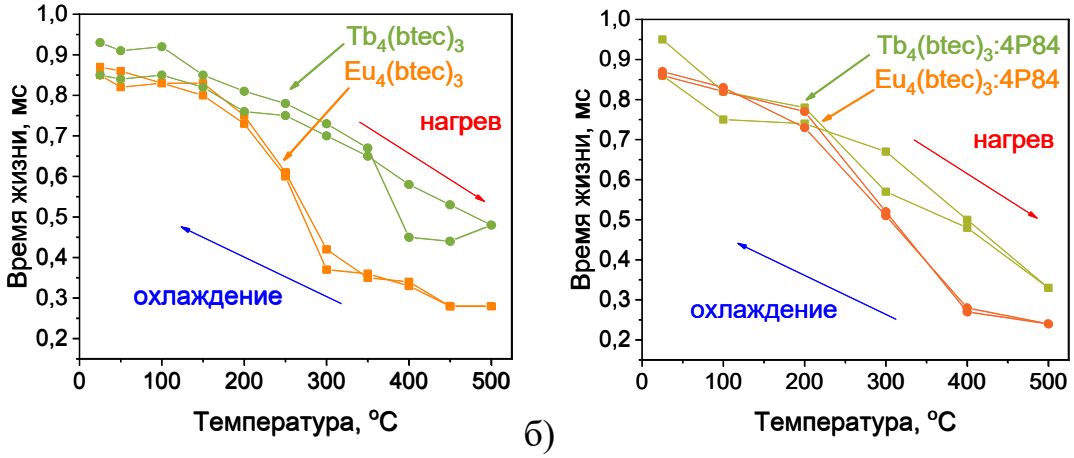
В качестве объектов исследования выбраны термостабильные до 450°C бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-трикарбоксилаты европия и тербия. Все комплексы были предварительно обезвожены, так как координированные молекулы воды влияют на зависимость интенсивности люминесценции от температуры больше, чем внутренний перенос энергии, что уменьшает диапазон чувствительности сенсора и ограничивает его до температуры дегидратации КС (около 100°C). Для создания композитов были выбраны хорошо известные полимеры акрилонитрил бутадиен стирол (ABS, стабилен до 210°C), полилактид (PLA, стабилен до 150°C), полистирол (PS, стабилен до 160°C), а также высокотермостабильные три фотоотверждаемые полиимидные смолы (PI4050, PI4072, PI2050, стабильны до 300°C) и полиимид P84 (стабилен до 500°C).

Все бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-трикарбоксилаты обладают высоко интенсивной люминесценцией как европия, так и тербия (рис.1а), и имеют высокие квантовые выходы до 70%. Кроме того, наблюдается температурная зависимость комплексов и композитных материалов как по интенсивности люминесценции, так и по временам

жизни люминесценции (рис. 1а). Среди выбранных матриц ABS, PLA, PS и фотоотверждаемые полиимидные смолы люминесценцию полученных комплексов не тушат. При этом полиимид P84 тушит люминесценцию комплексов, поэтому была разработана оригинальная методика получения композитного материала на его основе.

По данным РФА фазовый состав комплексов не меняется. По данным люминесцентной спектроскопии композитные материалы на основе 3 из 7 матриц (ABS, PLA и PS) проявляют температурно-зависимую люминесценцию до 160°C, а фотоотверждаемые полиимидные смолы – только до 270°C. При этом композитные материалы на основе полиимида P84 обладают температурно-зависимой люминесценцией до 500°C, и также стабильны на всём диапазоне температур. Исследование показало, что время жизни люминесценции обратимо снижается с 0.85 мс до 0.25 мс для композита, допированным тетракарбоксилатом европия, и с 0.95 мс до 0.35 мс – тетракарбоксилатом тербия (рис. 1б).

Таким образом, в качестве основы высокотемпературного люминесцентного термометра до 500°C могут быть рекомендованы тетракарбоксилаты европия и тербия и композитные материалы на основе полиимида P84 и КС европия и тербия.



а) б)

Рис. 1. *Зависимость времени жизни люминесценции а) $Eu_4(btec)_3$ и $Tb_4(btec)_3$ б) $Eu_4(btec)_3$:4P84 и $Tb_4(btec)_3$:4P84 от температуры при нагреве до 500°C и обратном охлаждении.*

In silico дизайн матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов

Рубцов И.Д., Королев В.В., Митрофанов А.А.

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

Rubtsov.ivan3791@gmail.com

За последние полвека проблема утилизации радиоактивных отходов приобрела большую актуальность. Существующие подходы к их захоронению основаны на принципах использования нескольких барьеров для надежной защиты. Один из этих барьеров — иммобилизация отработанных радионуклидов в специальных матрицах. Однако, цирконий, который широко применяется в производстве тепловыделяющих элементов и топливных каналов, создает сложности в утилизации отходов. Перспективными материалами для иммобилизации циркония являются оксидные керамические матрицы. В соответствии с нормативными требованиями, основными характеристиками таких матриц являются их механическая прочность, устойчивость к воздействию воды, радиационная и термическая стойкость. Применение методов машинного обучения может существенно облегчить процесс поиска подходящих материалов для последующего использования в качестве матриц для иммобилизации радиоактивного циркония.

Таким образом, целью данной работы является поиск перспективных оксидных матриц для иммобилизации циркония с помощью методов машинного обучения.

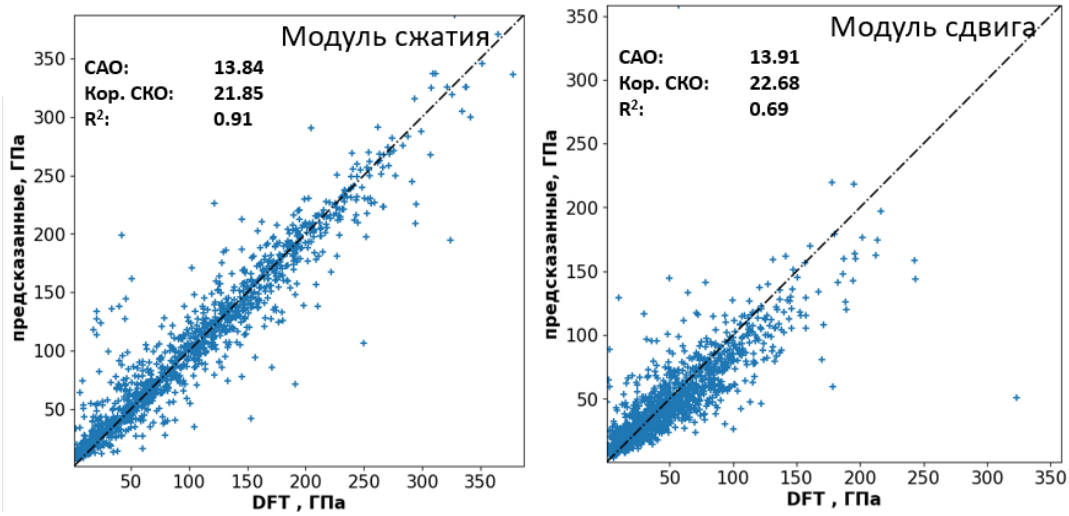


Рис. 1. *Зависимость предсказаний моделей от DFT-расчетных значений для механических свойств соединений (CAO- средняя абсолютная ошибка, СКО – средняя квадратичная ошибка).*

Для достижения поставленной цели были разработаны и обучены модели по предсказанию энергии образования, температуры плавления, модуля сжатия и сдвига на основе архитектуры CrabNet [1]. Модели способны предсказывать механические свойства (рис. 1), энергию образования [$R^2 = 0.93$] материалов и температуру плавления [$R^2 = 0.91$].

С использованием полученных моделей был проведен скрининг по химическому пространству стехиометрических оксидов, содержащих цирконий и два других металла. Результаты расчетов для составов с наивысшими значениями механических свойств представлен в таблице 1.

Табл. 1. *Перспективные материалы для использования в качестве матриц для иммобилизации циркония на основании предсказанных значений ключевых свойств.*

Состав	K_{vrh}, ГПа	G_{vrh} , ГПа	E_{form}, эВ/атом	$T_{пл}$, К
$ZrCr_2Ni_2O_7$	157	89	-2.35	1537
$Zr(Ni_2O_3)_2$	171	77	-1.84	1644
$ZrAl_2Ni_2O_7$	163	76	-2.70	1639
$ZrFe_3O_6$	166	74	-2.17	1721
$ZrMn_2Ni_2O_7$	143	81	-2.27	1423

Дальнейшая работа по теме предполагает синтез и исследование предложенных соединений.

[1] A. Y.-T. Wang, S. K. Kauwe, R. J. Murdock, T. D. Sparks. *npj Comput. Mater. 7(77) (2021).*

Моделирование химической устойчивости матриц для иммобилизации радиоактивных отходов

Руденко М.А., Митрофанов А.А., Елисеев А.А.

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

mikhail.rudenko@chemistry.msu.ru

В настоящее время активно обсуждается вопрос захоронения радиоактивных отходов и множество исследований направленно на поиск материалов, пригодных для использования в качестве стабильных матриц для иммобилизации. При радиоактивном распаде в матрицах происходит замещение части атомов, высвобождается большое количество энергии, появляются трещины, а также происходит взаимодействие дочерних продуктов распада с веществом. Все эти факторы приводят к разрушению матриц и выбросу радиоактивных веществ в окружающую среду.

В рамках работы рассматривались изменение объема ячейки и значение максимальной силы, действующей на атомы, в качестве критериев для оценки стабильности. Была предложена методика для моделирования устойчивости радиоактивных матриц при захоронении, согласно которой рассматривалось последовательное замещение атомов стронция на атомы циркония, образующиеся при его бета распаде.

Из базы данных materials project из 135000 структур было отобрано более 30, содержащих стронций, с энергией над выпуклой оболочкой менее 0.01эВ/атом. Для каждой была построена суперячейка размером 2x2x2, которая оптимизировалась с использованием графовых нейронных сетей m3gnet [1] и chgnet [2]. Затем последовательно замещались атомы стронция на атомы циркония и оптимизировалась полученная геометрия. Для каждой степени замещения N/16, 10 раз выбирались случайные N атомов для замещения, оптимизировались полученные структуры и рассчитывались изменение объема и значение максимальной силы, действующей на атом. Их средние значения были выбраны для описания данной степени замещения. С использованием закона радиоактивного распада степень замещения была переведена в года, прошедшие с момента захоронения (рис. 1).

Для сравнения стабильности структур между собой, для каждой было выбрано максимальное изменение объема из всех различных степеней замещения и максимальная сила (рис. 2). Наименьшее изменение объема, при низком значении силы, при этом наблюдается для mp-7006-$SrNbO_3$, mp-510624-$SrFeO_3$ и mp-5229-SrTiO3. Так же была рассчитана погрешность путем сравнения экспериментального объема ячейки и рассчитанного для незамещенной структуры, которая составила 2.9, 4.5 и 4.5% для $SrTiO_3$, $SrNbO_3$ и $SrFeO_3$ соответственно. Все 3 соединения имеют структуру перовскита, а $SrTiO_3$ уже рассматривался экспериментаторами, как матрица для иммобилизации радиоактивных отходов. Полученные результаты позволяют считать, что методика может быть использована для моделирования химической устойчивости матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

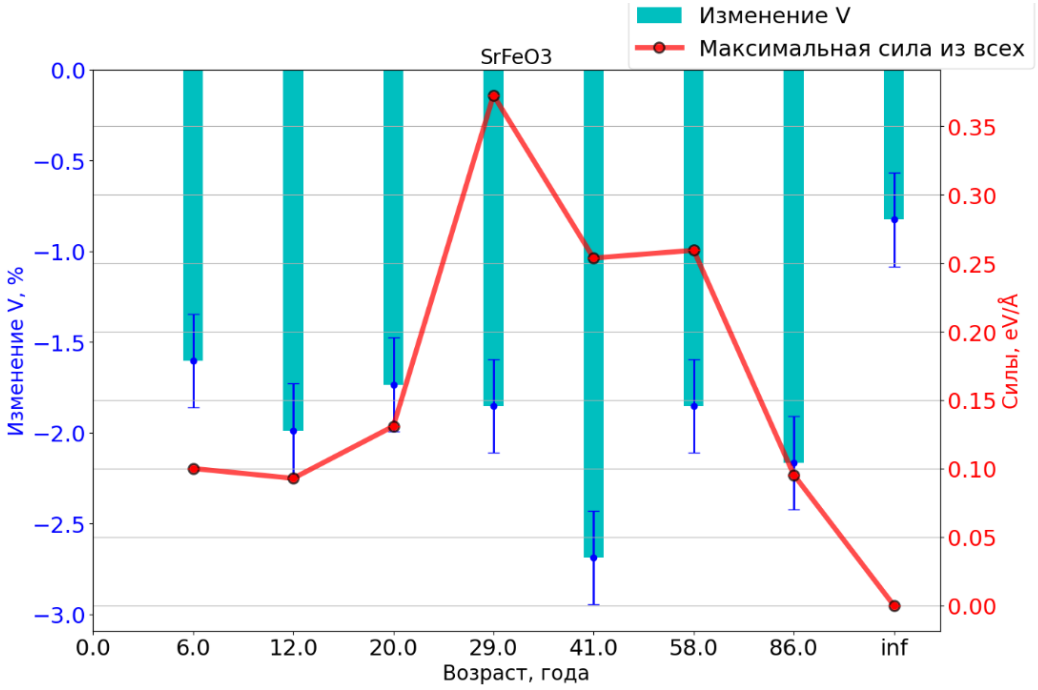


Рис. 3. *Сравнение изменения объема и максимальной силы в структуре.*

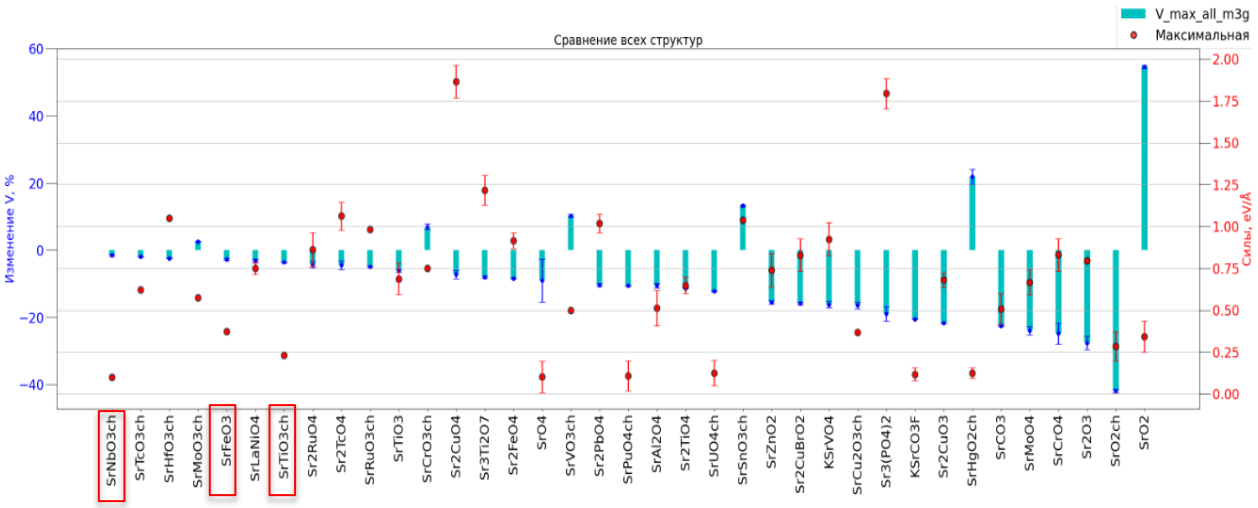


Рис. 4. *Максимальные изменение объема и сила для ряда структур.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-30006.

[1] Chi Chen, Shyue Ping Ong. *Nature Computational Science 2 (2022) 718-728.*

[2] Bowen Deng, Peichen Zhong, KyuJung Jun, Janosh Riebesell, Kevin Han, Christopher J. Bartel and Gerbrand Ceder. *Nature Machine Intelligence 5 (2023) 1031-1041.*

[3] E. K. Papynov, A. A. Belov, O. O. Shichalin, I. Yu. Buravlev, S. A. Azon, et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 66 (2021) 645-653.*

Гидротермальный синтез пленок VO_2 на различных подложках для оптических устройств ИК- и ТГц- диапазонов

Самойлова А.А.[1], Бойцова О.В.[1, 2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

alina.alina.samoylova@mail.ru

Диоксид ванадия при 68°С проявляет сверхбыстрый фазовый переход из диэлектрической М-фазы в металлическую R-фазу. В ходе данного превращения происходит резкое изменение электрических, оптических и магнитных свойств материала. Такие свойства позволяют отнести диоксид ванадия к перспективным кандидатам для создания переключающих электрических и оптических устройств (термохромные «умные» окна, амплитудные модуляторы ТГц- и ИК-излучения и др.) [1, 2]. Различные устройства требуют разработок методик получения материалов на основе VO_2 в виде пленок и покрытий на различных носителях. Наиболее оптимальными для задач оптики и оптоэлектроники являются подложки из R-Al_2O_3 и монокристаллического кремния. Большинство существующих технологий получения пленок VO_2 основываются на дорогостоящем вакуумном оборудовании. Ввиду широких практических возможностей VO_2, способ получения материла должен быть доступным и расположенными к простому масштабированию. Для этих целей подходят гибкие в применении растворные техники, в числе которых гидротермальное воздействие. Так, целью работы стала разработка способа получения пленочных материалов на основе VO_2 методом гидротермального синтеза на подложках из R-Al_2O_3 и монокристаллического кремния и изучение их свойств.

Была проведена серия экспериментов получения пленочных материалов VO_2 на подложках из R-AL_2O_3. Для теоретической оценки потенциала роста пленки на подложках кремния различных ориентаций был проведен расчет значений несоответствия параметров элементарных ячеек пленки и подложки. На основании полученных данных были реализованы эксперименты осаждения диоксида ванадия на монокристаллические подложки Si <111>, Si<100>, Si <311> гидротермального синтеза при температуре 180^0С в течение 20 часов. Показано, что оптимальной для получения пленочных материалов в условиях гидротермального отжига стала подложка Si <111>. Помимо классического температурного отжига в печи, была апробирована серия постобработок оксидных пленок импульсным лазерным излучением. В ходе работы впервые на R-Al_2O_3 был реализован перевод VO_2(B) в VO_2(M_1) фазу с помощью импульсного лазерного излучения с длиной волны 1035 нм. Также установлены оптимальные условия для прецизионного формирования рельефа на поверхности VO_2 с помощью техники лазерного письма. Фазовый состав и морфология полученных покрытий изучены методами РФА, КР-спектроскопии и РЭМ.

Для изучения электрохромных свойств полученных пленок была проведена ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения в диапазоне от комнатной до 90°C. Показано, что при обратимом фазовом переходе диэлектрик-металл наблюдается термохромное изменение пленки: прозрачное для ИК-излучения покрытия VO_2/R-Al_2O_3 и VO_2(M1)/Si<100> при температуре близкой к 68°C становятся непрозрачными. Дополнительно электрические свойства плёнок были исследованы с помощью четырехконтактного метода измерения электрического сопротивления.

Дальнейшая работа будет посвящена оптимизации условии гидротермального роста диоксида ванадия на подложках монокристаллического кремния, в том числе с буферным слоем, и изучению свойств полученных материалов.

[1] Ivanov A. V. et al. *Ceramics International 46 (12) (2020) 19919-19927*.

[2] Makarevich A. M. et al. *Journal of Alloys and Compounds 853 (2021) 157214*.

Получение порошков $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si, Ge) методом полимерного гель-синтеза

Стребко К.С.[1], Леонтьев Н.В.[2], Евдокимов П.В.[2], Путляев В.И.[1, 2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия,
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

kirills_str@mail.ru

В последнее время в области лечении костных дефектов проявляется большой интерес к так называемому регенеративному подходу. Суть подхода заключается в поддержке естественной регенерации человеческого организма с помощью имплантата, который не замещает собой костную ткань, а растворяется при завершении лечения и выводится из организма. В связи с схожестью по составу с основным компонентом кости – гидроксиапатитом – в этом направлении используется биокерамика на основе фосфатов кальция. Перспективным выглядит использование фосфатных составов, содержащих биологически активные Na, Si и Ge. В связи с этим, целью выполняемой работы было получение порошков $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si, Ge), потенциально применимых для создания керамики для регенерации костной ткани.

В ходе работы было выяснено, что твердофазный синтез составов $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si или Ge) может быть проведён при обжиге механических смесей $Ca_3(PO_4)_2$, Ca_2XO_4 и $CaNaPO_4$ при температуре 1500 ºС в течение 3 часов с использованием платиновых тиглей.

При проведении полимерного гель-синтеза соединений $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si или Ge) с использованием высоких концентраций солей прекурсоров полимеризация начиналась преждевременно предположительно по ионному механизму. Равномерный нагрев гидрогелей до 1000 ºС приводил к образованию микрочастиц с размером до 20 мкм. При использовании термического шока (быстрого внесения геля в нагретую до 600 ºС печь) образовывались частицы размером не более нескольких десятков нанометров. Увеличение содержания N,N′-метиленбисакриламида в составе геля снижает размер образующихся в ходе его обжига частиц, что обусловлено уменьшением объёма пор в сетке геля. С помощью полимерного гель-синтеза возможно уменьшить размер частиц порошков, что позволит добиться большей плотности и прочности биокерамики, создаваемой на их основе, что необходимо для её использования в имплантатах.

В экспериментах по растворению в лимонной кислоте при постоянном pH = 5, имитирующих биологическую среду при резорбции кости в живом организме, доля растворившихся порошков $Ca_5(PO_4)_2XO_4$ и $Ca_6Na(PO_4)_3XO_4$ (X = Si или Ge) составляет 20% за 6 часов, что позволяет рассматривать их как материалы для резорбируемой биокерамики. Установлено, что величина pH раствора после гидролиза порошка $Ca_6Na(PO_4)_3GeO_4$ наиболее близка к физиологическому, поэтому данный состав в большей степени подходит для создания резорбируемого костного имплантата.

Аэрогели $GeO_2:Pr^{3+}$ для люминесцентных применений

Хвощевская Д.А.[1, 2], Веселова В. О.[2], Гайтко О.М.[2]

[1]Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

khvoshchevskayaDA@my.msu.ru

Диоксид германия широко используется в оптоэлектронике благодаря своим уникальным электрическим и оптическим свойствам. Характеристики фотолюминесценции GeO_2 зависят от природы кислородных дефектов в образце, например, для аэрогелей GeO_2 наблюдалась яркая люминесценция при 425 нм ($\lambda_{ex} = 280$ нм) [1]. GeO_2 может также выступать в качестве матрицы для введения различных допантов, что позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего ИК диапазона [2]. Для люминесцентных применений необходимо равномерное распределение внедряемого иона в материале, поэтому для получения $GeO_2:REE^{3+}$ используют золь-гель методы, требующие дорогостоящих реактивов, таких как $Ge(OC_2H_5)_4$.

В представленной работе была изучена возможность получения аэрогелей $GeO_2:REE^{3+}$ с использованием двух новых синтетических подходов: (1) пропитки аквагеля $(NH_4)_3H(Ge_7O_{16})(H_2O)_x$ раствором соли иона-допанта в ДМСО с последующим отжигом и (2) согелирование солей $GeCl_4$ и $Pr(NO_3)_3$ в присутствии пропиленоксида. Были изучены закономерности процессов гелирования в данных системах в зависимости от типа растворителя, концентрации реагентов и катализатора. Были получены и охарактеризованы аэрогели $GeO_2:Pr^{3+}$.

Идентификацию фазового состава продукта проводили с применением метода РФА. Морфологию изучали методами БЭТ, пикнометрии, РЭМ, ПЭМ. Содержание ионов РЗЭ оценивали методом EDX. С использованием метода (1) были получены образцы с $S_{БЭТ}$ до 300 м^2/г и объемной пористостью 96%. Расчет по модели BJH показал наличие в образах мезо- и макропор размером 10 – 100 нм. Метод (1) позволил ввести до 8 ат.% РЗЭ при варьировании концентрации пропиточного раствора и длительности пропитки, однако привел к частичной блокировке пор, а после отжига при 300°C нарушалась равномерность распределения РЗЭ в объеме материала. Аэрогели, полученные согелированием солей $GeCl_4$ и $Pr(NO_3)_3$, имели удельную площадь поверхности 45 м^2/г, но демонстрировали бóльшую равномерность распределения допанта.

Были проанализированы спектры люминесценции в области 350 – 800 нм при длине волны возбуждения 280 нм. В полученных образцах отсутствовала описанная в литературе полоса при 425 нм, спектр люминесценции имел вид, характерный для GeO_2 вне зависимости от содержания РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10182.

[1] Zhang L., Chen G., Chen B., Liu T., Mei Y., Luo X. *Mater. Lett. Elsevier 104 (2013) 41–43.*

[2] Endo I., Onouchi N., Yamaguchi H., Shimbori A., Matsumoto S. *Opt. Mater. (Amst). 28(6–7) (2006) 879–882.*

Материалы SnO_2/SiO_2 для газовых сенсоров, работающих во влажной атмосфере

Эшмаков Р.С., Гусева М.А., Румянцева М.Н.

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

rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Диоксид олова является наиболее широко используемым чувствительным материалом для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Сенсорные материалы на основе SnO_2 плохо сохраняют свои рабочие свойства при эксплуатации в атмосфере с влажностью, близкой к влажности комнатного воздуха. Традиционные способы решения проблемы с использованием осушающих фильтров связаны с усложнением конечного анализирующего устройства, потому представляет интерес синтез материала на основе модифицированного SnO_2, обладающего высокой чувствительностью при работе во влажной атмосфере. В качестве модификатора перспективным выглядит аморфный диоксид кремния, известный своей высокой водопоглотительной способностью, причем влияние способа получения и внесения модификатора на сенсорные свойства материала SnO_2/SiO_2 изучены недостаточно.

В данной работе исследовано влияние способа синтеза и внесения диоксида кремния на свойства композитов SnO_2/SiO_2 с атомным содержанием по приготовлению [Si]/[Si+Sn] = 15 ат. %. Материалы были получены тремя способами: 1) пропитка ксерогеля оловянной кислоты спиртовым раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) с последующим отжигом при 600°C, 2) кислотный гидролиз ТЭОС в спиртово-водной суспензии ксерогеля оловянной кислоты при кипячении с последующими упариванием, сушкой и отжигом при 600°C, 3) кислотный гидролиз ТЭОС в спиртово-водной суспензии ксерогеля оловянной кислоты при нагревании в гидротермальных условиях при 150°C с последующими упариванием, сушкой и отжигом при 600°C. В условиях, аналогичных способу 2), был синтезирован SiO_2. Отжигом при 600°C ксерогеля оловянной кислоты получали немодифицированный SnO_2. Используемый для получения материалов ксерогель оловянной кислоты получали по методу золь-гель.

Исследование состава материалов методами рамановской и ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции свидетельствует о присутствии в материалах SnO_2/SiO_2 аморфного диоксида кремния, причем, согласно данным рентгенофлуоресцентого анализа с полным внешним отражением, содержание [Si]/[Si+Sn] кремния в материале, полученном способом 1) составляет 10±1 ат. %, а в композитах, получаемых способами 2) и 3) 16±3 и 14±2 ат. %, соответственно. Композиты SnO_2/SiO_2 представляют собой пористые агрегированные микропорошки с удельной площадью поверхности 110-145 $м^2/г$, обусловленной высокой удельной площадью поверхности SiO_2 (325 $м^2/г$), а не SnO_2 (9 $м^2/г$), о чем свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 1) и измерений площади поверхности по методу БЭТ.

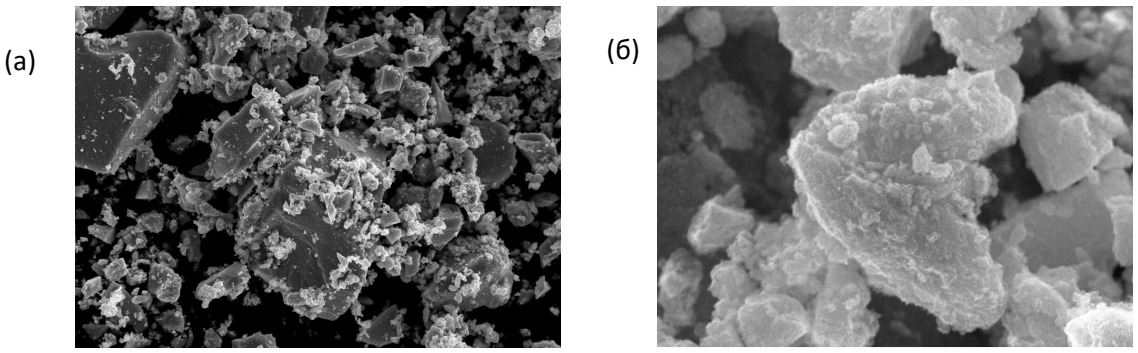


Рис. 1. *(а) СЭМ-микрофотография композита SnO_2/SiO_2 (способ 3) при увеличении 5 тыс. крат; (б) СЭМ-микрофотография композита SnO_2/SiO_2 (способ 3) при увеличении 100 тыс. крат.*

Сенсорные измерения проводили по отношению к CO (20 м.д.) при температурах 140-500°C и значениях относительной влажности анализируемой смеси 0-86%. Показано, что композиты SnO_2/SiO_2 в сравнении с немодифицированным SnO_2 обладают большей величиной сенсорного сигнала по отношению к CO в области высоких температур (400-500°C), а также имеют двукратное превосходство в величине сигнала при детектировании CO во влажной атмосфере при температурах 270-330°C (рис. 2).

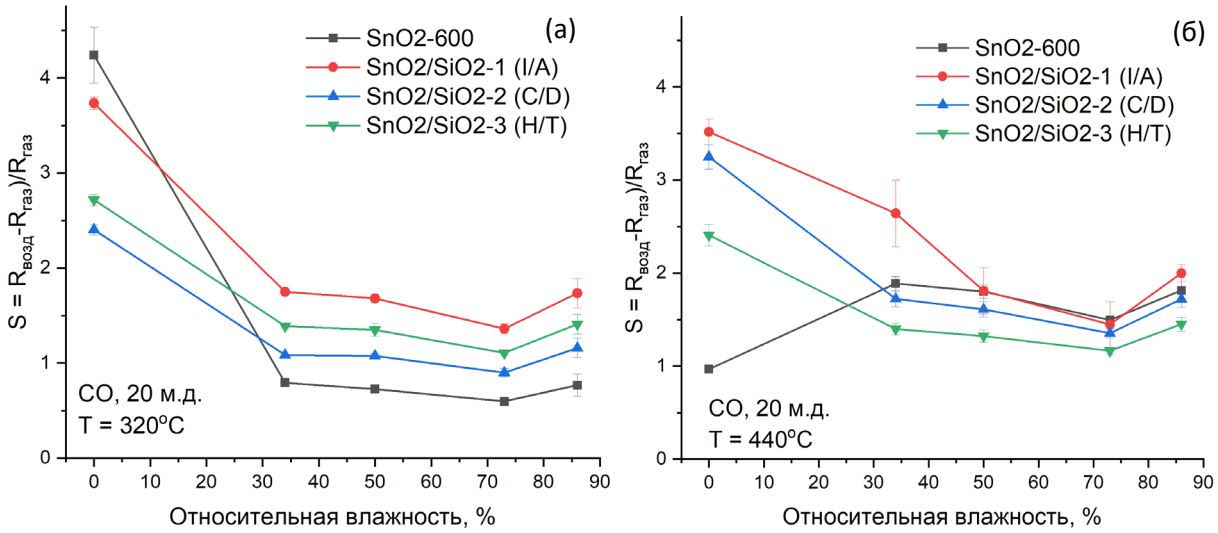


Рис. 2. *(а) Зависимость величины сигнала при T=320°C по отношению к 20 м.д. CO от влажности анализируемой смеси; (б) Зависимость величины сигнала при T=440°C по отношению к 20 м.д. CO от влажности анализируемой смеси.*

Таким образом, в работе показано, что модификация SnO_2 аморфным диоксидом кремния способствует улучшению сенсорного отклика материала по отношению к CO при работе во влажной атмосфере, однако способ модификации материала большого влияния не имеет.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00111.

Секция 4
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ

Болтков Е.Д.[1], Белоусов Ю.А.[1], Лермонтова Э.Х.[1], Гончаренко В.Е.[2], Стешенко Д.А.[1], Аншакова А.Д.[1], Ахметшин Д.Р.[1], Стрельцов Д.А., Глазунова Т.Ю.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, Россия

mr.boltkov@icloud.com

Синтезировано и охарактеризовано несколько рядов фторотрифторацетатов РЗЭ. В основе кристаллической структуры каждого из соединений – фрагмент, впервые исследованный в нашей лаборатории – ромбододекаэдр Ln_6F_8. Ионы металла попарно соединены двенадцатью бидентатными трифторацетат-анионами (рис. 1). Эти соединения представляют, во-первых, фундаментальный интерес для кристаллохимии, а во-вторых, практический интерес – получение устойчивых люминесцентных материалов с выдающимися характеристиками (ввиду жесткости структуры и отсутствия связей-тушителей).

В данной работе продемонстрирована потенциальная возможность существования фрагмента Ln_6F_8 для широкого ряда лантанидов (Pr – Yb). Использование катионов различных щелочных металлов позволяет управлять размерностью образующихся соединений (1D, 2D и 3D) (рис. 2). Проверена и подтверждена возможность использования диоксана для образования протяженных структур (рис. 3).

Показано, что введение азотсодержащих ароматических противоионов (пиридин, акридин, фенантролин, хинолин) приводит, во-первых, к образованию 0D кристаллических структур, во-вторых, в некоторых случаях – к заполнению всех аксиальных позиций молекулами трифторуксусной кислоты. Кроме того, наличие в соединениях сопряженных систем увеличивает первичный квантовый выход люминесценции.

Продемонстрирована возможность замещения аксиальных молекул трифторуксусной кислоты на молекулы пиридина. Это достигается посредством растворения соединений с ароматическими катионами и последующей кристаллизацией из пиридина. Использование смеси воды и пиридина приводит к заполнению аксиальных позиций обеими молекулами растворителей, что может открывать путь к сенсорному применению этих комплексов.

В отсутствии катионов щелочных металлов и протонированных азотистых оснований наблюдается образование соединений, в которых ионы лантанидов не только входят в состав ромбододекаэдров Ln_6F_8, но и участвуют в связывании таких юнитов в цепи. Варьирование условий синтеза позволяет получать соединения, содержащие sp-гибридизованные анионы фтора.

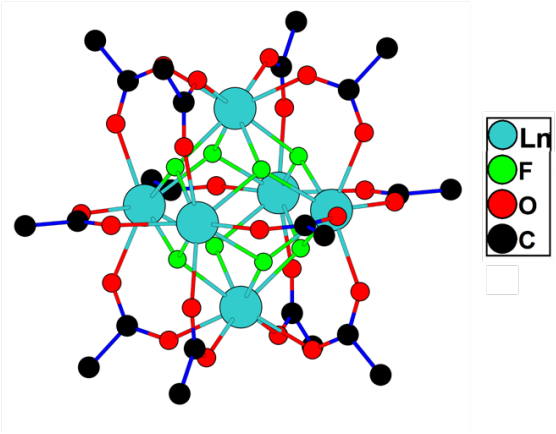


Рис. 1. Ромбододекаэдрический структурный фрагмент $Ln_6F_8(TFA)_{12}$

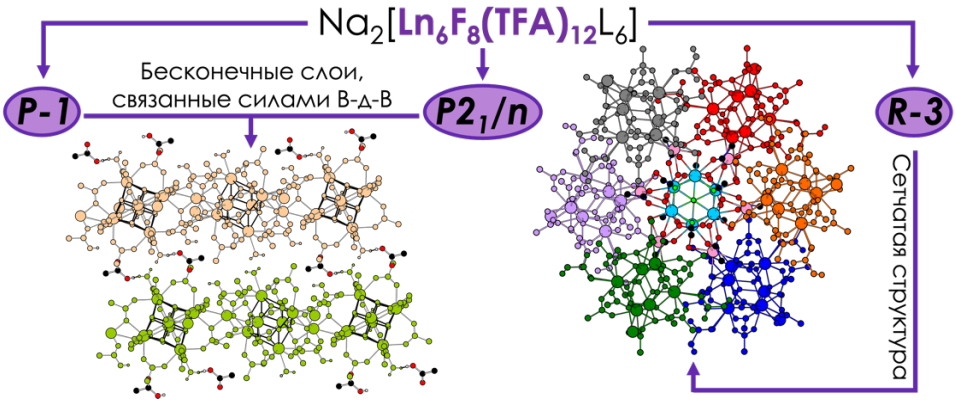


Рис. 2. Упаковка фрагментов $Ln_6F_8(TFA)_{12}$ в соединениях с натрием

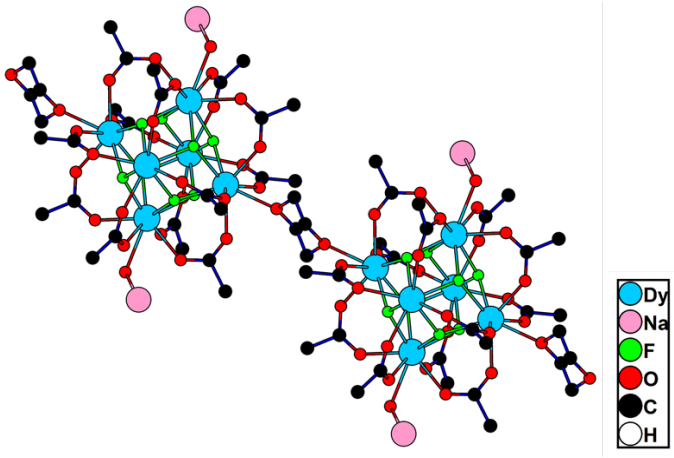


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $Na_2[Eu_6F_8(TFA)_{12}(H_2O)_4(1,4\text{-dioxane})]$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.

Фторотрифторацетатные комплексы Mn, Co, Ni и Zn различной размерности на основе трехъядерных блоков

Бузоверов М.Е.[1], Глазунова Т.Ю.[1], Лермонтова Э.Х.[2], Гончаренко В.Е.[3,4], Воробьева А.А.[1,3], Гейдорф М.Ю.[1,5], Волкова О.С.[1,5], Морозов И.В.[1,5]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] ИОНХ РАН имени Н.С. Купнакова, 119991, Москва, Россия,
[3] НИУ ВШЭ, 101000, Москва, Россия
[4] ФИАН РАН имени Н.П. Лебедева, 119991, Москва, Россия,
[5] НИТУ МИСиС, 119049, Москва, Россия

agentneopentan@gmail.com

Фтороцентрированные карбоксилаты 3d-металлов – относительно молодой класс координационных соединений [1] строение которых аналогично строению оксокарбоксилатных трехъядерных комплексов [2]. Их изучение в качестве прекурсоров для получения различных фторидных материалов, удобных модельных систем для изучения магнитных взаимодействий, и устойчивых вторичных строительных блоков (ВСБ) для получения координационных полимеров, представляет большой интерес [3]. Данная работа представляет результаты систематического изучения соединений, содержащих анионный фрагмент $[M_3(\mu_3\text{-}F)(tfa)_6L_3]^-$, где M – атом 3d-металла, tfa – CF_3COO^-, L – молекула «аксиального» лиганда (рис. 1).

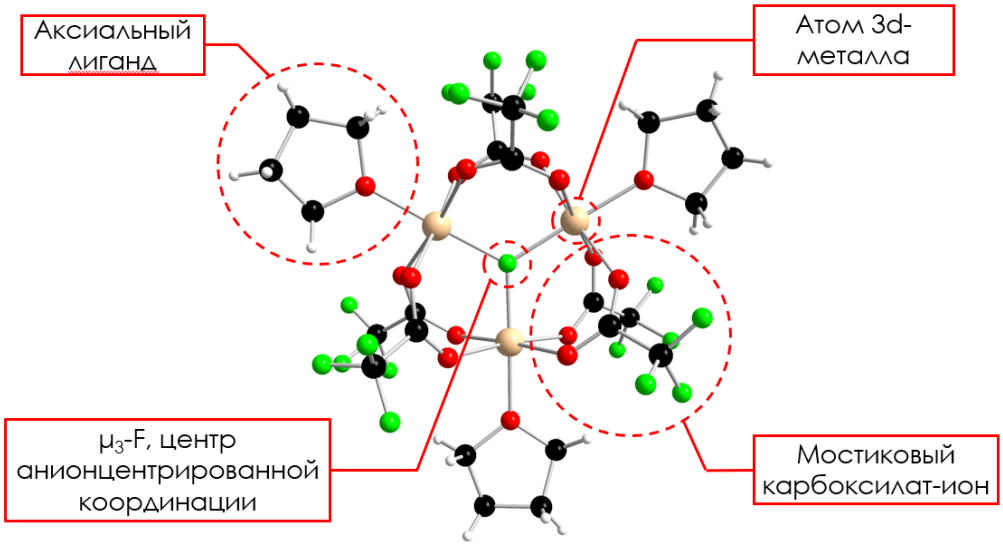


Рис.1. *Строение трехъядерного аниона $[M_3(\mu_3\text{-}F)(tfa)_6L_3]^-$ на примере соединения $[K(Htfa)_6][Co_3(\mu_3\text{-}F)(tfa)_6(THF)_3]$.*

В первой части работы изучалась устойчивость фторотрифторацетатов с тетрагидрофураном в аксиальных позициях к варьированию иона 3d-металла (Mn, Co, Ni, Zn) и противоина (Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$). Было установлено, что в одинаковых условиях проведения синтеза для ионов Co^{2+} и Ni^{2+} образуется весь ряд соединений с перечисленными противоинами, тогда как для Zn^{2+} и Mn^{2+} удается получить только некоторые производные, содержащие целевой фрагмент. Это может указывать на

меньшую устойчивость комплексов с Zn^{2+} и Mn^{2+}. Объяснение этим фактам, по-видимому, стоит искать в различие электронного строения ионов, а не в их размерах.

Вторая часть работы была посвящена получению координационных полимеров на основе изучаемого фрагмента и линкеров пиразина (pyz) и 1,4-диоксана (dox). Было установлено, что из кислых растворов можно получить соединения, содержащие протонированную молекулу пиразина в качестве катионного лиганда ($Co_3(\mu_3$-$F)(tfa)_6(py)_2Hpyz$ и $Co_3(\mu_3$-$F)(tfa)_6(Htfa)_2Hpyz$), а методом сольвотремального синтеза был получен уникальный шестиядерный молекулярный комплекс состава $[Ni_3(\mu_3$-$F)(tfa)_6(Htfa)(Hpyz)]_2(pyz)$. Кроме того, были получены соединения с протяженной структурой – 1D-полиядерные соединения с выбранными линкерами ($[Na(Htfa)_4][Co_3(\square_3$-$F)(tfa)_6(dox)_2]$ и $[Co_2(tfa)_2(pyz)(DMF)_6(H_2O)_2][Co_3(\square_3$-$F)(tfa)_6(Htfa)_2(pyz)(DMF)]_2$, где DMF – молекула диметилформамида). Наибольший интерес представляет квазитрехмерный координационный полимер цинка ($[N(CH_3)_4][Zn_3(\square_3$-$F)(tfa)_6(pyz)_{1.5}]$), состоящий из взаимопроникающих гексагональных слоев, построенных из фторкарбоксилатных ВСБ и пиразина (рис. 2.). Данное соединение за счет наличия узких каналов и взаимопроникающей структуры может быть перспективно как материал для хранения водорода. Также для некоторых полученных соединений были изучены магнитные свойства.

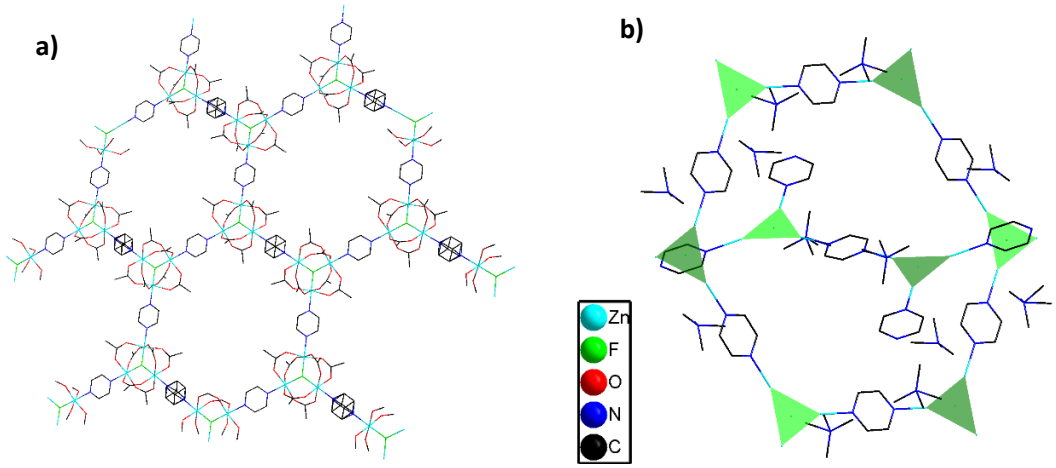


Рис. 2. *Кристаллическая структура ($[N(CH_3)_4][Zn_3(\square_3$-$F)(tfa)_6(pyz)_{1.5}]$): a) индивидуальный слой b) взаимопроникновение двух скрещивающихся слоев.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.

[1] D.S. Tereshchenko, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 49 (2004) 836-843.*

[2] B.N. Figgis, G.B. Robertson. *Nature 205 (1965) 694–695.*

[3] I.V. Morozov, E.V. Karpova, T.Yu. Glazunova, A.I. Boltalin, M.A. Zakharov, D.S. Tereshchenko, A.A. Fedorova, S.I. Troyanov, 2016. *Russian Journal of Coordination Chemistry 42 (2016) 647–661.*

Новые координационные полимеры на основе трифторацетатов и гидроксотрифторацетатов РЗЭ

Бурлакова М.А., Устюжанинов А.Н., Цымбаренко Д.М.

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

mariia.burlakova@chem.msu.ru

Синтез и стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры может производиться путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ в присутствии органических аминов, которые способны проявлять свойства как хелатирующих лигандов, так и слабых органических оснований. Кроме того, добавление к растворам карбоксилатов РЗЭ (например, трифторацетатов) аминов (диэтилентриамина, моноэтаноламина и др.) приводит к образованию гелей, содержащих полиядерные фрагменты различной архитектуры и способных служить матрицей для синтеза кристаллических координационных полимеров.

Изменение условий самоконтролируемого гидролиза позволяет воспроизводимо получать различные координационные соединения. Многообразие полимерных форм карбоксилатов РЗЭ, часть из которых имеет близкое строение и способна к взаимопревращениям, позволяет получать материалы с изменяемыми свойствами [1].

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ с раствором диэтилентриамина (deta) на воздухе в гелеобразной матрице были получены новые координационные полимеры состава $\{(detaH_2)_2[La_2(tfa)_8]_2(CH_3CN)_5(H_2O)_2\}_n$, $(detaH_2)_n[Ln_2(tfa)_8]_n$ (Ln = Pr, Nd, Sm и Eu) и $[Ln_4(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_n \cdot nH_2O$ (Ln = Eu, Tb-Yb, Y) и изучены условия их совместного образования в системе deta-$Ln(tfa)_3$. Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА, полного рентгеновского рассеяния с PDF-анализом и ИК-спектроскопии. Показано одновременное образование гидролизованных и негидролизованных форм в растворе, которое может быть описано схемой:

$$8\ Ln(tfa)_3 + 2\ deta + 4\ H_2O \rightarrow 4\ [Ln(tfa)_4]_n^- + \{Ln_4(OH)_4\}^{8+} + 2\ detaH_2^{2+} + 8\ tfa^-$$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.

[1] Dimitry Grebenyuk, Mirijam Zobel, Maurizio Polentarutti, Liviu Ungur, Mikhail Kendin, Konstantin Zakharov, Pavel Degtyarenko, Alexander Vasiliev, Dmitry Tsymbarenko. *Inorg. Chem.* 60(11) (2021) 8049–8061.

Синтез, оптические и электрохимические свойства и электронная структура красителей на основе циклометаллированных комплексов Ru(II) с замещенными 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами

Верзун С.А.[1], Лаврова М.А.[1], Мишуринский С.А.[1], Сиротин М.А.[1], Долженко В.Д.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

stepan.verzun@mail.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) используются как сенсибилизаторы в ячейках Гретцеля, и благодаря своим достоинствам (высокие коэффициенты поглощения в видимом диапазоне, подходящие окислительно-восстановительные потенциалы для работы ячейки) показывают наилучшие результаты. Однако стандартные красители, содержащие монодентатные изотиоцианатные лиганды, довольно лабильны, поэтому время функционирования ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения устойчивости можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод), но в то же время это приведет к ухудшению фотофизических характеристик комплексов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов направленного изменения электронной структуры комплексов.

Ранее при исследовании комплексов рутения(II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда. Данный процесс является паразитным для работы ячейки, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель – -CH_3 группу.

Получена серия комплексов рутения(II) с диметиловым эфиром 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридина (dmdcbp) и 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами с различными донорными и акцепторными заместителями $[Ru(dmdcbp)_2L]PF_6$, где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол (R = -NO_2, -H, -NMe_2), 1-фенил-2-(3,4-R`-фенил)-5-метилбензимидазол (R` = -OMe) [2].

Полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ^1H, ^{13}C, COSY ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследовано оптическое поглощение, люминесценция, определены ОВП полученных комплексов, а также проведен

рентгеноструктурный анализ монокристаллов некоторых из полученных комплексов. Оказалось, что внедрение донорных заместителей в арильный фрагмент приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания. Все полученные соединения проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области (800-950 нм), что подтверждено путем регистрации кривых затухания люминесценции при комнатной температуре и при 77К (табл. 1).

Табл. 1. *Максимумы испускания и время жизни возбужденного состояния (измеренные при 298К и 77К) и окислительно-восстановительные потенциалы полученных комплексов.*

R	λ_{em}^{77} (λ_{ex}) нм	λ_{em}^{298} (λ_{ex}) нм	τ_{77} (λ_{reg}) нс (нм)	τ_{298} (λ_{reg}) нс (нм)	E_{ox}, В
-NO_2	792 (580)	852 (580)	392 (850)	12.3 (790)	0.46
-H	840 (580)	870 (550)	191 (840)	9.0 (840)	0.29
-OMe	874 (630)	905 (630)	96 (860)	3.8 (860)	0.17
-NMe_2	862 (580)	896 (560)	88 (850)	3.3 (850)	0.19

Проведены квантово-химические расчеты соединений в газовой фазе, согласно которым НСМО комплексов преимущественно расположена на N^N-лиганде. Вклад d-орбиталей рутения в ВЗМО с увеличением донорности заместителя уменьшается. При увеличении донорности заместителя в бензимидазольном фрагменте энергии ВЗМО и НСМО увеличиваются, но для НСМО это увеличение незначительно. Введение акцепторного заместителя (NO_2-группы) значительно увеличило ОВП комплекса. Сравнение полученных результатов с аналогичными данными по серии комплексов без донорной -CH_3 группы в бензимидазольном фрагменте [1] показало, что ее введение приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов поглощения, а также практически не влияет на ОВП комплексов.

Литература

[1]. Lavrova, M.A., Mishurinskiy, S.A., Smirnov, D.E., Kalle, P., Krivogina, E.V., Kozyukhin, S.A., Emets V.V., Mariasina S.S., Dolzhenko V.D., Bezzubov S.I. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells //Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

[2]. Lavrova, M.A.; Verzun, S.A.; Mishurinskiy, S.A.; Sirotin, M.A.; Bykova, S.K.; Gontcharenko, V.E.; Mariasina, S.S.; Korshunov, V.M.; Taydakov, I.V.; Belousov, Y.A., Dolzhenko V.D. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4, 4′-Dimethoxycarbonyl-2, 2′-bipyridine //Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 18. – С. 6541.

Синтез и кристаллические структуры новых двойных сульфатов $(C_5H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2 \square H_2O$ (*M* = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd)

Дмитриев Д.Н.[1,2], Киреев В.Е.[2,3], Чаркин Д.О.[1,2], Аксенов С.М.[2]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3*
[2] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты, Россия, мкр. Академгородок, д. 10А*
[3] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73*

ddn063@gmail.com

Сульфаты переходных металлов, темплатированные органическими катионами, представляют интерес, как благодаря своему широкому структурному разнообразию, так и в силу потенциальных физических свойств (среди которых особо следует отметить магнитные). Среди данного большого структурного семейства довольно детально изучены сульфаты (а также их структурные аналоги – селенаты) переходных металлов, темплатированные катионами органических диаминов, в частности, сходными по строению молекулами этилендиаммония, пиперазиния и 2-метилпиперазиния [1–4]. В данной работе комплексом методов изучена серия изоструктурных сульфатов двухвалентных переходных металлов (а также магния), темплатированных катионом 1-метилпиперазиния, с общей формулой $(C_5H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot H_2O$ (*M* = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd).

Кристаллы новых соединений получены при изотермическом испарении растворов, содержащих сульфат двухвалентного металла MSO_4 (*M* = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd), N-метилпиперазин и серную кислоту, взятых в мольном соотношении MSO_4 : $C_5H_{14}N_2$: H_2SO_4 равном 1:1:1. Образование кристаллов наблюдалось через 5 – 15 дней после начала синтеза. По данным рентгеноструктурного анализа, выполненного с использованием монокристального дифрактометра Rigaku Synergy S (HyPix-детектор, Mo*K*α-излучение), установлено, что все представители данного семейства изоструктурны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$). Основные кристаллографические характеристики (параметры элементарных ячеек), а также результаты уточнения приведены в Табл. 1.

Основу кристаллических структур новых соединений составляют изолированные $[M(H_2O)_6]^{2+}$-октаэдры и молекулы $(C_5H_{14}N_2)^{2+}$, которые связаны сильными водородными связями, как между собой, так и с анионными $[SO_4]^{2-}$-тетраэдрами. В отличие от двойных сульфатов этилендиаммония и метилбензиламмония [5], и аналогично соединениям пиперазиния, в структурах изученных соединений отсутствуют мостиковые сульфатные анионы. Это позволяет предположить, что образование металл-сульфатных каркасов наблюдается только в случае структурно нежестких катионов. Примечательно, что попытки получения изоструктурных селенатов в тех же

условиях пока не увенчались успехом, а неорганическая и органическая компоненты кристаллизуются из растворов по отдельности.

Табл. 1. *Параметры элементарных ячеек новых двойных сульфатов $(C_5H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2{\cdot}H_2O$ и основные результаты уточнения структур*

M	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	β,°	R_{int}, %	R_1, %	wR_2, %
Mg	11.8949(3)	10.0593(3)	15.5712(4)	98.715(2)	2.52	4.42	5.31
Mn	11.9397(2)	10.1512(2)	15.7209(2)	98.946(2)	2.94	4.17	5.59
Co	11.8845(2)	10.0457(2)	15.5796(3)	98.801(2)	4.16	3.85	5.42
Ni	11.8366(4)	10.0072(3)	15.5175(4)	98.601(2)	2.71	3.77	5.56
Zn	11.8766(3)	10.0625(2)	15.6117(4)	98.895(2)	2.08	4.09	5.04
Cd	11.9880(2)	10.2300(2)	15.8875(3)	99.260(2)	2.77	3.36	4.08

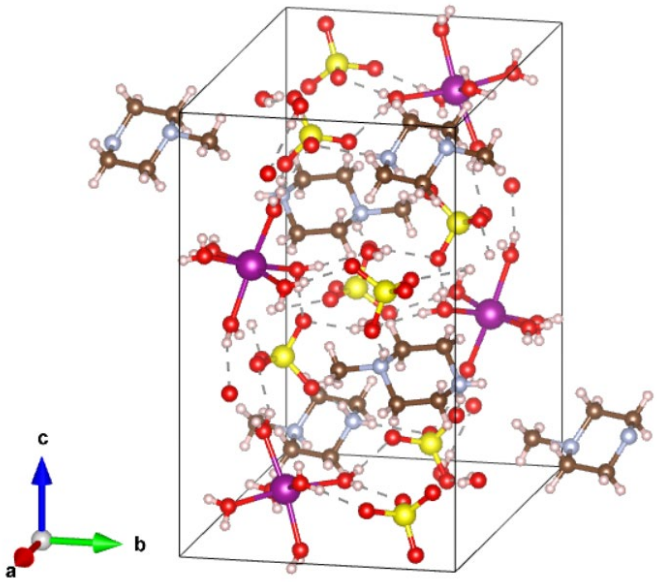


Рис. 1. *Кристаллические структуры новых двойных сульфатов с общей формулой $(C_5H_{10}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2{\cdot}H_2O$ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd).*

[1] N.L. Nkhili, W. Rekik, H. Naili. *Monatsh. Chem. 145 (2014) 931-936.*

[2] D. ben Hassan, W. Rekik, H. Naïli, T. Mhiri. *Chem. Pap. 68(2) (2014) 220-216.*

[3] M.H. ben Ghozlen, A. Daoud, H. Paulus, I. Pabst. *Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 209 (1994) 383–383.*

[4] N.L. Nkhili, W. Rekik, H. Naïli, T. Mhiri, T. Bataille. *Arab. J. Chem. 10 (2017) S2509-S2517.*

[5] O. Kammoun, T. Bataille, A. Lucas, V. Dorcet, I. Marlart, W. Rekik, H. Naïli, T. Mhiri. *Inorg. Chem. 53 (2014)2619-2627.*

Синтез и кристаллическая структура $(CN_4H_7)_2S_2O_3$

Иванов С.А.[1], Чаркин Д.О.[1], Банару А.М.[1,2], Киреев В.Е.[1,3], Аксёнов С.М.[2]

[1] *Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

[2] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты, Россия,*
[3] *Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

simonivanov585@gmail.com

Протонированные органические амины являются образующими элементами, так, катион гуанидиния способен образовывать нецентросимметричные кристаллические структуры, которые могут обладать высокой нелинейно-оптическими свойствами (например, органически темплатированные тиосульфаты аммония $(NH_4)S_2O_3$ [1] и этилендиаммония $(enH_2)S_2O_3$ [2]). В рамках работ по синтезу новых соединений был получен и структурно охарактеризован новый тиосульфат аминогуанидиния $(CN_4H_7)_2S_2O_3$ [3].

Бесцветные кристаллы тиосульфата аминогуанидиния получены через обменную реакцию в растворе: осадок BaS_2O_3 медленно добавлялся в небольшом избытке к горячему раствору $(CN_4H_7)_2SO_4$. Суспензия нагревалась и перемешивалась в течение одного часа, а затем охлажденный раствор декантировался и оставлялся испаряться при комнатной температуре. Порошковая дифрактометрия продуктов реакции с использованием Rigaku Miniflex II (CuK_α-излучение) показала, что тиосульфат аминогуанидиния является единственной присутствующей фазой.

Выполненные рентгеноструктурные исследования с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; MoK_α-излучение) показали, что соединение характеризуется моноклинными параметрами элементарной ячейки: a = 12.8344(6) Å, b = 13.9134(6) Å, c = 6.8757(3) Å, β = 115.529(5)°; V = 1107.92(9) Å^3; пр. гр. $C2/m$. Кристаллическая структура определена и уточнена в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значение R_1 = 3.90% с использованием 1361 $I > 2\sigma(I)$. Все атомы водорода были успешно локализованы на разностных картах электронной плотности.

Кристаллическая структура нового соединения представлена параллельными псевдоколонками, идущими вдоль направления *c* и образованными анионами $S_2O_3^{2-}$ и катионами $CN_4H_7^+$ (рис. 1). При этом, соседние псевдоколонки объединяются с помощью водородным связей (рис. 2). С другой стороны, данную кристаллическую структуру можно описать как состоящую из двойных слоев состава $[(CN_4H_7)_2S_2O_3]_\infty$, которые параллельны плоскости (001). Такие молекулярные ансамбли встречаются в родственных сульфонатах гуанидия [4].

Следует отметить, что замена одной NH_2-группы в катионе гуанидиния на $NHNH_2$- группу с образованием катиона аминогуанидиния приводит к появлению

центра симметрии в кристаллической структуре несмотря на то, что общая симметрия и симметрия катионного фрагмента существенно снижаются.

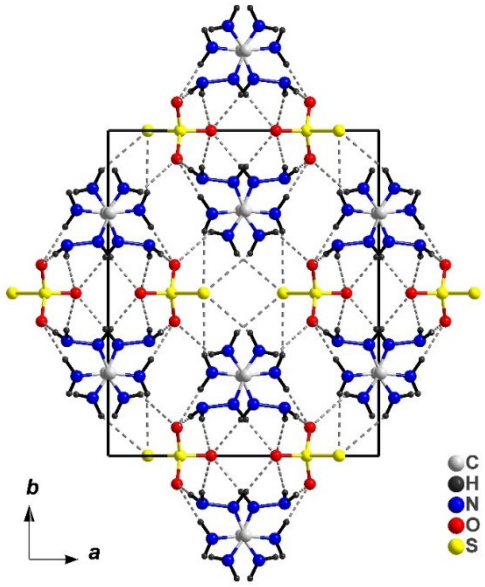


Рис. 1. *Кристаллическая структура* $(CN_4H_7)_2S_2O_3$.

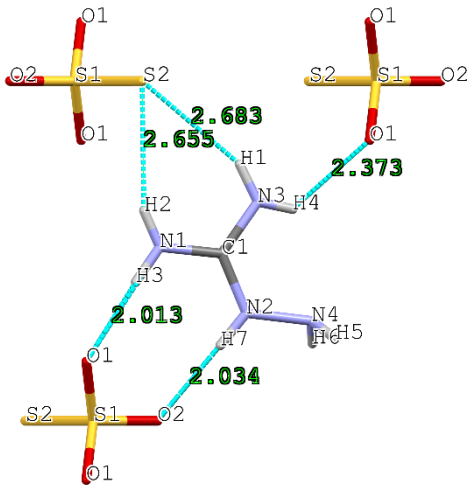


Рис. 2. *Водородные связи между анионами* $S_2O_3^{2-}$ *и катионами* $CN_4H_7^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №20-77-10065.

[1] Ke S., Fan H., Lin C., Ye N., Luo M. // *Inorganic Chemistry Frontiers. – 2023. – V. 10. – P. 2811-2817.*
[2] Srinivasan B. R., Khandolkar S. S., Jyai R. N., Ravikumar K., Sridhar B., Natarajan S. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -- 2013. – V. 102. – P. 235-241.*
[3] Charkin D.O., Banaru A.M., Ivanov S.A., Kireev V.E., Dmitriev D.N., Aksenov S.M. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – in press.*
[4] Dumitrescu D., Legard Y.-M., Dumitrascu F., Barboiu M., van der Lee A. // *Crystal Growth and Design. – 2012. – V. 12. – P. 4258-4263.*

Новые смешаннометаллические комплексы европия и тербия с трифтор(β-дикетонатным) лигандом

Иванова А.А.[1], Гончаренко В.Е.[1], Белоусов Ю.А.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

anna.ivanova@chemistry.msu.ru

Получены комплексы состава $[LnL_3(H_2O)_2]$ и $[LnL_3(TPPO)_2]$, а также $[LnL_2(NO_3)(TPPO)]$, Ln = Tb, Eu (рис. 1), где в качестве лиганда L был выбран 4,4,4-трифтор-1-(фуран-2-ил) бутан-1,3-дион, так как энергия его триплетного уровня (20500 $см^{-1}$) близка к энергии резонансного уровня катионов Tb^{3+} (20400 $см^{-1}$). Изучены люминесцентные свойства полученных соединений и показано, что цвет люминесценции и вклад в эмиссию переходов тербия и европия существенно зависят от температуры, что делает полученные объекты перспективными в качестве люминесцентных термометров.

Для изучения особенностей термометрического отклика синтезировали серию образцов с $Ln=Tb_xEu_{1-x}$, x = 99.85, 99.7, 99.55, 99.4.

При попытке получить чистый монометаллический комплекс оказалось, что даже небольшой примеси европия, которая присутствовала в нитрате тербия, достаточно, чтобы полностью подавить люминесценцию тербия при комнатной температуре. Однако при снижении температуры до температуры жидкого азота наблюдалась желто-зеленая люминесценция ионов Tb^{3+} (рис. 2).

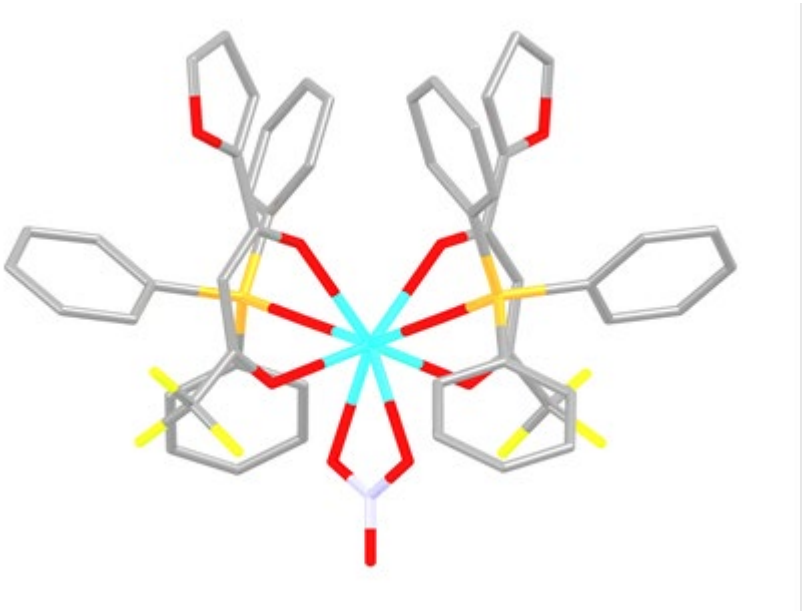


Рис. 1. *Кристаллическая структура комплекса $[TbL_2(NO_3)(TPPO)]$*

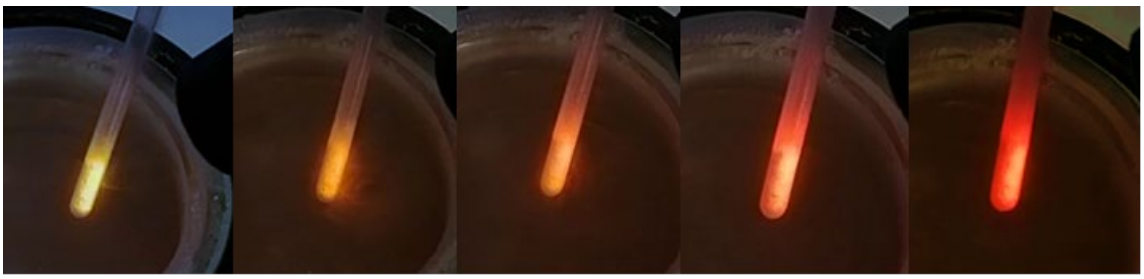


Рис. 2. *Изменение цвета люминесценции комплексов* $[LnL_3(H_2O)_2]$

Синтез донорно-акцепторной структуры для использования в сенсибилизированных красителями солнечных батареях (DSSC)

Калужская Е.Н.[1], Дядищев И.В.[2], Лупоносов Ю.Н.[2,3]

[1]*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2]*ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Россия*

[3]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

ximichka1991@mail.ru

В настоящее время активно исследуются органические D-π-A хромофоры в химии материалов. Эти хромофоры используются в качестве активного слоя в сенсибилизированных красителем солнечных батареях.

В 1991 году была разработана эффективная солнечная батарея, которая использовала краситель на основе комплекса рутения на нанопористой поверхности TiO_2. Однако, из-за дороговизны и сложности синтеза соединений рутения, использование таких красителей ограничено. С другой стороны, первый иридиевый фотосенсибилизатор в солнечной батарее (DSSC) давал всего 1% эффективности, а ячейки Гретцеля на основе комплексов иридия имеют эффективность всего 2,5%.

Для эффективного преобразования энергии в DSSC необходимы органические красители, которые способны переносить электроны в зону проводимости TiO_2. Однако, из-за сложности и дороговизны синтеза рутения, интерес к металлсодержащим сенсибилизаторам уменьшился, и вместо них все большее внимание уделяется органическим материалам. Наиболее распространенным электронодонорным фрагментом в структурах хромофоров являются производные трифениламина, которые показали отличные характеристики в DSSC устройствах.

В данной работе был проведен синтез органических сопряженных молекул донорно-акцепторной структуры и изучены термические и оптические свойства полученных олигомеров. [1]

Термогравиметрический анализ показал, что все образцы имеют высокую термическую стабильность.

Согласно данным ДСК оба материала являются кристаллическими. **DAB** демонстрирует эндотермический фазовый переход, соответствующий плавлению при 230 °C и общей теплотой плавления ($\Delta H_{пл}$) 83 Дж/г, для **DABSO** фазовый переход наблюдается выше температуры разложения (максимум 315°C и общей теплотой плавления 22,47 Дж/г).

Исследования оптических свойств показали, что в **DABSO**, имеющим по сравнению с **DAB** дополнительный тиофен-сульфоксидный фрагмент, пик поглощения и люминесценции сдвигается в длинноволновую область спектра. Оба соединения обладают высоким квантовым выходом люминесценции.

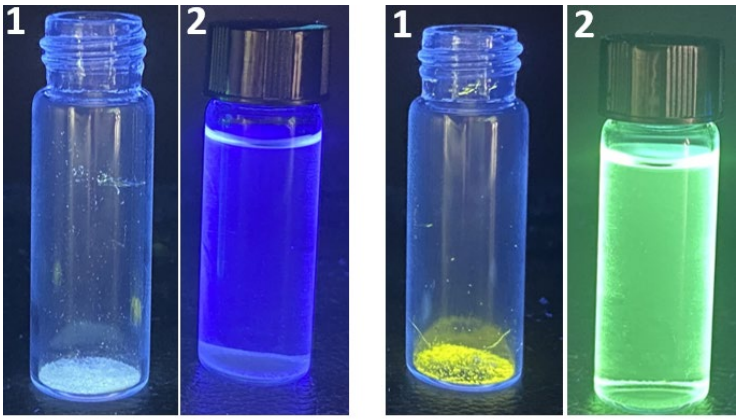


Рис.1. *Фотографии веществ: слева - N,N,N',N'-тетрафенилбифенил-4,4'-диамина (DAB), справа- N,N,N',N'-тетрафенилдибензотиофен-3,7-диамин-5,5-диоксида(DABSO).*

Тщательное исследование структуры и свойств таких материалов позволит выявить взаимосвязи между ними, что даст возможность предсказывать различные свойства и конструировать материалы с заранее заданными параметрами.

[1] Lee Kwang-Hoi,Kazuhide Morino,Atsushi Sudo,Takeshi Endo // 2011Polymer Bulletin 67(2):227-236

Фазообразование в механохимическом синтезе полимерных терефталатов РЗЭ

Карпов И.А.[1], Цымбаренко Д.М.[2]

[1] *ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

ivan.kar2@yandex.ru

Механохимический способ получения металл-органических каркасов привлекателен с точки зрения экологической безопасности и масштабируемости процесса. Один из вариантов синтеза подразумевает механическую активацию прекурсора с последующей обработкой растворителем. При этом зачастую растворитель играет чисто вспомогательную роль (увеличение подвижности частиц, удаление побочных продуктов), однако это не всегда так.

Для получения металл-органических каркасов мы подвергали эквимолярную смесь гидрата терефталата выбранного РЗЭ с терефталевой кислотой (H_2BDC) механической обработке в шаровой мельнице, после чего выдерживали полученный порошок в диметилформамиде (DMF). Нами был успешно синтезирован ряд металл-органических полимеров общего состава $Ln_6(BDC)_9(DMF)_6(H_2O)_3 \cdot 3DMF$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd. До сих пор эти соединения были известны лишь в виде отдельных монокристаллов, в то время как использованная нами методика позволяет получать их в порошковой форме и в значительных количествах. Кроме того, для празеодима данная фаза выделена впервые. Нами было обнаружено, что начиная с Sm используемая нами методика не приводит к получению фазы $Ln_6(BDC)_9(DMF)_6(H_2O)_3 \cdot 3DMF$, что позволяет оценить область кристаллохимической устойчивости фазы началом ряда РЗЭ.

Для выяснения кинетики механохимического синтеза нами была проведена серия рентгенодифракционных исследований содержимого реактора в ходе механической обработки в течение различного времени (рис. 1), а также рентгенодифракционных исследований in situ взаимодействия продукта механической обработки с диметилформамидом (рис. 2). В результате установлено, что механическая обработка смеси прекурсоров приводит к их аморфизации с последующим образованием низкокристалличной промежуточной фазы. Промежуточная фаза на воздухе стабильна (не наблюдается изменений рентгенограммы в течение 30 минут), однако при контакте с DMF практически мгновенно переходит в итоговую фазу $Ln_6(BDC)_9(DMF)_6(H_2O)_3 \cdot 3DMF$.

Полученные результаты позволяют предположить, что основная структура каркаса собирается непосредственно в ходе механической обработки, а при контакте с растворителем происходит быстрое насыщение каркаса молекулами диметилформамида с образованием итоговой структуры.

Особый интерес представляет вопрос о роли терефталевой кислоты в процессе структурообразования. Нами было показано, что хотя стехиометрия итоговой фазы

не требует введения дополнительных молекул H_2BDC, в отсутствие терефталевой кислоты образуется продукт, немного отличающийся по фазовому составу. В случае тербия синтез без терефталевой кислоты приводит к радикальным изменениям рентгенограммы. Это позволяет предположить темплатирующую функцию терефталевой кислоты в ходе механохимического синтеза.

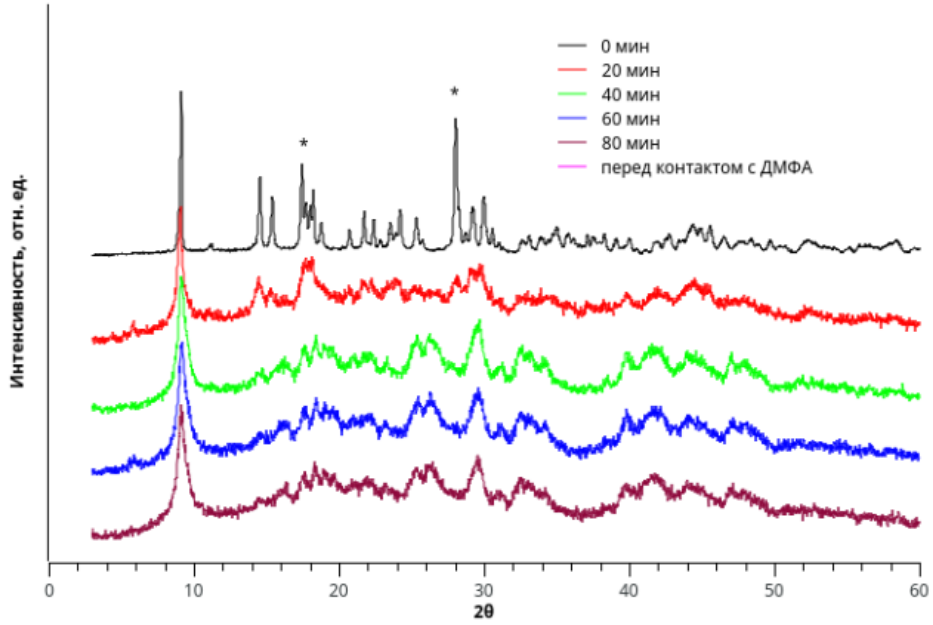


Рис. 1. *Рентгенограммы содержимого реактора в ходе механической обработки. Звёздочками отмечены пики, относящиеся к терефталевой кислоте.*

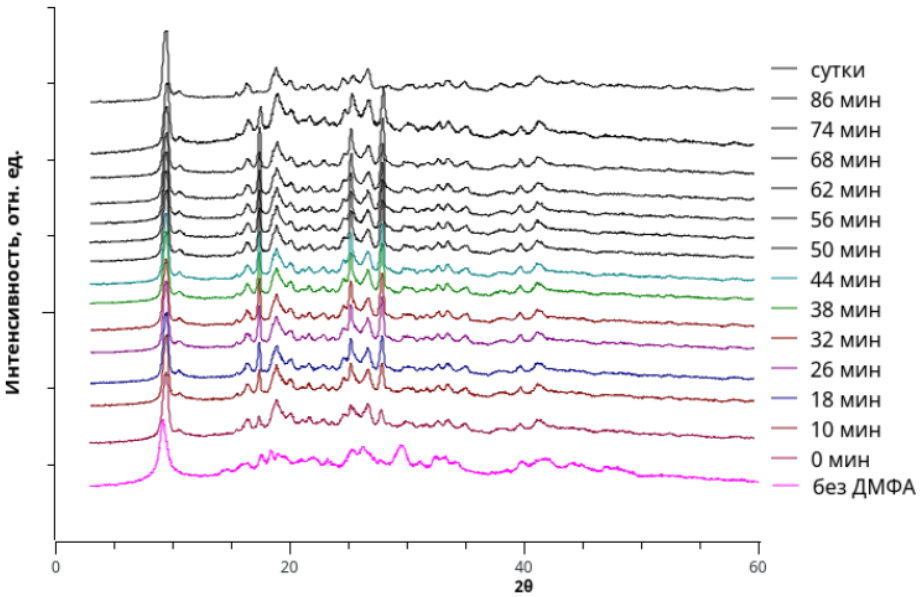


Рис. 2. *Рентгенограммы содержимого реактора в ходе контакта с растворителем.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10089.

Политипия и колоссальное анизотропное тепловое расширение в кристаллических структурах двумерных координационных полимеров на основе пропионата церия

Кендин М.П.[1,2], Шаульская М.Д.[2], Цымбаренко Д.М.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

mr.kendin@mail.ru

В настоящий момент в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), в том числе низшим алифатическим карбоксилатам. Данные соединения находят применение в дизайне координационных полимеров ввиду склонности к образованию протяженных структур различной топологии. В частности, в недавних работах нашей лаборатории было открыто семейство моногидратов пропионатов (Prop) РЗЭ $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]$ (Ln = Y, Ho–Lu) слоистого строения, демонстрирующих политипию и фазовые переходы [1]. Более того, недавние результаты свидетельствуют о существовании схожих слоистых структур среди моногидратов пропионатов РЗЭ цериевой подгруппы [2]; следовательно, изучение политипии для данной подкласса соединений также представляет интерес. Поэтому целью настоящей работы является установление кристаллохимических особенностей для слоистого моногидрата пропионата церия.

В рамках работы были синтезированы кристаллические фазы состава $[Ce_2(H_2O)_2Prop_6]$, которые, согласно экспериментальным данным, представлены двумя модификациями слоистого строения (отсюда и далее – α и β), обладающими идентичной топологией полимерного слоя, но различающимися в упаковке последних – таким образом, в данной системе наблюдается политипия. Дополнительно были разработаны пути направленного синтеза каждого из политипов: так, быстрое упаривание раствора при нагревании приводит к образованию чистого α-политипа, в то время как медленная кристаллизация при комнатной температуре с дальнейшим остариванием осадка над маточным раствором дает β-политип.

Несмотря на идентичное строение полимерных слоев и близкое межслоевое расстояние (~11.1 Å) при низких температурах, α- и β-политипы демонстрируют существенные различия в термическом расширении. Согласно данным рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах при переменной температуре, оба политипа характеризуются анизотропным тепловым расширением, выражающимся в быстром увеличении межслоевого расстояния при нагревании и меньших тепловых деформациях внутри структурных слоев. Любопытно отметить, что кристалл α-политипа демонстрирует немонотонный ход температурной зависимости параметров элементарной ячейки с характерной аномалией в интервале температур 190–210 К (рис. 1). Анализ главных компонент тензора теплового расширения в диапазоне 190–210 К выявляет колоссальные положительные (+899.4(5)

МК$^{-1}$) и отрицательные (–427(3) МК$^{-1}$) линейные КТР, превышающие таковые для большинства известных материалов с аномальным тепловым расширением. Напротив, тепловое расширение β-политипа характеризуется постепенным увеличением межслоевого расстояния без каких-либо аномалий.

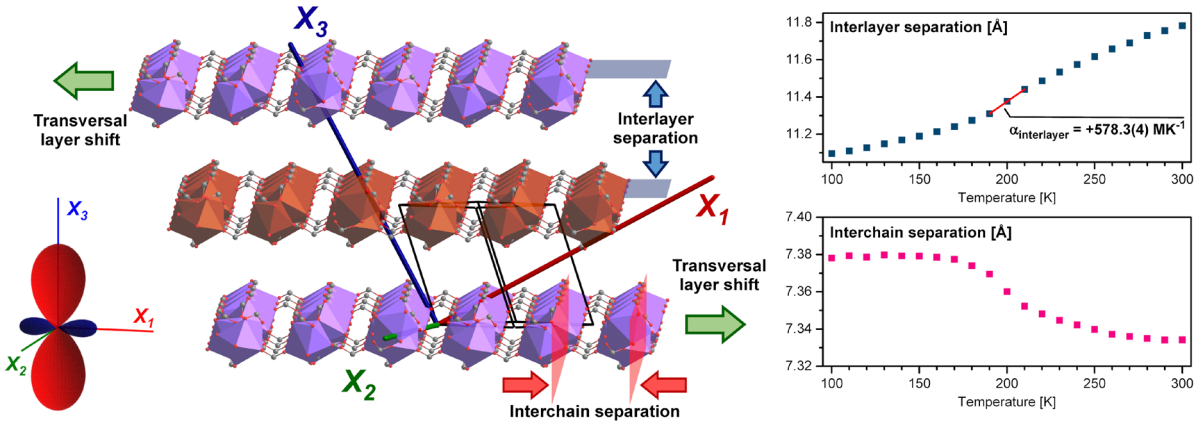


Рис. 1. *Тепловое расширение кристаллической структуры α-политипа: направления главных осей и индикаторная поверхность тензора теплового расширения для диапазона температур 190–210 К и температурные зависимости избранных структурных параметров в диапазоне 100–300 К.*

Согласно результатам квантово-химического моделирования, оба политипа обладают близкими значениями энергии межслоевого взаимодействия (W_{coh} ~ 145 мДж/м^2) при 100 К, однако данные значения существенно снижаются при повышении температуры (W_{coh} = 111 и 129 мДж/м^2 при 300 К для α- и β-политипов соответственно). Дополнительно было показано, что структурные слои в кристалле α-политипа при низких температурах находятся в напряженном состоянии, а при нагревании до комнатной температуры данные напряжения релаксируют.

Таким образом, в работе установлено существование политипии для слоистого моногидрата пропионата церия, а также выявлено критическое влияние мотива упаковки слоев на тепловое расширение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.

[1] Mikhail Kendin, Dmitry Tsymbarenko. *Crystal Growth & Design 20 (2020) 3316-3324.*

[2] Mikhail P. Kendin, Ruslan A. Gashigullin, Irina A. Martynova, Andrei A. Anosov, Dmitry M. Tsymbarenko. *Russian Journal of Inorganic Chemistry (2023) doi: 10.1134/S0036023623700298.*

Разнолигандные комплексы европия-иттербия для OLED с двойной эмиссией

Корников А.И.[1], Уточникова В.В.[2]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

andrey.i.kornikov@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED). Одной из развивающихся областей применения OLED является пульсоксиметрия - спектрофотометрическое измерение пульсирующей крови на двух разных длинах волн, при которых коэффициенты поглощения гемоглобина и оксигемоглобина значительно различаются. Пульсоксиметрия требует создания OLED с эмиссией в видимом и в ближнем ИК диапазонах, и ионы европия и иттербия являются подходящими кандидатами для использования в таких светодиодах, так как они обладают узкими полосами люминесценции с идеальными для оксиметрии длинами волн. Кроме того, использование биметаллических КС европия и иттербия позволит создать устройство с одним светодиодом вместо двух, что упростит структуру пульсоксиметра. Ранее нашей группой на основе КС $Eu_{0.05}Yb_{0.95}(dbm)_3BPhen$ были получены OLED с двойной эмиссией, которые были протестированы в прототипе пульсиметра [1]. Исходя из этого, было предложено изучить люминесцентные свойства различных разнолигандных комплексов европия и иттербия, излучающих в красной и ИК-областях спектра, для получения наиболее эффективного OLED для применения в пульсоксиметрии.

Для выбора лигандов были синтезированы КС $Eu(L)_3Q$ и $Yb(L)_3Q$, где L – анионный лиганд, Q – нейтральный лиганд, и измерены их фотолюминесцентные свойства. Таким образом, для получения твёрдых растворов КС европия и иттербия в качестве нейтральных лигандов были выбраны тиадиазолофенантролин (TDZP) и ((оксибис(2,1-фенилен))бис(дифенилфосфин оксид)) (DPEPO), способные сенсибилизировать люминесценцию Eu^{3+}. В качестве анионных лигандов были выбраны дибензоилметанат-(dbm^-), теноилтрифторацетонат- (tta^-) и бензоилтрифторацетонат-анионы ($btfa^-$) (Рис. 1), КС европия с которыми обладают эффективной электролюминесценцией. Объектами исследования стали разнолигандные комплексы $Eu_{0.05}Yb_{0.95}(L)_3Q$, а целью работы стало изучение люминесцентных свойств этих КС и создание OLED на их основе.

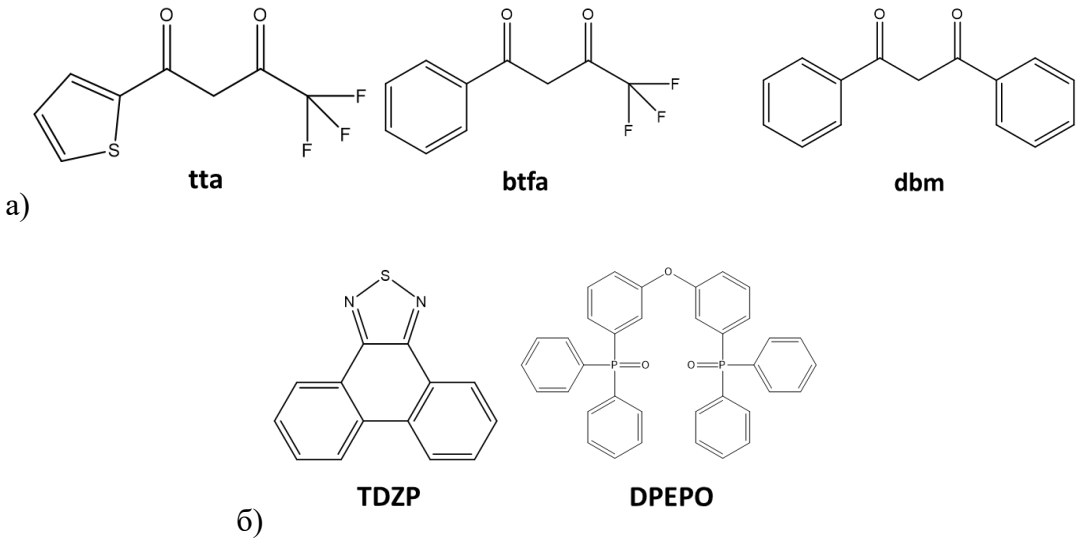


Рис. 1 *Структурные формулы а) анионных и б) нейтральных лигандов.*

Состав полученных КС был определён данными РФА, ИК-спектроскопии, РСМА и ЯМР-спектроскопии. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных биметаллических соединениях достигли 1,2% и 36% соответственно, что соизмеримо с квантовыми выходами индивидуальных соединений. Полученные КС $Eu_{0.05}Yb_{0.95}(L)_3Q$ были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию и в видимой, и в ближней ИК-области. а также высокие значения яркости и энергоэффективности. Яркость электролюминесценции КС $Eu_{0,05}Yb_{0,95}(dbm)_3TDZP$ достигла 500 кд/см^2, что превосходит яркость OLED на основе $Eu_{0.05}Yb_{0.95}(dbm)_3BPhen$, полученную ранее. Таким образом, КС $Eu_{0,05}Yb_{0,95}(dbm)_3TDZP$ является перспективным соединением для применений в оксиметрии.

[1] Kornikov A.I. et al. // *ACS Applied Optical Materials. (2023).* 1. 7. 7.

Новые глубокие эвтектические растворители для экстракции технеция-99 в виде пертехнетат-аниона из азотнокислых сред

Лексина У.М. [1], Шишов А.В.,[2] Матвеев П.И.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, наб Университетская, 7/9

uliana.m@leksina.ru

Атомная энергетика – обширная отрасль, включающая в себя процессы, направленные на получение электроэнергии и этапы обращения с ядерным топливом от добычи сырья до утилизации отходов, которые в совокупности называются ядерно-топливным циклом (ЯТЦ). Замкнутый ЯТЦ, реализуемый в нашей стране, подразумевает переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и повторное использование извлеченных из него урана и плутония, а также разработку стратегий обращения с высокоактивными отходами (ВАО), содержащими все остальные наработанные в реакторе нуклиды. Основным методом, используемым в переработке ОЯТ, является жидкость-жидкостная экстракция и в первую очередь ПУРЕКС-процесс, в ходе которого отделяют уран и плутоний для их повторного использования.

Одной из важных на данный момент задач в разработке технологий переработки и фракционирования ОЯТ является извлечение из раствора технеция-99. Находясь в растворе в виде пертехнетат-аниона, данный метал распространяется по схеме разделения актинидов как в ПУРЕКС-процессе, так и в последующих процессах фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), он катализирует в ПУРЕКСе такие нежелательные процессы, как окисление плутония(III) и окисление добавляемого восстановителя, чем сильно осложняет переработку ОЯТ[1]. Ежегодно в реакторе нарабатывается 40 кг технеция-99, однако его выделение не реализовано ни в одном из существующих или перспективных процессов переработки ОЯТ и фракционирования ВАО [2].

В данной работе были синтезированы и исследованы новые гидрофобные глубокие эвтектические растворители на основе гуанидиновых (DPG, DPGAc) оснований, и природных (HEX, THY) соединений:

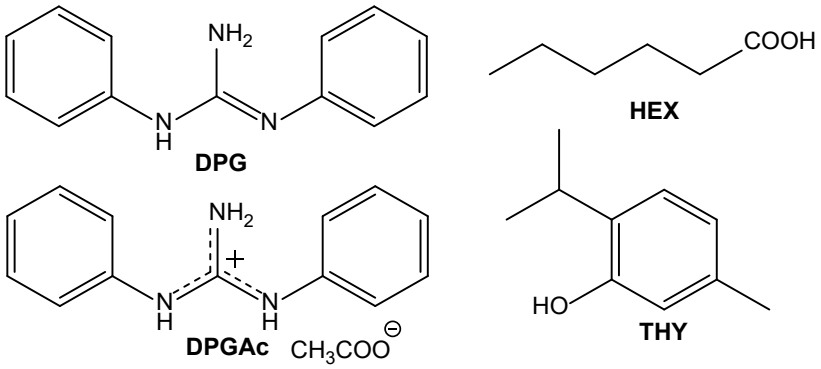
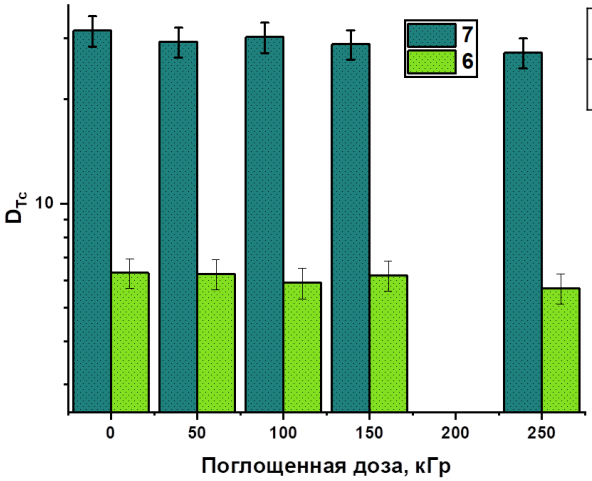


Рис. 1. *Структурные формулы компонентов глубоких эвтектических растворителей; акцепторы водородных связей: DPG – дифенилгуанидин, DPGAc – дифенилгуанидин ацетат, доноры водородных связей: HEX – гексановая кислота. THY – тимол.*

Полученные глубокие эвтектические растворители были гидрофобны, фазово стабильны и проявляли стойкость к азотной кислоте вплоть до 1М при повышенной температуре (65°С). В экстракционных тестах ГЭР показали высокую эффективность и селективность экстракции пертехнетат-аниона из различных сред, а также радиационную стойкость при облучении внешним γ-излучением до 250 кГр (рис. 2).



6	$C_5H_{11}COOH$	DPG	2/1
7	$C_5H_{11}COOH$	DPGAc	1/1

Рис. 2. *Зависимость коэффициентов распределения технеция от поглощенной дозы, масштабирование в степени 10. Исходная водная фаза - 1 М HNO_3, объемное соотношение фаз в/о = 1, Т = 65±1°С, время контакта фаз t = 5 мин.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10076.

[1] Попова Н. Н., Тананаев И. Г., Ровный С. И., Мясоедов Б. Ф. *Успехи химии 72 (2003) 115-137.*

[2] Leksina, U. M., Shishov, A. Y., Mulloyarova, V. V., Puzyk, A. M., Tolstoy, P. M., Vokuev, M. F., Matveev, P. I.*Separation and Purification Technology 316 (2023) 123824.*

Синтез аминзамещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$

Лукошкова А.А., Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

anya.lukoshkova@yandex.ru

В настоящее время уделяется особое внимание материалам на основе соединений бора. Стоит отметить, что достаточно перспективными в качестве предшественников таких материалов можно рассматривать анион $[B_3H_8]^-$ и его замещенные производные $[B_3H_7L]$. Ранее замещенные производные применялись в основном в качестве строительных фрагментов для получения более крупных кластеров бора. При этом высокое содержание водорода в некоторых замещенных продуктах позволяет рассматривать их в качестве компонентов химических аккумуляторов водорода [1, 2], а также селективных восстановителей в органическом синтезе [3, 4].

Один из наиболее эффективных методов получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ основан на реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) [3, 4], при этом в качестве электрофильных индукторов могут выступать галогениды металлов IV группы.

В результате реакции EINS в анионе $[B_3H_8]^-$ были получены продукты вида $[B_3H_7Nu]$ (Nu = THF, Diox, Et_2NH, Et_3N) и исследованы методами ИК- и ЯМР спектроскопии. В качестве инициаторов процесса выступали хлориды металлов IVБ группы: Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV). При этом установлено, что в ненуклеофильном растворителе хлориды Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) переходят в форму комплексов $[M(BH_4)_x]$, а выход целевых продуктов незначителен. А из нуклеофильного растворителя (THF, Diox) были выделены и установлены методом РСА структуры кристаллических соединений TBA[MCl_5THF], TBA[MCl_5diox] (M = Zr, Hf) (табл. 1).

Табл. 1. *Кристаллографические параметры фаз TBA[Hf(diox)Cl_5] и TBA[Zr(THF)Cl_5], установленные методом РСА.*

Соединение	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	Z
TBA[Hf(diox)Cl_5]	P-1	11.493(3)	11.569(6)	12.156(3)	2
TBA[Zr(THF)Cl_5]	P-1	11.199(15)	11.582(14)	12.70(2)	2

Предложен новый метод синтеза аминзащенных производных через взаимодействие аниона $[B_3H_8]^-$ с N-хлорсукцинимидом по схеме, представленной на рисунке 1. N-хлорсукцинимид выступает в роли хлорирующего агента на первой стадии реакции, при этом образуется монохлорзамещенное производное $[B_3H_7Cl]^-$, которое в дальнейшем взаимодействует с амином (Et_2NH, Et_3N) с образованием аминзамещенных продуктов $[B_3H_7NHEt_2]$ и $[B_3H_7NEt_3]$. Реакция проводится в среде толуола при охлаждении до -50°C.

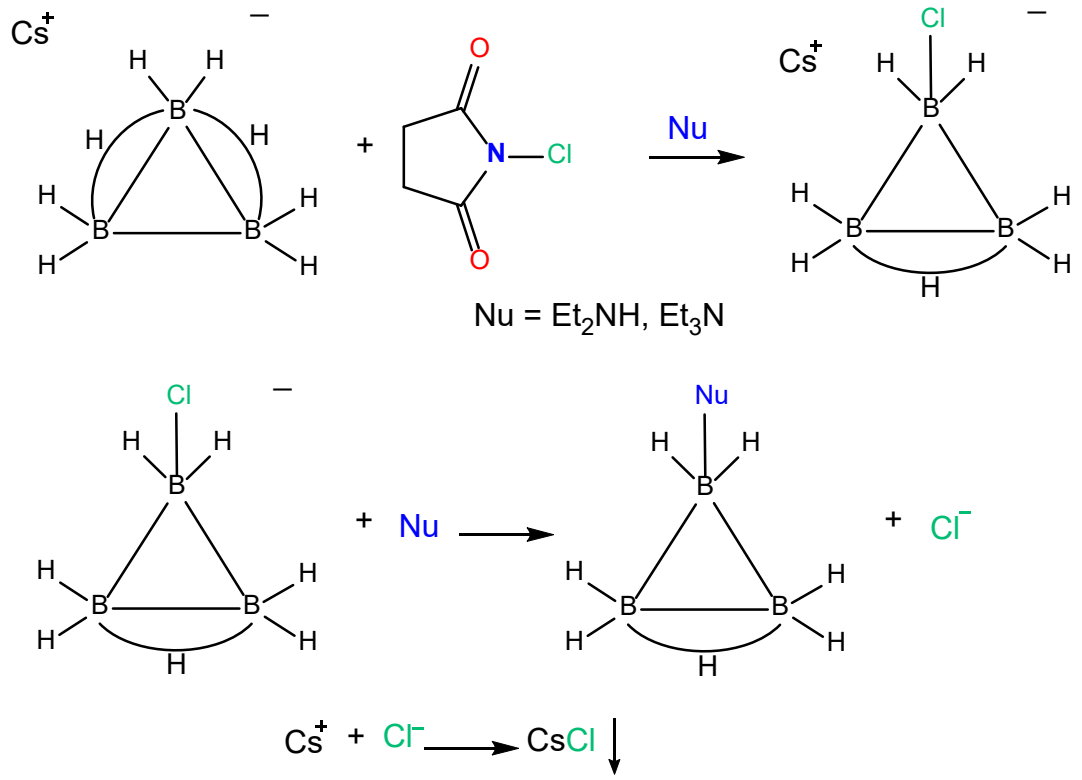


Рис. 1. *Схема получения аминзамещенного производного через стадию образования монохлорзамещенного производного в среде толуола.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Moussa G. Moury R. Demirci U.B. Sener T.M.P. *International Journal of Energy Research 37(8) (*2013*) 825–842.*

[2] Jensen S.R., Paskevicius M., Hansen B.R., Jakobsen A.S., Møller K.T., White J.L., Allendorf M.D., Stavila V., Skibsted J., Jensen T.R. *Physical Chemistry Chemical Physics 20(23) (*2018*) 16266–16275.*

[3] Drummond A., Morris J.H. *Inorganica Chimica Acta 24 (1977) 191–194.*

[4] Bykov A.Y., Razgonyaeva G.A., Mal'tseva N.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 57(4) (2012) 471–473.*

Бромидные комплексы Sb(III) с пиперазином

Львов А.П.[1], Быков А.В.[1], Гончаренко В.Е.[2,3], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, Россия

artem.lvov@chemistry.msu.ru

Интерес к исследованию и получение новых гибридных галогенметаллатов 14-15 групп (олова, свинца, сурьмы, висмута) вызван стремлением заменить эффективные, но токсичные галогениды свинца(II) в качестве светопоглощающих материалов для солнечных элементов [1]. Помимо этого, гибридные галогенометаллаты обладают сегнето-, пьезоэлектрическими свойствами, благодаря которым рассматриваются в качестве перспективных материалов для устройств хранения и передачи информации, обработки сигналов [2]. Также по результатам ряда недавних работ [3-4] у производных сурьмы(III), которые являются наименее изученными органо-неорганическими галогенометаллатами, была обнаружена привлекательная широкополосная люминесценция, характеризующееся высокими квантовыми выходами.

Из-за способности образовывать разные соединения с различным строением анионной подструктуры в зависимости от природы органического катиона и даже при довольно незначительных изменениях условий синтеза сложно контролировать и предсказывать строение продукта, что вынуждает сместить акцент на определение характерных типов аниона [3]. Данная работа посвящена поиску и изучению свойств новых бромидных комплексов сурьмы(III), в которых органической составляющей является катион 1,4-диазоциклогексана (пиперазин, Pipe).

Синтез бромоантимонатов(III) проводился кристаллизацией из водных растворов HBr, при этом варьировались концентрация кислоты и реагентов. Из концентрированного раствора в независимости от соотношения прекурсоров был получен единственный комплекс сурьмы(III), ранее не описанный в литературе – $(PipeH_2)_5(H_3O)[SbBr_6][SbBr_5]_2(Br)_4 \cdot H_2O$. В анионной подструктуре нового соединения можно выделить дискретные октаэдры $[SbBr_6]^{3-}$, пары квадратных пирамид $[SbBr_5]^{2-}$, в которых каждая из двух пирамид своим основанием направлена к основанию соседней, а также изолированные бромид-ионы. Между соседними пирамидальными анионами $[SbBr_5]^{2-}$ впервые обнаружено нехарактерное для галогеноантимонатов(III) относительно короткое расстояние Sb···Sb (рис.1), которое, вероятно, можно отнести к слабому взаимодействию.

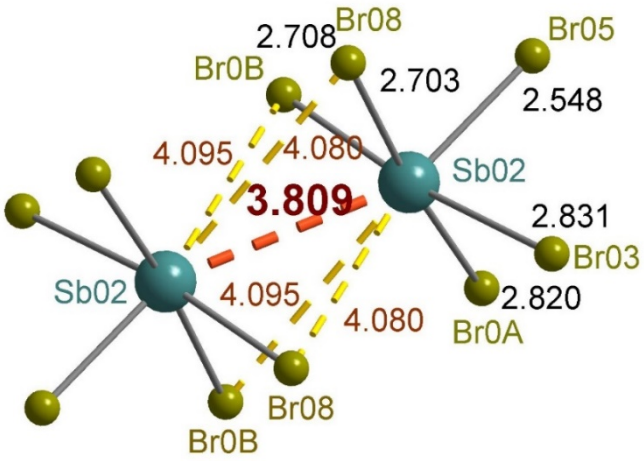


Рис.1 *Направленные друг к другу квадратные пирамиды $[SbBr_5]^{2-}$. Дистанции и длины связей на рисунке указаны в Å.*

В разбавленных растворах бромоводородной кислоты было получено ранее известное в литературе соединение $(PipeH_2)_2[Sb_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$ [5]. Изучена термическая устойчивость $(PipeH_2)_5(H_3O)[SbBr_6][SbBr_5]_2(Br)_4\cdot H_2O$ и $(PipeH_2)_2[Sb_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$. Для нового соединения оценена ширина запрещённой зоны, которая составила 2,85 эВ и 2,62 эВ в прямозонной и непрямозонной модели, соответственно.

Синтез бромоантимонатов(III) был также проведён в безводной среде, где в качестве растворителя выступал ацетонитрил. Из-за низкой растворимости исходных навесок реагентов в ходе реакции был добавлен бромид калия для повышения концентрации ионов Br^- в растворе. Значительного улучшения растворимости прекурсоров при длительном кипячении реакционной смеси не наблюдали. Обнаружены две новые фазы, состав которых установить пока не удалось. В поисках подходящего метода синтеза было также опробовано использование смешанной среды, состоящей из смеси ацетонитрила и водного раствора HBr. Такой подход приводит к смеси продуктов, образующихся в соответствующих растворителях по отдельности, поэтому данная схема не оптимальна для синтеза новых бромидных комплексов сурьмы(III) с пиперазином.

Настоящая работа частично поддержана РФФИ, грант № 21-53-50007.

1. Attique S., Ali N., Ali S., Khatoon R., Li N., Khesro A., Rauf S., Yang S., Wu H. *Advanced Science 7(13) (2020) 1903143.*

2. Li M., Teng B., Han S., Yang T., Li Y., Liu Y., Zhang X., Liu X., Luo J., Sun Z. *CrystEngComm 21(24) (2019) 3740–3744.*

3. Lin H., Zhou C., Tian Y., Siegrist T., Ma B. *ACS Energy Letters 3(1) (2018) 54–62.*

4. McCall, K.M., Morad, V., Benin, B.M., and Kovalenko, M. V. *ACS Materials Letters 2(9) (2020) 1218–1232.*

5. Bujak M., Siodłak D. *Molecules 25(6) (2020) 1361.*

Циклометаллированные комплексы Ir(III) с жесткими дибензофеназиновыми лигандами донорно-акцепторного типа – эффективные красные люминофоры

Мещерякова Е.А.[1,2], Татарин С.В.[2], Беззубов С.И.[2]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы 1-3, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, 119071, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия*

elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III), благодаря своей стабильности, оптическим свойствам и широкому потенциалу их модификации являются перспективными люминофорами, однако низкие квантовые выходы люминесценции в области длинноволновой эмиссии препятствуют их активному применению [1].

Одной из причин снижения эффективности люминесценции является значительный вклад безызлучательной внутримолекулярной колебательной релаксации. Для его уменьшения предлагается использование дибензохинолинового каркаса в качестве жесткого полиароматического лигандного фрагмента, что должно привести к повышению квантового выхода люминесценции. В свою очередь, внедрение донорных морфолиновых фрагментов в данную лигандную систему позволит эффективно модулировать длину волны эмиссии соответствующих комплексов.

В данной работе синтезированы два дибензофеназиновых лиганда, с незамещенным дибензофеназином получены *бис*-циклометаллированный хлоридный димер и соответствующий гетеролептический комплекс иридия(III) с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда.

Показано, что замещенный 3,6-диморфолинобензофеназин демонстрирует эффективную люминесценцию (квантовый выход в дихлорметане – 57%) со значительным сольватохромным эффектом (рис. 1). Интересно, что димерный комплекс с незамещенным дибензофеназином демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле – 30%) фосфоресценцию, что нехарактерно для класса *бис*-циклометаллированных хлоридов. Для объяснения данного феномена были применены квантово-химические расчеты: получены оценки энергии граничных орбиталей и длин волн фосфоресценции, рассчитаны электронные спектры поглощения.

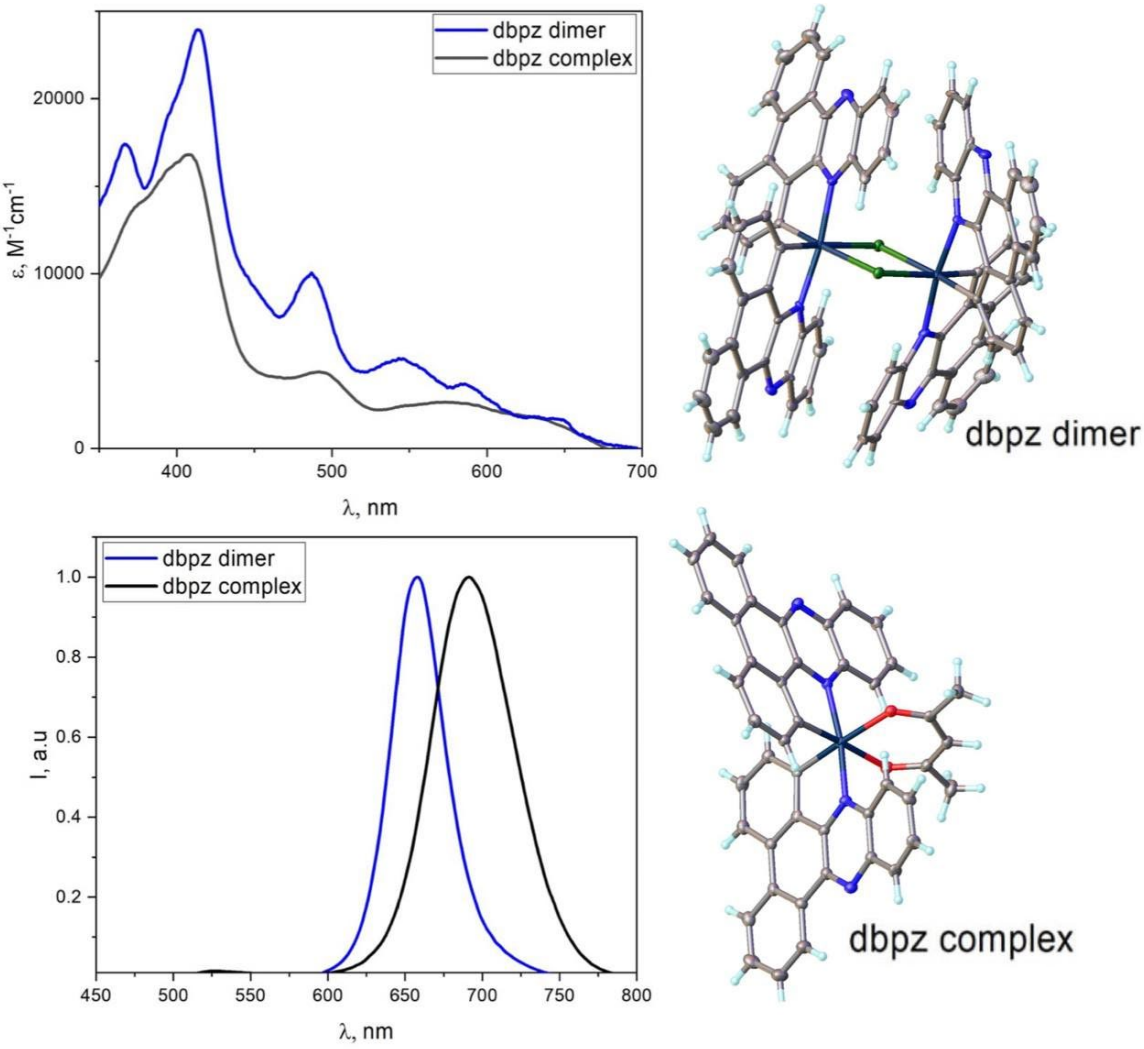


Рис. 1. *Экспериментальные спектры поглощения и люминесценции для хлоридного димера и гетеролептического комплекса Ir(III) с незамещенным дибензофеназином.*

[1] *Y.Zhang, J.Qiao.* Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. — *iScience* ***2021****, 24 (8), 102858.*

Изучение мономер-димерного равновесия в растворе цикло-металлированных комплексов иридия(III)

Ныхрикова Е.В.[1,2], Калле П.[1], Киселева М.А.[1,2], Татарин С.В.[1], Беззубов С.И.[1]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы 1-3, Москва, Россия

nihrikova.kate@yandex.ru

Благодаря уникальным фотофизическим свойства, термодинамической и кинетической стабильности циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли широкое применение в катализе, в сенсорике, в качестве агентов для противоопухолевой терапии и в качестве эмиттеров в светоизлучающих диодах. Классический синтез *бис*-циклометаллированных комплексов иридия(III) вида $[Ir(C^N)_2(X^Y)]$, где C^N – циклометаллированный лиганд, X^Y – вспомогательный, начинается с реакции циклометаллирования, продукты которой описываются как *бис*-циклометаллированные димеры с двумя мостиковыми атомами хлора. Изучению данного класса соединений уделяется не так много внимания, часто эти соединения не подвергаются всесторонней характеризации в ходе синтетической части работы. Несмотря на это, изучение димеров является важным аспектом для понимания того, как структура комплексов влияет на фотофизические свойства (поглощение и люминесценцию). Ранее был получен мономерный *бис*-циклометаллированный хлорид иридия(III) на основе 1,2-дифенилфенантроимидазола с несвойственной геометрией для иридия(III)– тригональной бипирамидой [1]. Долгое время считалось, что данный комплекс существует только в одной возможной форме – мономерной, но в настоящей работе был впервые зафиксирован факт сосуществования мономерной и димерной форм как в растворе, так и в твердом виде.

С помощью спектроскопии ^{1}H ЯМР при разных температурах было изучено мономер-димерное равновесие в растворе комплекса в бензоле. В результате было установлено, что равновесие реакции смещается в сторону образования димера при понижении температуры, при повышении – преимущественно образуется мономер. Обе формы были также выделены в твердой фазе и охарактеризованы с помощью РСА и РФА. Более того, удалось зафиксировать одновременное существование в монокристалле мономерного и димерного комплексов.

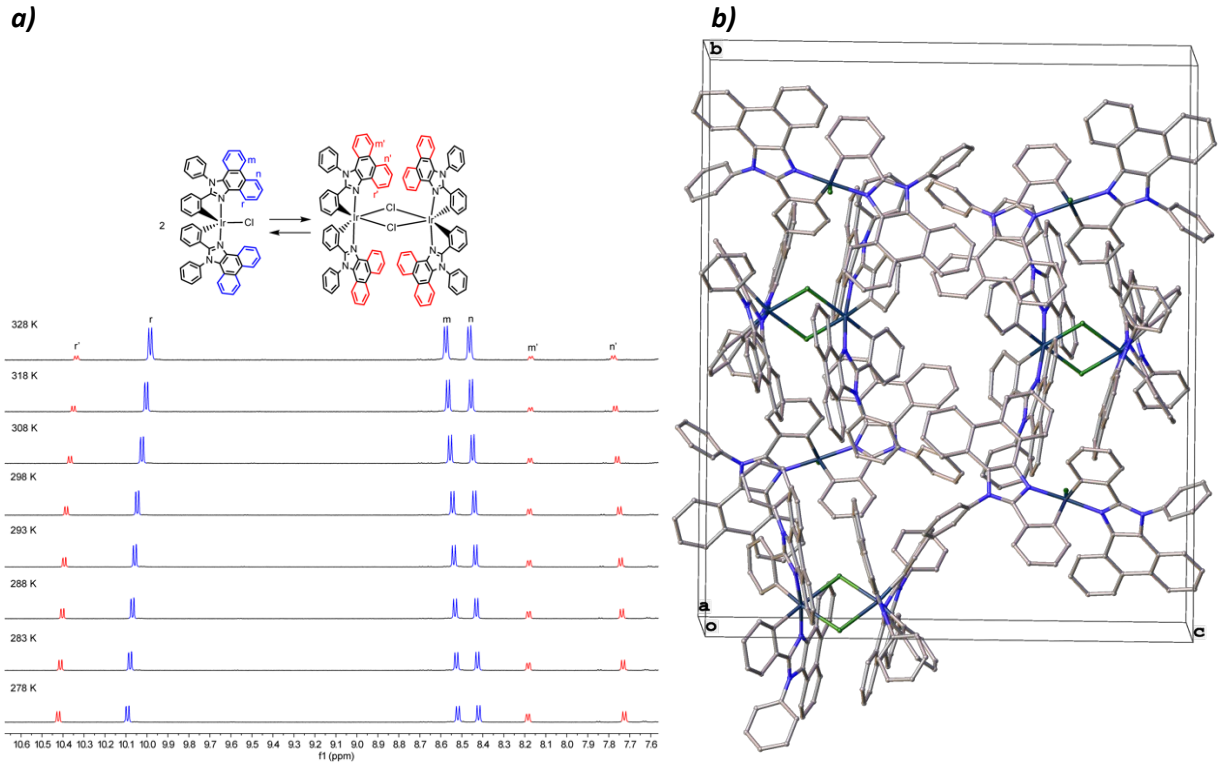


Рис. 1. *a) Спектры ^{1}H ЯМР комплекса при разных температурах; b) Кристаллическая структура димера и мономера в соотношении 1:1.*

[1] Bezzubov, S. I.; Kalle, P.; Bilyalova, A. A.; Tatarin, S. V.; Dolzhenko, V. D. *Chem. Eur. J.* ***2018****, 24 (49), 12779–12783.*

Новые пиразолатные комплексы Ag(I) с фенилэтинильным заместителем

Ольбрых А.П.[1,2], Титов А.А.[2], Филиппов О.А.[2], Шубина Е.С.[2]

[1] *Высший химический колледж Российского химико-технологического университета имени Менделеева, Миусская пл. 9, 125047 Москва, Россия,*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119334, Москва, Россия*

arinaolbr@gmail.com

Комплексы пиразолатов металлов 11 группы привлекают интерес исследователей способностью образовывать супрамолекулярные системы с различными фотофизическими свойствами. Их фотолюминесценция зависит от атомов металла, температуры и растворителя. С другой стороны, на эмиссионные свойства пиразолатов металлов может влиять взаимодействие с дополнительным лигандом. Изменение заместителя в лигандах является одним из перспективных путей настройки фотофизических свойств. [1,2] Тройная связь является мостиком, который позволяет сохранять сопряжение в системе по сравнению с соединением напрямую с помощью одинарной связи. Нами были впервые получены замещенные пиразолы по реакции Соногашира: 3,5-диметил-4-(фенилэтинил)-1*H*-пиразол и 3,5-дифенил-4-(фенилэтинил)-1*H*-пиразол. Впоследствии были синтезированы комплексы циклических пиразолатов Ag(I), которые в кристаллической форме представляют собой 1D-полимерную структуру. (Рис.1) Была изучена люминесценция комплексов в твердом состоянии. Они демонстрируют лиганд-центрированную эмиссию и фосфоресценцию из-за эффекта тяжелого атома.

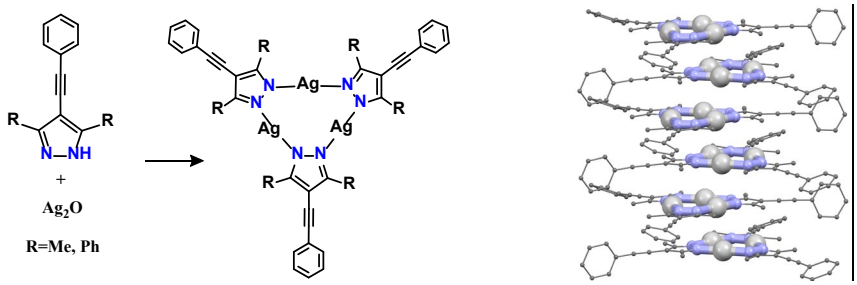


Рис. 1. *Схема реакции получения комплекса и его кристаллическая структура.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-20262.

[1] J. Zheng, Z. Lu, K. Wu, G. H. Ning and D. Li, Coinage-Metal-Based Cyclic Trinuclear Complexes with Metal-Metal Interactions: Theories to Experiments and Structures to Functions, *Chem Rev, 120, 2020, 9675-9742.*

[2] Olbrykh, A.; Titov, A.; Smol'yakov, A.; Filippov, O.; Shubina, E.S. Exploring the Interaction of Pyridine-Based Chalcones with Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex. *Inorganics 2023, 11, 175*

Комплексообразование в водных растворах трихлорацетата меди

Пушихина О.С.[1], Большаков С.А.[1], Козлякова Е.С.[2], Карпова Е.В.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

pushikhina_chem@mail.ru

Полиядерные карбоксилаты меди, в которых ионы меди соединены мостиковыми лигандами, представляют интерес с точки зрения изучения явлений внутримолекулярного магнитного обмена и получения магнитно-структурных корреляций. Магнитное взаимодействие в таких комплексах может осуществляться по различным путям и зависит от координационной геометрии иона меди, расстояния Cu ⋯ Cu, от валентных углов «мостиковых» атомов и длин связей между ними, общей протяженности металл-лигандного мостика. В большинстве известных из литературы соединений медь находится тетрагонально-пирамидальной координации, реже в искаженно-октаэд-рической (4 + 2), а еще реже – в плоско-квадратной координации. Сочетание координационных возможностей меди и лигандов порождает высокую вариативность в структурном отношении – можно получать соединения как на основе изолированных ионов меди, так и 3D-каркасные/протяженные структуры.

Структура галогенацетатных комплексов зависит от методики синтеза. Например, авторами [1] был получен кислый трихлорацетат меди $Cu_2(CCl_3COO)_4(CCl_3COOH)_2$ кипячением оксида меди(II) с трихлоруксусными ангидридом и кислотой в гептане – структура этого соединения состоит из биядерных фрагментов типа «фонарик». В статье [2] сообщается, что при взаимодействии оксида меди(II) с избытком трихлоруксусной кислоты в водном растворе образуется соединение $Cu(CCl_3COO)_2(H_2O)_3$, обладающее моноядерным молекулярным строением. Повышение pH реакционной смеси приводит к частичному гидролизу меди, в результате чего возможно образование дополнительных путей связывания металлоцентров. Так, в нашей статье [3] описывается соединение $Cu_2(CCl_3COO)_3(OH)(H_2O)_4 \cdot H_2O$, которое кристаллизуется из раствора, полученного из тех же реагентов, но при недостатке кислоты. Структура этого соединения уникальна и состоит из молекулярных и цепочечных фрагментов.

При разбавлении реакционной смеси в ней начинают преобладать процессы гидролиза, а не сольватации, и из раствора образуются кристаллы нового соединения $Cu_3(CCl_3COO)_2(OH)_4$, в котором ионы меди(II) соединяются в слои через μ_3-OH- и μ_2-RCOO-мостики (рис. 1). Фаза $Cu_3(CCl_3COO)_2(OH)_4$ кристаллизуется в моноклинной ячейке с параметрами a = 13.116(6) Å, b = 5.685(3) Å, c = 9.468(4) Å, β = 104.993(10)°, пр. гр. $P2_1/c$, Z = 2. В структуре имеется два кристаллографически неэквивалентных атома меди Cu1 и Cu2.

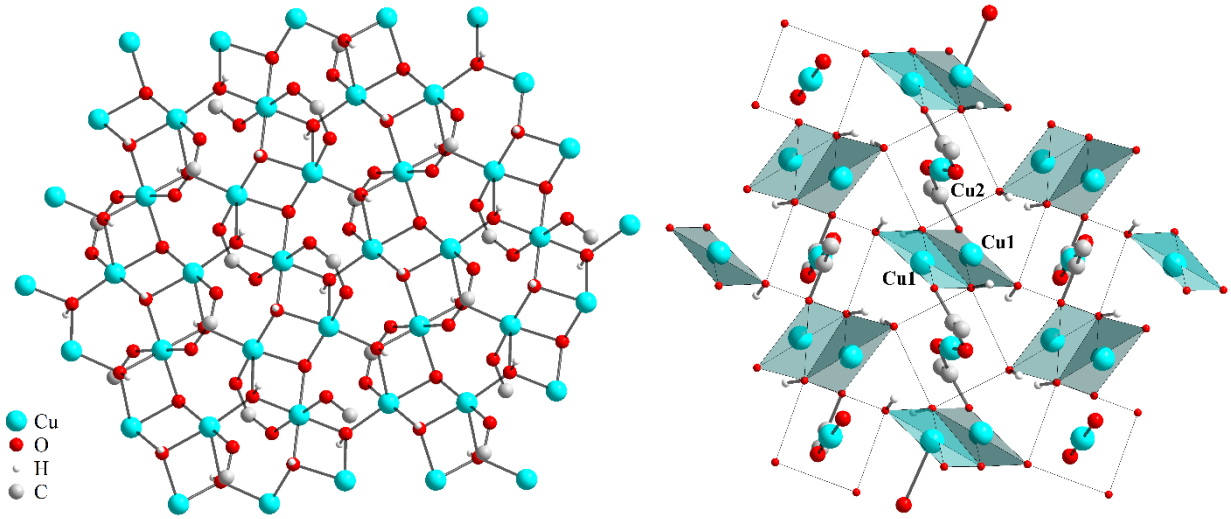


Рис. 1. *Фрагмент структуры соединения $Cu_3(CCl_3COO)_2(OH)_4$ (слева) и «димеры» из пар атомов Cu1, между которыми возможен суперобмен (справа). Трихлорметильные группы скрыты.*

Строение комплексов таково, что $d_{x^2-y^2}$ орбитали пары атомов Cu1, содержащие неспаренные электроны, направлены в сторону μ_3-гидроксид- мостиков, расположенных в вершинах общего ребра. Угол Cu-(OH)-Cu 101.2° позволяет ожидать ферромагнитное взаимодействие между этими магнитными центрами. Однако искажение оснований тетрагональных пирамид может несколько снизить величину взаимодействия. Остальные лигандные мостики, связывающие атомы Cu1 и Cu2 через аксиальное положение пирамиды, незначительно влияют на магнитный обмен в соединении.

Таким образом, нами разработана методика получения однофазного поликристаллического образца нового соединения $Cu_3(CCl_3COO)_2(OH)_4$, подтверждена его фазовая чистота и установлена кристаллическая структура. Проведены измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Характеризация с помощью дифракционных и спектральных методов, а также анализ термической устойчивости полученного вещества проведены в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 22-72-10034.

[1] D.B. Dell`Amico, R. Alessio, F. Calderazzo, et al. *Dalton Trans. 13 (2000) 2067-2075.*

[2] H. Kiriyama, M. Hashimoto, N. Okuno *Bull.Chem.Soc.Jpn. 60 (1987) 2983.*

[3] О.С. Пушихина, Е.В. Карпова, Д.А. Царёв, В.А. Тафеенко, Т.Б. Шаталова. *Журн. неорг. хим. 68(9) (2023) 1324-1336.*

Получение производных *клозо*-додекаборатного аниона методами клик-химии

Рябчикова М.Н.[1], Нелюбин А.В.[2], Жданов А.П.[2], Жижин К.Ю.[2]

[1]НИУ ВШЭ, 109028, Москва, Россия,
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

ryabchikovaarita@gmail.com

^{10}B-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения злокачественных образований. Данный метод основан на селективном разрушении опухолевых клеток, в которых накапливается борсодержащий препарат. Одним из подходов к поиску новых препаратов является использование методов комбинаторной химии, в частности, с использованием реакций катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (клик-реакций).

Целью работы стало создание эффективного метода получения борилированных амидинов содержащих алкиновый и азидный фрагменты и изучение модельных клик-реакций с их участием [1].

Наиболее удобным методом получения новых производных *клозо*-боратных анионов является модификация предварительно введённого заместителя, в частности нитрилиевого [2]. Введение алкинового фрагмента по реакции нитрилиевого производного *клозо*-додекаборатного аниона с пропаргиламином характеризуется высоким выходом и не требует сложной процедуры очистки (рис. 1).

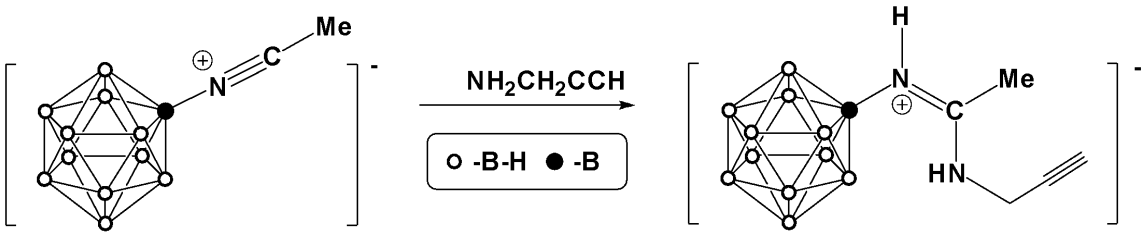


Рис. 1. *Схема синтеза алкиновой компоненты.*

Введение азидо-группы сравнительно затруднено ввиду малой устойчивости низкомолекулярных азидов. Нами был предложен альтернативный метод получения азидо-компоненты, основанный на получении борилированного амидина, содержащего пендантную гидроксильную группу, и ее дальнейшем преобразовании. Аналогично пропаргиламину, моноэтаноламин легко вступает в реакцию с ацетонитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона с образованием производного, содержащего свободную гидроксильную группу (рис. 2, стадия i). Для проведения процесса нуклеофильного замещения данное производное превращают в соответствующее тозильное производное (рис. 2, стадия ii). Фрагмент -OTos является легко уходящим, что позволяет получить азидо-компоненту прямым взаимодействием с азидом натрия (рис. 2, стадия iii).

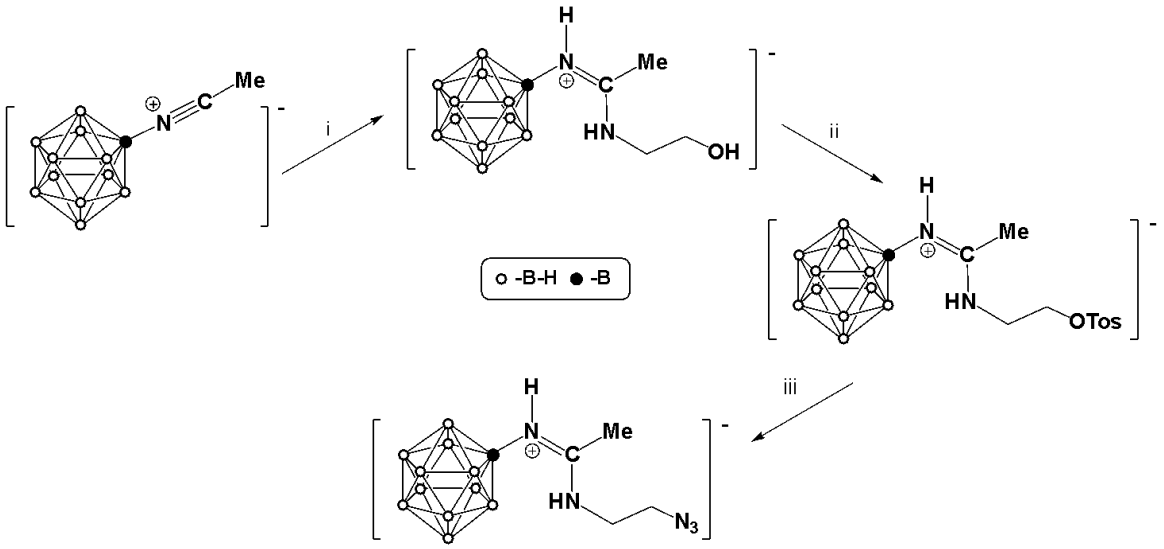


Рис. 2. *Схема синтеза азидо-компоненты; i = $NH_2CH_2CH_2OH$; ii = TosCl, Et_3N; iii = NaN_3.*

Вторым этапом работы стало изучение модельных клик-реакций.

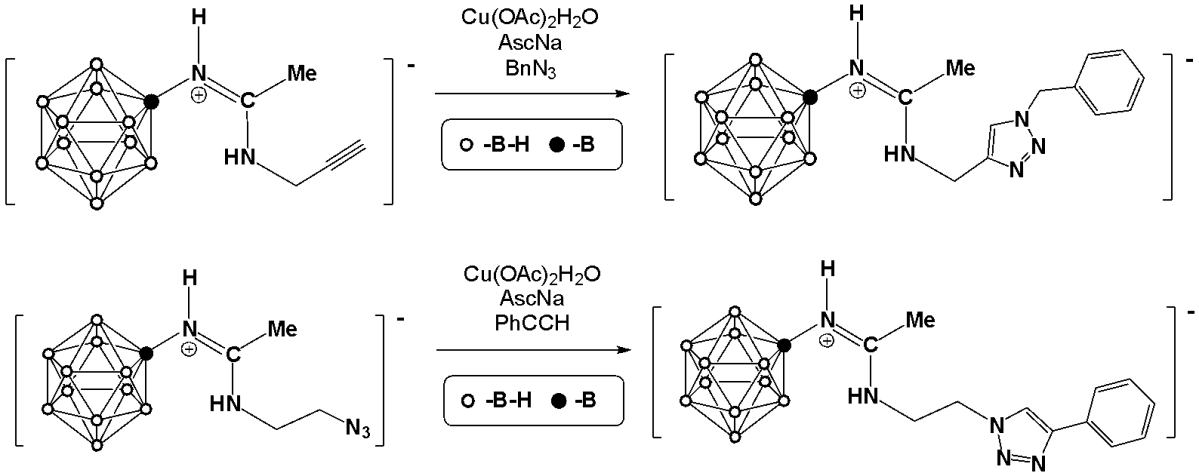


Рис. 3. *Схема синтеза производных алкиновой (сверху) и азидной (снизу) компонент по клик-реакции.*

Было установлено, что при использовании эквимолярных количеств реагентов наблюдается образования целевых триазолов с выходами близкими к количественным. Все полученные производные были охарактеризованы с использованием методов мультиядерной ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Строение ряда производных дополнительно подтверждено методами РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00450.

[1] Koganei H. et al. *New Journal of Chemistry 39(8) (2015) 6388-6394.*

[2] Nelyubin A. V. et al. *International Journal of Molecular Sciences 22(24) (2021) 13391.*

Синтез и изучение люминесцентных свойств комплексов пивалатов РЗЭ с триэтаноламином

Сабитова И.А., Цымбаренко Д.М.

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

i_sabitova@yahoo.com

В настоящее время существует множество материалов, применяемых в качестве температурных датчиков. Измерение температуры с помощью люминесценции, по сравнению с традиционными методами, обладает рядом преимуществ: быстрым откликом, способностью работы с наноразмерными объектами, визуализацией. Однако большое количество люминесцентных термометров основано на зависимости интенсивности люминесценции одного перехода, из-за чего на точность измерений может влиять, например, мощность возбуждения или концентрация датчика. Применение смешанно-металлических европий-тербиевых комплексов позволяет решить данную проблему, поскольку для регистрации сигнала используют отношение интенсивностей переходов двух металлов.

В рамках данной работы по реакции взаимодействия пивалатов РЗЭ $[Ln(Piv)_3]$, предварительно полученных по известной методике [1], с триэтаноламином ($TeaH_3$) в ацетонитриле синтезированы разнолигандные комплексы. По результатам РСА, РФА, ТГА, CHN-анализа, ИСП-МС и ИК-спектроскопии полученные моно- и смешанно-металлические комплексы европия и тербия соответствуют двум общим формулам $[Ln_2(TeaH_2)(TeaH_3)(Piv)_5]\bullet H_2O\bullet CH_3CN$ (**Eu, EuTb02**) и $[Ln_2(TeaH_2)_2(Piv)_4]$ (**Gd, Tb, EuTb19, EuTb68, EuTb85, EuTb95**), где для **EuTb##** смешанно-металлических комплексов ## – процентное содержание тербия по результатам анализа. Интересно, что в полученных соединениях триэтаноламин выступает в качестве хелатно-мостикового анионного лиганда $TeaH_2^-$.

Методами ТГА и терморентгенографии установлено, что при нагревании $[Ln_2(TeaH_2)_2(Piv)_4]$ на воздухе происходит протекание двух последовательных реакции гидролиза ($TeaH_2^- + H_2O = TeaH_3 + OH^-$) с отщеплением двух молекул $TeaH_3$ при температурах 180-210°C и 260-300°C. В результате образуется смесь $[Ln(Piv)_3]$ и Ln_2O_3. При нагревании $[Ln_2(TeaH_2)(TeaH_3)(Piv)_5]\bullet H_2O\bullet CH_3CN$ вначале происходит отщепление молекул ацетонитрила (45-80°C) и воды (95-125°C), а затем протекает реакция гидролиза с отщеплением двух молекул $TeaH_3$ (220-255°C) и дальнейшее разложение до Ln_2O_3. Изучение люминесцентных свойств соединений европия, тербия и их смешанно-металлических комплексов в диапазоне температур от 25°C до 300°C позволило установить зависимость изменения интенсивности люминесценции ионов РЗЭ от разложения веществ.

Для смешанно-металлических комплексов **EuTb19-EuTb95** при 200°C наблюдается резкий рост (рис. 1) коэффициента интенсивности люминесценции (luminescence intensity ratio, LIR), который равен отношению абсолютных интенсивностей полос люминесценции европия ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и тербия ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), и изменение цвета люминесценции на красный.

Таким образом, полученные смешанно-металлические комплексы европия и тербия могут быть использованы в качестве датчиков для необратимой люминесцентной термометрии.

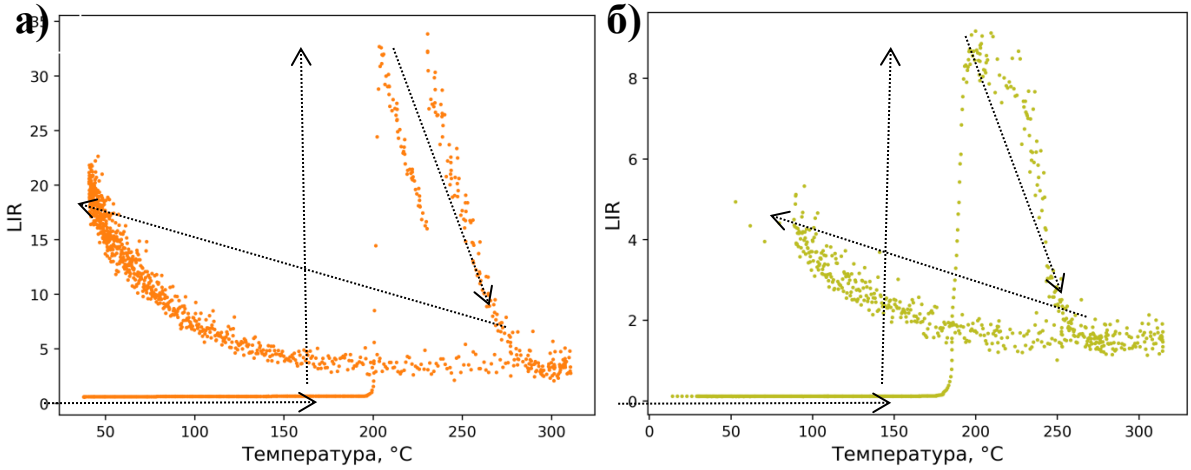


Рис. 1. *Зависимость LIR от температуры для смешанно-металлических комплексов а)**EuTb68** и б) **EuTb95**; стрелками обозначено направление изменения температуры в эксперименте.*

[1] D. Tsymbarenko, I. Martynova, D. Grebenyuk, V. Shegolev, N. Kuzmina. *Journal of Solid State Chemistry 258 (2018) 876-884.*

Моделирование протонной проводимости металлоорганических каркасных структур с применением метода трансферного машинного обучения

Савельев С.А.[1], Королев В.В.[2], Митрофанов А.А.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

savelyev.s.a.2002@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) – это класс перспективных, потенциально пористых материалов, проводимость которых поддаётся тонкой настройке путём изменения образующих каркас металлических центров и органических молекул (линкеров) [1]. Впечатляющее разнообразие последних усложняет экспериментальный дизайн и приводит к необходимости применения быстродействующего предсказательного метода – машинного обучения (МО). Цель данной работы – создание МО-моделей, предназначенных для прогнозирования свойств электропроводящих МОК. Для её достижения поставлены следующие задачи: генерация донорной модели; создание собственной базы данных по протонной проводимости; предсказание проводимости моделями, полученными методом трансферного обучения.

Наиболее точным методом МО в оценке свойств металлоорганических каркасов показали себя графовые нейронные сети. С использованием базы данных QMOF [2] получена модель, способная количественно предсказывать ширину запрещённой зоны E_g на основе кристаллической структуры каркаса. Средняя абсолютная ошибка предсказаний составила 0.22 эВ (коэффициент детерминации $R^2 = 0.91$).

Для обучения моделей, предназначенных для предсказания протонной проводимости, использовались экспериментальные данные, извлеченные из литературных источников. Набор представляет собой результаты измерений проводимости (σ) в диапазоне температур от 20 до 100 °C – 816 измерений для 95 структур. В качестве входных данных модель получает кристаллическую структуру, а также температуру и относительную влажность.

В целях повышения низкой предсказательной способности моделей, полученных при прямом обучении на малом (относительно традиционно используемых в МО) наборе данных о проводимости МОК, был применен метод обучения с переносом (трансферное обучение). В данном случае он заключается в использовании слоёв донорной нейронной сети (предсказывающей E_g) в качестве основы для модели,

предназначенной для прогнозирования иной физической величины (σ). Одновременная оптимизация параметров обучения и сравнительная оценка качества моделей проводилась методом «вложенной» кросс-валидации. Данный метод отличается точной оценкой обобщающей способности моделей, в частности за счёт последовательного тестирования на всём имеющемся наборе данных. Также подобная схема обучения позволяет использовать дисперсию предсказаний проводимости для одной и той же структуры как критерий надежности предсказания (рис. 1, А). Метрики качества для предсказания ln(σ/(1 S/cm)): $R^2 = 0.62$, средняя абсолютная ошибка MAE = 1.4 (рис. 1, Б), что соответствует приемлемой полуколичественной оценке проводимости.

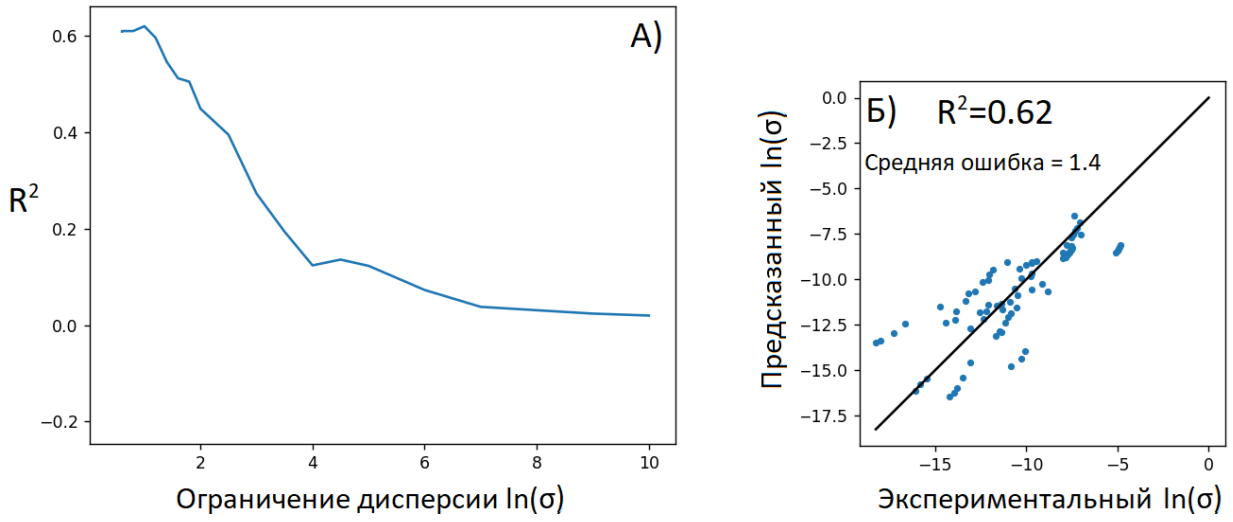


Рис. 1. *А) Изменение коэффициента детерминации (R^2) в зависимости от ограничения на разброс предсказаний; Б) График корреляции предсказанных моделью и экспериментальных значений проводимости при оптимальном ограничении дисперсии.*

В результате работы была сформирована база данных по протонной проводимости металлоорганических каркасов. На её основе построена модель машинного обучения, оценивающая удельную протонную проводимость металлоорганических каркасов. Планируется обучение моделей на расширенном наборе данных, что позволит предсказывать проводимость материалов с учетом вклада молекул растворителя.

[1] Safaei M. et al. *Trends in Analytical Chemistry. Elsevier B.V. 118 (2019) 401-425.*

[2] Rosen A. et al. *Matter 4(5) (2021) 1578-1597.*

Полиядерные 3*d*-4*f* гетерометаллические комплексы лантаноидов с кобальтом и аминокислотами

Семешкина Д.Д., Хащеватская В.И., Гончаренко В.Е., Долженко В.Д.

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

semeshkina.d@gmail.com

Полиядерные комплексы лантаноидов с 3*d*-металлами представляют интерес как потенциальные молекулярные магнетики, прекурсоры для получения смешанных оксидов, люминесцентные материалы. Известно большое число таких комплексов с никелем и медью, тогда как комплексы кобальта сложны в получении из-за склонности Co(II) к окислению в растворе.

Целью настоящей работы является разработка подхода к синтезу полиядерных комплексов кобальта и лантаноидов состава $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ с аминокислотами (AA^- – ион аминокислоты, X^- – неорганический анион). В немногочисленных работах, посвящённых комплексам вида $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_n$, описан one-pot синтез, который характеризуется длительным временем, образованием побочных продуктов и непредсказуемостью результатов [1, 2]. В данной работе предложен новый ступенчатый подход, соответствующий следующей схеме:

$$H(AA) \xrightarrow{Co(Y)_2,\ H_2O,\ NH_3} Co(AA)_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{ROH,\ Ln(Y)_3} [LnCo(AA)_{12}]^{3+} \xrightarrow{X^-} [LnCo_6(AA)_{12}](X)_3\downarrow$$

где $Y^- = NO_3^-$ или Cl^-; $X^- = PF_6^-$, ClO_4^-, Cl^-, I^-, NO_3^-, BF_4^-; ROH = MeOH, EtOH, *i*-PrOH.

В нашей лаборатории успешно применяют данную схему для получения аналогичных комплексов никеля. Каждая стадия синтеза характеризуется воспроизводимостью, небольшой продолжительностью и высоким выходом целевого продукта.

Для первой стадии синтеза выбраны те аминокислоты, соли никеля с которыми нерастворимы в воде (лейцин, изолейцин, фенилаланин). Показано, что соли кобальта(II) также обладают низкой растворимостью в H_2O, что позволяет быстро выделять $Co(AA)_2$ из раствора и тем самым препятствовать окислению кобальта.

На второй стадии синтеза важную роль играет растворимость $Co(AA)_2$ в спиртах. Чем выше растворимость $Co(AA)_2$, тем сильнее равновесие в реакции разрушения комплекса сдвинуто вправо:

$$[LnCo_6(AA)_{12}]^{3+} \rightleftarrows Ln^{3+} + 6Co(AA)_2$$

Так, для растворимого в MeOH $Co(Ile)_2$ комплекс образуется с Ln = La, Ce, Pr, а для нерастворимого $Co(Leu)_2$ – только с La.

С другой стороны, кобальт окисляется именно в форме $Co(AA)_2$, поэтому чем выше растворимость $Co(AA)_2$ в ROH, тем быстрее протекает этот процесс. Например, для $Co(Leu)_2$ в *i*-PrOH и MeOH удаётся получить устойчивые к окислению растворы комплекса $[LaCo_6(Leu)_{12}]^{3+}$, тогда как растворы $[LaCo_6(Ile)_{12}]^{3+}$ быстро окисляются.

Анион влияет на растворимость $[LaCo_6(AA)_{12}](X)_3$ в ROH и, возможно, на кристаллическую структуру, поэтому подбор аниона-осадителя позволяет получать продукты разной формы: например, в метаноле $[LaCo_6(Ile)_{12}](ClO_4)_3$ образуется в виде игольчатых кристаллов, $[LaCo_6(Ile)_{12}](PF_6)_3$ – в виде поликристаллических порошков, $[LaCo_6(Leu)_{12}](BF_4)_3$ – в виде крупных монокристаллов.

В результате оптимизации условий синтеза получены серии комплексов $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ (Ln = La, Ce, Pr; AA = Leu, Ile, Phe; $X^- = PF_6^-, Cl^-, BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-$) охарактеризованные методами ЭСДО, ИК, РФА, РСА и ICP-MS (рис. 1).

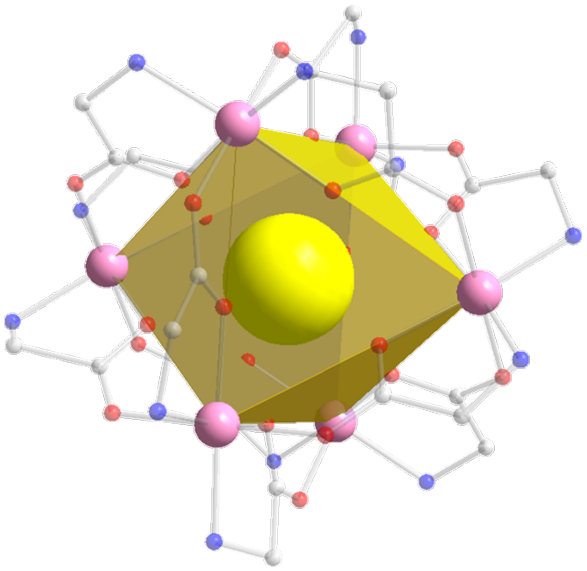


Рис. 1. *Структура «октаэдрического» комплексного катиона $[LnCo_6(AA)_{12}]^{3+}$ (розовым цветом показаны атомы Co, жёлтым – Ln).*

Таким образом, в настоящей работе предложен новый ступенчатый подход к получению гептаядерных гетерометаллических комплексов лантаноидов с кобальтом и аминокислотами и успешно реализован для получения серии комплексов с лейцином, изолейцином и фенилаланином.

[1] Komiyama Takashi, Igarashi Satoshi, Hoshino Yoshimasa, Yukawa Yasuhiko. *Chemistry Letters 34(3) (2005) 300-301.*

[2] Jian-Jun Zhang, Sheng-Min Hu, Sheng-Chang Xiang, Long-Sheng Wang, Ya-Min Li, Hui-Shuang Zhang, Xin-Tao Wu. *Journal of Molecular Structure 748(1-3) (2005) 129-136.*

Синтез, характеризация и люминесцентные свойства мономерных, полимерных и смешанных комплексов Eu(III) и Tb(III)

Ушаков Д.А.[1, 2], Демаков П.А.[1]

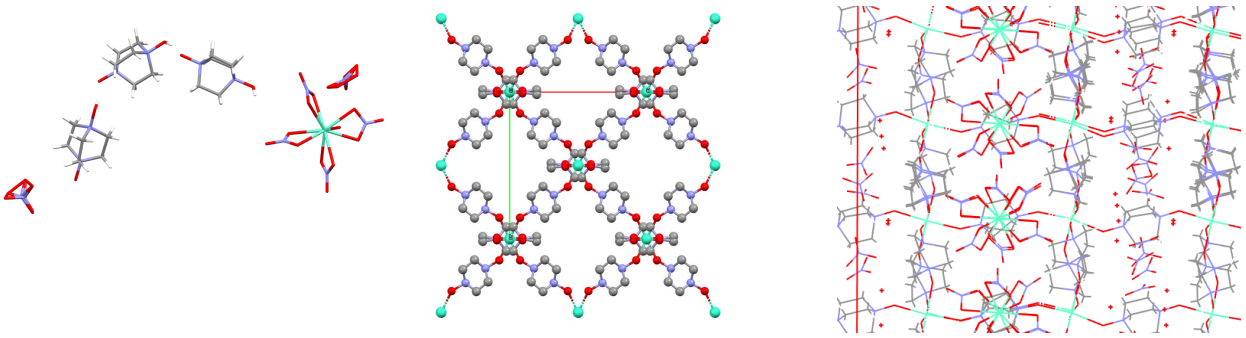
[1] *ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, 630090, Новосибирск, Россия,*
[2] *НГУ, ул. Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Россия*

d.ushakov1@g.nsu.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют уникальную платформу для разработки твердотельных люминесцентных материалов, поскольку они обладают высокорегулярной периодической решеткой в дополнение к достаточно предсказуемой люминесценции при выборе подходящих строительных блоков, а также варьируемости их пространственного расположения в полимере. МОК на основе лантаноидов являются отличными кандидатами для создания люминесцентных материалов, так как редкоземельные металлы обладают интенсивной многоцветной люминесценцией с длительными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами. Это открывает новые возможности для получения простых и доступных люминофоров и люминесцентных сенсоров [1].

Соединения с фрагментом $N^+–O^–$ (например, N-оксиды) представляют интерес как лиганды в химии МОК благодаря высокому сродству к широкому набору ионов металлов и электронейтральности, позволяющей целенаправленно получать катионные полимерные решетки, при этом электронейтральность является редкой особенностью для O-донорных мостиков в химии координационных полимеров. В данной работе рассматриваются строение и свойства МОКП, построенных на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N′-диоксида (odabco) и высоколюминесцентных катионов Tb^{3+} и Eu^{3+}. Были получены следующие соединения: $(Hodabco)_3[Ln(H_2O)_2(NO_3)_4](NO_3)_2$ (**Tb-k**; $Ln^{3+} = Tb^{3+}$**,** **Eu-k**; $Ln^{3+} = Eu^{3+}$); $[Ln(odabco)_3](NO_3)_3{\cdot}4.5H_2O$ (**Tb-m1**; $Ln^{3+} = Tb^{3+}$, **Eu-m1**; $Ln^{3+} = Eu^{3+}$); $[Ln(odabco)_3]_2[Ln(NO_3)_6](NO_3)_3{\cdot}3H_2O$ (**Tb-m2**; $Ln^{3+} = Tb^{3+}$, **Eu-m2**; $Ln^{3+} = Eu^{3+}$).

Ln-k представляют собой полимеры из органических катионов $(Hodabco)^+$, соединенных водородными связями в цепочки. В межцепочечном пространстве расположены акванитратные комплексы $[Ln(H_2O)_2(NO_3)_4]^–$, а также свободные нитраты в качестве противоионов (рис. 1, а). **Ln-m1** представляют собой трехмерные пористые МОК $[Ln(odabco)_3]^{3+}$ с моноядерным октаэдрическим металлоцентром (рис. 1, б) и неупорядоченными нитрат-анионами в порах. **Ln-m2** имеют аналогичный координационный каркас, однако содержат в своих пустотах крупные гексанитратные комплексы лантаноидов, причем $[Ln(NO_3)_6]^{3–}$ занимают целый слой пор, чередующийся со слоями, заполненными только гостевыми нитратами и водой (рис. 1, с).



a *b* *c*

Рис. 1. *Структуры **Ln-k** (a), **Ln-m1** (b), **Ln-m2** (c).*

Кристаллические структуры полученных соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного CHN, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

Для образцов были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, были получены кинетические кривые затухания люминесценции. Для аппроксимации временных зависимостей затухания эмиссии **Ln-k** и **Ln-m1** использовалась моноэкспоненциальная модель. Для **Ln-m2** лучше подходит биэкспоненциальная модель, что обусловлено наличием двух сильно различающихся типов атомов лантаноидов в этих соединениях.

Табл. 1. *Времена жизни фосфоресценции образцов.*

Образец	Время жизни, мс
Tb-k	1,26
Eu-k	0,409
Tb-m1	2.35
Eu-m1	2.10
Tb-m2	6,4; 0.5
Eu-m2	2,13; 0,38

Для **Eu-m2** были выявлены сенсорные свойства – тушение люминесценции порошка после его выдерживания в спиртовых растворах иодида, нитрита, хромата и дихромата.

Работа выполнена в рамках госзадания (Проект № 121031700321-3).

[1] Rocha J. et al. *Chemical Society Reviews 40(2) (2011) 926-940.*

Алифатические дифосфониевые основания как основа экстракционных систем для извлечения урана(VI)

Фоминых А.Ю.[1], Матвеев П.И.[1], Борисова Н.Е.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

fominyhanna@bk.ru

Ядерно-топливный цикл (ЯТЦ) – последовательность операций по генерации электроэнергии из ядерных материалов, в том числе урана. Важнейшим аспектом ЯТЦ является переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), представляющая собой часть жизненного цикла материалов атомной энергетики. Извлечение урана и плутония из растворов ОЯТ позволяет повысить эффективность ЯТЦ с экономической точки зрения, а также сделать его более экологичным. Основным способом переработки ОЯТ на данный момент является ПУРЕКС-процесс, в ходе которого уран и плутоний экстрагируют раствором трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Основные недостатки данного метода связаны с природой используемого экстрагента, который подвергается кислотному гидролизу и радиолизу, частично растворим в водной фазе, а также склонен к образованию третьей фазы [1]. Для устранения перечисленных недостатков в качестве экстрагентов активно исследуются ионные жидкости, представляющие собой соли четвертичных аммониевых или фосфониевых оснований. Тем не менее, эффективность экстракции урана(VI) из азотнокислых растворов при использовании соединений данных классов достаточно низка [2,3].

С целью повышения эффективности извлечения урана(VI) в настоящей работе была синтезирована серия тетраалкилдифосфониевых оснований, отличающихся друг от друга длиной углеродного мостика между атомами фосфора (рис. 1), а также были исследованы их экстракционные свойства относительно урана(VI) и тория(IV) в качестве аналога плутония(IV).

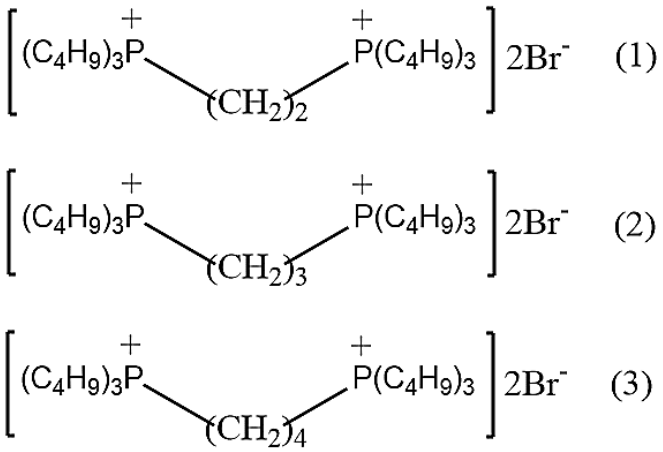


Рис. 1. *Формулы лигандов 1-3.*

Была исследована зависимость эффективности экстракции урана(VI) в малых концентрациях (10^{-4} М) от концентрации лигандов в диапазоне 0,01-0,3 моль/л, в результате чего установлено, что коэффициенты распределения для лиганда со средней длиной углеродного мостика (лиганд 2) на порядок выше, чем для остальных соединений. Аналогичный результат наблюдался и при экстракции тория(IV), для которого лиганд 2 также оказался наиболее эффективным экстрагентом. Далее исследовали экстракцию при насыщении органической фазы ураном(VI), для чего приготовили растворы, содержащие от 0,025 до 1 М уранилнитрата в 3 М азотной кислоте и экстрагировали равным объёмом 0,1М растворов лигандов 1-3 в Ф-3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что соотношение металл:лиганд при больших концентрациях урана для лиганда 2 составляет 3:2, однако для лигандов 1 и 3 эффективность экстракции резко снижается при концентрациях урана более 0,5 М.

Для установления оптимальных условий разделения урана(VI) и тория(IV) была изучена эффективность экстракции данных металлов в зависимости от концентрации азотной кислоты, однако максимальный коэффициент разделения составил 3,5, что недостаточно для того, чтобы считать экстракцию селективной.

С целью оценки структурных особенностей комплексов, образующихся при экстракции в органической фазе, был проведен ряд спектроскопических исследований. Наиболее показательной оказалась рамановская спектроскопия, показавшая наличие пика, характерного для анионного нитратного комплекса уранила, только в случае лиганда 2. Таким образом, можно предположить, что различная длина углеродного мостика между положительно заряженными атомами фосфора влияет на механизм и, соответственно, эффективность экстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20138.

[1] Suresh A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. *Solvent Extraction and Ion Exchange 27(2) (2009) 258-294*.

[2] Landgren A., Liljenzin J.O. *Solvent Extraction and Ion Exchange 17(6) (1999) 1387-1401.*

[3] Rout A., Ramanathan N. *Journal of Ionic Liquids 2(1) (2022) 100029*.

Гидролиз как способ получения олигоядерных структур в системе трифторацетат меди (II) – пиразин – вода

Хлопкина Е.В.[1], Терещенко Д.С.[1], Гончаренко В.Е.[2,3], Морозов И.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000, Москва, Россия
[3]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия
l.khlopkina@gmail.com

Получены и структурно охарактеризованы новые трифторацетатные комплексы меди с пиразином: 1D-$[Cu_2(TFA)_4(pyz)]_n$ – **1** (триклинная сингония, *P-1*, *a* = 8.404(3), *b* = 8.468(3), *c* = 9.056(5) Å, α = 72.89(3)°, *β* = 62.376(18)°, γ = 70.498(18)°) и 2D-$[Cu_5(OH)_2(TFA)_8(H_2O)(pyz)_2]_n$ – **2** (триклинная сингония, *P-1*, *a* = 9.4466(12), *b* = 9.5233(13), *c* = 13.0202(15) Å, α = 108.183(6)°, *β* = 96.233(5)°, γ = 93.455(6)°).

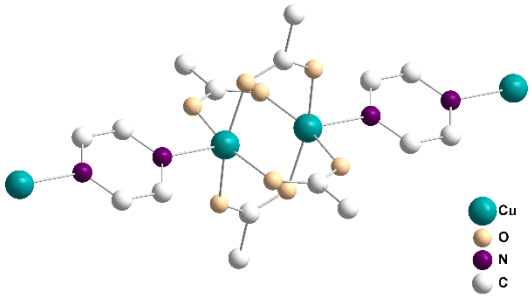


Рис. 2. *Строение комплекса **1**. Атомы F и H не показаны.*

В структуре соединения **1** содержатся группировки $[Cu_2(TFA)_4]$ типа «китайский фонарик», которые связаны молекулами пиразина в бесконечные цепи (Рис. 1). Молекулы пиразина в структуре **2** способствуют образованию слоев из пентамерных группировок $[Cu_5(OH)_2(TFA)_8(H_2O)]$ (Рис. 2). За счет водородных связей слои объединены между собой. Каждый пентамерный фрагмент сожержит три кристаллографически независимых атома меди, он образован двумя треугольными фрагментами $\{Cu_3OH\}$, которые соединены общей вершиной. Центральный атом меди Cu(1) находится в центре симметрии и имеет слабо искаженное октаэдрическое окружение, в случае двух других атомов реализуется сильно искаженное октаэдрическое (для Cu(3)) и квадратно-пирамидальное или квадратное окружение (Cu(2)). Такая переменная координация атома Cu(2) обусловлена тем, что вершину пирамиды занимает молекула H_2O с заселенностью 50%.

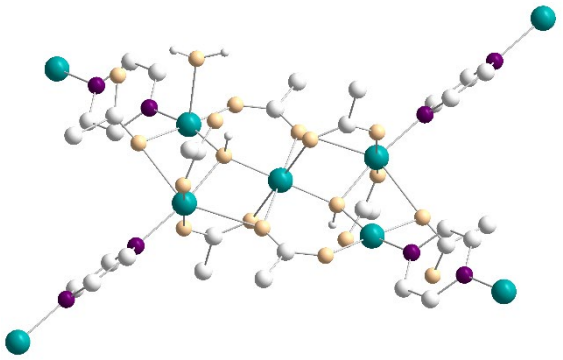


Рис. 1. *Строение комплекса **2**. Атомы F и H не показаны.*

Наличие в структуре соединения **2** о гидроксильных групп свидетельствует значимости гидролиза в системе трифторацетат меди (II) – пиразин – вода. Соединение **2** получено кристаллизацией из сильно разбавленного водного раствора. В то время как более жесткие условия синтеза, а именно кипячение концентрированного раствора с тем же соотношением реагентов

приводит к образованию изученного нами ранее комплекса $\{[Cu_7(OH)_6(TFA)_8(H_2O)_2(pyz)_4]\cdot 4H_2O\}_n$ [1], в котором степень гидролиза выше, чем в случае соединения **2**, о чем свидетельствует соотношение атомов меди и гидроксильных групп. Схема синтеза и взаимные превращения в системе представлены на Рис. 3.

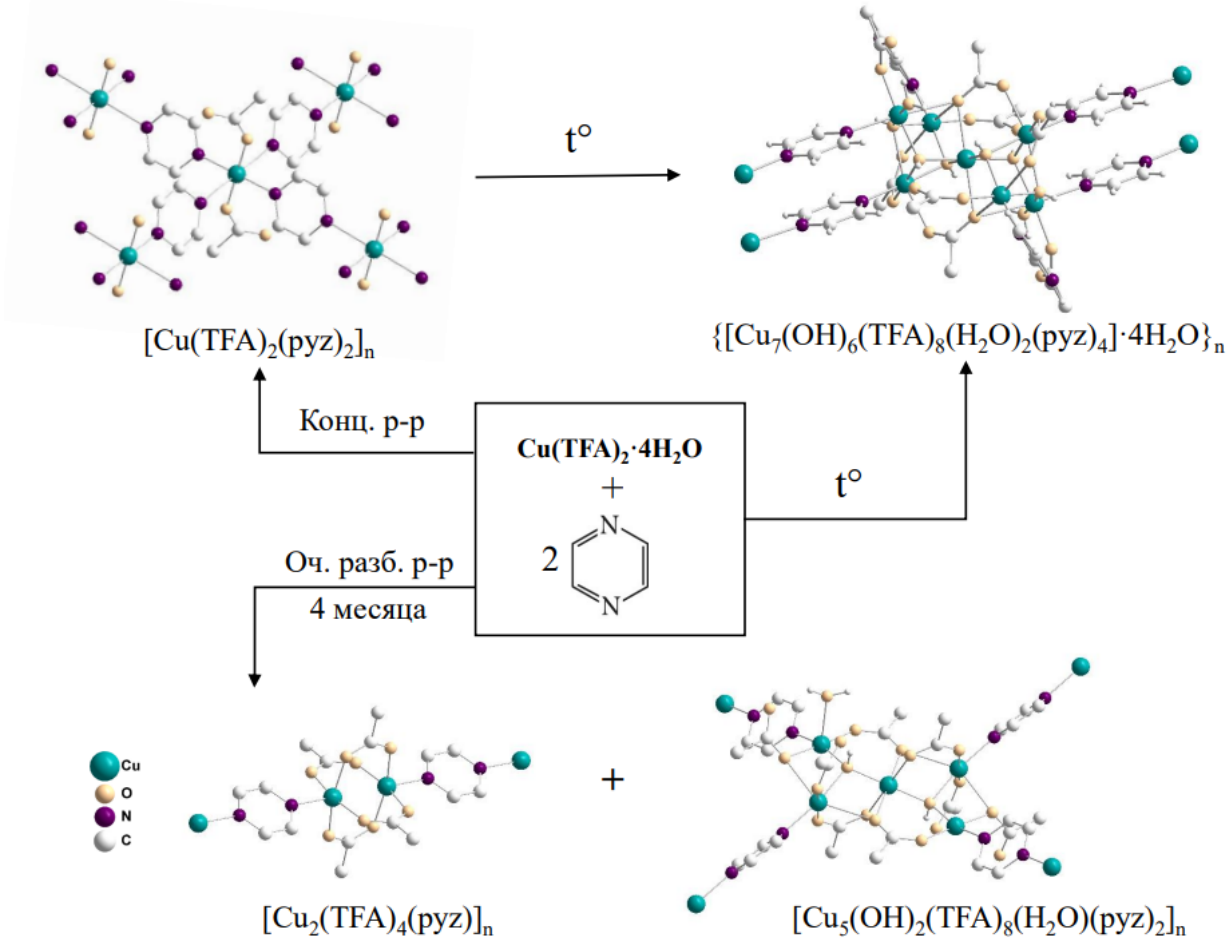


Рис. 3. *Схема превращений в системе Cu(TFA)₂ – пиразин – вода*

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность изменения ядерности образующихся в изучаемой системе комплексов путем варьирования условий синтеза и, как следствие, изменения степени гидролиза.

Работа выполнена при поддержке фонда РНФ, грант № 22-72-10034.

[1] Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е. *XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023": Москва: "МАКС Пресс" (2023) 440.*

Изучение координационных и межмолекулярных взаимодействий в металл-органических каркасах

Шаульская М.Д[1], Цымбаренко Д.М.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

shaulskaya.m@inbox.ru

В современной химии разрабатываются все более сложные молекулярные структуры в связи с постоянно растущим спросом на высокоэффективные, многофункциональные и экологически безопасные материалы. Среди них особо место занимают металл-органические каркасы (MOF).

Наличие больших пустот в структуре MOF привлекательно для абсорбции различных молекул. Синтез и характеристика существующих систем, а также разработка и предварительная проверка новых и улучшенных кандидатов-абсорбентов требуют скоординированных усилий эксперимента и моделирования. Соответственно, важной задачей становится оценка энергии взаимодействия молекулы-гостя с каркасом.

Цель настоящей работы – сравнение подходов расчёта координационных и межмолекулярных взаимодействий для металл-органических каркасов на примере семейства Ln-MOF и их сопоставление с экспериментальными данными.

В работе рассматривалось два расчетных метода оценки энергий координационных и межмолекулярных связей – по модельной реакции и из топологического анализа функции распределения электронной плотности p(r) с применением корреляции Эспинозы-Молинса-Лекомта (Рис.1). Обе оценки проводились на основе данных (скалярных энергий и p(r)), полученных из DFT-расчётов с периодическими граничными условиями. Расчёты проводились на основе геометрий, полученных из рентгеноструктурного анализа. Применение обоих подходов позволяет полностью охарактеризовать систему – энергию процесса абсорции-десорбции и установление природы и величины конкретных химических взаимодействий.

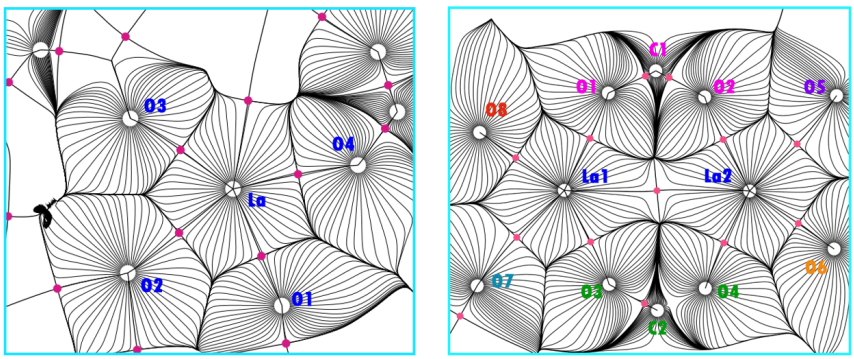


Рис. 1. *Срезы из топологического анализа p(r) для La-MOF. Красными маркерами обозначены критические связевые точки (3, -1), серыми линиями траектории $|\nabla\rho|$, черными линиями показаны связевые пути и границы атомных бассейнов.*

Для изучения структурных превращений, происходящих с каркасами при нагревании, мы проводили серию in situ политермических рентгеновских экспериментов. Данные позволяют отследить температуры отщепления молекул-гостей, оценить их влияние на трансформации структуры, а также для изоструктурных каркасов по ряду лантанидов ($[(CH_3)_2NH_2][Ln(bdc)_2(DMF)](H_2O)$, Ln = La - Er) удалось наблюдать интересную зависимость от радиуса лантанида и связать с изменением геометрии (Рис.2).

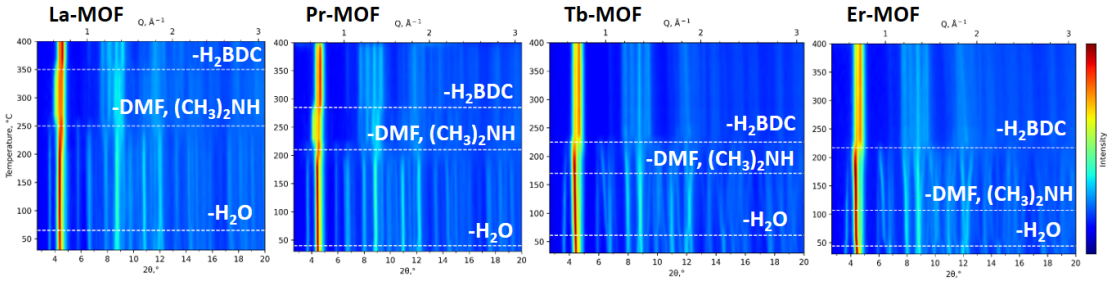


Рис. 2. *Порошковые рентгенограммы Ln-MOF при нагревании in situ в открытом капилляре.*

Особенно интересно отметить, что нам удалось изучить термическое поведение монокристального образца Er-MOF ($([[(CH_3)_2NH_2][Er(bdc)_2(DMF)](H_2O))$ и получить ряд промежуточных структур от комнатной температуры до 430К – отследить процесс отщепления молекулы воды и крупной молекулы диметилформамида.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.

Новые пиридин-пиразольные комплексы серебра (I) с бисфосфинами: синтез, структура, фотолюминесценция

Яковлев Г.Б.[1,2], Титов А.А.[1], Филиппов О.А.[1], Шубина Е.С.[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), 119334, Москва, Россия,
[2] Высший химический колледж РАН (ВХК РАН) РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

gleb240602@mail.ru

Смешаннолигандные комплексы металлов 11 группы с производными бипиридина/фенатролина и хелатирующими бисфосфинами пользуются популярностью ввиду их фотофизических свойств [1]. Пиридин-пиразолы являются соединениями, родственными 2,2'-бипиридину, однако они легче синтезируются и модифицируются. Более того, в депротонированной форме (пиррольный NH) подобные лиганды выполняют роль противоиона, что позволяет получать нейтральные комплексы. Было показано, что соли Cu (I) образуют комплексы состава $[(PyPzH)Cu(P\text{-}P)]BF_4$ (рис. 1). Варьирование бисфосфина и заместителей в пиразольном лиганде позволяет не только изменять положение эмиссии, но и её эффективность [2, 3].

Получены и охарактеризованы ранее неописанные пиридин-пиразольные комплексы Ag (I) (рис. 2), проведено изучение их фотофизических свойств и установлена зависимость эмиссии от сольватного растворителя и стерической нагрузки в координационной сфере металла.

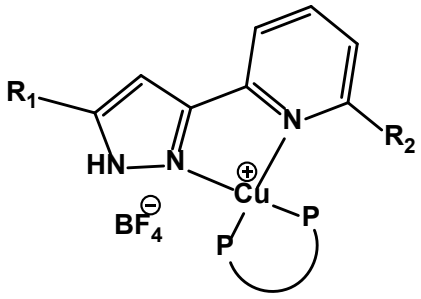


Рис. 1 *Строение смешанных комплексов M = Cu(I)*

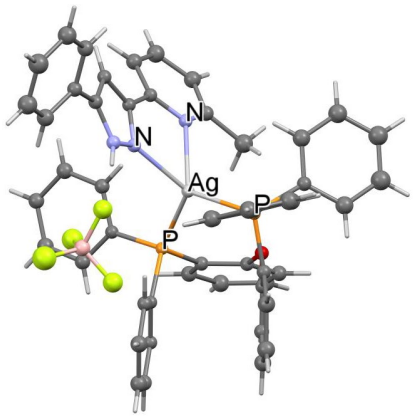


Рис. 2 *Строение синтезированного в ходе работы комплекса Ag(I)*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10130.

[1] Housecroft C.E., Constable E.C. *J. Mater. Chem. C., 10 (2022) 4456-4482*

[2] Baranova K.F., Titov A.A., Smol'yakov A.F., Chernyadyev A.Y., Filippov O.A., Shubina E.S. *Molecules 26 (2021) 6869-6885*

[3] Huang C.H., Yang M., Chen X.L., Lu C.Z. *Dalton Trans 50 (2021) 5171-5176*

Секция 5
ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Новые синтетические аналоги природного минерала саррабусита

Астахов Н.В.[1], Бердоносов П.С.[2, 3]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3] НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

nickavit@yandex.ru

Фрустрированные магнетики - экзотические объекты, привлекающие к себе внимание ученых из многих лабораторий мира. Такие соединения представляют не только фундаментальный интерес, но и предполагают их возможное применение в квантовых компьютерах [1]. Благодаря особому включению магнитных катионов в немагнитную подрешетку в таких материалах удается достичь корреляций ближнего порядка. Магнитное поведение подобных систем определяется геометрией магнитной подрешетки.

В настоящий момент нет общей методики синтеза соединений с той или иной топологией расположения магнитный ионов в структуре. Накопление экспериментального материала позволит заложить основы направленного синтеза подобных соединений. Одной из структур, в которой можно ожидать экзотическое магнитное поведение является минерал саррабусит состава $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ [2].

В структуре саррабусита магнитные катионы меди связаны между собой с помощью двух селенитных групп в одномерные цепочки Cu-O-Se-O-Cu. В рамках данного исследования изучается поиск оптимальных условий синтеза чистого образца $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ для измерения магнитных свойств, а также замена свинца на стронций, с дальнейшим изучением и сравнением магнитных характеристик.

Кристаллы целевых соединений были получены газотранспортным методом из оксида свинца (II), селенистой кислоты и хлорида меди (II) для $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$, твердофазным синтезом в вакуумированной кварцевой ампуле из безводного хлорида и селенита стронция и безводного хлорида меди (II) для $Sr_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$. Кристаллические структуры обеих фаз были решены по данным монокристальной дифракции. $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ кристаллизуется в моноклинной ячейке с параметрами $a = 24.895(5)$ Å, $b = 5.4058(8)$ Å, $c = 41.323(8)$ Å, $\beta = 100.705(7)°$ пространственная группа C 2/c (№15), $Z = 12$. $Sr_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ кристаллизуется в пространственной группе P -1(№2) с параметрами $a = 5.3736(5)$ Å, $b = 12.6559(14)$ Å, $c = 13.6258(14)$ Å, $\alpha = 99.770(5)\ (7)°$, $\beta = 90.139(3)°$, $\gamma = 102.252(4)°$, $Z = 2$.

В $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ катион меди находится в сильноискаженном октаэдре CuO_4Cl_2, где атомы хлора находятся в аксиальных позициях. Однако расстояния Cu-Cl равны 2.613(6) Å и 2.771(7) Å, что позволяет считать, что в соединении представлены не только октаэдры, но и плакетки меди CuO_4. В $Sr_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ катион меди

находится в искаженном октаэдре CuO_4Cl_2, где атомы хлора находятся в аксиальных позициях. Окружения свинца и стронция представляют собой восьмивершинные антипризмы с различным соотношением кислорода и хлора. Атомы селена образуют селенитные группировки, которые дополнительно связывают полиэдры свинца и стронция в жесткие ажурные матрицы из полиэдров свинца и стронция соответственно, а медь со своим окружением образует в полученных пустотах цепочки.

Во всех саррабуситоподобных структурах можно выделить цепи из полиэдров меди, которые образованы объединением полиэдров меди с SeO_3 группами через общие атомы кислорода. В этих полиэдрах экваториальные плоскости находятся относительно друг друга под разными углами в цепи. Ожидается, что это будет влиять на магнитное поведение изучаемых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00205.

Авторы выражают благодарность проф. К.А. Лысенко за содействие в структурных исследованиях.

[1] Mishra, S., Catarina, G., Wu, F. et al. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains. // Nature. 2021. Vol. 598,7880. P. 287-292.

[2] Gemmi, M., Campostrini, I., Demartin, F., Gorelik, T. E., & Gramaccioli, C. M. (2012). Structure of the new mineral sarrabusite, Pb5CuCl4(SeO3)4, solved by manual electron-diffraction tomography. // Acta Crystallographica Section B Structural Science, 68(1), 15–23.

Селенит-хлориды $FeLn_2(SeO_3)_4X$, Ln=La, Ce, Pr, Nd, X=Cl, Br: синтез, кристаллическая структура

Беларева М.А.[1], Муртазоев А.Ф.[2], Лысенко К.А.[1], Бердоносов П.С.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В Ломоносова, 119991, Москва, Россия

miriam.belareva@chemistry.msu.ru

В последнее время наблюдается повышенный интерес к соединениям, проявляющим магнитные свойства на атомарном уровне. В таких веществах магнитное взаимодействие происходит между отдельными ионами или их группировками, которые могут образовывать цепи, ленты или слои разной геометрии. Подобные вещества называют низкоразмерными магнетиками. Особый интерес представляют вещества, в которых магнитные 3*d*-катионы сочетаются с 4*f*-катионами. Недавно в литературе появилось сообщение о получении фазы $FeNd_2(SeO_3)_4Cl$, в которой катионы Nd^{3+} образуют искаженную сетку типа Шастри-Сазерленда, а катионы Fe^{3+} — сетку из треугольников [1]. Магнитные измерения для этой фазы показали, что до 2К в соединении не наблюдается магнитных упорядочений, однако при ~6.7К наблюдается яркий пик на зависимости теплоемкости от температуры, что авторы связали с возможным «скрытым» антиферромагнитным упорядочением в подрешетках.

Целью нашей работы является поиск аналогов фазы $FeNd_2(SeO_3)_4Cl$ с другими РЗЭ для хлоридов и бромидов. Предполагается изучить протяженность рядов с такой стехиометрией в зависимости от атома РЗЭ, и проследить изменение свойств таких фаз.

Синтез вели гидротермальным и ампульным методами. РФА полученных образцов показал, что фаза типа $FeLn_2(SeO_3)_4Cl$ образуется в случае хлоридов для Ln=La, Ce, Pr, Nd. Среди бромидов обнаружена фаза только для лантана.

Структуры $FeLa_2(SeO_3)_4Cl$, $FeLa_2(SeO_3)_4Br$, $FeCe_2(SeO_3)_4Cl$ были изучены на монокристаллах. Показано, что новые соединения изоструктурны $FeNd_2(SeO_3)_4Cl$ и кристаллизуются в моноклинной сингонии. Координационные полиэдры РЗЭ — десятивершинники LnO_{10} — связываются в слои через селенитные группы. Полиэдры железа — тетрагональные пирамиды FeO_4Cl — также связаны в слои селенитными группами. В этих слоях можно выделить сетки из катионов РЗЭ и железа (рис. 1).

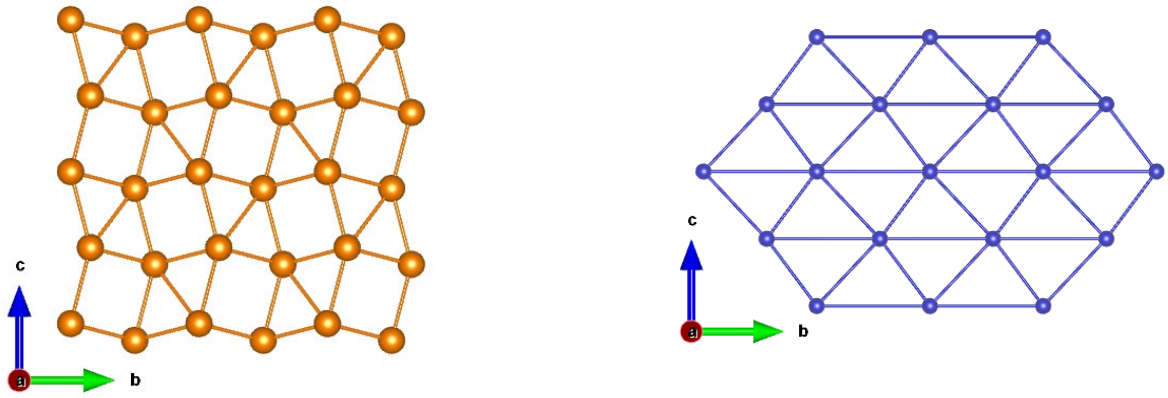


Рис. 1. *Искаженная сетка типа Шастри-Сазерленда катионов лантана (слева) и сетка из треугольников катионов железа (справа) в* $FeLa_2(SeO_3)_4Cl$.

Рентгенограммы соединений $FeLn_2(SeO_3)_4Cl$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) были проиндицированы в предположении аналогии. В ряду La — Nd объем элементарной ячейки уменьшается в соответствии с *f*-сжатием (рис. 2). В случае бромидов по этой причине образуется только соединение для самого крупного катиона — La^{3+}.

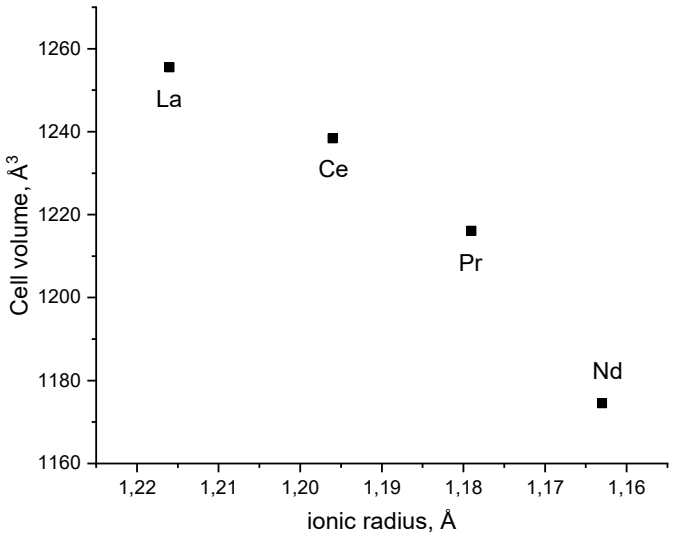


Рис. 2. *Зависимость объема элементарной ячейки фаз* $FeLn_2(SeO_3)_4Cl$ *от ионного радиуса* Ln^{3+}.

[1] Yaxin Xie, Zhangzhen He, Wanwan Zhang, Zhiying Zhao, Mengsi Zhang, Xing Huang. *Journal of Solid State Chemistry 286 (2020) 121315*

Дальний магнитный порядок в хлориде рения(V) и бромиде вольфрама(V)

Воробьёва А.А.[1, 2], Болталин А.И.[2], Морозов И.В.[2],
Волкова О.С.[2], Цымбаренко Д.М.[2], Лысенко К.А.[1, 2]

[1] Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия
[2] МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера 2D и 1D Гейзенберговские системы не могут упорядочиться при конечной температуре. Дискуссии о формировании магнитоупорядоченного состояния в последних работах по Ван-дер-Ваальсовым магнетикам связаны с установлением роли анизотропии, что смещает фокус интереса от 3d металлов к представителям групп 4d и 5d. Однако, многие подобные Ван-дер-Ваальсовые системы, как например, MoS_2 и WSe_2 оказались немагнитны. Редкие случаи магнитного отклика в соединениях с 4d и 5d-металлами связаны преимущественно с нечетным числом электронов на 4d/5d-металлах или кластерах. Среди соединений 4d/5d-переходных металлов можно найти ряд систем, в которых нечетное число электронов формально может находиться на d-орбитали. Теоретически предсказано или экспериментально показано, что некоторые из них обладают магнитным откликом [1, 2]. В настоящей работе представлен синтез и исследование термодинамических свойств двух представителей Ван-дер-Ваальсовых магнетиков хлорида рения(V) $ReCl_5$ (Re^{5+}, $5d^2$) и бромида вольфрама WBr_5 (W^{5+}, $5d^1$).

Кристаллическая структура хлорида рения(V) представляет собой димеры $[Re_2Cl_{10}]$, связанные между собой галогенными связями на расстояниях Cl···Cl в диапазоне 3.57 – 3.72 Å (углы Re-Cl···Cl от 138.4 до 165.0°) в трехмерный каркас [3] (рис. 1 а, б). Схожим строением обладает и WBr_5, отличным является лишь взаимное расположение димеров в структуре [4].

Синтез галогенидов проводили прямым галогенированием металлов при 700 °C. Полученные гигроскопичные кристаллы были охарактеризованы методами рентгеновской дифрации.

Проведен комплекс магнитных и термодинамических измерений, согласно которому можно заключить, что соединение WBr_5 является первым известным ферромагнетиком на основе вольфрама с Tc = 45 K, а для $ReCl_5$ при понижении температуры до 12.8 К наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Обменные взаимодействия обусловлены наличием межмолекулярных галогенных связей.

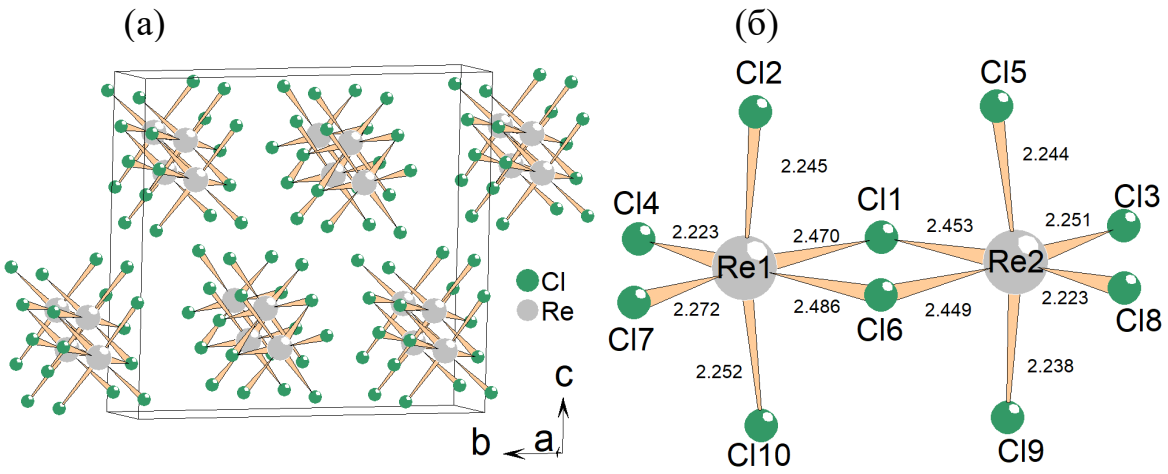


Рис. 1. *Проекция элементарной ячейки $ReCl_5$ в плокости bc (а); димеры $[Re_2Cl_{10}]$ (б).*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.

[1] Vorobyova A.A., Komleva E.V., Geidorf M.Y., Zaikina A.Y., Vasilchikova T.M., Zakharov K.V., Shilov A.I., Simonov S.V., Ovchenkov Y.A., Morozov I.V., Shvanskaya L.V., Streltsov S.V., Vasiliev A.N., Volkova O.S. // *Journal of Alloys and Compounds. (2023). P. 172072.*

[2] Yang Zhang, Ling-Fang Lin, Adriana Moreo, Elbio Dagotto. // *Applied Physics Letters, (2022). 120. P. 023101.*

[3] K. F. Mucker, G. S. Smith and Q. Johnson. // *Acta Cryst. (1968). B24. 874-879.*

[4] Y.-Q. Zheng, K. Peters and H. G. von Schnering. // *Z. Kristallogr. NCS.* (1998). 213. 471.

Пальмиеритоподобные и витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-европия: нахождение границ однофазности и свойства

Галлямов Э.М.[1], Барышникова О.В.[1], Марагаева В.Н.[1], Дейнеко Д.В.[1], Титков В.В.[1], Гончарова Д.А.[2], Лазоряк Б.И.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Россия

e.m.gallyamov@gmail.com

Синтезированы, охарактеризованы и исследованы образцы двух серий $Sr_{10.5-1.5x}In_x(VO_4)_7$ и $Sr_{10.5-1.5x}In_x(VO_4)_7:Eu^{3+}(1\%)$, $0<x<7/6$. Все образцы получены стандартным методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов составляющих элементов. Параметры (*a*, *c*, *V*) элементарной ячейки были определены с использованием метода Ле Бейля в программе JANA2006 по данным рентгеновской дифракции на порошках.

Оказалось, что образцы можно разделить на три типа: однофазные пальмиеритоподобные структуры, однофазные витлокитоподобные структуры, двухфазная смесь пальмиеритоподобной и витлокитоподобной структур. Для всех образцов, содержащих витлокитоподобную фазу обнаружено выраженные нелинейно-оптические свойства, заметно превосходящие кварцевый эталон. Для однофазных витлокитоподобных структур получены керамические таблетки и проведено исследование диэлектрических свойств, их зависимости от температуры. Обнаружены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов, проведено их сопоставление с литературными данными. У образцов с небольшой добавкой европия изучены люминесцентные свойства.

Таким образом, расширена область знаний о соединениях ванадатов стронция; изучена для них корреляция состав-структура-свойства; сделан вывод о возможности получения материалов на основе этих твердых растворов.

Табл. 1. *Интенсивность сигнала генерации второй оптической гармоники для полученных образцов.*

$Sr_{10.5-1.5x}In_x(VO_4)_7$, *x*	0	1/6	2/6	3/6	4/6	5/6	1	7/6
ГВГ	0	6	20	22	18	20	28	4

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-13-00102 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.

Раствор-расплавный метод получения иодатов РЗЭ (La, Sm, Yb, Eu)

Григорьева О.П.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

oksankagrigorevaa@mail.ru

Иодаты металлов представляют большой интерес, поскольку имеют интересные структуры, обусловленные своеобразием входящих в их состав тригональных зонтикообразных анионных групп $[IO_3]^-$, в которых неподеленная электронная пара I^{5+} выступает в качестве своеобразного четвертого лиганда, дополняющего геометрию координационного окружения центрального катиона I^{5+} до искаженной пирамидальной. Также присутствие в таких соединениях звеньев $[IO_3]^-$ обуславливает их потенциальное применение в области нелинейной оптики (НЛО), люминесценции и т.д. [1, 2].

В данной работе проведен поиск иодатов РЗЭ гидротермальным методом в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым или пара-полифеноловым вкладышем с использованием в качестве исходных компонентов LnF_3 (Ln=La, Sm, Yb, Eu), HIO_3 и NH_4NO_3. Процесс проводили при температуре 250 ^{0}C, в течение 72 ч с последующим медленным охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры. Все конечные образцы промыты этиловым спиртом и высушены на воздухе со слабым подогревом. РФА перетертых продуктов показало, что в La, Yb и Eu системах наблюдалось образование известных фаз. В случае самариевой системы были получены монокристаллы $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$.

Факт существования фазы указанного состава давно известен [3], однако использованный авторами [3] метод синтеза кислых иодатов с общей формулой $Ln(IO_3)_3 \cdot HIO_3$, где Ln = La, Pr, Nd, Sm, путем медленного испарения растворителя из кипящего раствора в концентрированной азотной кислоте не привел к формированию монокристаллов самариевого производного, и его структура и характеристики до настоящего времени не были описаны.

Впервые нами определена структура $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ методом РСтА и охарактеризованы его основные физико-химические параметры методами ИК-спектроскопии (рис.1) и EDX-анализа.

В рассматриваемой кристаллической структуре $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ (пр.гр. $P2_1/c$, *a=10.4637(6) Å, b=7.4629(5) Å, c=14.0174(13) Å, Z=6*) содержатся один кристаллографически независимый атом самария, четыре атома иода, 12 атомов кислорода.

В изученной структуре атомы самария находятся в окружении 8 атомов кислорода в полиэдре в виде искаженной квадратной антипризмы. Иодатные группировки связывают через общие атомы кислорода SmO_8 антипризмы в трехмерный каркас.

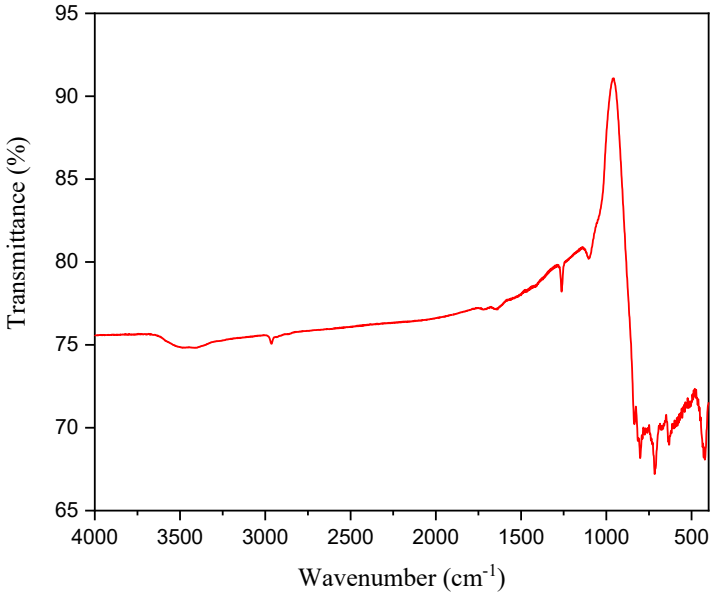


Рис. 1. *ИК спектр поглощения поликристаллического $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$.*

ИК спектр поликристаллического $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$, отснятый в интервале 400 – 4000 $см^{-1}$, представлен на рис. 1. Широкая полоса 3450-3500 $см^{-1}$ и полосы, центрированные при 950, 1260, 1090 $см^{-1}$, могут быть соотнесены с валентным колебанием группы O-H, а полосы в интервале 795 – 700 $см^{-1}$ – с валентными колебаниями I–O в IO_3.

Таким образом, раствор-расплавным методом получены кристаллы $Sm(IO_3)_3 \cdot HIO_3$ и установлена их структура. Полученное вещество диагностировано методами РФА, ИК-спектроскопии и EDX-анализа.

[1] Chun-Li Hu, Jiang-Gao Mao. *Coordination Chemistry Reviews 288 (2015) 1−17.*

[2] Mohamed B. Taouti, Yan Suffren, Olivier Leynaud, Djamal Benbertal, Alain Brenier, Isabelle Gautier-Luneau. *Inorganic Chemistry 54 (2015) 3608−3618.*

[3] Nassau K., Shiever J.W., Prescott B.E. *Journal of Solid State Chemistry 14(2) (1975) 122-132.*

Влияние органического катиона на образование гексагалотехнетатов: рентгеноструктурный, термический и сравнительный анализ невалентных взаимодействий

Загидуллин К.А.[1], Волков М.А.[1], Новиков А.П.[1], Герман К.Э.[1], Неволин Ю.М.[1], Григорьев М.С.[1]

[1] ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

zagidullink@yandex.ru

В данной работе мы рассмотрели невалентные взаимодействия в соединениях гексагалогентехнентатов и получили восемь новых соединений типа Cat_nTcHal_6, где Cat = диметиламмоний, тетраметиламмоний, кофеиний, бензотиазолий, никотинамидий, пиразолий, Hal = Cl, Br. Для новых соединений были проведены исследования SCXRD. В некоторых соединениях присутствовали галогенид-анионы и/или кристаллизационная вода. В полученных структурах наибольшее влияние на формирование структур и кристаллической упаковки оказывают молекулы кристаллизационной воды и галогенид-ионы. Предполагалось, что соединения диэтиламмония и никотинамида, структуры которых не содержат других ионов и содержат достаточно сильные невалентные взаимодействия, лучше всего связывают гексагалотехнетаты. В структурах обнаружены π-стейкинг, анион-π и галогенные взаимодействия. Процентный вклад взаимодействий H···Hal/Hal···H при переходе от фтора к брому в анионах $TcHal_6^{2-}$ уменьшается, а вклад взаимодействий других типов увеличивается. Наибольшее разнообразие взаимодействий в анионах наблюдается для соединений кофеина и никотинамида с $TcBr_6^{2-}$. В работе рассмотрены процессы термолиза некоторых полученных нами, а также ранее известных соединений Cat_nTcHal_6 с различными катионами. Показано, что термическая стабильность соединений обусловлена только свойствами органического катиона и не зависит от природы галогена. Установлены предполагаемые стадии процесса термолиза аниона $TcHal_6^{2-}$, сопровождающегося восстановлением технеция: $M^{+4} \rightarrow M^{+2} \rightarrow M^{+1} \rightarrow M^0$.

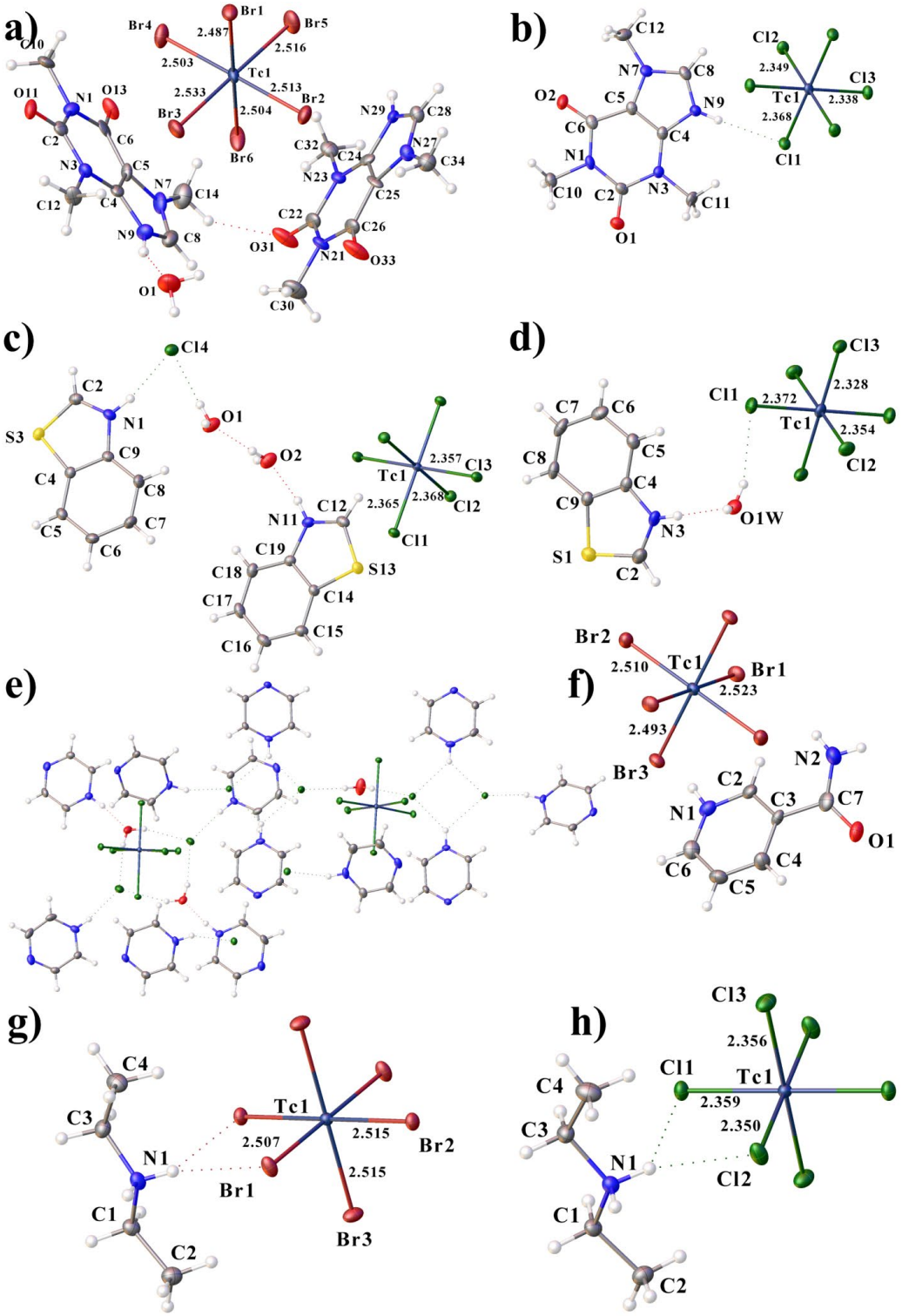


Рис. 1. *Асимметричные единицы полученных соединений.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01068.

Галогеноантимонаты цезия: твердые растворы и фотолюминесцентные свойства в системе $CsBr-CuBr-SbBr_3$

Иброхимов М.М., Камилов Р.Х., Григорьева А.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

ibrohimov-00@bk.ru

В системе CsBr-CuBr известны три соединения: Cs_2CuBr_3, $CsCu_2Br_3$ и $CsCu_{19}Br_{20}$. Фаза $CsCu_{19}Br_{20}$ нестабильна при комнатной температуре и распадается на γ-CuBr и $CsCu_2Br_3$. Известно, что галогенкупраты(I) цезия $CsCu_2X_3$ и $Cs_3Cu_2X_5$ перспективны для создания фотодатчиков в ближнем УФ-диапазоне благодаря высокой подвижности носителей заряда и высоким значениям времени жизни неравновесных носителей заряда [1]. В работе [1] созданы гибкие фотодетекторы на основе галогенкупратов с использованием целлюлозного носителя. Полученные фотодетекторы демонстрируют высокую фотоселективность и фотостабильность при облучении на длинах волн 254 нм, 365 нм и 405 нм.

Из литературы [2] известно, что фотодетекторы могут быть созданы и на монокристаллах стабильного бромантимоната $Cs_3Sb_2Br_9$. При стандартных условиях они обладают приемлемыми характеристиками чувствительности, относительно высоким значением внешнего квантого выхода, быстрая время фотоотклика <0,2 мс. **Целью научно-исследовательской работы** является Синтез фазы $Cs_2CuSbBr_6$, изучение фазовых превращений в тройной системе $CsBr-CuBr-SbBr_3$ и исследование их оптических и фотолюминесцентных свойств.

В ходе данной работы был произведен синтез и анализ спектров фотолюминесценции сложных галогенидов в тройной системе $CsBr-CuBr-SbBr_3$, (разрез $CsCu_2Br_3$-$Cs_3Sb_2Br_9$) и образцов бинарной системы $CuBr-SbBr_3$.

Твердофазный и гетерофазный ампульный синтез использовался в качестве основных подходов при синтезе композиций двойных перовскитов, бинарных бромидов, а также при исследовании различных бинарных участков в составе этих тройных систем [3].

Показано, что при 293К для серии образцов двойной системы $CsCu_2Br_3$-$Cs_3Sb_2Br_9$ характерно наличие двух пиков ФЛС: при 400 нм и при 508 нм, что может соответствовать фотолюминесценции фаз $Cs_3Sb_2Br_9$, $CsCu_2Br_3$ и CuBr. При 77К положение первого максимума практически не изменяется, второй максимум наблюдается при 535 нм. Согласно литературным данным, максимум 535 нм соответствует ФЛ

фазы $Cs_3Sb_2Br_9$. Интенсивный максимум при 750 нм, вероятно, не характеризует материалы, а является следствием краевых эффектов. Появление в спектре образца x = 0.97 максимума при 430 нм для образца может соответствовать примеси фазы CuBr.

Данные фотолюминесцентной спектроскопии в системе CuBr-$SbBr_3$ соответствуют представлениям о двухфазности полученных образцов. Максимум фотолюминесценции для фазы CuBr наблюдается при 440 нм, для фазы $SbBr_3$ широкий максимум при 390 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00585)

[1] Jiang, Zhi, Hezhuang Liu, Jihua Zou, Yixuan Huang, Zhaoquan Xu, Denys Pustovyi, и Svetlana Vitusevich. *RSC Advances 13, 9 (2023 г.): 5993–6001.*
[2] Liu, Ping, Yuan Liu, Siwei Zhang, Jingzhou Li, Chunyun Wang, Cong Zhao, Pengbo Nie,. «Lead-Free $Cs_3Sb_2Br_9$ *Advanced Optical Materials 8, 21 (2020), 2001072.*
[3] Umedov, S. T., Grigorieva, A. V., Lepnev, L. S., Knotko, A. V., Nakabayashi, K., Ohkoshi, S., & Shevelkov, A. V. *Frontiers in Chemistry, 8 (2020), 564.*

$FeAl_2S_4$ и $FeAl_2Se_4$: двумерный магнетизм в ван-дер-Ваальсовой структуре

Каниболоцкий А. В.[1], Верченко В. Ю.[1], Чередниченко К. А.[2], Богач А. В.[1,3], Соболев А. В.[1], Шевельков А. В.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2] *Факультет химической технологии и экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия*

[3] *ИОФ РАН, 119991, Москва, Россия*

kanibolotskiya@list.ru

Одним из перспективных направлений современной неорганической химии являются 2D-материалы, обладающие уникальными физическими свойствами относительно своих объемных аналогов. Только в 2017 году впервые удалось синтезировать двухмерный ферромагнетик [1]. Данный класс соединений потенциально имеет широкую область применения в спинтронике, однако на данный момент она сильно ограничена низкими температурами Кюри и неустойчивостью многих соединений на воздухе.

В данной работе синтезированы слоистые соединения $FeAl_2S_4$ и $FeAl_2Se_4$, определены их кристаллическая и реальная структура, изучены магнитные свойства. Благодаря наличию Ван-дер-Ваальсовых щелей возможно получение монослоев из объёмных кристаллов путём простой механической эксфолиации.

Ампульный твёрдофазный синтез обоих образцов из простых веществ проходил при 900°C в две стадии, каждая составляла 5 дней. Рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность соединений. Индицирование позволило определить параметры кристаллической решётки (табл 1.).

Табл. 1. *Кристаллографические параметры $FeAl_2S_4$ и $FeAl_2Se_4$, установленные по данным порошковой рентгеновской дифракции.*

Соединение	Пр. группа	a [Å]	c [Å]
$FeAl_2S_4$	$P\bar{3}m1$	3.65494(7)	12.0582(3)
$FeAl_2Se_4$	$P\bar{3}m1$	3.83942(4)	12.7576(2)

Помимо этого, было проведено уточнение структуры, позволившее установить совместную заселенность позиций атомами железа и алюминия, которую можно выразить формулой: M1 = 0.422(9)Fe + 0.578(9)Al; M2 = 0.289(4)Fe + 0.711(4)Al для $FeAl_2S_4$ и M1’ = 0.59(1)Fe + 0.41Al; M2’ = 0.206Fe + 0.794(5)Al для $FeAl_2Se_4$, где

M1 и M1’ – октаэдрические, а M2 и M2’ — тетраэдрические позиции. Эти данные были подтверждены мёссбауэровской спектроскопией.

Методом химического транспорта были получены монокристаллы. Температура горячей зоны составляла 850°C, холодной – 800°C. Синтез осуществлялся в течение 14 дней. Локальный рентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение элементов по поверхности и подтвердил предполагаемый состав.

Кристаллы селенида были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Оказалось, что они имеют преимущественную ориентацию [001] и склонность к загибанию по краям. Данный метод смог подтвердить тригональную симметрию структуры и подтвердить результаты индицирования.

Изучены магнитные свойства поликристаллического и монокристаллического образца $FeAl_2S_4$. Температура Кюри составляет 8.6 К. Линия магнитного гистерезиса ниже 10 К (рис. 1) свидетельствует о ферромагнитной природе данного образца. Температура Вейса равняется −187(1) К. Эффективный магнитный момент составляет 4.93(1) μB/Fe, что полностью согласуется с литературными данными для магнитного момента двухзарядного катиона железа.

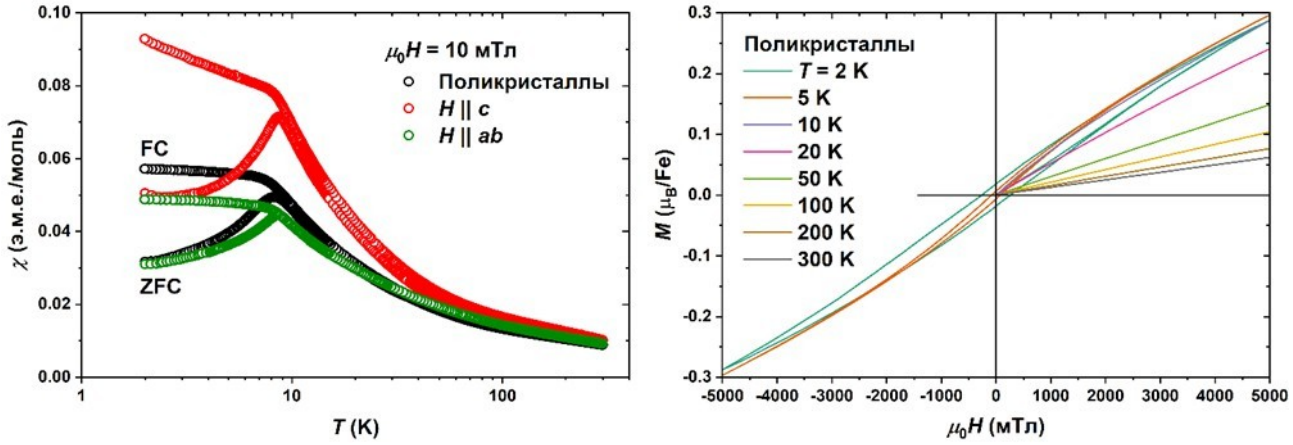


Рис. 5. *Слева: магнитная восприимчивость поликристаллического и монокристаллического $FeAl_2S_4$, измеренная в магнитном поле 10 мТл. Справа: намагниченность поликристалла $FeAl_2S_4$, измеренная при разных температурах.*

Соединение $FeAl_2Se_4$ оказалось парамегнетиком при температуре выше 12 К. Эффективный магнитный момент: 4.99(2) μB/Fe, температура Вейса: -192(2) К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

[1] B. Huang, G. Clark, E. N. Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero and X. Xu, *Nature*. **2017**, 546, 270–273.

Новый представитель семейства гексаборатов: $Ag_3B_6O_{10}Br$

Киреев В.Е.[1,3], Волков С.Н.[3], Чаркин Д.О.[2,3], Аксенов С.М.[3]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия,
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3] Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты 184209, Россия,

Kvad2000@yandex.ru

Бораты, благодаря совокупности своих свойств, термодинамической устойчивости, широкому диапазону оптической прозрачности, находят свое применение во многих областях. Кроме того, эти соединения обладают наиболее широкими диапазонами оптической прозрачности по сравнению с другими классами соединений. Учитывая асимметричную смешанно-лигандную координацию катионов серебра, неудивительно, что они демонстрируют сильно ангармоничные тепловые колебания. Широкие исследования семейства $M_3B_6O_{10}X$, M = Na, Ag, K, Rb; X = Cl, Br, I, NO_3 [1] привели к открытию большого числа новых боратов, в том числе обладающих хорошими нелинейно-оптическими свойствами, таких как $K_3B_6O_{10}Cl$. Нами был получен новый представитель данного семейства, $Ag_3B_6O_{10}Br$ [2], о котором и пойдет речь в данной работе.

Структура $Ag_3B_6O_{10}Br$ (рис. 1) образована взаимопроникающими борокислородным каркасом из гексаборатных групп B_6O_{13} и Ag-Br каркасом из полиэдров $BrAg_6$ (2.731-4.010 Å), которые можно описать как неправильные семивершинные полиэдры с двумя частично заселенными позициями атомов серебра (Ag4). Сильно выраженный ангармонизм в нем, скорее всего, имеет как динамическое, так и статическое происхождение. Некоторые позиции серебра характеризуются очень высокими коэффициентами ангармонизма.

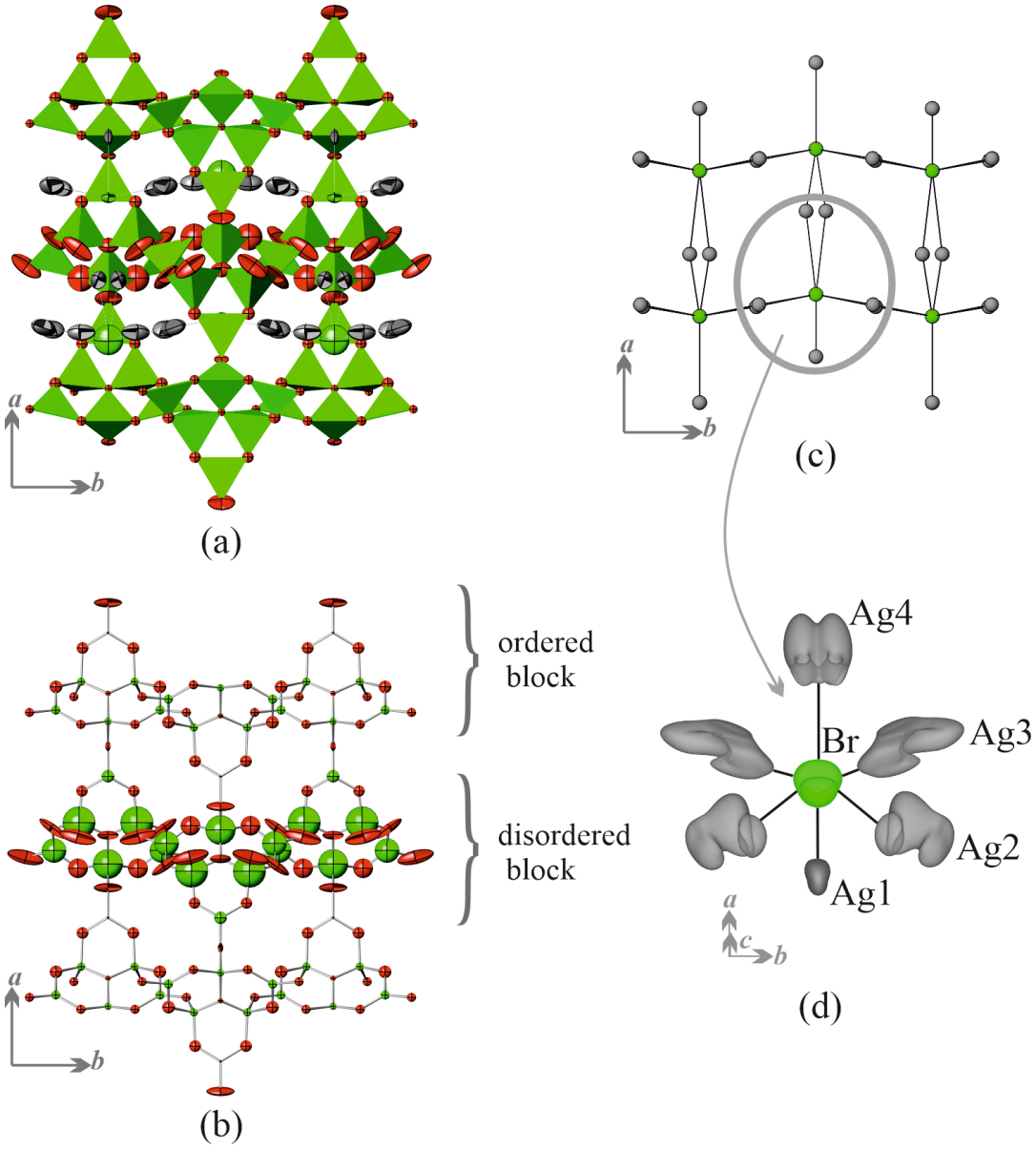


Рис. 1. *Кристаллическая структура* $Ag_3B_6O_{10}Br$: (a) проекция *ab*, (b) the боро-кислородный каркас $[B_6O_{10}]^{2-}$, и (c, d) каркаса $[Ag_3Br]^{2+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10078.

[1] M. Mutailipu, K.R. Poeppelmeier, S. Pan, Borates: A Rich Source for Optical Materials, Chem Rev. 121 (2021) 1130–1202. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796.

[2] Sergey N. Volkov, Dmitri O. Charkin, Vadim E. Kireev, Valery L. Ugolkov, Maria G. Krzhizhanovskaya, Nikita S. Tsvetov, Yulia A. Vaitieva, Sergey M. Aksenov, Rimma S. Bubnova. *Solid State Sciences 145 (2023) 107311.*

Влияние состава плавней и порошков Al_2O_3-NaF-AlF на структуру эмиссионных спектров плазмы, формирующейся при лазерной абляции

Кузнецов А.И.[1], Попов А.М.[1], Проценко П.В.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

kuznetsovai@my.msu.ru

Проблема определения содержания оксида алюминия (Al_2O_3) в расплавах NaF-AlF_3 при различных значениях криолитового отношения КО=NaF/AlF_3 является актуальной задачей, возникающей при промышленном получении алюминия. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) является перспективным методом как качественного обнаружения компонентов, так и количественного анализа. В этом методе импульсное лазерное излучение фокусируют на поверхность образца для получения плазмы, в которую испаряется малое количество образца (порядка 10 нг). Спектры испускания этой плазмы можно использовать для проведения качественного и количественного анализа. Однако проблемой ЛИЭС является поиск спектрально чистых пиков, с минимальным явлением самопоглощения. Поэтому целью работы было изучение влияния состава плавней Al_2O_3-NaF-AlF на структуру эмиссионных спектров плазмы, формирующейся при лазерной абляции.

Для достижение поставленной цели были приготовлены тестовый набор образцов, представляющих собой смеси криолита с глиноземом с КО=1,7, и содержащие 0 – 5 % (масс.) Al_2O_3 и основной набор образцов с переменным значением КО. Точные навески криолита, оксида алюминия, фторидов натрия и алюминия помещали в графитовые тигли, нагревали до теоретической температуры плавления с перегревом в 100 °C в течении 30 минут. Плавни закаливали на воздухе, измельчали, гомогенизировали, порошки запрессовали в стальные шайбы. Усреднение проводили по 50 спектрам, последовательно полученным в разных точках поверхности. После изучения эмиссионных спектров были обнаружены несколько спектральных диапазонов, в которых проводили исследование временной эволюции спектров: Al I (нерезонансный мультиплет вблизи 306 нм), монооксида алюминия AlO (секвенция 0-0 зеленой системы 486 нм), Na I (нерезонансный дублет 616 нм). Были подобраны оптимальные условия регистрации эмиссионных спектров (фокусировка, время наблюдения). Была изучена временная эволюция интенсивностей линий атомов Na, Al и молекулы AlO, а также их зависимости от процентного содержания оксида алюминия (Al2O3) и других добавок как при фиксированном КО расплава электролита (тестовый набор), так и при варьируемом значении КО (основной набор).

В результате работы была обнаружена зависимость интенсивностей пиков, от содержания элементов в смеси. Для пиков Na и Al зависимость линейная, и

матрица слабо влияет на спектры. Однако интенсивность молекулярной полосы AlO имеет сложную зависимость от состава образцов.

Фазы структурных типов K_2PtCl_6 и Y_4PdGa_{12} в системе Sm-Mn-Ga(Ge)

Кульчу А.Н. [1], Халания Р. А. [1], Верченко В. Ю. [1], Шевельков А.В. [1]
[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, alexanderkulchu@gmail.com*

Фазы внедрения на основе RGa_3 (R = Tb-Lu) структурного типа $AuCu_3$ – интересные объекты для исследования влияние гостевого атома на физические свойства образующихся соединений. Введение переходного металла может влиять на магнитное упорядочение подрешетки редкоземельного элемента [1], приводить к появлению эффекта гигантского магнетосопротивления [2] или формированию двух магнитоактивных подсистем, что наблюдается в случае фаз с Mn [3].

В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ($x \sim 0.1–0.3$, $y \sim 0.6–1.0$) и $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ ($y \sim 3.0–3.5$), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства. Монокристаллы целевых фаз выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Синтез проводили по стандартной ампульной методике. Ампулы отжигали при 1000°C с последующим медленном охлаждением до 600°C, выдержкой при 600°C и закаляли в воде.

Монокристаллы $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ($x \sim 0.1–0.3$, $y \sim 0.6–1.0$) и $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ ($y \sim 3.0–3.5$) могут быть получены только при наличии Ge в исходной смеси, причем малое содержание Ge способствует образованию фазы $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$, а его увеличение в исходной смеси ведет к стабилизации фазы $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ можно формально описать в рамках структурного типа K_2PtCl_6 ($Fm\bar{3}m$, $a \sim 8.71$ Å), а $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ – в структурном типе Y_4PdGa_{12} ($Im\bar{3}m$, $a \sim 8.65$ Å). Кристаллические структуры обеих фаз похожи и образованы за счет внедрения атомов Mn в октаэлрические пустоты Ga_6. В случае $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ практически каждый второй октаэдр $(Ga,Ge)_6$ заполняется Mn, образуя гранецентрированную кубическую решетку, в то время как в $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ атомы Mn внедряются в каждый четвертый октаэдр $(Ga,Ge)_6$, формируя объемно-центрированную кубическую решетку. Наличие вакансий Mn в $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ ($x \approx 0.3$, $y \approx 0.9$) приводит к смещению части атомов Ga/Ge из исходного положения по направлению к пустой позиции. Данное смещение можно наблюдать на картах электронной плотности, которая имеет вытянутую грушевидную форму в районе атома Ga/Ge (рис. 1).

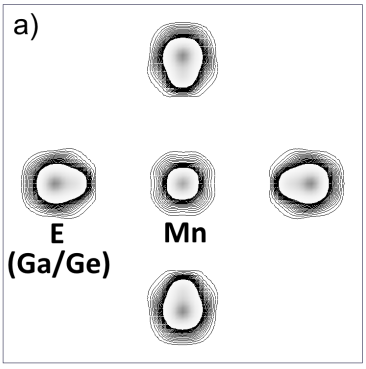


Рис. 1. Карта электронной плотности возле атома Mn при $z = 0.5$.

Исследование магнитных свойств показало, что обе фазы демонстрируют наличие двух магнитных подсистем: Mn и Sm, каждая из которых испытывает ферромагнитное упорядочение, причем подрешетка Sm при более низких температурах. Более высокие температуры Кюри для $Sm_2Mn_{0.7}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ (T_{C1} = 318 K, T_{C2} = 280 K) в сравнении с $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ (T_{C1} = 143 K, T_{C2} = 50 K) связано с большим содержанием Mn в фазе, что приводит к более сильному взаимодействию Mn-Mn и влиянию на подрешетку Sm (рис. 2). Коэрцитивная сила, наоборот, более явно выражена в $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$, что обусловлено высокой магнитокристаллической анизотропией Sm ($\mu_0 H_C$ = 230 мТ для $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ и $\mu_0 H_C$ = 6.5 мТ для $Sm_2Mn_{0.7}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$).

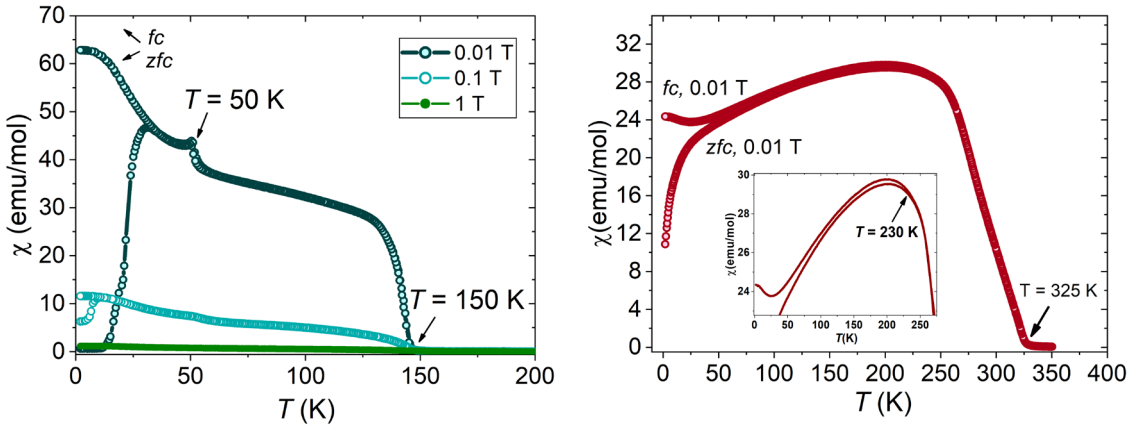


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для $Sm_2Mn_{0.7}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ и $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00006.

[1] *Slater, B. R.; Bie, H.; Stoyko, S. S.; Bauer, E. D.; Thompson, J. D.; Mar, A. Rare Earth Chromium Gallides RE_4CrGa_{12} (RE = Tb–Tm). Journal of Solid State of Chemistry 196 (2012) 409–415.*

[2] *Williams, W. M.; Moldovan, M.; Young, D. P.; Chan, J. Y. Synthesis, Structure, and Magnetism of Tb_4PdGa_{12} and Tb_4PtGa_{12} Journal of Solid State of Chemistry 178 (2005) 52–57.*

[3] *Kulchu, A.N.; Khalaniya, R. A.; Mironov, A. V.; Khrykina, O. N.; Verchenko, V. Yu.; Stern, R.; Shevelkov, A. V. Impact of Ge doping on structural and magnetic ordering in RMn_xGa_3 and $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ (R = Tb, Dy; $x \leq 0.25$, $y \approx 1.0–3.3$). Inorganic Chemistry 62 (2023) 13348–13361.*

Новые богатые галлием интерметаллиды в системах M-Ni-Ga (M = Ti, Zr)

Лукачева С.М.[1], Захарова Е.Ю.[1], Маханёва А.Ю.[1], Казаков С.М.[1], Банару А.М.[1], Лысенко К.А.[1], Кузнецов А.Н. [1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru

В системах M-Ni-Ga (M = Ti, Zr) получены монокристаллы двух интерметаллидов: $Ti_2Ni_3Ga_9$ и $ZrNi_{1.08}Ga_5$. Оба галлида были синтезированны методом высокотемпературного ампульного синтеза из избытка галлия.

Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение MoKα) показал, что $Ti_2Ni_3Ga_9$ кристаллизуется в пр. гр. *Cmmm* с параметрами *a = 8.1338(9) Å, b = 12.3552 (14) Å, c = 4.0535(5) Å, Z = 2 (R_1 = 0.0490, wR_2 = 0.1265, GoF = 1.088).* Состав интерметаллида подтверждён методом локального рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490 LV). Также из простых веществ синтезирован поликристаллический образец $Ti_2Ni_3Ga_9$. Кристаллическая структура этого соединения подтверждена по данным порошковой дифракции.

$Ti_2Ni_3Ga_9$ (рис. 1а) кристаллизуется в собственном структурным типе. Его строение можно представить в виде слоистой упаковки полиэдров. В первом слое расположены искажённые кубооктаэдры, которые состоят из атомов Ga и Ni вокруг атома Ti, они связаны между собой общей гранью. Во втором слое находятся искажённые квадратные призмы из атомов Ga вокруг атома Ni, которые также связаны друг с другом общими гранями. Третий слой аналогичен первому со сдвигом относительно оси *a* на ½. Четвёртый слой повторяет второй, но с поворотом на 180°.

Данный интерметаллид имеет сходство с $TiNiGa_5$ (структурный тип $HoCoGa_5$ [1]), за тем исключением, что в искаженных кубооктаэдрах одну из позиций занимает не галлий, а никель.

$ZrNi_{1.08}Ga_5$ кристаллизуется в известном структурном типе $ZrNi_2Al_5$ [2] (рис. 1б): пр. гр *I4mm, a = 3.9806(1) Å, c =14.2058(9) Å, Z = 2 (R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0817, GoF = 0.963)*. Он тоже может быть представлен в виде слоев из разных полиэдров. В первом слое расположены квадратные призмы, состоящие из атомов Ga вокруг атома Ni, соединённые друг с другом общими гранями. В следующем слое находятся кубооктаэдры из атомов Ga вокруг атома Zr. Третий слой повторяет первый, а в четвёртом кубооктаэдры смещены на ½ по оси *a* и на ½ по оси *b*.

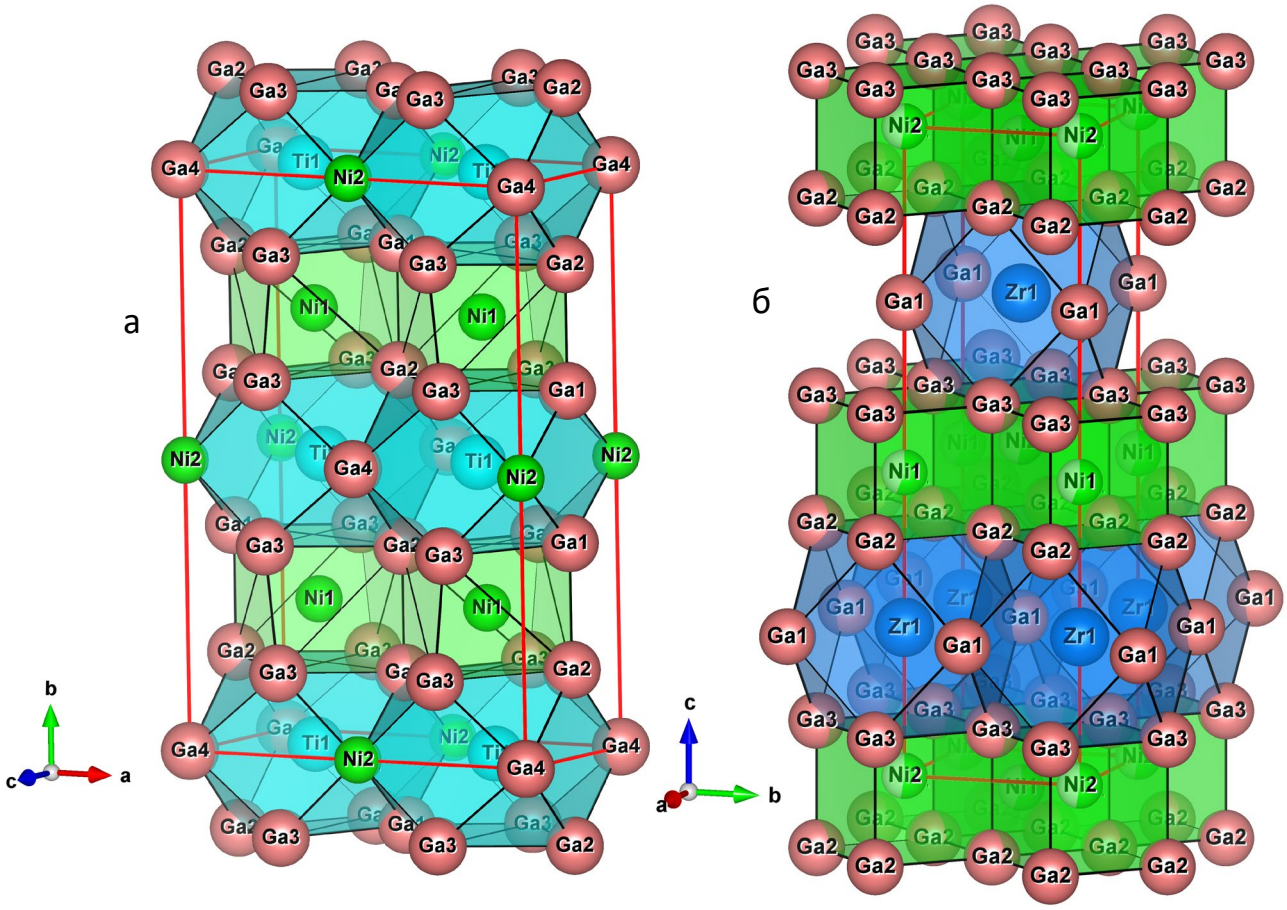


Рис. 1. **Кристаллические структуры $Ti_2Ni_3Ga_9$ (а), $ZrNi_{1.08}Ga5$ (б).**

В данной работе также охарактеризовано электронное строение полученных соединений и химическая связь в них. Квантовохимические расчёты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

[1] Belyavina N.N., Markiv V.Y.: Investigation of the Crystal Structure of the $ScCoGa_5$, Sc_2CoGa_8 Compounds and its Analogues. Visnik Kiivs'kogo Universitetu, Seriya Fiziki 21 (1980) 15-17

[2] Khan A.U., Bursik J., Grytsiv A.V., Pomjakushin V.Y., Effenberger H.S., Rogl P.: Crystal structure of τ5-$TiNi_{2-x}Al_5$ (x= 0.48) and isotypic (Zr,Hf)$Ni_{2-x}Al_{5-y}$. Intermetallics 19 (2011) 1340-1347

Синтез, кристаллическое строение и свойства сложных перовскитов $AEV_{1-x}W_xO_3$ (AE=Ca, Sr)

Малышева А.Е.[1], Истомин С.Я.[1], Болталин А.И.[1], Овченков Е.А.[2], Волкова О.С.[2], Фёдорова А.А.[1], Морозов И.В.[1]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

[2] *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

annamaly04@mail.ru

Сложные перовскиты состава $MB_{1-x}B'_xO_3$, (М-щелочной, ЩЗ- или РЗ- элемент, В и В' – d-элементы) и, в особенности, двойные перовскиты (x=0.5) с упорядоченным чередованием атомов В и В', на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей благодаря своим перспективным функциональным свойствам [1]. Цель данной работы состояла в синтезе, исследовании кристаллического строения и некоторых свойств сложных перовскитов на основе ванадатов с частичным замещением ванадия на вольфрам $AEV_{1-x}W_xO_3$ (AE=Ca, Sr, x=0 – 0.5). Сведения о таких перовскитах в литературе отсутствуют, при этом теоретический расчет предсказывает для двойных перовскитов (x=0.5) свойства изолятора с антиферромагнитным упорядочением [2].

Образцы были синтезированы с применением цитратного метода, позволяющего добиться высокой степени гомогенизации компонентов при относительно низких температурах. Оксид ванадия (V) и паравольфрамат аммония растворяли по отдельности при небольшом нагревании в водном растворе лимонной кислоты, после чего растворы сливали и добавляли нитраты кальция/стронция и аммония. Далее при постоянном перемешивании повышали температуру до 170ºС, при этом раствор упаривался до вязкой однородной массы и при дальнейшем нагревании разлагался. Продукты термолиза нагревали в печи при 450°С в течение суток на воздухе для удаления остатков органических веществ; получившийся продукт тщательно гомогенизировали перетиранием в ступке, запрессовывали в таблетки и отправили в атмосферную муфельную печь «ПМ-1800АВ» для восстановительного отжига в атмосфере аргоно-водородной смеси (5% H_2). Таблетки нагревали до температуры 1350ºС, выдерживали в течение 3 ч, а затем охлаждали со скоростью 5ºС до 900ºС с последующим отключением печи.

Согласно данным РФА, были получены перовскиты $AEV_{1-x}W_xO_3$, структурно родственные ванадатам $AEVO_3$ с предельным уровнем замещения $0.25<x<0.3$, что было подтверждено методом РСМА.

Так как согласно литературным данным в ванадатах $AEVO_3$ может наблюдаться существенный дефицит по кислороду, сильно влияющий на проводимость образцов и другие физические свойства [3, 4], полученные образцы были изучены методом термогравиметрии. В результате их нагревания на воздухе было показано, что количество кислорода в образцах близко к стехиометрическому составу (Рис.1). В литературе были изучены свойства ванадатов, частично замещенных на лантан [5]. Данные соединения обладают моттовским переходом – при уменьшении энергии моттовский

изолятор превращается в проводник. Похожими свойствами могут обладать исследуемые сложные перовскиты на основе ванадатов с частичным замещением ванадия на вольфрам (Рис.2б).

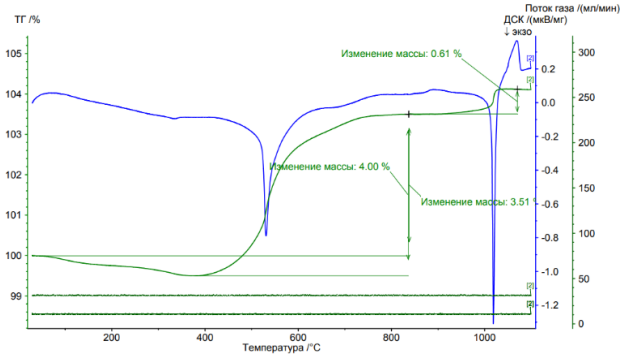
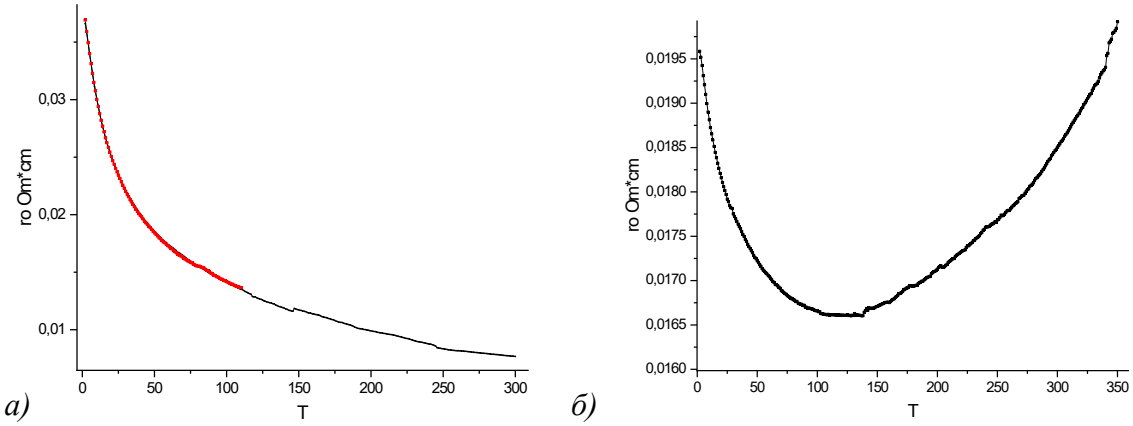


Рис. 1. *Термогравиметрический анализ на воздухе образца* $CaV_{0,75}W_{0,25}O_3$



а) *б)*

Рис. 2. *Температурная зависимость удельного сопротивления образцов* $AEV_{0.75}W_{0.25}O_3$*: AE=Ca (а), AE=Sr (б)*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-43-02020.

[1] С.Я. Истомин, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов. *Russian Chemical Reviews 90 (2021) 644-676.*

[2] Anita Halder, Aishwaryo Ghosh, Saha Dasgupta Tanusri, *Physical Review Materials 3 (2019), 084418.*

[3] Y. C. Lan, X. L. Chen, M. He, *Journal of alloys and compounds 354 (2003) 95-98.*

[4] I. H. Inoue, K. Morikawa, H. Fukuchi, T. Tsujii, F. Iga, *Physica B:Condensed Matter 194 (1994) 1067-1068.*

[5] F. Cintolesi, P. Ghigna, A. Lascialfari, G. Parravicini, *Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 4691-4698.*

Новые сложные витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-свинца

Марагаева В.Н.[1], Галлямов Э.М.[1], Глазков Д.С.[1], Барышникова О.В.[1], Лазоряк Б.И.[1]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.
maragaeval@mail.ru

Синтезированы и исследованы различные свойства твердых растворов $Sr_9In(VO_4)_7 – Sr_6Pb_3In(VO_4)_7$. Эта система была получена стандартным методом высокотемпературного твердофазного синтеза с промежуточным увеличением площади контакта путем гомогенизации в агатовой ступке.

Определены параметры ячейки по данным порошковой дифракции с использованием метода Ле Бейля в программе JANA2006 *(Табл. 1).*

При помощи рентгенофазового анализа с уточнением параметров элементарной ячейки нашли границу неоднофазности (x = 2.75), доказана их витлокитоподобная структура, определены параметры и объем элементарной ячейки для однофазных образцов (некоторые из них представлены в таблице 1).

Табл. 1. *Параметры и объем элементарной ячейки для некоторых из полученных образцов.*

x	a, Å	c, Å	V, Å^3	Tc, K	ГВГ, ед. кварц. эт.
0	11.1547(4)	39.605(2)	4267.8(3)	949	9
0.5	11.1755(3)	39.614(1)	4284.6(2)	902	54
1	11.1799(3)	39.645(1)	4291.3(2)	855	12
1.25	11.1836(4)	39.648(1)	4294.5(3)	815	8

Методом измерения сигнала генерации второй оптической гармоники показано, что нелинейная активность всех синтезированных образцов заметно превосходит кварцевый эталон (Таблица 1). Методом диэлектрической спектроскопии показано, что температура фазового перехода уменьшается при замещении стронция на свинец (Таблица 1).

Таким образом, расширена область знаний о твердых растворах ванадатов стронция; изучена для них корреляция состав-структура-свойства; сделан вывод о возможности получения материалов на основе этих твердых растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.

Новые платинид-тетрелиды, родственные интерметаллидам на основе родия: синтез, кристаллическая и электронная структура, магнитные свойства

Маханёва А.Ю.[1], Захарова Е.Ю.[1], Нестеренко С.Н.[1], Лысенко К.А.[1], Казаков С.М.[1], Ефимов Н.Н.[2], Кузнецов А.Н.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 11999, Москва, Россия

nastya.makhaneva@mail.ru

Интерметаллиды представляют собой интересный и весьма актуальный объект исследования, поскольку они отличаются как широким разнообразием структур, так и часто нетривиальными картинами химической связи. Метод роста кристаллов из раствора в расплаве предлагает эффективный способ поискового синтеза интерметаллидов, особенно в сложных системах, где получение однофазных образцов и установление равновесий затруднено.

Данная работа демонстрирует возможности поискового синтеза с использованием свинца в качестве флюса. Так в ходе исследования систем Eu-Pt-X-P, где X = 3*d*-металл, было обнаружено несколько типов кристаллов, составы которых не соответствовали закладываемой стехиометрии. Более того, в состав полученных кристаллов вошли побочные элементы, а также флюс. Таким образом, в данной работе было получено и структурно охарактеризовано несколько новых тройных тетрелидов.

Первый из них – это тройной платинид-силицид марганца Pt_5Mn_2Si, полученный как в виде монокристаллов, так и в виде однофазного поликристаллического образца. По данным рентгеноструктурного анализа Pt_5Mn_2Si (пр. гр. *Pbam*, a = 5.4355(3) Å, b = 10.5955(7) Å, c = 4.0024(3) Å, Z = 2) кристаллизуется в структурном типе Rh_5Ga_2As, который является упорядоченным вариантом структуры типа Rh_5Ge_3 (Рис. 1). Это редкий структурный тип, и Pt_5Mn_2Si — лишь второе тройное соединение, имеющее такую структуру. Магнитные измерения показывают, что в соединении имеется единственный магнитный переход, относящийся, вероятнее всего, к ферримагнитному упорядочению. Расчеты DFT предсказывают, что Pt_5Mn_2Si является металлическим проводником. Анализ химической связи в прямом и орбитальном пространстве показывает наличие локализованных парных взаимодействий Pt-Mn и Pt-Si, что делает картину связи несколько нетрадиционной для металлического соединения. В данной работе также были предприняты попытки синтеза соединения Pt_5Mn_2Ge. Методом сплавления в электрической дуге с последующим гомогенизирующим отжигом удалось получить поликристаллический образец, искомая фаза в котором является основной.

Еще одно соединение, кристаллы которого были обнаружены в ходе поиска новых четверных фосфидов, – это тройной платинид-плюмбид европия $Eu_2Pt_3Pb_5$ (пр. гр. *Cmc2₁*, a = 4.6146(2) Å, b = 27.3082(12) Å, c = 7.5147(3) Å, Z = 4). Он является первым соединением в системе Eu-Pt-Pb и кристаллизуется в распространенном

структурном типе $Y_2Rh_3Sn_5$. В структуре данного соединения атомы платины и свинца образуют трёхмерную сеть $\{Pt_3Pb_5\}$, в полостях которой располагаются атомы европия (Рис. 1).

В ходе поиска аналога данного соединения в системе Sr-Pt-Pb были получены кристаллы другого состава, $SrPt_2Pb_4$. По данным рентгеновской дифракции на монокристаллах обнаруженное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*, $a = 19.411(5)$ Å, $b = 4.5834(13)$ Å, $c = 7.6548(19)$ Å, $Z = 4$) и относится к структурному типу $NdRh_2Sn_4$, который является родственным для типа $Y_2Rh_3Sn_5$ (Рис. 1).

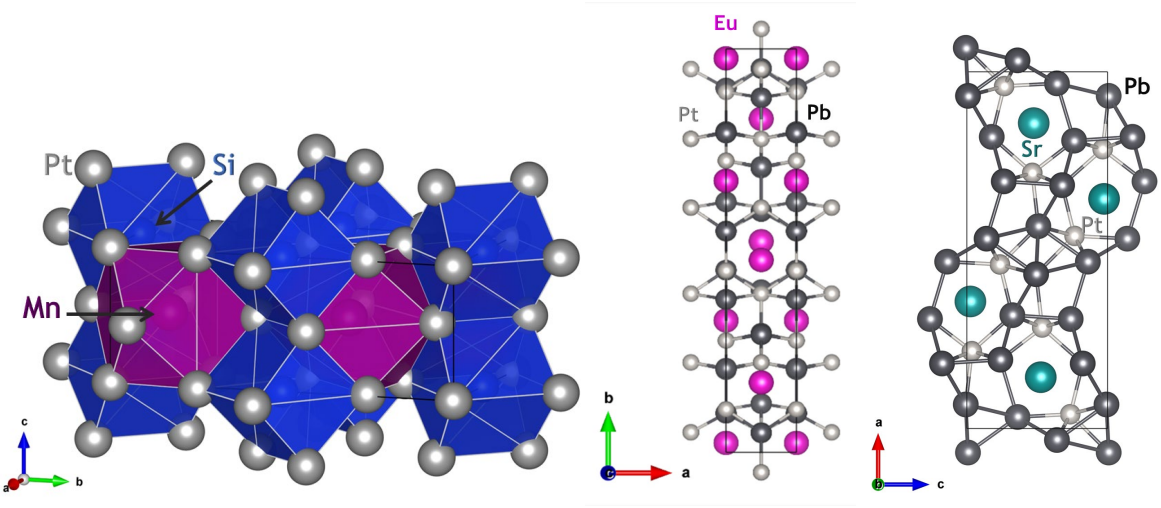


Рис. 1. *Элементарная ячейка Pt_5Mn_2Si в полиэдрическом представлении (слева), $Eu_2Pt_3Pb_5$ (по центру) и $SrPt_2Pb_4$ (справа).*

Квантовохимические расчёты для обоих тройных платинид-плюмбидов предсказывают металлический тип проводимости. Данные соединения построены на основе каркасов из ковалентных Pt-Pb и Pb-Pb взаимодействий, которые характеризуются довольно низкими значениями энергий. При этом для Sr^{2+} ковалентность во взаимодействиях с каркасом отсутствует, тогда как в связях Eu-Pb наблюдается наличие очень малой ковалентной составляющей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

Синтез и рост топологически нетривиального материала $SrSn_2As_2$

Медведев А.С.[1,2], Власенко В.А.[1], Перваков К.С.[1]

[1] Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-т., дом 53,
[2] ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

med_aleksei2001@mail.ru

Бурное развитие экспериментальной базы в конце двадцатого века привело к пересмотру физических свойств уже известных материалов. Следствием этого стало открытие новых квантовых материалов, одним из примеров которых можно считать топологические изоляторы. Необычные проводящие поверхности топологических изоляторов могут привести к созданию новых спинтронных или магнитоэлектрических устройств [1].

В работе [2] представлены расчеты электронной структуры соединения $SrSn_2As_2$ из которых следует, что данный материал является топологически нетривиальным и может проявлять свойства топологического изолятора. На данный момент существует только одна работа, посвященная синтезу этого соединения [3]. Для дальнейшего изучения физических свойств данного материала необходимо получить однофазный порошок состава $SrSn_2As_2$ и вырастить из него монокристалл.

Методом механоактивации из элементов был синтезирован однофазный порошок $SrSn_2As_2$. Компоненты в виде металлической дроби и стружки Sr (99,99%), Sn (99,99%) и As (99,999%) в стехиометрическом соотношении загружали в размольную чашу. После процесса механоактивации в мельнице, порошок спрессовали в таблетки и термообработали в запаянной кварцевой ампуле в течении недели. Полученные таким образом поликристаллические образцы были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа. Все процессы, связанные с синтезом материала, кроме отжига и механоактивации, проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

После этого был проведен рентгенофазовый анализ с вращением полученного поликристаллического образца для снятия текстуры при помощи дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Представленные на дифрактограмме (рис. 1А) рефлексы полностью совпадают с рефлексами, указанными в карточке COD № 1008735. Согласно методу RIR (Reference Intensity Ratio) количество фазы составляет 100 масс.%.

Методом Ритвельда были уточнены параметры ячейки кристаллической решетки полученного соединения: a, b = 4,2015(12) Å и c = 26,759(8), Rp = 5,18%, wRp = 7,01%. Эти значения совпадают с литературными данными COD № 1008735: a, b = 4,204 Å и c = 26,728 Å.

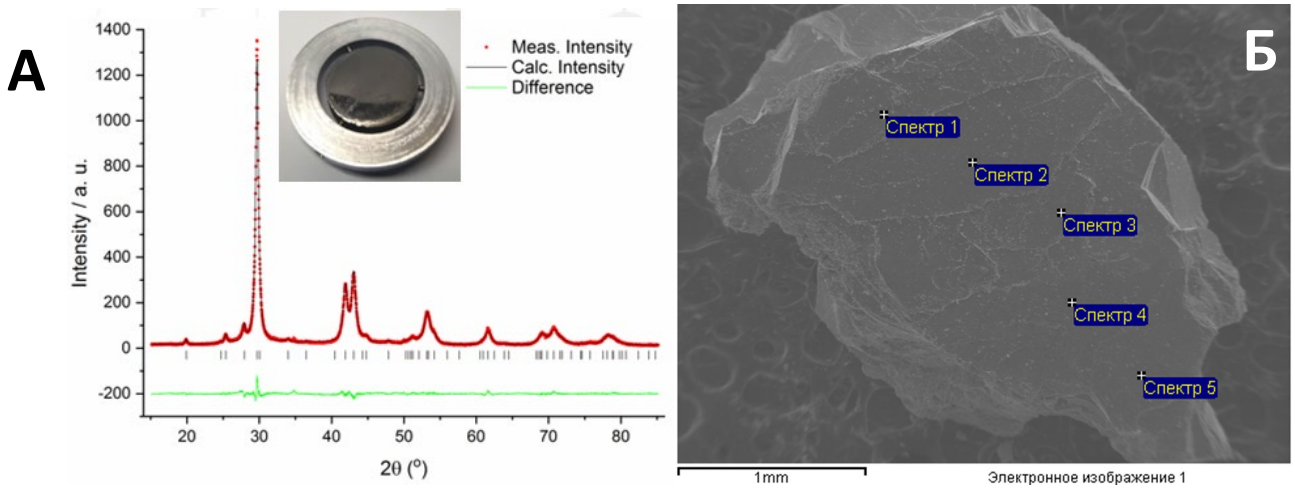


Рис. 1. *А) Уточненная методом Ритвельда дифрактограмма соединения $SrSn_2As_2$ в программе Jana2006; Б) СЭМ-изображение с отметками точек элементного анализа*

Модифицированным методом Бриджмена из расплава были выращены монокристаллы топологически нетривиального материала $SrSn_2As_2$. Порошок однофазного материала $SrSn_2As_2$ закладывали в кварцевую ампулу, после чего ее откачивали до остаточного давления аргона 0,2 бар и запаивали. Ампулу нагревали до температуры 850 °C и медленно охлаждали до 500 °C. В результате были получены монокристаллы размером до 5 мм.

Фазовый и элементный состав монокристаллов был подтвержден рентгенофазовым анализом и методом энергодисперионной спектроскопии (ЭДС) (рис. 1Б). Соотношение элементов в монокристалле составляет Sr : Sn : As = 0,954(6) : 2,154(6) : 1,891(7), что, с учетом неровностей и загрязнений на поверхности, можно считать соответствующим составу целевого соединения.

Таким образом в рамках данной работы был синтезирован однофазный поликристаллический порошок $SrSn_2As_2$ и выращены монокристаллы целевого соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-52-12043, с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

[1] Moore J. E. The birth of topological insulators //Nature. – 2010. – Т. 464. – №. 7286. – С. 194-198.

[2] Inzani K., Faghaninia A., Griffin S. M. Prediction of tunable spin-orbit gapped materials for dark matter detection //Physical Review Research. – 2021. – Т. 3. – №. 1. – С. 013069.

[3] Rong L. Y. et al. Electronic structure of SrSn2As2 near the topological critical point //Scientific Reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 61-72.

Синтез и исследование магнитной подсистемы $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$

Моськин А.В.[1], Крупенников Н.А.[2], Козлякова Е.С.[1,3]

[1] НИЛ «Функциональные квантовые материалы» НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Россия
[2] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3] Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

moskin.av@misis.ru

Низкоразмерные магнитные материалы до сих пор являются малоизученным классом соединений. Систематическое изучение влияния структуры и пути обменного взаимодействия позволит расширить существующие правила Гуденафа-Канамори-Андерсона, качественно оценивающие значение параметра обменного взаимодействия в зависимости от угла между магнитными центрами и связывающим их лигандом.

Одним из классов для систематического поиска низкоразмерных магнетиков являются селениты переходных металлов, в которых наблюдаются кронкитоподобные мотивы расположения магнитных ионов, т.е. октаэдры ML_6, связаны между собой двумя селенитными группами в экваториальной плоскости октаэдра. Селенитная группа, обладающая стереоактивной неподеленной парой электронов, дополнительно вносит полости в структуры, что затрудняет обменное взаимодействие между магнитными подсистемами низкой размерности (цепочки, плоскости).

В данной работе был синтезирован представитель данного класса $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$, кристаллическая структура которого уже была определена в работе [1]. В аналогичных структурах $AE_2M(SeO_3)_2Cl_2$ наблюдаются спиновые цепочки с необычным поведением XY-антиферромагнетиков [2], однако в низких температурах практически все подобные вещества испытывали антиферромагнитное упорядочение.

Данный образец был получен в результате гидротермального синтеза при 220 °C в течение 7 дней из хлорида марганца (II) $MnCl_2{\cdot}4H_2O$, карбоната бария $BaCO_3$ и селенистой кислоты H_2SeO_3 в стехиометрическом соотношении 2:1:2. Автоклав объемом в 11 мл был заполнен водой до 10%, что позволило избавиться от примеси карбоната бария и получить чистый порошок $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$ бледно розового цвета, что косвенно подтверждает степень окисления Mn^{2+}. Кристаллическая структура данного вещества была подтверждена РФА.

Для анализа магнитных свойств данного соединения были измерены температурная зависимость магнитной восприимчивости и полевая зависимость намагниченности при разных температурах.

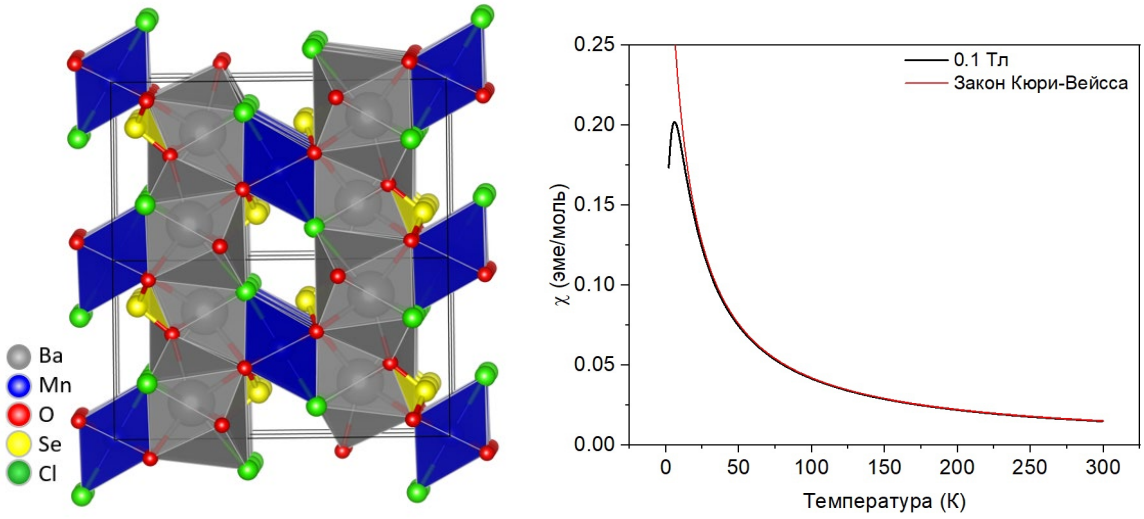


Рис. 1. *Слева структура $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$, справа температурная зависимость магнитной восприимчивости образца в поле 0.1 Тл.*

В ходе анализа кривых было установлено, что соединение не испытывает магнитного упорядочения вплоть до 2 К. Однако при 5.7 К наблюдается корреляционный максимум, свидетельствующий об антиферромагнитной низкоразмерной подсистеме. При оценке высокотемпературной области кривой с помощью закона Кюри-Вейсса полученные параметры слегка завышены $\mu_{eff} = 6.17\mu_B$ ($\mu_{теор} = 5.92\mu_B$), а температура Вейсса θ равна -12 К, что подтверждает преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия. При попытке описать данную кривую моделью цепочек со спином 5/2, полученный параметр обменного взаимодействия J составил ~ -1.5 К.

На полевой зависимость намагниченности соединение не выходит на насыщение в $5\mu_B$ при 9 Тл, однако при поле 5 Тл наблюдается максимум производной, что свидетельствует о спин-флоп переходе в данной системе.

Таким образом, в данной работе было изучено поведение магнитной подсистемы $Ba_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$ и установлено, что вплоть до 2 К в данном соединении не наблюдается магнитного упорядочения при параметре обменного взаимодействия в -1.5 К, что с учетом большого спина Mn(II) 5/2 является одним из интересных примеров для дальнейшего анализа.

Работа поддержана средствами гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук по соглашению № 075-15-2022-579.

[1] Lei Geng,, *Z. Kristallogr*. NCS 2021; 236(4): 771–772

[2] Kozlyakova, E.S., Moskin, A.V., Berdonosov, P.S. et al. Quasi-1D XY antiferromagnet Sr2Ni(SeO3)2Cl2 at Sakai-Takahashi phase diagram. Sci Rep 11, 15002 (2021). https://doi.org/10.1038/s41598-021-94390-3

Синтез и кристаллическая структура $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ – нового медного оксосульфата цезия

Николаевич Г.В.[1], Чаркин Д.О.[1, 2], Киреев В.Е.[2,3], Сийдра О.И.[4], Назарчук Е.В.[4], Аксёнов С.М.[2]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

[2] *ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия,*

[3] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

[4] *Кафедра кристаллографии, ИНоЗ СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия.*

gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru

Несмотря на то, что сульфатные анионы чаще всего представлены изолированными [SO_4]-тетраэдрами, кристаллические структуры сульфатов очень разнообразны по своему строению [1], а наличие дополнительных анионов может обеспечивать образование сложных анионоцентрированных полиэдрических комплексов [2]. Природные и синтетические сульфаты переходных металлов и, в частности, меди также привлекают интерес благодаря своим низкоразмерным магнитным свойствам [3]. В этой связи актуальным является синтез новых сульфатов меди, характеризующихся минералоподобными структурными типами. В настоящей работе получены кристаллы и уточнена структура нового медного оксосульфата цезия $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$.

Кристаллы нового соединения получены в результате двух высокотемпературных процессов:

- при отжиге стехиометрической смеси Cs_2SO_4, $CuSO_4$ и CuO в мольном соотношении 1 : 4 : 1 в запаянных ампулах;
- при нагревании смеси тех же реагентов в мольном соотношении 2 : 4 : 3 в потоке воздуха, пропускаемого через концентрированную соляную кислоту (имитация фумарольного газового транспорта).

Кристаллическая структура нового соединения изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; MoK_α-излучение). Параметры триклинной элементарной ячейки: a = 16.1537(2) Å, b = 16.2175(2) Å, c = 16.7644(3) Å, α = 116.5445(2)°, β = 98.5945(1)°, γ = 98.7695(1)°; V = 3763.52(1) Å^3; пр. гр.: P-1. Кристаллическая структура определена и уточнена в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значение R_1 = 4.14% с использованием 16618 $I > 3\sigma(I)$.

Кристаллическая структура нового оксосульфата меди и цезия представляет собой новый структурный тип, основу которого составляет сложный гетерополиэдрический каркас, образованный изолированными [SO_4]-тетраэдрами и [CuO_n]-полиэдрами (n = 5 (тетрагональная пирамида), 6 (октаэдр)), крупные пустоты которого заполнены катионами цезия (Рис. 1).

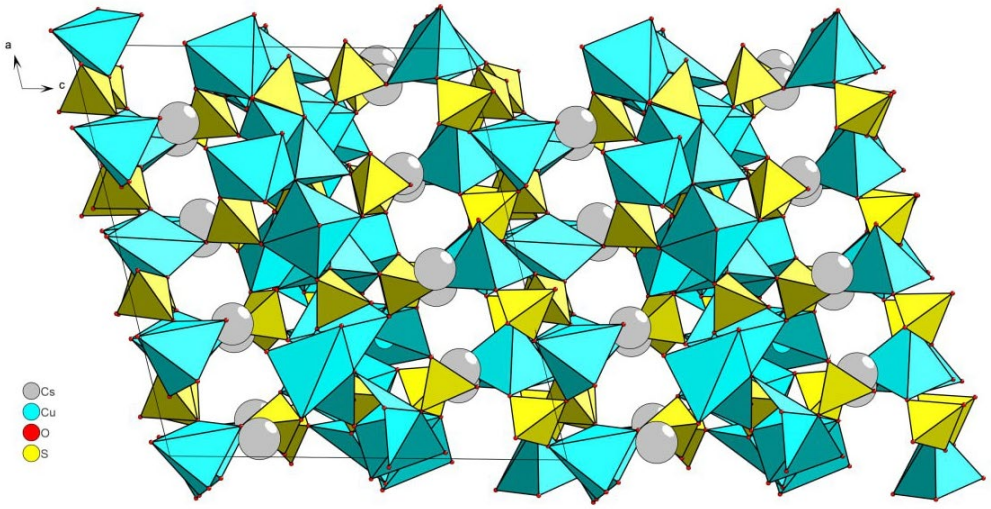


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$.

Гетерополиэдрический каркас нового соединения можно представить, как образованный двумя типами слоев, чередующихся вдоль направления [001]. Так, первый *A*-слой имеет состав $\{Cu_8(SO_4)_8\}$ и располагается на высоте $z = 0$, в то время как второй *B*-слой имеет состав $\{Cu_{13}(SO_4)_{12}O_5\}$ и находится на высоте $z = ½$. Наличие дополнительных атомов кислорода во втором слое приводит к формированию двух типов 0D-комплексов реберносвязанных анионоцентрированных тетраэдров: $[O_2Cu_6]$-димеров и $[O_4Cu_{10}]$-тетрамеров, которые подчеркивают слоистый и модулярных характер кристаллической структуры. Таким образом, детальную кристаллохимическую формулу, отражающую все особенности строения, можно записать в виде ($Z = 1$): $^{A}\{Cu_{16}(SO_4)_{16}\}^{B}\{[O_4Cu_{10}]_2[O_2Cu_6](SO_4)_{24}\}$.

Интересно также отметить, что по химическому составу $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ (который можно переписать в виде $4Cs_2Cu_5O(SO_4)_5 \cdot CuO$), новое соединение близко к сульфатным минералам криптохальциту $K_2Cu_5O(SO_4)_5$ и цезиодимиту $CsKCu_5O(SO_4)_5$ [4], а также синтетическому соединению $Rb_2Cu_5O(SO_4)_5$ [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №20-77-10065.

[1] Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю. *Кристаллохимия сульфатов*. ВИНИТИ, Итоги науки и техники (1989), Т.14, 172 с.

[2] Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I. et al. *Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds*. Chemical Reviews (2013), 113 (8): 6459–6535. doi: 10.1021/cr3004696

[3] Inosov D.S. *Quantum magnetism in minerals*. Advances in Physics (2018), 67 (3): 149–252 doi: 10.1080/00018732.2018.1571986

[4] Pekov I.V., Zubkova N.V, Agakhanov A.A. et al. *Cryptochalcite, $K_2Cu_5O(SO_4)_5$, and cesiodymite, $CsKCu_5O(SO_4)_5$, two new isotypic minerals and the K–Cs isomorphism in this solid-solution series*. European Journal of Mineralogy (2018), 30(3), 593–607. doi: 10.1127/ejm/2018/0030-2725

[5] Siidra O.I., Nekrasova D.O., Charkin D.O. et al. *Anhydrous alkali copper sulfates – a promising playground for new Cu^{2+} oxide complexes: new Rb-analogues of fumarolic minerals*. Mineralogical Magazine (2021), 85 (6): 831–845. doi: 10.1180/mgm.2021.73

Селенат-хлориды со структурой хлоротионита: синтез, структура и магнитные свойства

Пашков Г. А.[1], Лысенко К.А[1], Маркина М. М.[2], Бердоносов П. С.[1]

[1]*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2]*Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

grigorii.pashkov@chemistry.msu.ru

В результате гидротермального синтеза из хлоридов щелочных металлов и пятиводного селената меди получены новые соединения: $M_2CuSeO_4Cl_2$, M = K, Rb; определены их структуры, исследованы магнитные свойства; производится характеризация методами инфракрасной спектроскопии и термического анализа.

Соединение $K_2CuSeO_4Cl_2$ изоструктурно минералу хлоротиониту $K_2CuSO_4Cl_2$ и его синтетическому аналогу, в то время как в случае $Rb_2CuSeO_4Cl_2$ происходит понижение симметрии с ромбической до моноклинной (табл. 1), что приводит к изменению расстояний Cu–Cu в цепочках, составленных из расположенных зигзагообразно плакеток CuO_2Cl_2 (рис. 1а) и ответственных за магнитное поведение [1].

Табл. 1. *Структурные параметры соединений в семействе по данным РСА, а также по литературным данным* [2, 3, 5].

параметр	$Na_2CuSO_4Cl_2$	$K_2CuSO_4Cl_2$	K_2Cu-SeO_4Cl_2	Rb_2Cu-SeO_4Cl_2	β-$Rb_2CuSO_4Cl_2$
группа	*Pnma*	*Pnma*	*Pnma*	*$P2_1/n$*	*C2/c*
Z	4	4	4	8	4
a, Å	7,0324(2)	7,7320(15)	7,7941(2)	8,0701(3)	7,4645(7)
b, Å	5,60540(10)	6,078(1)	6,1297(2)	12,9474(5)	16,0377(18)
c, Å	16,0344(4)	16,292(3)	16,6644(5)	16,9354(7)	7,6580(8)
β, °	90	90	90	103,66(0)	116,33(6)
V, Å^3	632,07(3)	765,64	796,15(4)	1719,50(12)	821,68(15)
$d_{Cu—Cu}$ в цепях, Å	3,56	3,78	3,81	3,93	3,97
$d_{Cu—Cu}$ между цепей, Å	7,03	7,73	7,79	8,07; 8,18	7,97, 8,04

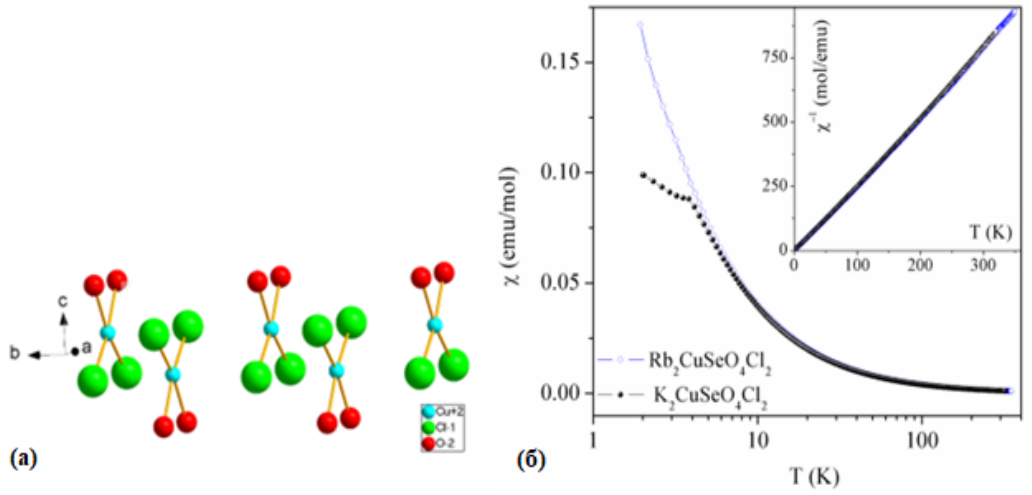


Рис. 1. а) *Цепи CuO_2Cl_2, вытянутые вдоль оси b.* **б)** *Температурная зависимость магнитной восприимчивости $M_2CuSeO_4Cl_2$, M = K, Rb.*

Согласно магнитным измерениям (рис. 1б, табл. 2) оба полученных вещества являются парамагнетиками, в то время как в других веществах из этого же семейства при низких температурах наблюдается упорядочение АМФ характера [1, 4, 5]. Таким образом, несмотря на структурное сходство, наблюдается различие физических свойств.

Табл. 2. *Параметры закона Кюри-Вейсса $\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$ для $M_2CuSeO_4Cl_2$, M = K, Rb.*

Параметр	$K_2CuSO_4Cl_2$	$Rb_2CuSO_4Cl_2$
χ_0, моль$^{-1}$	$-1{,}07\cdot10^{-4}$	$-1{,}26\cdot10^{-4}$
C, К/моль	0,41	0,42
$\mu_{эфф}$, μ_B	1,81	1,83
$\mu_{теор}$, μ_B	1,73	1,73
θ, К	~0	~0

[1] Soldatov T. A., A. I. Smirnov, K. Yu Povarov, M. Hälg, W. E.A. Lorenz, A. Zheludev. *Physical Review B 98(14) (2018) 144440.*

[2] Giacovazzo C., E. Scandale, F. Scordari. *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures 144(1–6) (1976) 226–237.*

[3] Siidra Oleg I., Diana O. Nekrasova, Dmitry O. Charkin, Anatoly N. Zaitsev, Artem S. Borisov, Marie Colmont, Olivier Mentré, Darya V. Spiridonova. *Mineralogical Magazine 85(6) (2021) 831–845.*

[4] Hälg M., W. E.A. Lorenz, K. Yu Povarov, M. Månsson, Y. Skourski, A. Zheludev. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 90(17) (2014) 1–10.*

[5] Fujihala M., S. Mitsuda, R. A. Mole, D. H. Yu, I. Watanabe, S. Yano, T. Kuwai, H. Sagayama, T. Kouchi, H. Kamebuchi, M. Tadokoro. *Physical Review B 101(2) (2020) 1–7.*

Новые интерметаллиды $MoSb_{2-x}E_x$ (E = Ga, Ge, Sn) структурного типа $OsGe_2$

Пленкин Д.С., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.

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

danil.plenkin@chemistry.msu.ru

Среди большого числа интерметаллических соединений, являющихся металлами, существует небольшая группа соединений, которые проявляют неметаллические свойства. Такое поведение часто можно наблюдать в соединениях, образованных переходными металлами и металлоидами p-блока. Взаимодействие разных по энергии и симметрии орбиталей приводит к раскрытию энергетической щели в зонной структуре. Положение уровня Ферми, которое в этих соединениях зависит от концентрации валентных электронов, часто оказывается вблизи образованного минимума плотности состояний. Данные особенности электронной структуры этой группы интерметаллидов определяют высокие значения коэффициента Зеебека, который является одним из основных показателей термоэлектрической добротности материала [1].

Интерметаллическое соединение Mo_3Sb_7 не обладает выраженными термоэлектрическими свойствами. Путем замещения части атомов Sb на Te удается добиться значительного повышения термоэлектрической добротности для соединения $Mo_3Sb_{5.4}Te_{1.6}$ [2]. Кроме того, в качестве термоэлектрических материалов рассматриваются и другие замещенные пниктиды молибдена $(Ti,Mo)_2Sb_4$ и $(Ti,Mo)_2As_4$ структурного типа $OsGe_2$ [3].

В системе Mo-Sb наблюдается существование единственной бинарной фазы Mo_3Sb_7, однако выполненные нами синтезы в тройных системах Mo-Sb-E (E = Ga, Ge, Sn), указывают на существование фазы на основе $MoSb_2$ (структурный тип $OsGe_2$), в которой атомы Sb частично замещены на атомы p-элемента. Такое гетеровалентное замещение приводит к уменьшению концентрации валентных электронов и смещению уровня Ферми в минимум плотности состояний в рассчитанной нами зонной структуре $MoSb_2$.

В данной работе мы сообщаем о новых квазибинарных интерметаллических соединениях $MoSb_{2-x}E_x$ (E = Ga, Ge, Sn) и представляем их синтез, кристаллическую и электронную структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.

[1] Likhanov M. S., Shevelkov A. V. *Rus. Chem. Bull., 2020, 69, 2231-2255.*
[2] Antonio P. Goncalves. *Eur. Phys. J. B, 2014, 87.*
[3] Derakhscan S. *et al. Inorg. Chem., 2007, 46, 1459 -1463.*

2D слоистый теллурид $NbFe_{1+x}Te_3$: локальная и протяжённая кристаллическая структура, магнитные свойства

Степанова А.В.[1], Верченко В.Ю.[1], Богач А.В. [1, 2], Кирсанова М.А.[3], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2]Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия,
[3]Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Россия

ann.stepanova.2001@outlook.com

В настоящее время одним из передовых направлений исследований является изучение кристаллической структуры и физических свойств двумерных магнитных материалов, в частности, слоистых халькогенидов тяжёлых 5*d*-металлов. Особое внимание привлекают теллуриды, поскольку они демонстрируют существенное отличие от сульфидов и селенидов, а имеющиеся литературные данные немногочислены и противоречивы. Интерес к такого рода материалам вызван их уникальными физическими свойствами и потенциальной возможностью создания на их основе устройств спинтроники нового поколения. С фундаментальной точки зрения данные соединения представляют интерес в качестве модельной системы для изучения химии и физики в 2D пределе.

Среди наиболее изученных представителей подобных материалов можно выделить $TaFe_{1+x}Te_3$ - тройной теллурид со слоистой структурой, состоящей из гофрированных металлических слоёв, которые ограниченны атомами теллура и связаны между собой только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [1, 2]. Данное соединение является антиферромагнетиком (T_N □ 200 K) и обладает металлическим типом проводимости. Многочисленные исследования его магнитных свойств показали наличие значительной анизотропии [3], а также различный характер взаимодействия магнитных центров внутри слоёв и между слоями [4, 5]. Предполагается, что антиферромагнитное состояние в $TaFe_{1+x}Te_3$ имеет вид волны спиновой плотности [5].

$NbFe_{1+x}Te_3$ - единственное известное изоструктурное $TaFe_{1+x}Te_3$ соединение [6], впервые полученное более 30 лет назад, до сих пор не получило столь детального изучения. В настоящей работе были синтезированы монокристаллы $NbFe_{1+x}Te_3$, их элементный состав подтверждён методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Уточнение кристаллической структуры проводили методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции перетёртых кристаллов. Измерения магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности показали наличие основного антиферромагнитного перехода при T_N = 179 K и выраженного ферромагнитного гистерезиса, наблюдаемого при низких температурах в невысоких магнитных полях. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить неизвестные ранее особенности сложной локальной структуры $NbFe_{1+x}Te_3$ [7].

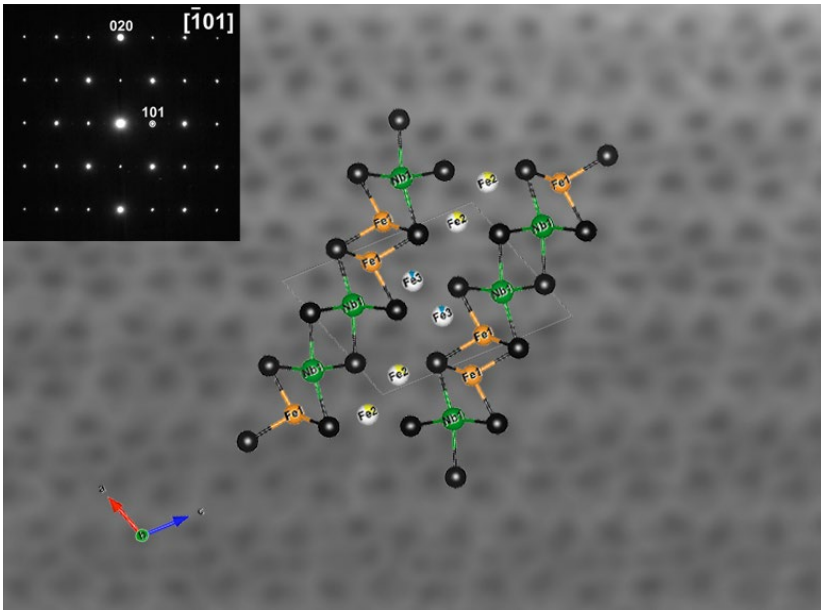


Рис. 6. *Исследование локальной структуры $NbFe_{1+x}Te_3$ методом просвечивающей микроскопии.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

[1] M.E. Badding, J. Li, F.J. DiSalvo, et al. *Journal of Solid State Chemistry 100 (1992) 313-324*.

[2] J. Neuhausen, E. Potthoff, W. Tremel, et al. *Zeitschrift für Naturforschung B 48 (1993) 797-811*.

[3] R.C. Rajeswari, D. Samik, P. Chandan, et al. *Phys. Rev. Mater. 6 (2022) 084408*.

[4] X. Ke, B. Qian, H. Cao, et al. *Phys. Rev. B. 85 (2012) 214404*.

[5] R.H. Liu, M. Zhang, P. Cheng, et al. *Phys. Rev. B 84 (2011) 184432*.

[6] J. Li, S.L. McDonnell, F. McCulley. *Journal of Alloys and Compounds 197 (1993) 21-24*.

[7] V.Yu. Verchenko, A.V. Stepanova, A.V. Bogach, M.A. Kirsanova, A.V. Shevelkov. *Dalton Transactions 52 (2023) 5534-5544*.

Синтез и исследование гексагональных ортоферритов редкоземельных элементов

Ши Сяоюй[1], Маркелова М.Н.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

s1169608828@gmail.com

Ортоферриты редкоземельных элементов с ромбически искаженной перовскитной структурой (o-$REFeO_3$, пространственная группа Pnma) термодинамически стабильны для всех лантанидов и иттрия. В этой структуре ионы Fe^{3+} окружены шестью атомами кислорода [1]. Также известны гексагональные ортоферриты $REFeO_3$ (h-$REFeO_3$, пространственная группа $P6_3cm$), являющиеся метастабильной полиморфной модификацией [1]. В этой структуре ионы Fe^{3+} находятся в тригонально-бипирамидальной координации и окружены пятью атомами кислорода. Применение h-$REFeO_3$ как материала, пригодного для практических применений (например, в качестве мультиферроиков [2]), затруднено, т.к. в объемном виде при нормальных условиях все ортоферриты РЗЭ кристаллизуются в структуре o-$REFeO_3$.

Гексагональные фазы $REFeO_3$ в виде наноразмерных частиц были синтезированы цитратно-нитратным методом для RE = Lu – Dy, а также для комбинаций RE-In и эквимолярных пятикомпонентных смесей RE. В процессе синтеза образцы отжигались при температурах 600°C, 700°C, 800°C, 900°C и 1000°C. В работе установлена взаимосвязь между образованием гексагональных h-$REFeO_3$ и радиусом РЗЭ, температурой синтеза, размером частиц, а также проверена возможность высокоэнтропийной стабилизации гексагональных ферритов РЗЭ.

По данным рентгеновской дифракции образцов, полученных отжигом при разных температурах, показано, что при повышении температуры в интервале 600-1000°C фазы h-$REFeO_3$ всех составов трансформируются в ромбические фазы o-$REFeO_3$, что указывает на уменьшение устойчивости гексагональной модификации $REFeO_3$ с ростом температуры. Политермическая устойчивость фаз гексагональных ферритов h-$REFeO_3$ понижается с ростом ионного радиуса RE^{3+}.

Еще одной задачей являлась попытка моделирования радиуса лютеция в ортоферритах за счет пар иттербий-индий и гольмий-индий, а также составов $(Yb_{1/4}Tm_{1/4}Er_{1/4}Ho_{1/4})_{0.83}Sc_{0.17}FeO_3$ и $(Yb_{1/4}Tm_{1/4}Er_{1/4}Ho_{1/4})_{0.72}In_{0.28}FeO_3$. На обобщающей диаграмме (Рис.1) приведен фазовый состав для всех исследованных в работе ортоферритов. Моделирование радиуса лютеция комбинацией более крупных РЗЭ и индия приводит к увеличению стабильности гексагональной фазы при повышенных температурах. Максимальный эффект стабилизации гексагональной модификации получен для состава $(Yb_{1/4}Tm_{1/4}Er_{1/4}Ho_{1/4})_{0.72}In_{0.28}FeO_3$, что связано с оптимальным содержанием индия в данном составе. Вклад высокоэнтропийной стабилизации в гексагональных ортоферритах РЗЭ не подтвержден.

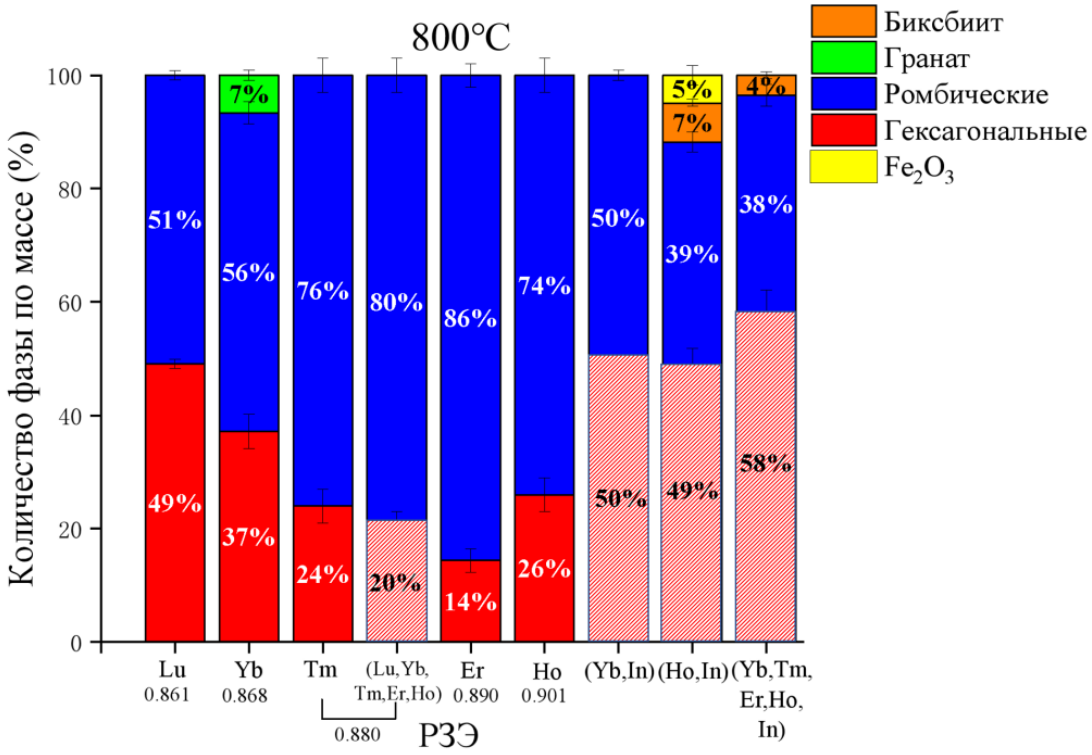


Рис. 1. *Фазовый состав синтезированных при 800°C ферритов редкоземельных элементов.*

[1] M. Li, H. Tan, and W. Duan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 26. 2020.

[2] A. R. Akbashev and A. R. Kaul, *Russian Chemical Reviews*, vol. 80, no. 12, pp. 1159–1177, 2011.

Синтез смешанных карбонатов Np(V)-Ca и исследование их растворимости

Тетерин Ю.А.[1, 2], Кузенкова А.С.[1], Куликова Е.С.[2], Япаскурт В .О.[1], Шаульская М.Д.[1], Цымбаренко Д.М.[1], Плахова Т.В.[1], Романчук А.Ю.[1], Калмыков С.Н.[1]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

[2] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182, Москва, Россия*

iurii.teterin@chemistry.msu.ru

Ввиду все большей нехватки ископаемых энергоресурсов в последние годы остро встает вопрос о развитии экологичных альтернативных источников энергии. Атомные электростанции (АЭС) практически не производят выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в ходе своей эксплуатации и входят в число источников с самым низким объемом выбросов CO_2. Одной из важных проблем при работе АЭС является захоронение отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Нептуний является высокорадиоактивным элементом, который входит в состав ОЯТ. На сегодняшний день одним из возможных способов захоронения ОЯТ является глубинное захоронение в различных геологических формациях. Для обеспечения безопасности пунктов захоронения необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов на молекулярном уровне. Карбонат-анионы и катионы щелочноземельных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред. При этом на данный момент в литературе отсутствует информация о структурах и свойствах карбонатов Np(V) смешанных с двухвалентными катионами, в частности с катионами кальция. Таким образом, целью работы стал синтез смешанного карбоната нептуния с кальцием и исследование его растворимости.

Синтез смешанных карбонатов Np(V) проводили двумя путями: химическим осаждением из раствора Np(V) (10^{-3}M) в присутствии катионов Ca^{2+}, и методом катионного обмена. В первом случае к 0,1М раствору $CaCl_2$ добавляли раствор Np(V) после чего устанавливали значение pH~8. Зависимость степени осаждения Np от времени устанавливали с помощью жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС). Для ионного обмена исходную фазу слоистого смешанного натрий-нептуниевого карбоната синтезировали методом химического осаждения из раствора Np(V) в избытке $NaHCO_3$. Полученный осадок отделяли от раствора и помещали в раствор 0,1 М $CaCl_2$. Надосадочный раствор ежедневно меняли в течение 5 дней. Полученные твердые фазы были охарактеризованы с помощью растровой электронной

микроскопии и энергодисперсионного анализа (РЭМ/ЭДС), термогравиметрии (ТГ/ДСК), рентгеновской дифракции (РФА) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS).

По данным РЭМ смешанные карбонаты Np(V) имеют пластинчатую морфологию, организованную в микроцветки. В результате экспериментов по химическому осаждению из раствора Np(V) в присутствие Ca^{2+} и катионному обмену были получены две фазы, отличающиеся по структуре, но имеющие общую формулу $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$. Полученные фазы проиндицированы.

Для исследования процесса растворения $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$ и последующего расчета произведения растворимости продукт реакции ионного обмена поместили в растворы $CaCl_2$ с различной ионной силой при pH 5-7, предварительно продув растворы воздухом для их насыщения углекислым газом. В процессе растворения проводили постоянный контроль значений pH и Eh. Концентрация Np в растворе над осадком определялась методом ЖСС. В течение всего эксперимента контролировалась степень окисления нептуния в растворе при помощи жидкостной экстракции. В результате были получены зависимости концентрации нептуния в растворе над осадком $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$ от значения pH при различных ионных силах раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10056.

Синтез новых теллурит-галогенидов празеодима

Чегодин С.В.[1], Чаркин Д.О.[1, 2], Аксёнов С.М.[2], Киреев В.Е.[2, 3]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[2] ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Мурманская обл., Россия,

[3] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

chegodinsv@my.msu.ru

Структурная химия теллурит-галогенидов (а также оксогалогенидов) РЗЭ отличается очень большим разнообразием. Одно из достаточно многочисленных семейств формируют соединения со слоистыми структурами. Они построены чередованием тетрагональных (у родственных селенитов – псевдотетрагональных) слоев состава $[(Ln,M)_{12-x}(ChO_3)_{12}]$ (Ch = Se или Te, M = Ln или некоторые другие одно- или двухвалентные катионы), которые чередуются либо со слоями, образованными галогенид-анионами, либо с более сложными металл-галогенидными слоями, построенные по мотиву маккинавита FeS (катионы Cu^+ или Zn^{2+} заполняют часть тетраэдрических пустот в двойном галогенном слое [1]), CsCl ([2]) или NaCl ([3]). Основным методом получения таких соединений является кристаллизация из раствора в расплаве реакционных солевых флюсов, однако воспроизводимость и качество кристаллов теллуритов пока сравнительно невысоки [2, 3].

В настоящей работе получена серия теллурит-хлоридов и бромидов празеодима (табл. 1). Увеличение соотношения флюс:шихта от 1:7 до 1:10 позволило существенно повысить как воспроизводимость синтеза и качество кристаллов.

Табл. 1. *Составы новых соединений.*

Состав по данным РСтА	*a*, Å	*c*, Å	Пр. гр.	R_{int}	R_1, wR_2	R_1 (all), wR_2 (all)
$Pr_{11.5}(TeO_3)_{12}Cs_{5.5}Br_{16}$	16.2479(3)	26.6336(6)	I4/mcm	8.07	3.12, 3.52	5.35, 3.79
$Pr_{11.5}(TeO_3)_{12}K_{5.5}Br_{16}$	16.1472(2)	25.7068(3)	I4/mcm	6.71	3.09, 3.97	3.99, 4.09
$Pr_{11.3}(TeO_3)_{12}Rb_{6.3}Br_{16}$	16.1945(4)	26.0087(5)	I4/mcm	9.79	5.68, 7.25	7.94, 7.51
$Pr_{11.3}(TeO_3)_{12}Cs_6K_{0.3}Br_{16}$	16.2545(2)	26.5787(3)	I4/mcm	5.77	4.1, 5.5	5.46, 5.66

$Pr_{12}(TeO_3)_{12}Cd_6Cl_{24}$	16.1556(2)	13.0122(0)	P4/nbm	2.96	3.43, 5.35	3.83, 5.39
$Pr_{11.5}(TeO_3)_{12}Cs_{5.5}Cl_{16}$	16.0954(2)	25.7495(4)	I4/mcm	3.09	2.86, 4.31	3.18, 4.36

Все новые соединения относятся к двум прототипным структурам, показанным на рис. 1. Примечательно, что при использовании в качестве флюсов смесей галогенидов двух металлов состав продукта может включать либо один, либо несколько компонентов. В частности, при использовании флюсов с CdX_2 наблюдается образование только теллурит-галогенидов РЗЭ – кадмия; при использовании флюсов KX – CsX, напротив, имеет место образование кристаллов наиболее сложного состава с упорядоченным распределением K^+ и Cs^+в кристаллической структуре.

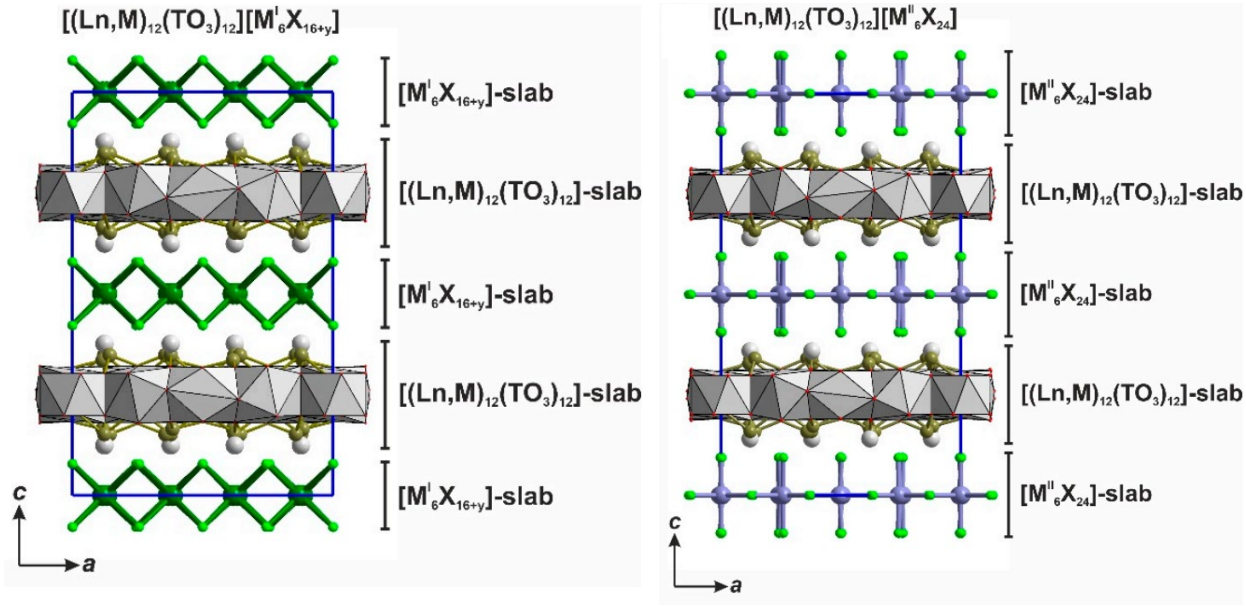


Рис. 1. *Наиболее характерные структуры слоистых теллурит-галогенидов РЗЭ [3].*

[1] M. Ben Hamida. *Ph.D. Thesis, Universität Oldenburg, Oldenburg, Germany (2007).*

[2] D.O. Charkin, S.N. Volkov, V.A. Dolgikh, S.M. Aksenov. *Solid State Sci. 129(106895) (2022).*

[3] D.O. Charkin, V.A. Dolgikh, T.A. Omelchenko, Yu.A. Vaitieva, S.N. Volkov, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov. *Symmetry 14(2087) (2022).*

Поиск слоистых халькогенидов марганца MnA_2B_4 и $Mn_2A_2B_5$ (A = Al, Ga, In; B = S, Se, Te)

Черноухов И.В.[1], Верченко В.Ю.[2], Богач А.В.[3], Чередниченко К.А.[4]
[1] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
[3] *Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия,*
[4] *Кафедра физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. Губкина, 119991, Москва, Россия*

chernoukhovivan@yandex.ru

Материалы на основе слоистых соединений обладают набором интересных физических свойств, при этом возможность активной модификации химического состава блоков позволяет кардинально менять свойства материала или приводить к появлению нового функционала, в связи с взаимодействием различных атомных фрагментов внутри слоистой матрицы. Обменное взаимодействие между ионами в таких материалах при некоторых условиях приводит к образованию двумерного магнетизма в объемных фазах, в то время как возможность твердотельной эксфолиации позволяет получать перспективные пленочные магнетики.

В данной работе производился химический поиск халькогенидов с общими формулами MnA_2B_4 и $Mn_2A_2B_5$ (A = Al, Ga, In, B = S, Se, Te). Структуру слоистых модификаций данных соединений можно представить чередованием двух блоков, каждый из которых ограничен по краям плоскостями из анионов халькогенов. В первом блоке располагаются катионы Mn^{+2}, во втором – один из ионов Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}.

В текущем исследовании получены образцы с брутто-формулами MnA_2B_4 и $Mn_2A_2B_5$ (A = Al, Ga, In, B = S, Se, Te), среди них слоистые: $Mn_2Ga_2S_5$, $MnAl_2Se_4$, $Mn_2Al_2Se_5$, $MnAl_2S_4$, $Mn_2Al_2S_5$, $MnIn_2Se_4$, $Mn_2In_2Se_5$. Получение однофазных образцов данного состава достигли за счет различных модификаций традиционного ампульного синтеза. Показано, что синтезированные соединения кристаллизуются в структурных типах $MgAl_2Se_4$, $Mg_2Al_2Se_5$, $MnIn_2Se_4$, $Mn_2In_2Se_5$. В большинстве структур все виды катионов равномерно распределены по доступным позициям, однако в части соединений наблюдается преимущественное расположение Mn^{+2} в позициях с октаэдрическим окружением, в то время как тетраэдрические пустоты чаще заполнены трехзарядным катионом. Для поликристаллического образца $Mn_2Ga_2S_5$ исследовали химическую стабильность в воздушной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №21-73-10019.

Синтез и изучение магнитных свойств легированных кобальтом ванадатов кальция со структурой апатита

Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.

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

timsha.359@mail.ru

Соединения со структурой апатита являются перспективными с точки зрения создания массивов моноионных магнитов в неорганической матрице на их основе. Моноионные магниты представляют интерес в качестве потенциальных элементов спинтроники и квантовых компьютеров, а также для обеспечения сверхплотной записи информации. Для создания моноионных магнитов необходимо внедрение парамагнитных ионов в кристаллографическую позицию с высокой анизотропией кристаллического поля. Локализация парамагнитных ионов *d*-металлов (в частности кобальта) в гексагональных каналах структуры фосфатных гидроксиапатитов щелочноземельных металлов обеспечивает высокую анизотропию кристаллического поля, что в свою очередь обеспечивает высокую магнитную анизотропию структуры. При этом в гексагональных каналах образуются диоксокатионы, проявляющие свойства моноионных магнитов [1].

В данной работе методом твердофазного синтеза при различных температурах впервые получены легированные различным количеством кобальта ванадаты кальция со структурой апатита общей формулой $Ca_{10}(VO_4)_6(OCo_{x/2}H_{1-x})_2$, где x варьируется в пределах от 0 до 1. Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что полученные образцы в качестве основной фазы содержат ванадат кальция со структурой апатита, легированный Co, а в качестве примесей содержат незначительные количества $Ca_3(VO_4)_2$ и CoO. При больших содержаниях Co наблюдаются сильные изменения дифрактограмм, обусловленные искажением структуры вследствие внедрения большого количества Co в гексагональные каналы. Изменение структуры сопровождается понижением ее симметрии и переходом ее сингонии из гексагональной в триклинную. Следует отметить, что для легированный кобальтом гидроксиапатитов на основе фосфатов подобные искажения структуры не наблюдаются. Анализом дифрактограмм методом Ритвельда продемонстрирован монотонный рост параметра *c* при увеличении содержания Co, что свидетельствует о внедрении Co в гексагональные каналы, а при больших содержаниях Co показано падение параметра *a*. Определено содержание Co в полученных соединениях. Для уточнения структуры получен монокристалл легированного Co ванадата кальция со структурой апатита.

Полученная серия образцов охарактеризована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры легированных Co образцов содержат пик около 690-700 $см^{-1}$, интенсивность которого возрастает с ростом содержания Co, схожий с таковым для фосфатов [1]. Также на спектрах возникает пик около 770 $см^{-1}$, не наблюдавшийся для аналогичных систем на основе фосфатов кальция, наличие которого

обусловлено, по-видимому, сильным искажением структуры при больших содержаниях Co.

Методами магнитометрии в постоянном магнитном поле показано, что Co в полученных образцах имеет степень окисления +2, что соответствует предполагаемому состоянию Co в гексагональных каналах структуры апатита. Методами магнитометрии в переменном магнитном поле показано, что полученные соединения демонстрируют индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности с величиной барьера перемагничивания около 60 $см^{-1}$, близкой к таковой для аналогичных фосфатов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00238.

[1] Mikhail A. Zykin, Konstantin A. Babeshkin, Oxana V. Magdysyuk, Evgeny O. Anokhin, Walter Schnelle, Claudia Felser, Martin Jansen and Pavel E. Kazin. *Inorg. Chem. 56 (2017) 14077−14083.*

Кристаллическая структура и магнитные свойства $RFeGe_2$ (R – Sc, Ti, Hf)

Шуев Н.В., Халания Р.А., Соболев А.В., Пресняков И.А., Миронов А.В., Шевельков А.В.

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

nikita.shuev@chemistry.msu.ru

Интерметаллические соединения многие десятилетия приковывают внимание исследователей благодаря разнообразию их физических свойств и огромному спектру кристаллических структур, взаимосвязь между которыми не всегда удается описать. Одной из малоизученных групп интер-металлических соединений остаются фазы структурного типа $ZrCrSi_2$ [1–3].

В ходе работы нами был синтезирован ряд соединений общей формулы $RFeGe_2$ (R – Sc, Ti, Hf) с использованием стандартной ампульной методики. Соединения с R – Ti и Hf получили в виде поликристаллических образцов, тогда как для R – Sc при помощи олова в качестве флюса получили монокристаллы $ScFeGe_{2-x}Sn_x$ ($x = 0.04$). Уточнение кристаллической структуры подтвердило имеющиеся литературные данные о принадлежности фаз к структурному типу $ZrCrSi_2$.

Синтезированные образцы исследовали методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии при температуре 300 и 77 К. Полученные спектры можно описать в виде одного или двух дублетов с соотношением интенсивностей 1 : 2, что соответствует кратности позиций Fe. Отсутствие зеемановского расщепления указывает на отсутствие магнитного упорядочения выше 77 К. Природа R-элемента оказывает большое влияние на вид спектра. В ряду R – Hf, Ti, Sc происходит постепенное уменьшение квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и различия в данных величинах для двух позиций Fe, что приводит к вырождению двух дублетов для R – Ti, Hf в один в случае R – Sc. Магнитные измерения $ScFeGe_{2-x}Sn_x$ также не показали явных признаков магнитного упорядочения при температурах от 4.2 до 300 К и низкую намагниченность (не выше 0.025 μB) даже при низкой температуре и высокой напряженности поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-13-00006.

[1] Ярмолюк, И.П., Сикирица М., Аксельруд Л.Г., Лысенко Л.А., Гладышевский Е.И. *Кристаллография 27 (1982) 1090-1093*.
[2] J. Steinmetz, G. Venturini, B. Roques, N. Engel, B. Chabot and E. Parthé. *Acta Crystallographica B 38 (1982) 51-57*.
[3] G. Venturini, M. Meot-Meyer, B. Roques. *Journal of the Less Common Metals 107(2) (1985) L5-L7*.

Авторский указатель

Арбанас С. 68
Артемов Д.А. 70
Астахов Н.В. 218
Бадулина А.О. 119
Беларева М.А. 220
Беликова Д.Е. 28
Болтков Е.Д. 165
Бузоверов М.Е. 167
Бурлакова М.А. 169
Бутенков Д.А. 121
Быков А.В. 30
Васюта Е.А. 123
Верзун С.А. 170
Витковский В.В. 125
Воробьёва А.А. 222
Галлямов Э.М. 224
Герасимов М.А. 32
Гиппиус А.А. 34
Гирфанова А.Г. 36
Голикова М.В. 71
Гордеева Н.А. 38
Гребенкина А.А. 72
Григорьева О.П. 225
Грушко А.А. 74
Гуторова С.В. 40
Давиденко Н.К. 76
Девянина Н.П. 78
Дмитриев Д.Н. 172
Добровольский А.А. 80
Досаев В.А. 42
Дубов Л.А. 127
Ефимова А.С. 43
Жукова И.Н. 45
Журавлева В.С. 129
Загидуллин К.А. 227
Иброхимов М.М. 229
Иванов С.А. 174
Иванова А.А. 176
Йылмазер Б. 131
Каймонов М.Р. 133
Калужская Е.Н. 178
Каниболоцкий А.В. 231
Каплин А.В. 82
Карпов И.А. 180
Кендин М.П. 182
Киреев В.Е. 233
Корников А.И. 184
Кузнецов А.И. 235
Кузнецов Д.В. 47
Кузнецов К.М. 49
Кульчу А.Н. 237
Кутуков П.С. 83
Левкевич Е.А. 51
Лексина У.М. 186
Леонтьев Н.В. 135
Листова А.Л. 85
Лопатин М.Ю. 137
Лукачева С.М. 239
Лукошкова А.А. 188
Львов А.П. 190
Малинин Н.М. 87
Малышева А.Е. 241
Марагаева В.Н. 243
Маханёва А.Ю. 244
Медведев А.С. 246
Мещерякова Е.А. 192
Мисютин В.А. 53
Митюшев Н.Д. 89
Можаров Я.М. 91
Моськин А.В. 248
Мурашко А.М. 139
Немыгина Е.М. 55
Никандров Н.М. 93
Николаевич Г.В. 250
Ныхрикова Е.В. 194
Ольбрых А.П. 196
Пашков Г.А. 252
Пленкин Д.С. 254
Плешаков Г.А. 95
Подголин С.К. 97
Подлягин.В.А. 141
Полевик А.О. 57
Поташников А.А. 143
Преображенский И.И. 145
Прихно И.А. 99
Пушихина О.С. 197
Рассолова Ю.Р. 147
Рахманов Е.О. 59
Рашитова К.И. 149
Родина Л.С. 151
Рубцов И.Д. 153
Руденко М.А. 155
Рябчикова М.Н. 199
Сабитова И.А. 201
Савельев С.А. 203
Сагитова А.С. 100
Садилов И.С. 102
Самойлова А.А. 157
Семешкина Д.Д. 205
Степанова А.В. 256
Стребко К.С. 159
Татаренко А.Ю. 104
Тетерин Ю.А. 260
Тимофеев Г.М. 106
Товстик О.В. 61
Ушаков Д.А. 207
Фоминых А.Ю. 209
Фрундина В.С. 108
Хафизов А.А. 110
Хвощевская Д.А. 160
Хлопкина Е.В. 211
Чегодин С.В. 262
Черепанова Ю.М. 112
Черноухов И.В. 264
Черткова В.П. 63
Шарифуллин Т.З. 265
Шаульская М.Д 213
Шерстобитов А.В. 114
Ши Сяоюй 258
Шнейдерман А.А. 116
Шуев Н.В. 267
Шуляк А.Т. 65
Эшмаков Р.С. 162
Яковлев Г.Б. 215

XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных
“**Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +**”

проводится при финансовой поддержке
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

грант № 075-15-2021-1353 на реализацию отдельных мероприятий Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2027 годы
“*Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоро-нения радиоактивных отходов*“



Наши спонсоры:

Топливная компания Росатома «ТВЭЛ»

Центр НТИ “Центр технологий снижения антропогенного воздействия”

ООО СЕРВИСЛАБ

АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Техническую поддержку осуществляет
компания MESOL

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

www.spectro-systems.ru

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки	~ 1200*760*900
2. Одна сторона (две стороны) 3 перчатки	~ 1500*760*900
3. Одна сторона (две стороны) 4 перчатки	~ 1900*760*900
4. Одинарная система газоочистки	~ 600*800*850
5. Двойная система газоочистки	~ 600*900*850



Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N2, Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (20ОС, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



Реализованные проекты







АО “Спектроскопические системы”
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д 31
тел/факс: +7 (495) 926-38-48
info@spectro-systems.ru
www.spectro-systems.ru

СервисЛаб
ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Оборудование для научных исследований и химического анализа ведущих мировых производителей

Спектроскопия
оборудование для молекулярной, атомной спектроскопии и рентгеновского анализа

Микроскопия
оптические микроскопы, микроспектрофотометры

Хроматография
системы для газовой хроматографии и ВЭЖХ, приставки для ввода проб, специализированные анализаторы

Термоанализ
приборы для калориметрии, термогравиметрии и термомеханического анализа

Криогеника
сверхпроводящие магниты и системы измерения физических свойств материалов

Электрохимия
Электрохимические анализаторы, потенциостаты, гальваностаты, ...



www.servicelab.ru

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963

PerkinElmer For the Better

AB SCIEX

CRAIC TECHNOLOGIES

CRYOGENIC CRYOGENIC LIMITED

Энергия +



Водородная энергетика — отрасль энергетики, основанная на использовании водорода в качестве средства для генерации, хранения и транспортировки энергии. Водород является чистым и универсальным топливом, которое может быть произведено из различных источников, включая воду.
Водородные технологии позволят создать устойчивую и экологически чистую систему энергоснабжения, сделать «зеленой» промышленность и транспорт.
По самым консервативным оценкам к 2050 году роль водорода в мировом энергобалансе может составить порядка 20%. Фактически он будет сопоставим с такими энергоносителями, как газ, нефть, уголь.

Солнечная энергетика основана на преобразовании энергии солнечного излучения в электричество или другие формы полезной энергии.
В солнечных панелях выработка электричества основана на явлении внутреннего фотоэффекта.
Эта технология является возобновляемой и экологически чистой, не производит выбросы парниковых газов и имеет потенциал для обеспечения устойчивого источника энергии.
В настоящее время на солнечные батареи расходуется 90% производимого в мире чистого кремния и 20% мирового потребления серебра.
В настоящее время также активно разрабатываются фотоэлектрохимические ячейки (ячейки Гретцеля) и солнечные элементы, основанные на гибридных перовскитах.





Атомная энергетика основана на использовании ядерного деления атомов для производства энергии.
Ядерные реакции могут высвобождать огромное количество энергии, которая затем используется для приведения в действие турбин и производства электричества.
В настоящее время доля атомной энергии в мировом производстве электроэнергии составляет около 10%.
Атомная энергетика обладает высокой энергетической эффективностью, но также вызывает вопросы безопасности и управления радиоактивными отходами.

Иллюстрации с сайта yandex.ru