



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**XIX Всероссийская конференция молодых ученых**

**«Актуальные проблемы неорганической химии:  
материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**

## **Программа лекций и тезисы докладов участников**



**МГУ имени М.В. Ломоносова, 13-15 ноября 2020 г.**

Проводится  
**ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ**  
компаний  
СЕРВИСЛАБ  
СОКТРЕЙД  
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

**ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКЕ**  
профессионального организатора конгрессов  
[www.mesol.ru](http://www.mesol.ru)



ISBN 978-5-6043721-4-2



9 785604 372142

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

# АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ, ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

*XIX Конференция молодых ученых*

Москва, МГУ,  
13-15 ноября 2020 г.

# ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

## **I Неорганические материалы для генерирования энергии**

- Катодные и анодные материалы химических источников тока (литий-ионные, металл-гидридные, Cd-Ni, свинцовые, литиевые...)
- Материалы для топливных элементов
- Материалы для фотовольтаики (солнечные батареи, элементы Гретцеля)
- Материалы для водородной и атомной энергетики
- Проблема экологической безопасности при эксплуатации и утилизации радиоизотопных источников энергии

## **II Неорганические материалы для преобразования энергии**

- Фотоника и люминесценция
- Термоэлектрика
- Магнетокалорика

## **III Хранение и передача энергии**

- Сверхпроводники и приборы на их основе
- Суперконденсаторы

## **IV Синтез и свойства новых неорганических веществ и материалов**

- Синтез новых неорганических соединений, изучение их строения, реакционной способности и функциональных свойств
- Создание и совершенствование новых материалов и изучение их свойств

---

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

---

Председатель	<b>Шевельков Андрей Владимирович</b> д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
Члены программного комитета	<b>Антипов Евгений Викторович</b> д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет МГУ
	<b>Гудилин Евгений Алексеевич</b> д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ
	<b>Казин Павел Евгеньевич</b> д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
	<b>Кауль Андрей Рафаилович</b> д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
	<b>Лукашин Алексей Викторович</b> д.х.н., член-корр. РАН ФНМ МГУ
	<b>Румянцева Марина Николаевна</b> д.х.н., проф. Химический факультет МГУ

---

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

---

Председатель	<b>Морозов Игорь Викторович</b> д.х.н., в.н.с. Химический факультет МГУ
Члены организационного комитета	<b>Волкова Татьяна Борисовна</b> к.х.н. ООО “МЕСОЛ”
	<b>Воробьёва Анна Андреевна</b> студент. Химический факультет МГУ
	<b>Глазунова Татьяна Юрьевна</b> к.х.н., ст. преп. Химический факультет МГУ
	<b>Лиханов Максим Сергеевич</b> к.х.н., н.с. Химический факультет МГУ
	<b>Панин Родион Владиславович</b> к.х.н., доцент Химический факультет МГУ
	<b>Пушихина Ольга Сергеевна</b> аспирант. Химический факультет МГУ
	<b>Фёдорова Анна Александровна</b> к.х.н., доцент. Химический факультет МГУ
Ответственный секретарь	<b>Кузнецова Елена Сергеевна</b> к.х.н., м.н.с. Химический факультет МГУ

---

## КОНТАКТЫ

---

## ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

### «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»

ПЯТНИЦА, 13 ноября

15:30 – 15:40	Торжественное открытие конференции
15:40– 16:20 Лекция 1	профессор, чл.-корр. РАН, д.х.н. <b>Калмыков Степан Николаевич</b> (декан Химического факультета МГУ, заведующий кафедрой радиохимии) <i>«Основные задачи и направления современной радиохимии и радиохимической технологии»</i>
16:25 – 17:05 Лекция 2	в.н.с., к.х.н. <b>Иткис Даниил Михайлович</b> (ФИЦ химической физики им. Н.Н.Семенова РАН; Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) <i>«Безопасность превыше всего: от литий-металлических аккумуляторов к литий-ионным и обратно»</i>
17:05 – 17:20	<b>Перерыв</b>
17:20 – 18:00 Лекция 3	доцент, к.х.н. <b>Карезин Валерий Вячеславович</b> (Директор образовательных проектов Госкорпорации Росатом), <b>к.т.н. Козлов Павел Александрович</b> (Руководитель направления проектного офиса по новым материалам и технологиям частного учреждения «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом») <i>«Основные направления сотрудничества Госкорпорации Росатом с Российскими ВУЗами»</i>
18:05 – 18:45 Лекция 4	к.х.н. <b>Молодык Александр Александрович</b> (Директор ООО «С-Инновации») <i>«Ленты на основе высокотемпературных сверхпроводников: технология производства и применения»</i>

**СУББОТА, 14 ноября**

10:00 – 10:40 Лекция 5	ст.н.с., к.х.н. <b>Дрожжин Олег Андреевич</b> (Химический факультет МГУ, кафедра электрохимии) <i>«Материалы для пост-литий-ионных аккумуляторов»</i>
10:45 – 11:25 Лекция 6	профессор, чл.-корр. РАН, д.х.н. <b>Гудилин Евгений Алексеевич</b> (Химический факультет, кафедра неорганической химии и ФНМ МГУ) <i>«Химия великих перовскитов»</i>
<b>11:25 – 11:40</b>	<b>Перерыв</b>
11:40 – 12:20 Лекция 7	ст.н.с., д.х.н. <b>Уточникова Валентина Владимировна</b> (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) <i>«Особенности КС лантанидов как материалов эмиссионных слоев органических светодиодов (OLED)»</i>
12:25 – 13:05 Лекция 8	профессор, д.х.н. <b>Добровольский Юрий Анатольевич</b> (Институт проблем химической физики РАН, зав. лаб. ионки твердого тела) <i>«Водородная энергетика и водородная экономика: материалы, процессы, устройства»</i>
<b>13:10 – 14:00</b>	<b>Перерыв</b>
14:00 – 14:40 Лекция 9	в.н.с., д.ф.-м.н. <b>Пресняков Игорь Александрович</b> (Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии) <i>«Мессбауэровская диагностика железосодержащих сверхпроводников»</i>
<b>15:00 – 19:00</b>	<b>Заседания секций I- IV</b>
<b>Секция I</b> Доклады a1–a23	Неорганические материалы для генерирования энергии
<b>Секция II</b> Доклады b1–b24	Неорганические материалы для преобразования энергии
<b>Секции III+ IV-1</b> Доклады {c1–c5}+{d1–d26}	Создание и совершенствование новых материалов и изучение их свойств
<b>Секция IV-2</b> Доклады e1–e30	Синтез новых неорганических соединений, изучение их строения, реакционной способности и функциональных свойств

---

## ВОСКРЕСЕНЬЕ, 15 ноября

9:50 – 10:30 Лекция 10	ст.н.с., к.х.н. <b>Романчук Анна Юрьевна</b> (Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии) <i>«Миграция радионуклидов в окружающей среде: от молекулярного до макро уровня»</i>
10:35 – 11:15 Лекция 11	к.х.н. <b>Тарасов Алексей Борисович</b> (ФНМ МГУ, зав. лабораторией новых материалов для солнечной энергетики) <i>«Гибридные перовскиты в фотовольтаике и оптоэлектронике – состояние, направления и перспективы развития»</i>
<b>11:15 – 11:30</b>	<b>Перерыв</b>
11:30 – 12:10 Лекция 12	ст.н.с., к.х.н. <b>Верченко Валерий Юрьевич</b> (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) <i>«Сверхпроводники на основе эндоэдральных кластеров галлия»</i>
<b>12:20– 13:20</b>	<b>Выступление победителей</b>
<b>13:25– 13:40</b>	<b>Подведение итогов и закрытие конференции</b>

**ИНФОРМАЦИЯ  
О ЛЕКТОРАХ**

## Верченко Валерий Юрьевич

<https://istina.msu.ru/profile/Verchenko>

Старший научный сотрудник, кандидат химических наук

**Научные интересы:** сверхпроводники и термоэлектрические материалы, рост монокристаллов.

**Публикации:** 50 научных публикаций.

**Наиболее значимые публикации:**

1. 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<sub>4</sub>Ga<sub>21</sub>-Based Superconductors // Chemistry of Materials. 32 (2020) 6730.*
2. V.Yu. Verchenko, A.V. Mironov, Z. Wei, A.A. Tsirlin, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. *Crystal Growth of Intermetallics from the Joint Flux: Exploratory Synthesis through the Control of Valence Electron Count // Inorganic Chemistry. 58 (2019) 1561.*
3. V.Yu. Verchenko, A.O. Zubtsovskii, Z. Wei, A.A. Tsirlin, M. Marcin, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. *Endohedral Cluster Superconductors in the Mo-Ga-Sn System Explored by the Joint Flux Technique // Inorganic Chemistry. 58 (2019) 15552.*
4. V.Yu. Verchenko, Z. Wei, A.A. Tsirlin, C. Callaert, A. Jesche, J. Hadermann, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. *Crystal Growth of the Nowotny Chimney Ladder Phase Fe<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>: Exploring New Fe-Based Narrow-Gap Semiconductor with Promising Thermoelectric Performance // Chemistry of Materials. 29 (2017) 9954.*
5. V.Yu. Verchenko, R. Khasanov, Z. Guguchia, A.A. Tsirlin, A.V. Shevelkov. *Two-gap superconductivity in Mo<sub>8</sub>Ga<sub>41</sub> and its evolution upon vanadium substitution // Physical Review B. 96 (2017) 134504.*

## Гудилин Евгений Алексеевич

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

*Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, зам. декана ФНМ МГУ*

**Научные интересы:** наноматериалы, плазмоника, фотовольтаика.

**Публикации:** 327 статей, 6 книг, 26 патентов

**Наиболее значимые публикации:**

1. Goodilin E.A., Paul W., Yury G. Nanotechnology facets of the periodic table of elements // *ACS Nano*. — 2019. — Vol. 13, no. 10. — P. 10879–10886.
2. I.Turkevych, S. Kazaoui, N. A. Belich et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // *Nature Nanotechnology*. — 2019. — no. 14. — P. 57–63.
3. A.Y. Polyakov, D. A. Kozlov, V. A. Lebedev et al. Gold decoration and photoresistive response to nitrogen dioxide of ws2 nanotubes // *Chemistry - A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, no. 71. — P. 18952–18962.
4. N.N. Shlenskaya, N. A. Belich, G. Michael et al. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2018. — Vol. 6. — P. 1780–1786.
5. O.E. Eremina, A. A. Semenova, E. A. Sergeeva et al. Surface enhanced raman spectroscopy in modern chemical analysis: achievements and prospects // *Russian Chemical Reviews*. — 2018. — Vol. 87, no. 8. — P. 741–770.

## Добровольский Юрий Анатольевич

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

*Доктор химических наук, профессор, руководитель Центра Компетенций  
НТИ при Институте проблем химической физики  
РАН «Новые и мобильные источники энергии»*

**Научные интересы:** физическая химия новых материалов, ионика твердого тела, электрохимическая шумовая спектроскопия, функциональные материалы для химических источников энергии.

**Публикации:** 23 патента, около 200 научных статей.

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191-220
2. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лафит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – №5. – С.515-527.
3. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Журнал Рос. Хим. Общества им. Д.И. Менделеева. – 2006. – Т.50. – №6. – С.95-104.
4. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Tarasov A.B., Dobrovolskii Yu.A., Tretyakov Yu.D. Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 362. – № 1-2. – P.20- 25.
5. Yurkova A.A., Khakina E.A., Troyanov S.I., Chernyak A., Shmygleva L., Peregudov A.S., Martynenko V.M., Dobrovolskiy Yu.A., Troshin P.A. Arbuzov chemistry with chlorofullerene C60Cl6: a powerful method for selective synthesis of highly functionalized [60]fullerene derivatives // Chem. commun. 2012. V. 48. P. 8916-8918.
6. Yashina L.V., Tikhonov E.V., Neudachina V.S., Zyubina T.S., Chaika A.N., Shtanov V.I., Kobeleva S.P., Dobrovolsky Yu.A. The oxidation of PbTe(100) surface in dry oxygen. // Surface and Interface Analysis. – 2004. – V.36. – № 8. – P.993–996.
7. Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. Solid-state hydrogen sensors based on calixarene-12-phosphatungstic acid composite electrolytes//Sensors and Actuators B Chem., 2016, V. 230. – P. 470-476
8. Novikov D.V., Evschik E.Yu., Berestenko V.I., Yaroslavtseva T.V., Levchenko A.V., Kuznetsov M.V., Bukun N.G., Bushkova O.V., Dobrovolsky Yu.A. Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO2 Li-ion battery anode in LiPF6-based electrolyte//Electrochim. Acta., 2016, V. 208. – P. 109-119
9. Shmygleva L., Sanginov E., Slesarenko N., Chernyak A., Karelin A., Dobrovolsky Yu. Aspects of proton transport in calix(6)arene sulfonic acid//Ionics, 2017, V. 23. Iss. 7. P. 1793-1800



## Дрожжин Олег Андреевич

<https://istina.msu.ru/profile/rapuqe/>

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета МГУ и Центра энергетических систем Сколковского института науки и технологии*

**Научные интересы:** литий-ионные аккумуляторы, натрий-ионные аккумуляторы, синтез материалов, *operando* методы исследования.

**Публикации:** 1 книга, 6 патентов, 49 статей.

**Наиболее значимые публикации:**

1. Drozhzhin, O.A., Sobolev, A.V., Sumanov, V.D., Glazkova, I.S., Aksyonov, D.A., Grebenshchikova, A.D., Tyablikov, O.A., Alekseeva, A.M., Mikheev, I.V., Dovgaliuk, I., Chernyshov, D., Stevenson, K.J., Presniakov, I.A., Abakumov, A.M., Antipov, E.V. *Exploring the Origin of the Superior Electrochemical Performance of Hydrothermally Prepared Li-Rich Lithium Iron Phosphate  $Li_{1+\delta}Fe_{1-\delta}PO_4$*  // *Journal of Physical Chemistry C*. 124 (2020) 126–134
2. Zakharkin, M.V., Drozhzhin, O.A., Ryazantsev, S.V., Chernyshov, D., Kirsanova, M.A., Mikheev, I.V., Pazhetnov, E.M., Antipov, E.V., Stevenson, K.J. *Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type  $Na_{3+x}Mn_xV_{2-x}(PO)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) cathodes for Na-ion batteries* // *Journal of Power Sources*. 470 (2020) 228231
3. Bobyleva, Z.V., Drozhzhin, O.A., Dosaev, K.A., Kamiyama, A., Ryazantsev, S.V., Komaba, S., Antipov, E.V. *Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries* // *Electrochimica Acta*. 354 (2020) 136647.
4. Drozhzhin, O.A., Tertov, I.V., Alekseeva, A.M., Aksyonov, D.A., Stevenson, K.J., Abakumov, A.M., Antipov, E.V.  *$\beta$ - $NaVP_2O_7$  as a Superior Electrode Material for Na-Ion Batteries* // *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 7463-7469.
5. Drozhzhin, O.A., Tereshchenko, I.V., Emerich, H., Antipov, E.V., Abakumov, A.M., Chernyshov, D. *An electrochemical cell with sapphire windows for operando synchrotron X-ray powder diffraction and spectroscopy studies of high-power and high-voltage electrodes for metal-ion batteries* // *Journal of Synchrotron Radiation*. 25 (2018) (2) 468-472.

## Иткис Даниил Михайлович

<https://istina.msu.ru/profile/itkis/>

*Кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических источников тока  
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН*

**Научные интересы:** химические источники тока, ионика твердого тела.

**Публикации:** более 60 статей, 17 патентов.

**Наиболее значимые публикации:**

1. D. Itkis, A. Belova, D. Semenenko, E. Kataev, V. Neudachina, A. Sirotnina, M. Hävecker, D. Teschner, A. Knop-Gericke, P. Dudin, A. Barinov, E. Goodilin, Y. Shao-Horn, L. Yashina. *Reactivity of carbon in lithium-oxygen battery positive electrodes // Nano letters. 13 (2013) 4697.*
2. D. Itkis, J. Velasco-Velez, A. Knop-Gericke, A. Vyalikh, M. Avdeev, L. Yashina. *Probing Operating Electrochemical Interfaces by Photons and Neutrons // ChemElectroChem. 2 (2015) 1427.*
3. A. Belova, D. Kwabi, L. Yashina, Y. Shao-Horn, D. Itkis. *Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li–Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure // The Journal of Physical Chemistry C. 121 (2017) 1569.*
4. V. Vizgalov, T. Nestler, L. Trusov, I. Bobrikov, O. Ivankov, M. Avdeev, M. Motylenko, E. Brendler, A. Vyalikh, D. Meyer, D. Itkis. *Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria // CrystEngComm. 20 (2018) 1375.*
5. A. Rulev, A. Sergeev, L. Yashina, T. Jacob, D. Itkis. *Electromigration in Lithium Whisker Formation Plays Insignificant Role during Electroplating // ChemElectroChem. 6 (2019) 1324.*



## Калмыков Степан Николаевич

<https://istina.msu.ru/profile/KalmykovStepan/>

*Член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой радиохимии, декан Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Область научных интересов:** радиохимия и радиохимическая технология, ядерная медицина, новые методы выделения, разделения, концентрирования радионуклидов.

**Публикации:** автор 240 статей в рецензируемых научных журналах, 11 патентов, 7 монографий.

**Наиболее значимые публикации:**

1. A. P. Novikov, St N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev, and B. F. Myasoedov, Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia, Science 314 (2006), 638–641.
2. A. Yu Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, and J. M. Tour, Graphene oxide for effective radionuclide removal, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013), 2321–2327.
3. A. Yu Romanchuk, S. N. Kalmykov, and R. A. Aliev, Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations, Radiochimica Acta 99 (2011), no. 3, 137–144.
4. S. V. Ermolaev, B. L. Zhuikov, V. M. Kokhanyuk, V. L. Matushko, S. N. Kalmykov, R. A. Aliev, I. G. Tananaev, and B. F. Myasoedov, Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium irradiated with protons up to 141 MeV, Radiochimica Acta 100 (2012), no. 4, 223–229.
5. A. Y. Romanchuk, S. N. Kalmykov, A. V. Egorov, Y. V. Zubavichus, A. A. Shiryaev, O. N. Batuk, S. D. Conradson, D. A. Pankratov, and I. A. Presnyakov, Formation of crystalline  $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles upon sorption of Pu(V,VI) onto hematite, Geochimica et Cosmochimica Acta 121 (2013), 29–40.

## Карезин Валерий Вячеславович

*Директор образовательных проектов Госкорпорации Росатом.  
Окончил химический и социологический факультет МГУ. Кандидат  
химических наук, доцент*

Помимо преподавательской деятельности работал в должности заместителя декана Химического факультета, заместителя проректора в учебном и международном департаменте ректората МГУ. Создавал систему набора иностранных студентов, реализовывал маркетинговую стратегию продвижения МГУ на международных рынках образовательных услуг, отвечал за сотрудничество с крупными компаниями-работодателями.

В 2010 году перешел на работу в Госкорпорацию «Росатом». Организовал систему эффективного взаимодействия государство-вуз-работодатель в атомной отрасли России. В должности директора проектного офиса работает над созданием системы подготовки кадров для стран-партнеров Госкорпорации «Росатом». Руководит проектами сотрудничества с российскими и зарубежными университетами, курирует проект создания и развития НИЯУ МИФИ. Неоднократно награждался премиями в области HR-технологий. Имеет отраслевые награды.



## Козлов Павел Александрович

*Руководитель направления Проектного офиса по новым материалам и технологиям  
Частного учреждения «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом»  
Окончил Физико-химический факультет Московского института стали и сплавов  
(НИТУ МИСиС). Кандидат технических наук.*

После окончания НИТУ МИСиС в 2008 году начал работу в Центральном научно-исследовательском институте технологии машиностроения (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Госкорпорация «Росатом»). В период работы в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» с 2008 по 2019 гг. участвовал в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах по разработке и исследованию новых материалов и технологий для высокотемпературного обоорудования и трубопроводов, работающих под давлением, перспективных проектов ТЭС и АЭС. Руководит проектами в области управления жизненным циклом оборудования АЭС и разработки новых материалов.

Лауреат премии правительства в области науки и техники для молодых ученых.

## Молодык Александр Александрович

*Кандидат химических наук, генеральный директор ООО «С-Инновации»*

**Научные интересы:** высокотемпературная сверхпроводимость, оксидные пленки, неорганическое материаловедение.

**Публикации:** 2 патента, около 50 статей.

**Наиболее значимые публикации:**

1. S Samoilenkov, A Molodyk, S Lee, V Petrykin, V Kalitka, I Martynova, A Makarevich, A Markelov, M Moyzykh, A Blednov *Customised 2G HTS wire for applications // 2015 Supercond. Sci. Technol. 29 024001*
2. S Lee, V Petrykin, A Molodyk, S Samoilenkov, A Kaul, A Vavilov, V Vysotsky, S Fetisov *Development and production of second generation high Tc superconducting tapes at SuperOx and first tests of model cables // 2014 Supercond. Sci. Technol. 27 044022*
3. V Chepikov, N Mineev, P Degtyarenko, S Lee, V Petrykin, A Ovcharov, A Vasiliev, A Kaul, V Amelichev, A Kamenev, A Molodyk, S Samoilenkov *Introduction of BaSnO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> artificial pinning centres into 2G HTS wires based on PLD-GdBCO films. Phase I of the industrial R&D programme at SuperOx // 2017 Supercond. Sci. Technol. 30 124001*
4. Alexander A Molodyk, Igor E Korsakov, Mikhail A Novojilov, Igor E Graboy, Andrey R Kaul, Georg Wahl *Volatile Surfactant-Assisted MOCVD: Application to LaAlO<sub>3</sub> Thin-Film Growth // 2000 Chemical Vapour Deposition 6(3) 133-138*
5. A Molodyk, M Novozhilov, S Street, L Castellani, A Ignatiev *All-MOCVD technology for coated conductor fabrication // 2011 IEEE transactions on applied superconductivity 21 (3), 3175-3178*



## Пресняков Игорь Александрович

<https://istina.msu.ru/profile/ipresniakov/>

*Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии*

**Область научных интересов:** мессбаэровская диагностика электронных явлений, связанных с зарядовым, орбитальным и спиновым упорядочениями в твердофазных системах: мультиферроики, литий-ионные катодные материалы, железосодержащие сверхпроводники, системы, проявляющие спин-кроссовер и переход изолятор-металл. Молекулярные магнетики. Изучение соединений с фрустрированными обменными взаимодействиями и модулированной магнитной структурой. Необычные зарядовые и спиновые состояния металлов в соединениях, синтезированных при высоком давлении.

**Публикации:** опубликовано более 200 статей, является соавтором 3 книг.

### Основные публикации последних лет:

- 1)  $^{61}\text{Ni}$  Nuclear Forward Scattering Study of Magnetic Hyperfine Interactions in Double Perovskites  $\text{A}_2\text{NiMnO}_6$  (A = Sc, In, Tl) // Sobolev Alexey V., Glazkova Iana S., Akulenko Alena A., Sergueev Ilya, Chumakov Alexander I., Wei Yi, Belik Alexei A., Presniakov Igor A. *Journal of Physical Chemistry C*, 123, 23628-23634 (2019)
- 2) Synthesis and Characterization of Sodium–Iron Antimonate  $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ : One–Dimensional Antiferromagnetic Chain Compound with a Spin–Glass Ground State // Uma Sitharaman, Vasilchikova Tatyana, Sobolev Alexey, Raganyan Grigory, Sethi Aanchal, Koo Hyun–Joo, Whangbo Myung–Hwan, Presniakov Igor, Glazkova Iana, Vasiliev Alexander N., Streltsov Sergey, Zvereva Elena *Inorganic Chemistry*, 58, 11333-11350 (2019)
- 3) Magnetic Hyperfine Interactions in the Mixed–Valence Compound  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  from Mössbauer Experiments // Sobolev Alexey V., Akulenko Alena A., Glazkova Iana S., Belik Alexei A., Furubayashi Takao, Shvanskaya Larisa V., Dimitrova Olga V., Presniakov Igor A. *Journal of Physical Chemistry C*, 122, 19767-19776 (2018).
- 4) The Role of Semilabile Oxygen Atoms for Intercalation Chemistry of the Metal–Ion Battery Polyanion Cathodes // Tereshchenko Ivan V., Aksyonov Dmitry A., Drozhzhin Oleg A., Presniakov Igor A., Sobolev Alexey V., Zhugayevych Andriy, Striukov Daniil, Stevenson Keith J., Antipov Evgeny, Abakumov Artem M. *Journal of the American Chemical Society*, 140, 3994-4003 (2018).
- 5) Modulated magnetic structure of  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ , as seen by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy // Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Pankratov D.A., Presniakov I.A. *Physical Review B*, 97, 104415-1-104415-9 (2018).

## Романчук Анна Юрьевна

<https://istina.msu.ru/profile/username/IstinaResearcherID> (IRID): 1585693

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры радиохимии  
химического факультета МГУ*

**Научные интересы:** химия актинидов, поведение радионуклидов в окружающей среде, сорбция: экспериментальное определение и термодинамическое описание, наночастицы

**Публикации:** более 40 статей.

**Наиболее значимые публикации:**

1. Gerber E., Romanchuk A.Yu., Pidchenko I., Amidani L., Rossberg A., Hennig C., Vaughan G. B. M., Trigub A., Egorova T., Bauters S., Plakhova T., Hunault M.O.J.Y., Weiss S., Butorin S.M., Scheinost A.C., Kalmykov S.N., and Kvashnina K.O. The missing pieces of the PuO<sub>2</sub> nanoparticle puzzle // *Nanoscale*, 2020, DOI: 10.1039/d0nr03767b. IF = 6,970
2. Kvashnina K.O., Romanchuk A.Y., Pidchenko I., Amidani L., Gerber E., Trigub A., Rossberg A., Weiss S., Popa K., Walter O., Caciuffo R., Scheinost A.C., Butorin S.M., Kalmykov S.N. A novel meta-stable pentavalent plutonium solid phase on the pathway from aqueous Pu(VI) to PuO<sub>2</sub> nanoparticle // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 17558. IF = 12.257
3. Plakhova, T.V., Romanchuk, A.Yu., Butorin, S.M., Konyukhova, A.D., Egorov, A.V., Shiryayev, A.A., Baranchikov, A.E., Dorovatovskii, P.V., Huthwelker, T., Gerber, E., Bauters, S., Sozarukova, M.M., Scheinost, A.C., Ivanov, V. K., Kalmykov, S.N., Kvashnina, K.O. Towards the surface hydroxyl species in CeO<sub>2</sub> nanoparticles // *Nanoscale*, 2019,11, 18142-18149. IF = 6.970
4. Romanchuk A.Yu, Plakhova T.V., Egorov A.V., Egorova T.B., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Kalmykov S.N. Redox-mediated formation of plutonium oxide nanoparticles. // *Dalton Trans.*, 2018, 47, 11239-11244. Doi: 10.1039/C8DT02396D. IF = 4,099
5. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Batuk O.N., Conradson S.D., Pankratov D.A., Presnyakov I.A. *Formation of crystalline PuO<sub>2+x</sub>·nH<sub>2</sub>O nanoparticles upon sorption of Pu(V,VI) onto hematite. Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v.121, p.29-40. IF=3,884



## 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*

**Научные интересы:** фотовольтаика, фотокатализ, оксиды переходных металлов, гибридные материалы, механизмы гетерогенных реакций и процессов фазообразования.

**Публикации:** общее количество 35 (не считая тезисов).

**Наиболее значимые публикации:**

1. Ivan Turkevych, Said Kazaoui, Nikolai A. Belich, Aleksei Y. Grishko, Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Toshiyuki Urano, Shinji Aramaki, Sonya Kosar, Michio Kondo, Eugene A. Goodilin, Michael Graetzel, Alexey B. Tarasov. *Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics // Nature Nanotechnology, 2019, 14, pp. 57-63.*
2. Andrey A. Petrov, Sergey A. Fateev, Yan V. Zubavichus, Pavel V. Dorovatovskii, Victor N. Khrustalev, Irina A. Zvereva, Andrey V. Petrov, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. *Methylammonium Polyiodides: Remarkable Phase Diversity of the Simplest and Low-melting Alkylammonium Polyiodide System // Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10, pp. 5776-5780.*
3. Nikolai A. Belich, Andrey A. Petrov, Pavel O. Rudnev, Nikita M. Stepanov, Ivan Turkevych, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. *From metallic lead films to perovskite solar cells through lead conversion with polyhalides solutions // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 18, pp. 20456–20461.*
4. Natalia N. Udalova, Andrey S. Tutantsev, Qi Chen, Anastasia Kraskov, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. *New features of photochemical decomposition of hybrid lead halide perovskites by laser irradiation // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 11, pp. 12755-12762.*
5. Andrey A. Petrov, Sergey A. Fateev, Victor N. Khrustalev, Yumao Li, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov. *Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization // Chemistry of Materials, 2020, in press.*

## Уточникова Валентина Владимировна

<https://istina.msu.ru/profile/kernelle/>

*Доктор химических наук, с.н.с. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, руководитель группы Люминесценции лаборатории Химии координационных соединений*

**Научные интересы:** люминесцентные материалы, координационные соединения лантанидов, OLED, люминесцентная термометрия, люминесцентная биовизуализация.

**Публикации:** 3 книги, 13 патентов, 58 статей.

**Наиболее значимые публикации:**

1. Уточникова В.В., *Люминесценция органических, металл-органических и координационных соединений. М.: Издательские решения (2018)*
2. Utochnikova V., Kalyakina A., Bushmarinov I., Vashchenko A., Marciniak L., Kaczmarek A., Van Deun R., Braese S., Kuzmina N. *Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLED. J. Mater. Chem. C, 4, 2016, 9848–9855*
3. Kalyakina A., Utochnikova V., Zimmer M., Dietrich M., Kaczmarek A., Van Deun R., Vashchenko A., Goloveshkin A., Nieger M., Gerhards M., Schepers U., Bräse S. *Remarkable high efficiency of red emitters using Eu(III) ternary complexes. Chem. Commun., 54, 2018, 5221-5224*
4. Kovalenko A., Rublev P., Tcelykh L., Goloveshkin A., Lepnev L., Burlov A., Vashchenko A., Marciniak Ł., Magerramov A., Shikhaliyev N., Vatsadze S., Utochnikova V. *Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-n-(aryloyl)hydrazones – universal luminescent materials. Chem. Mater. 31(3), 2019, 759-773*
5. Utochnikova V., *The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and structure of lanthanide coordination compounds. Coord. Chem. Rev., 2019, 398, 2019, 11300*

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 1.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

# УПРАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Алексеевко А.А., Могучих Е.А., Павлец А.С., Паперж К.О., Новомлинский И.Н.

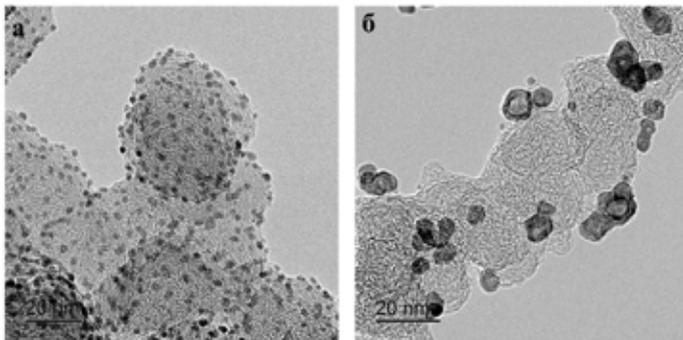
*Химический факультет Южного федерального университета,  
344090, Ростов-на-Дону, Россия, ул. Зорге, 7  
e-mail aalekseenko@sfedu.ru*

Наночастицы платины или ее сплавов нанесенные на микрочастицы углеродных носителей являются наилучшими на сегодняшний день электрокатализаторами для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ). Эффективность использования платиносодержащего катализатора в НТЭ определяется, в первую очередь, величиной масс-активности в реакции восстановления кислорода (РВК) и способностью материала сохранять в процессе эксплуатации данные характеристики, то есть стабильностью [1]. Добиться сочетания высоких значений каталитической активности и стабильности не просто, поскольку эти параметры антибатно зависят от структурно-морфологических характеристик электрокатализаторов, таких как средний размер наночастиц, характер пространственного их распределения на поверхности носителя, состав и архитектура биметаллических наночастиц [2]. Для решения проблемы создания высокоэффективных катализаторов мы выделили несколько подходов: разработка способов синтеза для получения катализаторов с равноразмерными наночастицами платины, легирование Pt (использование биметаллических наночастиц), применение допированного углеродного, а также композиционного носителей.

Полученные Pt/C катализаторы разработанным жидкофазным способом синтеза характеризуются узким размерным распределением наночастиц, равномерностью распределения частиц платины на поверхности углеродного носителя, а также повышенной активностью и стабильностью в сравнении с коммерческими аналогами (рис. 1а) [1].

Изучение электрохимического поведения PtCu<sub>x</sub>/C катализаторов, проведенное нами ранее [2], также показало повышение активности и снижение степени деградации электрокатализаторов на основе биметаллических платиномедных наночастиц с особой архитектурой (оболочка-ядро, градиент) по сравнению с Pt/C (рис. 1б). Отметим, что проблема негативного влияния катионов меди, образующихся в результате ее селективного растворения из PtCu наночастиц, на проводимость протонопроводящей мембраны, по-видимому, может быть элиминирована за счет предобработки – превращения alloy PtCu<sub>x</sub>/C материалов в de-alloyed PtCu<sub>x-y</sub>/C катализаторы с аналогичными функциональными характеристиками. Проведенное тестирование de-alloyed PtCu<sub>x</sub>/C катализаторов в мембрано-электродном блоке подтвердило высокую активность и повышенную стабильность материалов [2].

На последнем этапе исследования определено, что допирование углеродных материалов азотом дают возможность получить носители, а затем Pt/C(N) катализаторы, демонстрирующие более высокую активность в РВК и более высокую стабильность, по сравнению с коммерческими аналогами Pt/C. Так же нами ранее было показано, позитивное влияние диоксида олова в составе композитного углеродного носителя на активность платины в реакции электроокисления метанола (РЭОМ).



**Рис. 1.** Фотографии микроstructures Pt/C катализатора (а), PtCu/C катализатора со структурой оболочка-ядро (б).

В перспективе планируется применить полученные знания о допированных и композитных носителях к получению de-alloyed катализаторов с пониженным содержанием платины, характеризующихся высокой активностью в основных токообразующих реакциях - РВК и РОЭМ, и высокой стабильностью в длительных стресс-тестированиях. Так же на наш взгляд является важным предложить критерии выбора катализаторов с оптимальным соотношением активности и стабильности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.*

- [1] Anastasia A. Alekseenko, Evgenia A. Ashihina, Svetlana P. Shpanko, Vadim A. Volochaev, Olga I. Safronenko, Vladimir E. Guterman, *Applied Catalysis B: Environmental* 226 (2018) 608-615.
- [2] Vladislav S. Menshchikov, Anastasia A. Alekseenko, Vladimir E. Guterman, A Tomasov, Olga I. Safronenko *Nanomaterials* 10 (2020) 742-754.

# ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДА КОБАЛЬТА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Восканян Л.А., Каменский М.А., Осмоловский М.Г., Елисеева С.Н., Осмоловская О.М.

*СПбГУ, Институт химии  
198504, Университетский пр. д. 26, Санкт-Петербург, Россия,  
e-mail vosk\_lys@mail.ru*

На сегодняшний день активно проводится разработка новых материалов для электродов литий-ионных батарей, направленная на повышение их безопасности, длительности работы и емкости. Оксиды переходных металлов исследуются как потенциальные электродные материалы благодаря их уникальной электрохимической реакционной способности, и среди них наиболее перспективен  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с высоким значением теоретической емкости (890  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). Однако, в литературе практически отсутствует информация о влиянии таких морфологических параметров как размер, форма, фазовый состав наночастиц, размер кристаллитов на электрохимические характеристики конечного материала. В связи с этим, целью данной работы являлось получение наночастиц оксидов кобальта с различными морфологическими параметрами для установления их влияния на электрохимические характеристики.

Образцы были получены гидротермальным методом, изменение морфологических параметров проводили путем варьирования температуры и длительности синтеза, а также природы источника гидроксил-ионов. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом методов: РФА (фазовый состав, параметры решетки и размер кристаллитов), ПЭМ и БЭТ (форма и размер наночастиц), ИК-спектроскопии (состав поверхности).

Показано, что при синтезе при низких температурах в качестве основной образуется фаза гидроксида кобальта с примесью  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , при повышении температуры синтеза ее доля уменьшается вплоть до полного исчезновения; размер кристаллитов увеличивается от 29 до 72 нм с ростом температуры, размеры наночастиц составляют менее 100 нм, при этом удельная площадь поверхности уменьшается с 23 до 5  $\text{m}^2/\text{г}$ . Увеличение длительности синтеза с 2 до 5 часов при низкой температуре не позволяет избавиться от дополнительной фазы.

Изучение электрохимических характеристик проводили методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии; образцы выступали в качестве анодов. Показано, что начальная ёмкость увеличивается с уменьшением размера кристаллитов. Стабильность емкостного отклика для электродных материалов на основе оксида кобальта, как при различных токах, так и при длительном циклировании возрастает при переходе от сферических частиц к кубическим, дополнительным фактором является размер кристаллитов.

Таким образом, установлено, что морфологические параметры наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оказывают значительное воздействие на его электрохимические характеристики.

*Авторы работы выражают благодарность РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».*



# МОРФОЛОГИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ СЛОЁВ $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Гордеева Е.О.\*, Росляков И.В.\*\*\*,\*\*\*, Лысков Н.В.\*\*\*\*, Напольский К.С.\*\*\*

\* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: elenagordeeva\_fnm@mail.ru*

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

\*\*\* *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, 119991, Москва, Россия*

\*\*\*\* *Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432,  
Черноголовка, Россия*

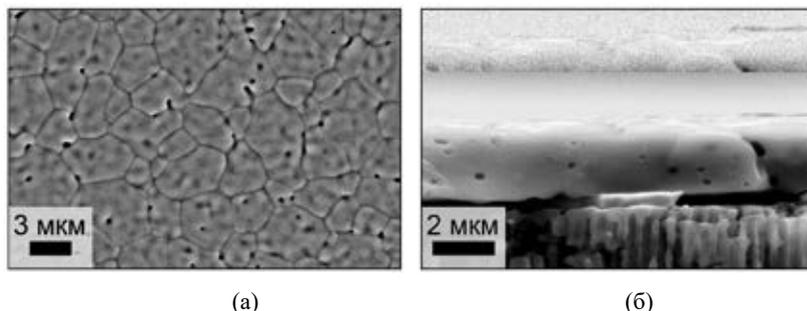
Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, – широко используемый твердый электролит для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Преимуществами данного материала являются высокая кислород-ионная проводимость, отсутствие электронной проводимости, термическая стабильность, механическая устойчивость и относительно низкая себестоимость. Основным недостатком существующих ТОТЭ является высокая рабочая температура, что обуславливает достаточно жесткие требования к используемым функциональным материалам и высокую стоимость технологии ТОТЭ. Для повышения экономической привлекательности ТОТЭ необходимо добиться снижения рабочих температур до 500–700 °С без существенного увеличения сопротивления твердого электролита. Один из подходов к решению данной задачи состоит в уменьшении толщины слоя электролита до значений менее 10 мкм. Это может быть реализовано путем перехода от традиционной электролит-поддерживающей конструкции ТОТЭ (толщина слоя твердого электролита ~ 300 мкм) к многослойным структурам катод/электролит/анод, формируемым на поверхности пористой несущей основы. Перспективным кандидатом на роль несущей основы является анодный оксид алюминия (АОА) благодаря наличию прямых каналов, которые могут быть использованы для доставки топлива к одному из электродов топливной ячейки, высокой термической стабильности пористой структуры и близости коэффициента термического расширения с соответствующей величиной для традиционных материалов ТОТЭ.

Целью данной работы являлся поиск подходов к получению слоёв  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (YSZ) микронной толщины на поверхности АОА с последующим рекристаллизационным отжигом, изучение их морфологии и электрохимических свойств.

Пористую несущую основу формировали методом анодирования алюминия в 0.1 М  $H_3PO_4$  при 195 В. Последующий многостадийный отжиг приводит к кристаллизации АОА в фазу корунда и позволяет получить материал, пористая структура которого устойчива при 1400 °С. Диаметр пор АОА равен  $346 \pm 53$  нм, пористость ~ 40%, проницаемость по азоту  $1163 \pm 45$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч).

Суспензию YSZ с размером частиц около 100 нм наносили на поверхность АОА методом центрифугирования по двухстадийной программе (500 об./мин. в течение 5 секунд, 3000 об./мин. в течение 60 секунд). Согласно данным дилатометрии, спекание YSZ толщине

ной ~ 5 мкм на поверхности АОА происходит при температурах выше 1200 °С. Оптимизированные условия рекристаллизации твердого электролита включают отжиг структур YSZ/АОА по двухстадийной методике при температурах 1500/1300 °С и приводят к спеканию частиц с формированием газоплотного керамического покрытия, состоящего из кристаллитов с латеральными размерами 1–4 мкм (рис. 1).



**Рис. 1.** Данные растровой электронной микроскопии, иллюстрирующие поверхность (а) и поперечный срез (б) пористой несущей основы АОА с тонким слоем твердого электролита YSZ после двухстадийной термической обработки (1500 °С – 10 минут, 1300 °С – 10 часов).

Продольная ионная проводимость слоя YSZ измерена четырехконтактным методом на постоянном токе с использованием платиновых электродов в диапазоне температур 550 – 900 °С на воздухе. Полученные величины составляют  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  См/см и попадают в диапазон значений, характерных для слоев твердого электролита в ТОТЭ, а также сопоставимы с проводимостью объемных керамических материалов YSZ.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-29-11097).*



## СОЗДАНИЕ МАССИВОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Гордеева Е.О.\* , Леонтьев А.П.\*\*\*, Росляков И.В.\*\*\*\*, Напольский К.С.\*\*\*

\* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail elenagordeeva\_fm@mail.ru*

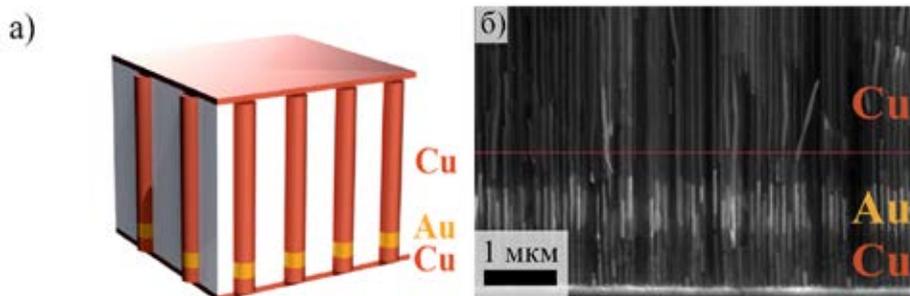
\*\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

\*\*\* *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии  
наук, 119991, Москва, Россия*

В современной аналитической химии огромное значение имеют электрохимические методы анализа, к преимуществам которых традиционно относят экспрессность проведения измерений и простоту инструментального оформления. На сегодняшний день в этой области широкое распространение получили микроэлектроды, характерный диаметр которых варьируется от 1 до 25 мкм. Переход от макро- к микроэлектродам привел к значительному увеличению эффективности анализа. Для микроэлектродов предельный диффузионный ток линейно увеличивается с радиусом, а, следовательно, отношение фарадеевского и ёмкостного токов возрастает с уменьшением размера электрода пропорционально  $1/r$ . В результате с уменьшением радиуса существенно увеличивается соотношение сигнал/шум, что позволяет понизить предел обнаружения аналита. Дальнейшее уменьшение размеров электродов до субмикронного уровня может усилить описанный выше эффект, однако приводит к резкому увеличению сложности и стоимости изготовления сенсоров. Темплатное электроосаждение является перспективным методом формирования наноструктур, при этом ранее не применявшимся для решения данной проблемы.

Целью работы является формирование массивов металлических нанозлектродов с микронным заглублением относительно поверхности с помощью темплатного электроосаждения для высокоэффективных электрохимических сенсоров.

В качестве темплата использовались пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА), полученные путём анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при 40 В при температуре 20 °С. Диаметр пор АОА составил  $34 \pm 3$  нм, расстояние между порами  $98 \pm 10$  нм, толщина  $50 \pm 1$  мкм. В ходе работы путем электрохимической кристаллизации металлов в порах АОА получены массивы нанонитей, состоящие из трех сегментов Cu-Au-Cu (рис. 1). Длину сегментов контролировали кулонометрически. Осаждение меди проводили из коммерческого электролита Экомет МБ-16 при потенциале  $-0,1/-0,2$  В (для нижнего/верхнего сегмента, соответственно) относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}}$  с предварительным импульсом зарождения. Длина нижнего медного сегмента составляла от 1 до 7 микрон, что позволяет контролируемо варьировать заглубление массива электродов относительно поверхности темплата. Формирование золотого сегмента (длина 1 – 20 мкм) осуществляли из коммерческого электролита Экомет 04-3Г при потенциале  $-1$  В с предварительным импульсом зарождения.



**Рис. 1.** Схема (а) и РЭМ изображение скола (б) полученного массива

Подобранные в работе условия осаждения позволяют добиться однородного в пределах 10% фронта роста для каждого из сегментов. Это приводит к равномерному заполнению темплата и формированию сплошного медного слоя на верхней поверхности, который обеспечивает электрический контакт для ~ 45 % нанoeлектродов. В работе также показано, что нижний медный сегмент длиной несколько микрон может быть химически вытравлен в смеси пероксида водорода и серной кислоты, что открывает перспективы формирования сенсорного слоя на поверхности золотых наноразмерных электродов заглубленных относительно поверхности темплата.

*Работа выполнена при поддержке гранта МК-1959.2020.3 (соглашение № 075-15-2020-264).*



## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НА МЕЖ- ЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИТИЕВЫХ АНОДОВ

Гужеченко А.Т.\* , Кондратьева Е.О.\* Рулев А.А.\*

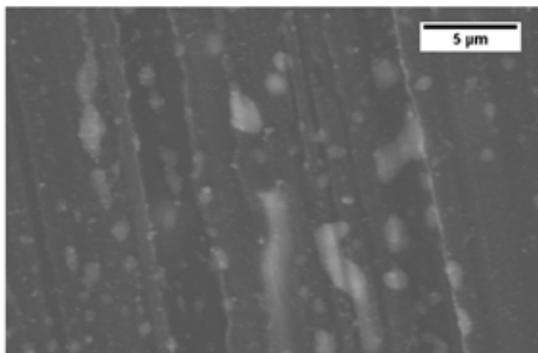
\* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119234, Москва, Россия e-mail: guzhechenko@inorg.chem.msu.ru*

Высокая удельная ёмкость и низкий электродный потенциал металлического лития делает его привлекательным для использования в химических источниках тока, к примеру, в литий-кислородных и литий-серных аккумуляторах. Ключевой проблемой металлического литиевого отрицательного электрода является склонность лития к неоднородному осаждению в процессе заряда: на поверхности электрода формируются металлические игольчатобразные структуры, называемые вискерами. Их формирование ведет за собой значительную потерю кулоновской эффективности аккумулятора после нескольких зарядно-разрядных циклов, а также создаёт риск возникновения короткого замыкания при достижении литиевым вискером противоположного электрода. [1] Данные проблемы приводят к невозможности коммерциализации перезаряжаемых аккумуляторов с литиевым металлическим отрицательным электродом.

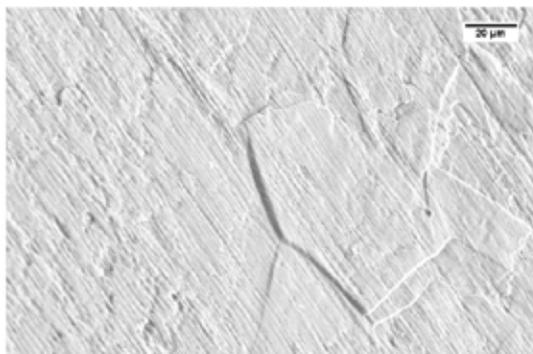
Считается, что одним из ключевых факторов, приводящих к образованию литиевых игольчатых структур вместо равномерного слоя, является механическое напряжение, которое возникает в процессе осаждения лития под пассивирующий слой (SEI), формирующийся на поверхности электрода за счет реакции металлического лития с компонентами электролита. [2] Возникающее механическое напряжение приводит к транспорту атомов лития вдоль межзеренных границ и по поверхности электрода к основаниям некоторых зерен, из которых и формируются вискеры.

Для подавления роста игольчатых структур нами было предложено заблокировать диффузию атомов посредством добавления натрия, то есть примеси, которая должна сегрегироваться на границах зерен и поверхности металла.

Литий-натриевые смеси с различным содержанием натрия были получены методом сплавления. Методом растровой электронной микроскопии было исследовано распределение металлов в смесях при варьировании содержания натрия, а также изучено влияние данной примеси на морфологию электроосажденного лития. Было отмечено, что при гальваностатическом осаждении лития на чистый литий на кривой напряжения возникает минимум, который, по-видимому, соответствует началу зародышеобразования вискерообразования. В промежутке времени до минимума наблюдается эффект выпирания зерен, связанный с диффузией атомов лития к основанию зерен на поверхности металла. В ходе работы мы пришли к выводу, что при повышении концентрации натрия в смеси наблюдается сокращение времени до начала зародышеобразования при электроосаждении. Это может свидетельствовать о блокировке зеренно-границной диффузии.



**Рисунок 1.** РЭМ-снимок литий-натриевой смеси до осаждения с содержанием натрия 5% (масс.).



**Рисунок 2.** РЭМ-снимок приподнятого в процессе электроосаждения зерна на поверхности литиевого отрицательно электрода.

- [1] Liu H. et al. Recent advances in understanding dendrite growth on alkali metal anodes //EnergyChem. – 2019. – Т. 1. – №. 1. – С. 100003.
- [2] He Y. et al. Origin of lithium whisker formation and growth under stress // Nat. Nanotechnol. 2019. Vol. 14, № 11. P. 1042–1047.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА ГРАФЕНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, ИММОБИЛИЗОВАННОМ НА СЛОЕ ДИЭЛЕКТРИКА

Егорин Д.Д.\*., Иткис Д.М.\*., Белова А.И.\*.

\*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
email: egorindom@yandex.ru

В нашей лаборатории было обнаружено одно интересное свойство графена: графеновый электрод, иммобилизованный на тонком слое диэлектрика, демонстрирует такие же скорости гетерогенного переноса электрона, как и объемный графитовый электрод

В ходе работы была получена серия образцов алюминиевой фольги с различной толщиной оксидного слоя методом анодирования в 0,1 М НЗРО<sub>4</sub>. Для определения толщины оксидной пленки серия образцов была исследована методом РФЭС. Конкретно, были получены интегральные интенсивности Al 2p пиков для металлического и оксидного алюминия, и с помощью отношения были вычислены толщины образцов с наиболее тонким слоем оксида (табл. 1). При помощи комбинации методов РФЭС и Оже-спектроскопии, совмещенной с травлением аргоновой пушкой, была проанализирована толщина полученного слоя оксида (табл. 2).

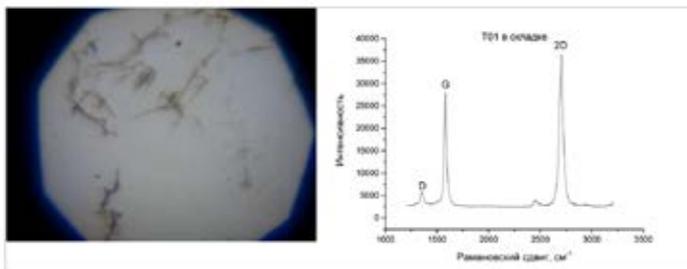
Образец	T01	T02	T03	T04	T09	T08
Средняя толщина, нм	4,6	4,8	4,3	3,4	9,2	12,1

**Таблица 1.** Толщина наиболее тонких образцов, измеренная методом РФЭС.

Образец	T05	T06	T07	T02
Толщина, нм	37±2	19±1	16±1	4,8±0,5

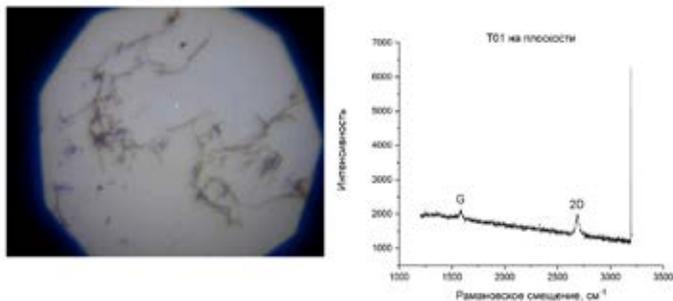
**Таблица 2.** Толщина образцов, измеренная методом Оже-спектроскопии.

Для оценки качества переноса графена, образцы были проанализированы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На основании анализа соотношения интенсивностей G, D и 2D мод в спектрах углерода, было установлено, что на основной части поверхности образцов иммобилизован однослойный графен (Рис 1,2).



**Рисунок 1.** Слева: изображение с микроскопа места съемки (складка).

Справа: спектр комбинационного рассеяния в складке.

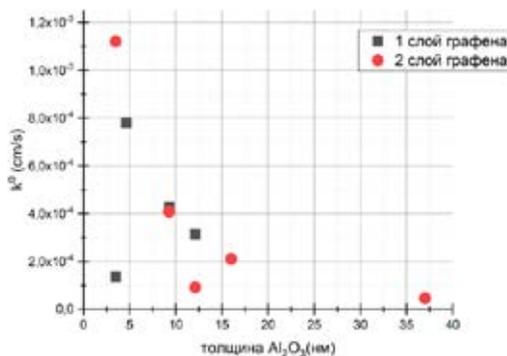


**Рисунок 2.** Слева: изображение с микроскопа места съемки (плоскость). Справа: спектр комбинационного рассеяния на плоскости.

С целью минимизации влияния дефектов, также были проведены исследования на образцах, на которых иммобилизованы 2 слоя графена.

Для исследования электрохимических свойств графеновых электродов была выбрана модельная система ферроцен/ферроцений ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Данные об электрохимических свойствах графеновых электродов были получены методом циклической вольтамперометрии. Константы гетерогенного переноса были посчитаны методом Никольсона из разницы потенциалов катодного и анодного пиков (Рис. 3).



**Рисунок 3.** График полученных значений константы гетерогенного переноса электрона, в зависимости от толщины диэлектрического слоя.

Была получена экспериментальная зависимость константы скорости переноса электрона от толщины диэлектрического слоя.

## СОРБЦИЯ U(VI) НА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Кадакина А.В.<sup>1</sup>, Семенкова А.С.<sup>2</sup>, Романчук А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119234, Москва, Россия, e-mail: [alyonakad50@gmail.com](mailto:alyonakad50@gmail.com)

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

Для обеспечения безопасности при изоляции радиоактивных отходов (РАО) предполагается создание мультибарьерной системы защиты. В разных странах реализуются различные стратегии в отношении РАО, но в большинстве из них в качестве одного из компонентов инженерных барьеров используются природные материалы. Это обусловлено их высокой эффективностью, доступностью и низкой стоимостью. При этом поиск наиболее подходящих материалов с учетом различных геохимических условий и состава РАО в хранилищах является актуальной задачей. В данной работе была исследована сорбция U(VI), обладающего высокой миграционной способностью в условиях окружающей среды. В качестве сорбентов рассмотрены глинистые минералы (глауконит, бентонит и их модифицированные формы), а также углеродсодержащий сорбент – бурый уголь (природный и модифицированный).

Из литературных данных известно, что в зависимости от pH и состава раствора U(VI) существует в различных формах. Так, в присутствии CO<sub>2</sub> воздуха U(VI) при разных pH среды может существовать в формах катиона UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и карбонатных комплексов. Сорбция U(VI) может происходить как по механизму ионного обмена (преимущественно в области низких pH), так и по механизму комплексообразования (при более высоких pH):

Исследование сорбции U(VI) проводилось на порошках сорбентов в 0,01M растворе NaClO<sub>4</sub> в широком диапазоне pH. Эксперименты для оценки обратимости связывания проводились в модельном растворе дождевой воды.

**Табл. 1.** Удельная площадь поверхности образцов.

Образец	Удельная площадь поверхности до модификации, м <sup>2</sup> /г	Удельная площадь поверхности после модификации, м <sup>2</sup> /г
Глауконит	48	253,9
Бентонит Катч	115	150
Бурый уголь	8,7	264,5

Модификация всех образцов привела к увеличению удельной площади поверхности материалов (табл. 1). Кроме того, при модификации бурого угля произошла очистка от гуминовых кислот (которые могут снижать сорбцию U(VI)), и было увеличено количество кислородсодержащих функциональных групп. Модификация образца бентонита Катч осуществлялась для оценки влияния на сорбцию U(VI) минерала гетита ( $\alpha$ -FeOOH) (присутствующего в природной глине), и привела к удалению данной и ряда других примесей.

Исследование сорбции U(VI) показало, что модификация образцов бурого угля и глауконита приводит к повышению сорбции U(VI) в узком диапазоне pH (6-8 и 7-10, соответственно) по отношению к их природным аналогам (рис. 1) [1]. Более высокие значения сорбции наблюдаются на образце модифицированного бурого угля, что может быть связано с природой функциональных групп данного материала. Повышение сорбции U(VI) на очищенном бентоните (во всем диапазоне pH) обусловлено увеличением удельной площади поверхности в процессе обработки.

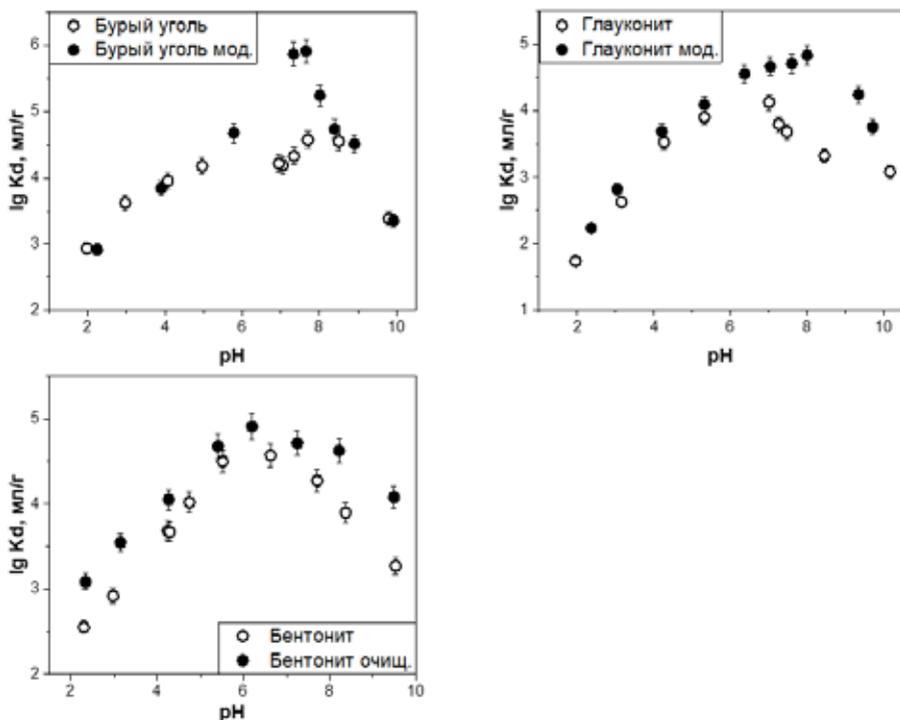


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от pH раствора

В исследовании обратимости сорбции U(VI) на модифицированных образцах глауконита и бурого угля выявлено, что под действием модельной дождевой воды происходит десорбция значительного количества U(VI), что связано с нарушением структуры сорбентов при обработке.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 20-73-00135)*

[1] Semenkov A, Belousov P, Rzhavskaia A, Izosimova Y, Maslakov K, Tolpeshta I, Romanchuk A, Krupskaya V, 2020. U(VI) sorption onto natural sorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem.

## ФОРМЫ УРАНА В РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТАХ

Крот А.Д.<sup>\*</sup>, Власова И.Э.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> *Факультет Наук о Материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail anna.d.krot@gmail.com*

<sup>\*\*</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

В настоящее время остро стоит вопрос экологической безопасности при генерации и использовании ядерной энергии. Эта проблема требует к себе особого внимания на всех этапах процесса, начиная от производства прекурсоров для ядерного топлива и заканчивая утилизацией радиоактивных отходов. Необходимость создания стратегий для предотвращения миграции загрязнителей в окружающей среде и прогнозирования их поведения в природных условиях поставила перед исследователями в качестве одной из задач изучение физико-химических форм радионуклидов, в частности, урана, в загрязненных объектах. Для этого на протяжении многих лет активно ведутся работы с модельными объектами, которые представляют собой наиболее устойчивые в природных условиях соединения U и системы, образовавшиеся в результате взаимодействия радионуклидов из отходов с материалами окружающей среды [1]. Опираясь на накопленные данные, можно делать выводы о физико-химических формах существования урана в загрязненных природных объектах и принимать обоснованные решения вопросов их утилизации.

В ходе работы методом EXAFS спектроскопии были установлены параметры локального окружения урана во фрагментах грунта СП АЭХК, которые были выделены как наиболее активные объекты, отражающие физико-химические формы урана во всём грунте. При интерпретации EXAFS спектров опирались на полученные ранее результаты для синтезированных стандартных образцов уранила. На основании полученных данных о качестве, расстоянии и координационных числах атомов ближайшего окружения U были предложены структуры, в виде которых уран может присутствовать в исследуемых объектах. Было установлено, что формы урана даже в пределах одного грунта крайне различны и сильно зависят от природы матрицы, индивидуальных особенностей каждого отдельного компонента грунта. В связи с этим оказывается невозможным предложить «усреднённую» картину физико-химических форм U в грунте. Для решения вопроса утилизации требуется изучение большего количества индивидуальных выделенных фрагментов и разработки собственного подхода к отдельным частям грунта, сгруппированным по схожести природы объектов.

[1] Shelly D. Kelly. *Developments in Soil Science* 34 (2010) 411-466.

# СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лакиенко Г.П.\*, Бобылёва З.В.\*, Дрожжин О.А.\*\*,\*\*

\*\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail bojk25@gmail.com

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

\*\*\* Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,  
143026, Москва, Московская обл., Россия

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективой заменой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Это связано с более широкой распространенностью натрия в земной коре по сравнению с литием, а также с низкой стоимостью натрий-содержащих прекурсоров для синтеза катодных материалов [1]. Ключевая проблема при коммерциализации технологии для получения натрий-ионных аккумуляторов состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками.

Графит, промышленно применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА, так как ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе «твёрдого» углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои. Такой материал, как правило, имеет большую удельную площадь поверхности, на которой при первом цикле зарядки аккумулятора происходит образование пассивирующего слоя (Solid Electrolyte Interphase – SEI), что приводит к уменьшению кулоновской эффективности на первом цикле [2]. Для снижения необратимых потерь емкости в ходе циклирования аккумулятора, необходимо снизить удельную поверхность, доступную для разложения электролита. Одним из путей решения этой проблемы является получение композита на основе «твёрдого» углерода и так называемого «мягкого» графитизируемого углерода [3].

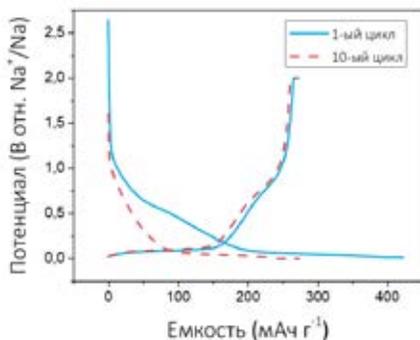


Рис. 1. Разрядные кривые на первом и десятом цикле образца с временем синтеза в автоклаве 12 ч

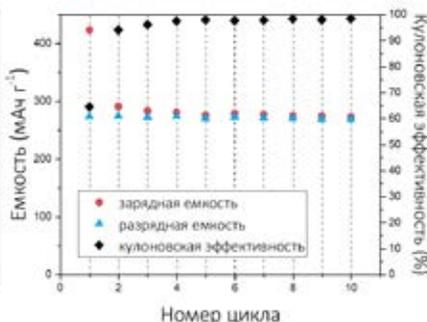
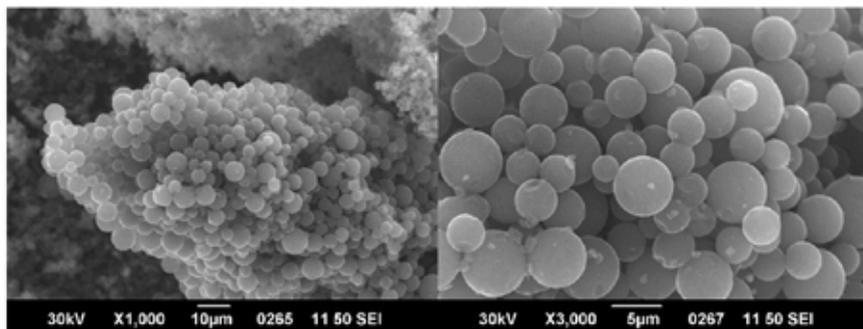


Рис. 2. Зарядная и разрядная емкость и кулоновская эффективность при каждом цикле образца с временем синтеза в автоклаве 12 ч

Для получения частиц «твердого» углерода малого размера проводилась карбонизация D-глюкозы в гидротермальном реакторе с последующим отжигом в печи в инертной атмосфере. Первая часть работы посвящена оптимизации условий синтеза «жесткого» углерода гидротермальным способом при варьировании нескольких параметров синтеза, таких как температура, начальная концентрация, время синтеза. Полученные материалы были исследованы методом растровой электронной микроскопии и электрохимическими методами анализа. Материалы показали разрядную емкость до 270 мАч/г при скорости и циклирования C/10 и кулоновскую эффективность на первом цикле до 65% (рис 1, 2, 3).



**Рис. 3.** Микрофотографии с растрового электронного микроскопа образца с временем синтеза в автоклаве 12 ч

Также была проверена возможность создания композита с полиакрилонитрилом и поливинилпиридином. Материал после гидротермального синтеза смешали с растворами полимеров и провели отжиг в атмосфере аргона. Полученные углерод-углеродные композиты пока что продемонстрировали характеристики, сопоставимые с углеродным материалом без покрытия.

- [1] Hwang J. Y., Myung S. T., Sun Y. K. Sodium-ion batteries: present and future //Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 12. – С. 3529-3614.
- [2] Saurel D. et al. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization //Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 17. – С. 1703268.
- [3] Xie F. et al. Hard–soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance //Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29. – №. 24. – С. 1901072.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИК ФОСФАТО-КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Литонова Н.С.\*, Коротцева А.К.\*, Орлова А.И.\*, Болдин М.С.\*\*

*\*Химический факультет Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия, e-mail: litoshaa@gmail.com*

*\*\*Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия*

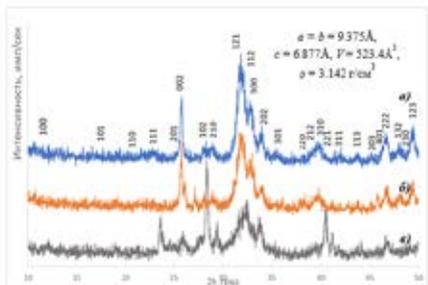
Повышение экологического барьера безопасности является одной из важнейших проблем, стоящей перед современным материаловедением. Устойчивые в условиях длительной изоляции от биосферы материалы для захоронения радиоактивных отходов разрабатываются в России и других странах. К ним предъявляются требования: высокая термическая, механическая, радиационная, химическая стабильность.

В этой связи целесообразна разработка высокоплотного минерало-подобного материала, структура которого может обеспечить включение опасных радионуклидов в соответствующую кристаллографическую позицию. Более того, из кристаллической порошковой фазы может быть получена керамика, метод спекания которой также должен способствовать повышению химической устойчивости материала по сравнению с другими известными методами консолидации. При использовании метода спекания керамики с высокой относительной плотностью, скорость химического взаимодействия с контактирующей фазой существенно уменьшается. Из всех известных методов спекания такими способностями обладает метод электроимпульсного плазменного спекания, при применении которого керамический материал может иметь плотность близкую к теоретической.

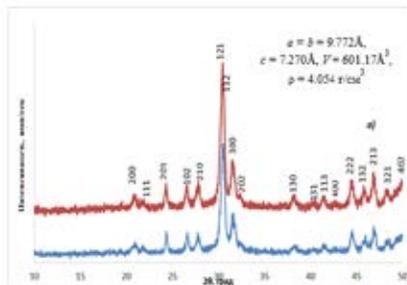
Целью данной работы является разработка минералоподобных высокоплотных матриц для утилизации радиоактивных отходов, образующихся при переработке облученного ядерного топлива. Для фракции углерода  $C^{14}$  была выбрана структура апатита и рассчитаны составы образцов.

Гидротермальным методом были синтезированы фосфаты кальция и стронция  $Ca(Sr)_{10}(PO_4)_5(CO_3)(OH)_3$ . Полученные порошкообразные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии. Соединения кристаллизовались в структуре апатита и относились к пр.гр.  $R6_3/m$  (ICSD #93783). Параметры элементарной ячейки для соединений кальция  $a = b = 9.375\text{\AA}$ ,  $c = 6.877\text{\AA}$ , а для соединений стронция  $a = b = 9.772\text{\AA}$ ,  $c = 7.270\text{\AA}$  (рис.1-2). Керамические образцы получали методом электроимпульсного плазменного спекания в условиях постоянной скорости нагрева. Температура спекания выбиралась из условия окончания процесса усадки порошка.

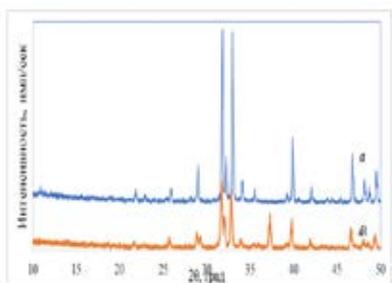
Основные параметры спекания и достигнутые значения плотности полученных керамических образцов приведены в таблице 1. Наблюдали сохранение структуры апатита для керамических образцов обоих составов по сравнению с порошками (рис. 3-4).



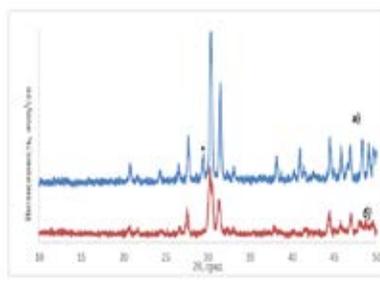
**Рис. 1.** Диффрактограммы фосфатов кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) – образец 1; (б) – образец 2; (в) – образец 3



**Рис. 1.** Диффрактограммы фосфата стронция  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) – образец 1; (б) – образец 2



**Рис. 1.** Диффрактограммы керамик фосфато-карбонатов кальция  
а - скорость спекания 50 °С/мин;  
б - скорость спекания 100 °С/мин



**Рис. 1.** Диффрактограммы керамик фосфато-карбонатов стронция  
а - скорость спекания 50 °С/мин;  
б - скорость спекания 100 °С/мин

**Табл. 1.** Параметры процесса спекания и достигнутые плотности

	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$V_n, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	$\tau_{\text{спек}}, \text{мин}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
Фосфат стронция 1	880	100	0	4,014	99,0
Фосфат стронция 2	840	200	0	4,027	99,3
Фосфат кальция 1	910	50	0	3,073	97,8
Фосфат кальция 2	800	50	0	3,119	99,6

Таким образом в ходе работы были получены керамические образцы с относительной плотностью: 99,6% для соединения кальция, 99,3% для соединения стронция. Определены оптимальные условия их получения методом электроимпульсного плазменного спекания: для соединений кальция температура спекания 800 °С, скорость нагрева 50 °С/мин; для соединений стронция температура спекания 880 °С скорость нагрева 100 °С/мин.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАМОЛИБДАТА (VI) ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ МЕТОДАМИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Львова Е.В.<sup>\*</sup>, Амшеев Д.Ю.<sup>\*</sup>, Kamakura S.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Химический факультет Иркутский Государственный Университет,  
6640031, Иркутск, Россия, [lvovayekaterina2000@yandex.ru](mailto:lvovayekaterina2000@yandex.ru)

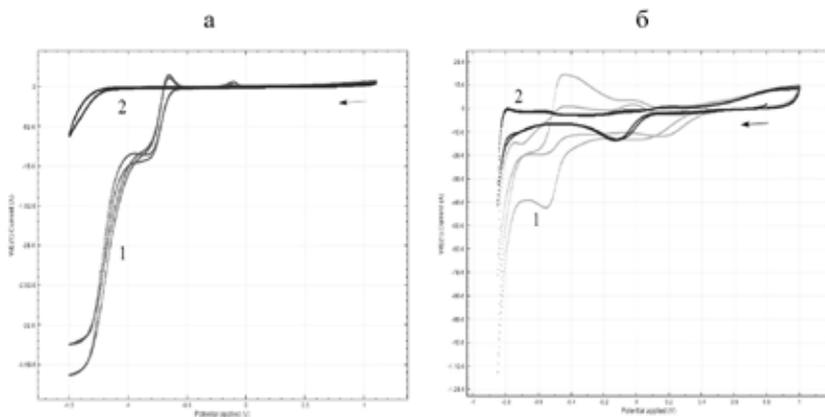
<sup>\*\*</sup> Kanazawa University, 920-1192, Канадзава, Япония

Полиоксометалаты (POMs) представляют собой большой класс оксидов переходных металлов; это кластеры, способные к многократным реакциям переноса электронов, которые представляют интерес в электрохимии и катализе. Окислительно-восстановительные свойства POMs варьируются в зависимости от их структуры и комбинации различных элементов. Свойства POMs в растворе сильно зависят от выбора растворителя. Молибден и вольфрам имеют разнообразную химию полиоксоанионов. Применение POMs может быть перспективным в области искусственного фотосинтеза, а также в качестве катализаторов фотохимического расщепления воды и утилизации солнечной энергии [1].

Гексамолибдат (VI) тетрабутиламмония (ТВАНМ(VI)) синтезировали по известной методике [2] и исследовали его электрохимические характеристики методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Рабочие электроды были изготовлены из стеклогуглерода и платины. Для экспериментов, проводившихся в водных растворах, электроды модифицировали, нанося на поверхность раствор ТВАНМ(VI) в смеси ацетонитрила и нафтона (Aldrich) и испаряя растворитель.

Результаты вольтамперометрического тестирования показали (рис. 1.), что, как в растворе, так и в пленке, модифицирующей поверхность электрода, ТВАНМ(VI) сохраняет электрохимическую активность. В обоих случаях регистрируются два гедох процесса, причем один из них – обратимый. Вместе с тем, повторное циклирование приводит к существенному снижению тока в пиках, что может быть обусловлено деструкцией восстановленной формы комплексного аниона. Восстановление ТВАНМ(VI) в нафтоновой пленке сопровождается заметным изменением окраски последней; модифицирующее покрытие приобретает синий цвет. Следует отметить, что при использовании платинового электрода (рис. 1 б) необходимо учитывать электрохимическую активность самой платиновой подложки и происходящие на ней в водном растворе процессы адсорбции / десорбции кислорода и водорода. Отдельно было исследовано влияние растворенного кислорода на вольтамперометрические характеристики модифицированных электродов. Установлено, что в растворе, насыщенном кислородом, значения тока в пиках восстановления увеличиваются в несколько раз по сравнению с результатами, полученными в растворах, продутых аргоном.

Исследование границы раздела электрод / раствор методом импедансной спектроскопии показало, что ТВАНМ(VI) существенно меняет характеристики двойного слоя исследованных электродов. Во всех исследованных случаях значения как вещественной, так и мнимой части импеданса увеличиваются в присутствии комплексного аниона, что подтверждает взаимодействие последнего с электродной поверхностью.



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы, измеренные на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле, (а); и на Pt-электроде в фоновом растворе  $\text{KNO}_3$ , (б). 1 – TVAHM(VI); 2 – фон. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Приведены два последовательных цикла. Стрелками показано начало и направление развертки потенциала в первом цикле.

Полученные результаты демонстрируют возможность использования иммобилизации в нафоновой пленке практически нерастворимого в воде полиоксомолибдата для создания модифицированных электродов, проявляющих электрокаталитическую активность в водных растворах.

- [1] Halyna Buvailo, Valeriya G. Makhankova, Vladimir N. Kokozay, Irina V. Omelchenko, Svitlana V. Shishkina, Julia Jezierska, Mariia V. Pavliuk, Sergii I. Shylin. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 6 (7), (2019) 1813–1823.
- [2] N. H. Hur, W.G Klemperer, R.-C. Wang, A. P. Ginsberg, P. Wiley. *Inorganic Syntheses V.27* (1990) 77-78

# СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРЕТЦЕЛЯ

Миронов И.М., Киселёв Ю.М., Долженко В.Д., Лаврова М.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия, e-mail [mironow.b2011@yandex.ru](mailto:mironow.b2011@yandex.ru)

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия (III) широко применяются в органических светоизлучающих диодах [1], а также находят применение в солнечных элементах Гретцеля [2]. Ранее показано, что комплексы иридия (III) с 2-арилбензимидазолами и 2,2'-бипиридином имеют высокие окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) (~ 1,5 В) [3], а аналогичные комплексы с дибензоилметаном – ОВП ~ 0,9 В [4], к тому же комплексы с  $\beta$ -дикетонами легко гидролизуются. Поэтому целью настоящей работы стало получение комплексов иридия (III) с 2-арилбензимидазолами и пиридинкарбоновыми кислотами.

В рамках данной работы получена серия циклометаллированных комплексов (ЦМК) иридия (III) с различными 2-арилбензимидазолами (рис. 1). Оптимизирована методика синтеза разнолигандных ЦМК с замещенными 2-пиридинкарбоновыми кислотами.

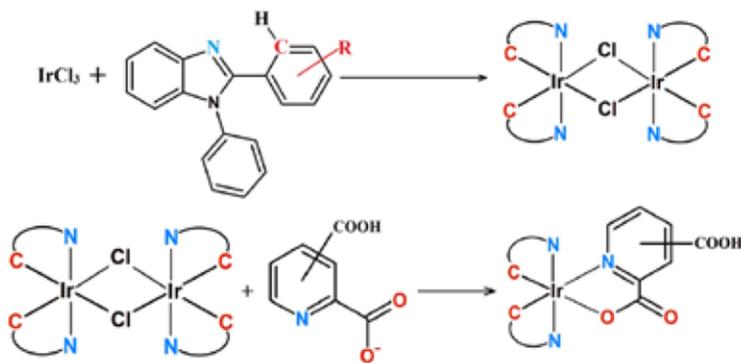


Рис. 1. Схема синтеза

Состав комплексов подтверждён методом ЯМР. Исследованы оптические свойства комплексов методами электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии. На основании полученных данных выполнена оценка применимости синтезированных соединений в качестве красителей для солнечных элементов Гретцеля. Показано, что все комплексы удовлетворяют формальным требованиям, предъявляемым к красителям. Сопоставление с полученными ранее данными позволило выделить влияние дополнительных N<sup>^</sup>O лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов.



- [1] Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008.
- [2] Baranoff E., Yum J.-H., Graetzel M., Nazeeruddin Md.K. // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009, №694. p. 2661–2670.
- [3] Bezzubov S.I., Doljenko V.D., Troyanov S.I., Kiselev Y.M. // *Inorganica Chimica Acta*. 2014, V. 415. p. 22-30.
- [4] Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П., Смирнов Д.Е., Жаринова И.С., Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Беззубов С.И. // *Журнал неорганической химии*. 2019, т. 64, №2, с. 172-180.

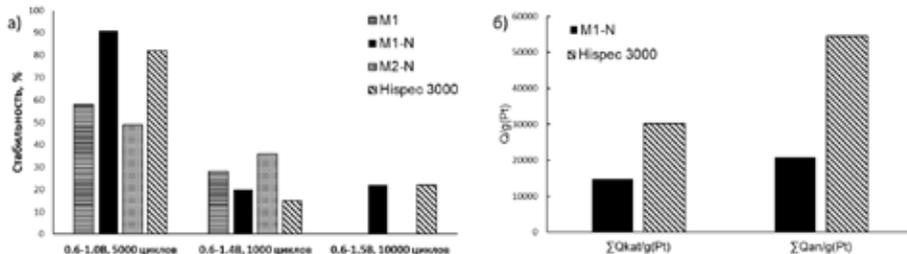
## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НТЭ

Могучих Е.А., Пальчиков А.С., Павлец А.С., Алексеенко А.А.

*Химический факультет ЮФУ,  
344090, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail liza.moguchix@mail.ru*

Малая долговечность платиновых катализаторов при работе низкотемпературных топливных элементов является одной из актуальных проблем, над решением которой активно работают многие исследователи. Модификация углеродной подложки, на которую нанесены наночастицы (НЧ) платины, является одним из путей повышения коррозионно-морфологической устойчивости таких систем. Атомный радиус N (70 пм) очень близок к С (77 пм), что способствует атомам N заменить атом С, и легче проникнуть в структуру. Благодаря сильным ковалентным взаимодействиям N-C, структура N-легированного углерода более стабильна [1]. В данной работе мы изучаем влияние азота на стабильность платиновых электрокатализаторов в различных условиях стресс-тестирования.

В данном исследовании рассматривались электрокатализаторы, в которых НЧ платины равномерно нанесены на углеродные носители Ketjenblack-EC600jD (M1), Ketjenblack EC600jD + CAN (M1-N), углеродные «нанолисты» (M2-N) и для сравнения использовался коммерческий аналог Hispec 3000. Все материалы получены жидкофазным методом синтеза [2] и имеют массовую долю платины около 20%, а также высокие начальные электрохимически активную площадь поверхности (ЭХАП). Для M1 она составляла 114 м<sup>2</sup>/г(Pt); M1-N – 110 м<sup>2</sup>/г(Pt); M2-N – 118 м<sup>2</sup>/г(Pt); Hispec3000 – 84 м<sup>2</sup>/г(Pt). Стабильность изучалась методом многократного циклирования при потенциалах 0.6-1.0В (5000 циклов); 0.6-1.4В (1000 циклов) и методом многократного наложения трехсекундных прямоугольных импульсов потенциала при значениях 0.6 и 1.5 В на протяжении 10000 циклов («старт-стоп» режим). Дegradацию оценивали по изменению ЭХАП за время эксперимента (рис. 1). Так же для режима «старт-стоп» было посчитано количество электричества, прошедшего через катализатор во время стресс-тестирования.



**Рис. 1.** Изменение а) стабильности катализаторов в различных условиях стресс-тестирования; б) количества электричества Q прошедшего в ходе стресс-тестирования.



Остаточная ЭХАП М1-N больше, чем М1 во всех режимах тестов на деградацию. В диапазоне потенциалов 0.6-1.0В в основном происходит агломерация НЧ платины на поверхности носителя. Наличие азота приводит к увеличению адгезионных свойств, что способствует лучшему закреплению платины на углероде и ее меньшей агломерации. Тестирование при потенциалах выше 1.0В инициирует окисление носителя.

В данных режимах так же большую стабильность показывает материал М1-N. Однако хотелось бы отметить, что наличие азота не всегда приводит к улучшению коррозионной стойкости. Так в материале М2-носитель обладает малой пористости и гладкой структуры, что никак не препятствует процессом агрегации и приводит к высокой деградации катализатора во всех режимах. При стресс-третировании методом скачкообразного изменения потенциала наибольшую остаточную ЭХАП имел М1-N (24 м<sup>2</sup>/г(Pt)), в то время как коммерческий образец всего 18 м<sup>2</sup>/г(Pt). Через М1-N проходит больше количества электричества на протяжении всего времени теста на стабильность, что говорит о его большей активности соответствующих фарадеевских процессов. Таким образом М1-N является перспективным материалом для тестирования в МЭБах.

*За помощь в проведении исследования выражаю благодарность научному руководителю профессору Гутерману В.Е.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-79-10211.*

- [1] Xiangjun Zheng, Jiao Wu, Xuecheng Cao, Janel Abbott, Chao Jin, Haibo Wang, Peter Strasser, Ruizhi Yang, Xin Chen, Gang Wu. *Applied Catalysis B: Environmental* 241 (2019) 442 – 445.
- [2] Anastaia A. Alekseenko, Evgenia A. Ashihina, Svetlana P.Shpanko, Olga I. Safronenko, Vladimir E. Guterman. *Applied Catalysis B: Environmental* 226 (2018) 608 – 615.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТОНКИХ ПЛЁНОК СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ ( $n = 1-3$ )

Немыгина Е.М.<sup>\*</sup>, Удалова Н.Н.<sup>\*</sup>, Тарасов А.Б.<sup>\*\*\*</sup>

*e-mail: nemyginaelizaveta@yandex.ru*

*<sup>\*</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119234, Москва, Россия*

*<sup>\*\*\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

В настоящий момент стабильность гибридных перовскитов (ГП), используемых в качестве светопоглощающих материалов в перовскитных солнечных элементах, является наиболее актуальной проблемой в данной области. Согласно литературным данным, гибридные галогеноплумбаты с общей формулой  $\text{APbX}_3$  обладают плохой устойчивостью к атмосферной влажности и солнечному излучению, что серьезно затрудняет их промышленное внедрение в производство. Напротив, двумерные (2D) слоистые перовскиты с общей формулой  $\text{A}_2\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$  демонстрируют большую устойчивость к влажности благодаря наличию в структуре обменного алифатического или ароматического катиона А в межслоевом пространстве, обладающего барьерными свойствами (например, гидрофобностью). Однако, в литературе недостаточно данных о фотостабильности тонких пленок 2D перовскитов с различным катионным составом и количеством слоев перовскита (число  $n$  в химической формуле).

Поэтому целью данной работы стало исследование фотостабильности тонких пленок слоистых перовскитов  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  (где  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{BA} = \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) с различным количеством слоев ( $n = 1, 2, 3$ ) под воздействием видимого излучения ( $\lambda = 465$  нм, мощность  $330$  мВт/см<sup>2</sup>). Пленки трёхмерного (3D) перовскита  $\text{MAPbI}_3$  были исследованы в тех же условиях и использовались в качестве образцов сравнения. Облучение проводили в инертной атмосфере аргона, а также в среде неполярного растворителя (декана) для проведения дополнительного анализа растворимых в декане продуктов распада перовскитов при помощи спектроскопии поглощения.

Пленки исследуемых образцов перовскита составов  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$  и  $3$ ) и  $\text{MAPbI}_3$  ( $n = \infty$ ) были получены методом нанесения на вращающуюся подложку из раствора прекурсоров  $\text{PbI}_2 + \text{BAI} + \text{MAI}$  (в случае  $\text{MAPbI}_3$  только  $\text{PbI}_2 + \text{MAI}$ ) в диметилформамиде.

При облучении видимым светом в аргонной атмосфере пленок  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  было обнаружено, что их морфология претерпевает значительные изменения с образованием большого числа пор и трещин. При этом глубина разрушения морфологии пленок увеличивается с уменьшением  $n$ . Пленки  $\text{MAPbI}_3$  в данном эксперименте проявляют наибольшую фотостабильность. В процессе фотолиза также наблюдается изменение цвета пленок от исходного до светло-жёлтого или даже прозрачного.

При облучении образцов в среде декана, неполярный растворитель постепенно окрашивается из-за выделения молекулярного йода и полииодидов в процессе фотодеградации. Присутствие  $\text{I}_2$  и  $\text{I}_3^-$  в гептане было определено методом спектроскопии поглощения (пики



на 520 и 360 нм соответственно). Стоит отметить, что растворимость полииодидов значительно повышается за счет химической связи с катионом бутиламмония, обладающим неполярной алифатической цепью. В случае перовскита  $\text{MAPbI}_3$  пик поглощения полииодида не наблюдается, вероятно, из-за недостаточной растворимости полииодида метиламмония в декане. Увеличение содержания бутиламмония в составе перовскита приводит к росту интенсивности пика поглощения трииодида и одновременному уменьшению пика поглощения  $\text{I}_2$ .

Анализ образцов до и после облучения в среде аргона и гептана методом рентгенофазового анализа (РФА) показал воспроизводимое снижение интенсивности всех рефлексов на дифрактограммах, при этом пики новых фаз (напр.  $\text{PbI}_2$ ) не появляются. Согласно данным РФА, кристаллографическая ориентация слоев  $[\text{MAPb}_2\text{I}_7]^{2-}$  относительно подложки не влияет на фотостабильность материала. Исследование влияния типа внешней среды (аргон или декан) выявило протекание более глубоких разрушений морфологии пленок в среде декана (вероятно, по причине увеличенной растворимости продуктов распада 2D перовскитов и, как следствие, увеличения скорости их фотодеградации) с сохранением общей тенденции к уменьшению фотостабильности перовскитов при уменьшении числа  $n$ . Важно также отметить, что при отсутствии света, пленки 2D перовскитов остаются стабильными в среде декана, даже при длительном нагреве при  $70^\circ\text{C}$ .

Таким образом, несмотря на высокую устойчивость плёнок слоистых перовскитов к влаге, этот класс материалов подвергается более интенсивной фотохимической деградации по сравнению с трехмерными аналогами (например,  $\text{MAPbI}_3$ ), что экспериментально подтверждено для ряда  $\text{VA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  слоистых перовскитов. Полученные результаты согласуются с опубликованными данными по фотостабильности пластин монокристалла  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , значительно более низкой, чем фотостабильность  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>[1]</sup>

[1] Fang H.H. et al. Unravelling Light-Induced Degradation of Layered Perovskite Crystals and Design of Efficient Encapsulation for Improved Photostability // Adv. Funct. Mater. 2018. Vol. 28, № 21.

# УФ ОБЛУЧЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Паперж К.О., Алексеенко А.А.

*Химический факультет ЮФУ,  
344090, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail kpaperzh@yandex.ru*

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются современными альтернативными источниками энергии [1]. Токообразующие реакции, электроокисление водорода и электровосстановление кислорода (РВК), протекают в мембранно-электродной блоке (МЭБ), который состоит из двух электродов, разделенных полупроницаемой протонообменной мембраной. Возможность протекания этих реакций с высокой скоростью обуславливает необходимость использования катализаторов. В качестве каталитической основы в МЭБ применяются платиноуглеродные материалы. Известно, что структура (размер наночастиц (НЧ) металла и их равномерность распределения по поверхности углеродного носителя) Pt/C, которая формируется в процессе синтеза, определяет их функциональные характеристики (активная площадь поверхности (ЭХАП), активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и стабильность в ходе длительного стресс-тестирования). Поэтому разработка новых методов получения платиноуглеродных катализаторов с возможностью управления их структурой является актуальной задачей.

В ходе жидкофазного синтеза процессы нуклеации и роста НЧ платины чувствительны к температуре, pH, атмосфере среды и продолжительности действия этих факторов [2, 3]. Ультрафиолетовое излучение несет в себе энергетическую составляющую, способную активировать реакционные центры, на которых происходит образование кластеров платины. Последующий их рост обусловлен химическим восстановлением соединения-прекурсора. Комбинация энергетического воздействия на реакционную среду и химической реакции может увеличить вклад мгновенного механизма зародышеобразования новой фазы и обеспечить сочетание размерной однородности платиносодержащих наночастиц и их малого размера, а также повысит равномерность распределения НЧ по поверхности углеродного носителя.

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителей муравьиной кислоты и формальдегида как это описано в [2] с и под УФ облучением были получены материалы (далее обозначены как МК и Ф соответственно) с массовой долей платины около 20%. Исследование структурных характеристик проводили с использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа, а электрохимических параметров с помощью циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (табл. 1). Для сравнения был взят коммерческий Pt/C катализаторы – JM20.

Полученные Pt/C образцы характеризуются средним размером кристаллитов от 1.3 нм до 3.4, а массовая доля платины около 20%.

Наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов платины в материалах, полученных при облучении УФ, и, как следствие, увеличение ЭХАП и активности в РВК, наиболее яркое различие в электрохимических характеристиках выражено для МК и МК-УФ.

Табл. 1 Структурные и электрохимические характеристики полученных материалов и коммерческих Pt/C аналогов.

Образец	$\omega_{\text{практ}}$ (Pt), %	$D_{\text{ср}}$ , нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г	$I_{\text{масс}}$ , А/г (Pt)
МК	$16 \pm 0.5$	3.4	$52 \pm 5$	78
МК-УФ	$18,9 \pm 0.6$	2.2	$81 \pm 8$	185
Ф	$19,5 \pm 0.6$	1.4	$106 \pm 11$	270
Ф-УФ	$20 \pm 0.6$	1.3	$119 \pm 12$	300
JM20	$20 \pm 0.6$	2.5	$76 \pm 8$	277

Полученные сведения указывают на значительную роль УФ облучения в процессе нуклеации/роста наночастиц платины. Материалы ряда Ф имеют сопоставимые или превышающие функциональные характеристики по сравнению с коммерческим аналогом JM20, что делает их перспективными для использования в низкотемпературных топливных элементах.

*Благодарность выражаю научному руководителю Алексеенко А.А.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.*

- [1] Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шагласва Н.С. Успехи химии (81) (2012) 191-220  
[2] Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Safronenko O.I., Guterman V.E. Applied Catalysis B: Environmental (226) (2018) 608-615.  
[3] Kacenauskaite, L., Quinson, J., Schultz, H., Kirkensgaard, J. J. K., Kunz, S., Vosch, T., & Arenz, M. . ChemNanoMat 3(2) (2016) 89-93.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ «ГОРЯЧИХ» ЧАСТИЦ ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

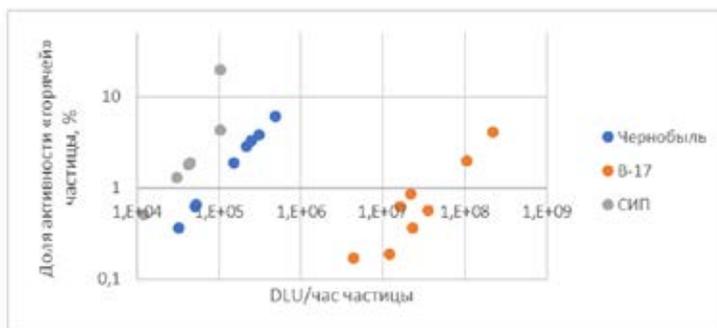
Полякова Т.Р., Власова И.Э.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail pt9160399501@gmail.com*

«Горячие» частицы (ГЧ) – агломерации радиоактивных нуклидов, создающие неравномерное распределение радиоактивности, превышающей фоновые значения.

В данной работе был проведен сравнительный анализ «горячих» частиц из различных техногенных источников. Были исследованы топливные урановые частицы, отобранные в районе Рыжего леса (возле Чернобыльской АЭС), стекловатые частицы Семипалатинского испытательного полигона. Кроме того, был исследован мох с песком, отобранные в районе Припяти, почва площадки П1 Семипалатинского полигона и донные осадки водоема В17 ПО Маяк.

С помощью цифровой авторадииграфии была определена доля радиоактивности «горячих» частиц в радиоактивности образца. Были получены следующие данные (Рис.1)

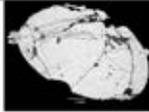
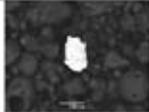


**Рис. 1.** Доля активности частиц в активности образцов, отобранных на различных объектах ядерного наследия.

Наименьшая доля активности частиц в активности образца приходится на образцы донных осадков В-17 с наибольшим значением люминесценции, пропорциональной активности (DLU). Это объясняется тем, что донные осадки В-17 содержат максимальное из трех исследуемых объектов количество высокоактивных продуктов деления ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ), распределенных по поверхности донных осадков в основном не в форме частиц.

Наибольшая доля радиоактивности «горячих» частиц в радиоактивности пробы наблюдается в образцах Семипалатинского полигона. Такое распределение радиоактивности объясняется тем, что песок и почвы на полигоне, как правило, имеют меньше сорбированных и вследствие этого равномерно распределенных нуклидов в связи с тем, что растворимые радионуклиды, такие как  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , выделялись при ядерных испытаниях в меньших масштабах, чем при аварии на ЧАЭС и при сливе высокорadioактивных жидких отходов ПО Маяк.

**Таблица 1.** Сравнение различных параметров для «горячих» частиц трех объектов ядерного наследия.

	ЧАЭС	СНП	В-17
Альфа-трековая радиография			
Соотношение $^{137}\text{Cs}/^{241}\text{Am}$	от 8,5 до 19,9	от 0,5 до 1,3	От 38,5 до 605 в разных точках
Морфология			
Состав	U-O	Алломосиликаты (Ca, K, Na) + U, Pu	U-O

Исходя из приведенных выше данных (табл.1), становится возможным сравнить прогнозируемое миграционное поведение для «горячих» частиц из трех различных объектов ядерного наследия. Наименее устойчивыми к разрушению являются «горячие» частицы донных осадков В-17 за счет малого размера и радиоактивности, близкой к фоновой, для данного объекта. Кроме того, на кинетическую стабильность оказывают влияние условия образования. Семипалатинские частицы образовались в результате ядерного взрыва, т.е. в экстремальных условиях: высокие давления и температуры. При таком воздействии «горячие» частицы стали остеклованы и поэтому процесс их растворения довольно трудоемок даже в лабораторных условиях.

Чернобыльские частицы обладают разной способностью к растворению/разрушению в зависимости от состава и условий образования. По сравнению с двумя другими объектами, чернобыльские частицы имеют среднюю устойчивость к разрушению, а включенные в них радионуклиды – среднюю при сравнении трех объектов миграционную способность.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $K_{1+x}V_{1-x}A_xP_2O_7$ ( $A = Mn, Fe$ )

Сафин А.В.\*, Тябликов О.А., Розова М.Г.

\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail albert.safin1166@gmail.com

С каждым годом растет мировое потребление энергии, быстрый рост доли электромобилей на автомобильном рынке в ближайшем будущем приведет к тому, что литий-ионные аккумуляторы не смогут удовлетворить рыночный спрос. В данное время, при сохранении использования лития в промышленных масштабах, мировых запасов хватит примерно на 100-150 лет. Поэтому сейчас активно ведутся исследования натрий- и калий-ионных аккумуляторов.

В настоящей работе были синтезированы и исследованы электрохимические свойства материалов состава  $K_{1+x}V_{1-x}A_xP_2O_7$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1; A = Fe, Mn$ ). Гетеровалентное замещение катиона  $V^{3+}$  на катион  $Mn^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ) позволит увеличить количество  $K$  в структуре. Таким образом, возможно увеличение теоретической ёмкости материала за счёт извлечения больше чем одного катиона калия на формульную единицу.

Нами были получены образцы состава  $K_{1.5}V_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$  и  $K_2FeP_2O_7$ . В качестве методов синтеза были выбраны гидротермальный и цитратный методы. Гидротермальный синтез проводился в гидротермальном реакторе при температуре 230°C. В процессе оптимизации условий синтеза варьировалась продолжительность изотермического участка синтеза в интервале 10-44 часа. При использовании цитратного метода синтеза навески вносили в раствор лимонной кислоты, полученную массу грели до полного выгорания. Затем проводился отжиг полученной смеси при 600°C 12 часов в атмосфере аргона. Морфология полученных образцов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Частицы представляют собой стержнеобразную форму длиной от 3 мкм и шириной около 0.5 мкм. Параметры кристаллической решетки были определены в предположении моноклинной сингонии (пр.гр. P21/c) (Таблица 1). Сравнение параметров элементарных ячеек полученных соединений и  $KVP_2O_7$  [1] свидетельствует о незначительных изменениях объемов элементарных ячеек. По-видимому, это связано с частичным замещением ванадия на марганец (железо). Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре и плотности тока C/10 в интервале потенциалов 2.0-5.0 В, в качестве анода использовался металлический Na. Для образца состава  $K_{1.5}V_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$  удельная емкость составила 30 мАч/г (теоретическая емкость 100 мАч/г). Образец состава  $K_2FeP_2O_7$  при данных условиях электрохимической активности не показал.

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>
$KVP_2O_7$ (68625-ICSD)	7.3686	10.0527	8.1874	106.58	581.26
$K_{1.5}V_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ (AS10)	7.365(7)	10.063(7)	8.207(6)	106.27(4)	583.9(10)
$K_2FeP_2O_7$ (AS12)	7.3631(1)	10.0146(1)	8.2101(1)	106.4884(6)	580.51(1)
$K_{1.5}V_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ (AS23)	7.395(23)	10.074(3)	8.2114(20)	106.49(3)	586.64(19)

**Табл. 1.** Кристаллографические параметры фаз  $K_{1.5}V_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$  и  $K_2FeP_2O_7$ , установленные по данным порошковой рентгеновской дифракции.

[1] Woon Bae Park, Su Cheol Han, Chunguk Park, Sung Un Hong, Ugyu Han, Satendra Pal Singh, Young Hwa Jung, Docheon Ahn, Kee-Sun Sohn and MyoungHo Pyo // Adv. Energy Mater. 2017, 1703099

# СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Стребков Д.А.\* , Досаев К.А.\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

\*\*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: diman1670@mail.ru

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) являются одним из перспективных решений преобразования химической энергии в электрическую. Особенностью реакции восстановления кислорода (ORR) в щелочной среде является то, что она протекает с существенно меньшим перенапряжением по сравнению с кислой средой. Это приводит к тому, что в качестве катализатора восстановления кислорода становится возможным использовать не только дорогостоящие металлы платиновой группы, но и оксиды d-металлов.

Ранее было установлено, что высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода в щелочной среде обладают оксиды, содержащие в своем составе катионы  $\text{Mn}^{3+}$  [1]. Однако до сих пор не установлено какие из специфических характеристик оксида (химический состав, кристаллическая структура и т.д.) определяют его каталитическую активность в ORR. С нашей точки зрения, представляет интерес поиск новых катодных материалов для ЩТЭ среди оксидов марганца, кристаллизующихся в одном из наиболее распространенных структурных типах – структурном типе шпинели  $\text{AMn}_2\text{O}_4$ . В нашей научной группе ранее были синтезированы и исследованы оксиды  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели. В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран оксид  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .

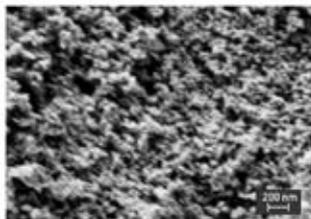


Рис. 1. Микрофотография  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$

В данной работе был синтезирован высокодисперсный порошок  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  (Рис. 1) с площадью поверхности, определенной методом БЭТ, 39  $\text{m}^2/\text{g}$ . Полученный материал охарактеризован при помощи методов рентгеновской порошковой дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц составляет не более 50 нм. При помощи метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследована устойчивость полученного оксида в широком диапазоне потенциалов в щелочной среде. Исследована электрокаталитическая активность  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 18-29-12064мк.

1. Stoerzinger K., Risch M., Han B., Shao-Horn Y. Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics // ACS Catal., 2015, v. 5, p. 6021-6031.

## СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Тонян И.Р.\* , Семенкова А.С.\* , Закусин С.В.\*\*\*, О.В.Доржиева\*, Б.В.Покидько\*\*\*, Крупская В.В.\*\*\*, Романчук А.Ю.\*

\*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, e-mail iton612@yandex.ru

\*\*ИГЕМ РАН

\*\*\*МИТХТ

Захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) предусматривает наличие защитной системы в виде инженерных барьеров, предназначенных для обеспечения безопасности на сотни и тысячи лет. Для данных целей предполагается использовать смеси на основе бентонитовых глин, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в подземные воды, а также запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах. Подобные свойства обеспечены присутствием глинистых минералов группы смектита, содержание которых в бентонитовых глинах превышает 50% [1].

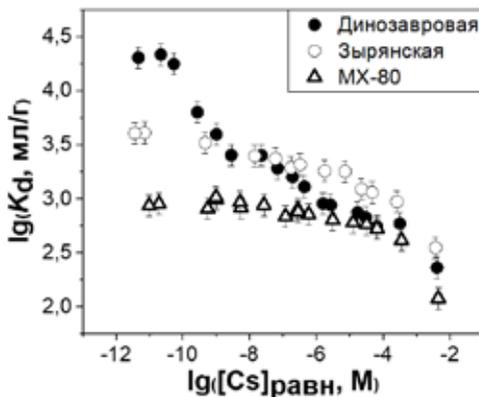
Так как  $^{137}\text{Cs}$  является важным продуктом деления облученного уранового топлива, исследования сорбции на бентонитовых глинах различных месторождений были проведены именно с данным радионуклидом. Кроме того, цезий, который попал в почву и воды после ядерных аварий, представляет угрозу в связи с высокой биотоксичностью.

После попадания  $\text{Cs(I)}$  в окружающую среду, происходит его связывание с компонентами почв (в том числе глинами) по механизму ионного обмена[2].

В данной работе впервые была исследована сорбция  $\text{Cs(I)}$  на бентонитах месторождений Зырянское, Динозавровое, их безжелезистых фракциях, и проведено сравнение с хорошо изученным образцом МХ-80. Были построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций  $[\text{Cs(I)}] = 10^{-11} - 10^{-2}$  М. Были исследованы минеральный состав, емкость катионного обмена, а также удельная площадь поверхности исследуемых глин.

Было отмечено (рис.1), что при высоких концентрациях цезия ( $10^{-7}-10^{-5}$  М), лучше сорбирует глина Динозаврового месторождения, а при низких ( $10^{-11}-10^{-9}$  М) - Зырянского. Значения сорбции  $\text{Cs(I)}$ , полученные при связывании с образцом МХ-80, говорят о его более низкой сорбционной способности. Существование перегиба на зависимостях сорбции цезия от его равновесной концентрации (Рис.1) свидетельствует о наличии двух типов сорбционных центров в глинах Динозаврового и Зырянского месторождений. При низких концентрациях радионуклида связывание происходит с высокоселективными центрами, содержание которых в глинах невелико. При повышении концентрации цезия происходит их насыщение, и взаимодействие осуществляется с менее селективными центрами [2]. Исходя из полученных результатов, отсутствие заметного перегиба на сорбционной зависимости образца МХ-80 говорит о преимущественном присутствии низко селективных сорбционных центров.

Изотермы сорбции  $\text{Cs(I)}$ , полученные на очищенных от железа формах глин Динозаврового и Зырянского месторождений, показали более высокие значения сорбции, по сравнению с исходными образцами. Это может быть обусловлено увеличением доли смектита при обработке.



**Рис. 1.** Изотермы сорбции цезия на бентонитах месторождений Зырянское, Динозавровое и МХ-80

Эксперименты по десорбции модельным раствором дождевой воды с образцов природных бентонитов показали, что при концентрациях Cs(I)  $2 \cdot 10^{-9}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  М в течение двух недель значения сорбции не меняются. По-видимому, это обусловлено прочным связыванием Cs(I) с высокоселективными сорбционными центрами.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 20-73-00135) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-29-12115).*

- [1] Крупская В.В.; Закусин С.В.; Тюпина Е.А.; Чернов М.С. Особенности Сорбции Цезия В Бентонитовых Барьерных Системах При Захоронении Твердых Радиоактивных Отходов. *Горный Журнал* **2016**, 0009, 81–87.
- [2] Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., & Alonso, U. (2014). Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 266–277.

## СИНТЕЗ $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ ) И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Черкашенко И.Р., Соловьева М.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: ilyache.msu@gmail.com*

Соединения с оксоанионными группировками активно исследуются как катодные материалы литий-ионных аккумуляторов. Они демонстрируют большую термическую стабильность по сравнению с оксидными материалами, но уступают им в энергоёмкости. Введение в координационную сферу металла аниона фтора позволяет повысить потенциал пары  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  и достичь высокой удельной энергоёмкости. Примером такого соединения является  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ , обладающий привлекательными значениями теоретической удельной ёмкости (287 мАч/г в расчёте на 2 экв. Li), что обеспечивает высокую энергоёмкость. Однако высокий рабочий потенциал (5.1 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) данного материала выходит за пределы окна стабильности коммерчески доступных электролитов. Понизить его можно путём частичного замещения Co на Fe, которое обладает более низким окислительно-восстановительным потенциалом. На данный момент известны лишь твердофазные методы синтеза  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$  [1], которые, в отличие от гидро- и сольво-термальных подходов, не позволяют контролировать размер и морфологию получаемых частиц. Таким образом, цель данной работы – разработка сольво-термального синтеза  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ .

В ходе работы для синтеза фторидофосфата лития-кобальта (II) были использованы различные исходные реагенты: гидроксид и сульфат кобальта (II). Нами разработан метод сольво-термального синтеза, позволяющий получить практически однофазный  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  в одну стадию. Синтез протекал 48 часов при температуре 220 °С с использованием 1,2-пропандиола в качестве растворителя.

По данным порошковой рентгеновской дифракции установлены параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  (пространственная группа Pnma, параметры ячейки:  $a = 10.4563(4)$  Å,  $b = 6.3893(2)$  Å,  $c = 10.866(3)$  Å,  $V = 727.0(3)$  Å<sup>3</sup>), которые согласуются с литературными [2]). Для полученного материала методами электронной микроскопии и электронной дифракции установлена морфология частиц, которые представляют собой пластинки (с направлением наименьшего роста вдоль оси a). В настоящее время проводится изучение влияния ПАВ (поверхностно-активных веществ) на морфологию частиц.

Использование в синтезе лимонной кислоты, которая выступает в роли хелатирующего агента, позволило провести замещение части Co на Fe и получить  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$  (параметры ячейки:  $a = 10.4661(2)$  Å,  $b = 6.4013(15)$  Å,  $c = 10.8916(2)$  Å,  $V = 729.7(3)$  Å<sup>3</sup>). Увеличение объёма элементарной ячейки позволяет сделать предположение о частичном замещении атомов Co на атомы Fe в структуре.

Для полученных образцов было проведено гальваностатическое циклирование при скорости C/10, в качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане. Для материала, полученного из гидроксида кобальта (II) величина обратимой ёмкости составляет порядка 100 мАч/г, а потенциал – 5.1 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Материал, полученный из



сульфата кобальта (II) демонстрирует более низкие значения ёмкости – 60 мАч/г. Гальвано-статическое циклирование  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$  показало, что рабочий потенциал понизился на 0.3 В и составил 4.8 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

- [1] Khasanova N. R. et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$  (M= Fe, Mn) cathode materials // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 860-867.
- [2] Schoiber J. et al. Straightforward Solvothermal Synthesis toward Phase Pure  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Т. 16. – №. 9. – С. 4999-5005.

# НЕОЖИДАННОЕ СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ БРОМОПЛОМБАТОВ ФОРМАМИДИНИЯ: НОВЫЕ 2D И 1D НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ И СОЛЬВАТЫ

Шатилова А.С.\* , Фатеев С.А.\* , Петров А.А.\*

\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail shatilova1510@gmail.com

Органо-неорганические бромопломбаты – это широкозонные полупроводники, многие из которых обладают фотолюминесценцией с высоким квантовым выходом в видимом диапазоне [1]. Некоторые представители этого класса соединений обладают редким свойством широкополосной белой люминесценции, что делает их перспективными материалами для белых светодиодов нового поколения [2]. Важно отметить, что белая люминесценция проявляется для различных классов органо-неорганических бромопломбатов, несмотря на их значительные структурные различия (от трёхмерных до слоистых и одномерных цепочечных структур) и определяется преимущественно искажениями октаэдров  $[PbBr_6]$ . В связи с чем актуальной задачей является определение структур новых представителей данного класса соединений и изучение их оптоэлектронных свойств.

В данной работе впервые было проведено систематическое исследование низкоразмерных фаз бромопломбатов формамидиния ( $FA^+$ ), образующихся при кристаллизации из растворов  $FAPbBr_3$  в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА) в присутствии различного избытка  $FABr$ . В ходе исследования были обнаружены три новые фазы слоистого (2D) перовскита, которые могут быть получены кристаллизацией из растворов в ДМФА с соотношением  $FABr/PbBr_2$ , равным примерно 2-2,5. Все три полученные фазы могут быть описаны общей формулой  $(FA)_2PbBr_4$ , но имеют различную кристаллическую структуру. Первая фаза ( $FA_2PbBr_4$ -I), кристаллизующаяся из растворов в виде тонких прозрачных пластинчатых кристаллов с желтоватым оттенком, обладает уникальной «заслоненной» структурой с необычно коротким межслоевым расстоянием и самой неискаженной неорганической решеткой среди всех известных до сих пор бромопломбатов перовскитов (110). Вторая фаза ( $FA_2PbBr_4$ -II), по-видимому, более устойчивая, чем первая фаза, обычно образуется путем растворения-перекристаллизации  $FA_2PbBr_4$ -I. Эта фаза обладает структурным мотивом, обычным для слоистых перовскитов, и относительно искаженными октаэдрами  $[PbBr_6]$ . Третья фаза ( $FA_2PbBr_4$ -III) представляет собой слоистый перовскит с необычной (210) ориентацией, представляющий собой оптически прозрачные изотропные кристаллы правильной формы. Кроме того, мы впервые обнаружили новую фазу  $FA_3PbBr_5$  с 1D структурой, которая представляет собой цепочки октаэдров  $[PbBr_6]$  сочлененных в вершинах.

В случае системы  $FABr-PbBr_2$ -ДМСО были выделены фазы аддуктов с молекулами растворителя:  $FAPbBr_3 \cdot ДМСО$  и  $FA_2PbBr_4 \cdot ДМСО$ . Сольват  $FA_2PbBr_4 \cdot ДМСО$  состоит из изолированных цепочек октаэдров, сочлененных в вершинах, тогда как для  $FAPbBr_3 \cdot ДМСО$  характерен слоистый мотив с чередованием вершинного и рёберного сочленения октаэдров  $[PbBr_6]$ . Следует отметить, что оба аддукта ДМСО имеют относительно короткую прямую координационную связь  $Pb^{2+} - O$ . Этой особенностью можно объяснить высокую стабильность аддуктов как тонких пленок, так и монокристаллов при комнатной температуре.



Слоистый перовскит  $\text{FA}_2\text{PbBr}_4$  и полученные фазы аддуктов были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения и фотолюминесцентной спектроскопии. Примечательно, что для аддукта  $\text{FAPbBr}_3 \cdot \text{DMCO}$  была обнаружена широкополосная люминесценция с максимумом в области 620 нм и шириной на полувысоте (FWHM) около 230 нм, что делает его потенциально перспективным материалом для источников белого излучения.

Таким образом, были обнаружены 4 низкоразмерные фазы бромидов формамидиния-свинца, которые образуются из  $\text{FABr}$ -избыточных растворов  $\text{FAPbBr}_3$  и могут проявлять интересные люминесцентные свойства сами по себе или действовать как пассивирующий слой с широкой запрещенной зоной в пленках 3D перовскита. Кроме того, были обнаружены фазы аддуктов перовскита с ДМСО, которые являются возможными побочными фазами при кристаллизации тонких пленок бромидов формамидиния-свинца из растворов в ДМСО. Для одного из этих аддуктов,  $\text{FAPbBr}_3 \cdot \text{DMCO}$ , наблюдалась широкополосная люминесценция.

**Благодарности:** Авторы благодарны Виктору Хрусталеву за неоценимую помощь в решении структур полученных фаз.

- [1] Mingjian Yuan, Li Na Quan, Riccardo Comin, Grant Walters, Randy Sabatini, Oleksandr Voznyy, Sjoerd Hoogland, Yongbiao Zhao, Eric M. Beauregard, Pongsakorn Kanjanaboos, Zhenghong Lu, Dong Ha Kim, Edward H. Sargent. *Nature Nanotech* 11 (2016) 872–877.
- [2] Lingling Mao, Yilei Wu, Constantinos C. Stoumpos, Boubacar Traore, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R. Wasielewski, Mercouri G. Kanatzidis. *Journal of the American Chemical Society* 139(34) (2017) 11956-11963.

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 2.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

## СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР В СТРУКТУРЕ $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$

Алешкевич-Суслов Я.В.\* , Глазкова Я.С.\* , Соболев А.В.\*

\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991 Москва, Россия, [aleshkevichyan@yandex.ru](mailto:aleshkevichyan@yandex.ru)

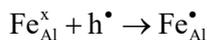
Большой интерес к исследованию оксида  $\text{CuAlO}_2$ , имеющего слоистую структуру типа делафоссита, связан с его высокой электропроводностью и оптической прозрачностью [1]. Подобные соединения имеют очень хорошие перспективы практического применения в качестве основы материалов для различных оптоэлектронных приборов [1, 2]. Считается, что проводимость  $p$ -типа данного оксида связана с интеркаляцией в его структуру кислорода [2]:



Тем не менее, данный механизм требует экспериментального подтверждения и уточнения. Отдельный интерес представляет изучение характера влияния на электропроводность данного оксида различных легирующих добавок.

В настоящей работе впервые методом мёссбауэровской спектроскопии исследуются сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер  $^{57}\text{Fe}$ , введённых в структуру  $\text{CuAl}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_2$ . В процессе выполнения работы решались задачи, связанные с разработкой методов синтеза легированного микроколичествами  $^{57}\text{Fe}$  оксида  $\text{CuAlO}_2$ , анализом фазового состава и структуры образующихся продуктов, измерением и расшифровкой мёссбауэровских спектров, а также моделированием параметров сверхтонких мёссбауэровских нуклидов.

На основании анализа мёссбауэровских спектров было установлено, что в структуре исследуемого оксида атомы железа стабилизируются в двух валентных состояниях: высокоспиновые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\delta_{300\text{K}} = 0.32(1)$  мм/с,  $\Delta_{300\text{K}} = 0.83(1)$  мм/с,  $I \approx 94\%$ ) и  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\delta_{300\text{K}} = -0.05(1)$  мм/с,  $\Delta_{300\text{K}} \approx 0$  мм/с,  $I \approx 6\%$ ). Предполагается, что образование небольших количеств высокочarged ионов  $\text{Fe}^{4+}$  обусловлено зарядовой компенсацией внедрившегося в структуру алюмината «сверхстехиометрического» кислорода:



Проведённые в рамках «ионной модели» расчёты параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  показали, что согласие с экспериментальной величиной квадрупольного расщепления ( $\Delta_{300\text{K}} = 0.83(1)$  мм/с) может быть достигнуто только при совместном учёте монополярных и дипольных парциальных вкладов в ГЭП. Показано, что этот результат связан с особенностями квазидвумерной структурой исследуемого алюмината.

1. Liu H., Avrutin V., Izyumskaya et al. // Superlattices Microstruct. 2010, V.48, N.5, P. 458-484
2. Banerjee A.N., Chattopadhyay K.K. // Materials Science Research Trends. New York. Nova Science Publishers. 2008. P.1

# СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3$ С ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Антропов А.В., Дейнеко Д.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, [andrei.antropov@chemistry.msu.ru](mailto:andrei.antropov@chemistry.msu.ru)

Люминофор конвертируемые белые светодиоды (pc-WLEDs) являются эффективными источниками освещения, а так же компонентами высокотехнологичных дисплеев и электронных устройств. Однако, серьезной проблемой pc-WLED является термическая закалка, при которой люминофор страдает от потерь излучения при повышении температуры во время работы при большой мощности. Поэтому перспективными являются разработки люминофоров, которые не испытывают сильного температурного тушения.

В настоящей работе были синтезированы и изучены фотолюминесцентные свойства материалов состава  $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.3; 0.4$ ). Замещение катиона  $\text{Lu}^{3+}$  на люминесцентно активный катион  $\text{Eu}^{3+}$  позволяет получать новые материалы для светодиодов и установить оптимальное количество европия для дальнейшего практического применения.

Образцы  $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.4$ ). В качестве метода синтеза был выбран твердофазный метод. Синтез проводился в 4 стадии отжига на воздухе смеси реагентов с максимальной температурой на последних стадиях 1100 °С. Кристаллическая структура и состав полученных образцов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что данные вещества кристаллизуются в структурном типе NASICON с пространственной группой Rc. Повышая концентрацию  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается увеличение интенсивности излучения люминофора, и при количестве  $\text{Eu}^{3+}$   $x = 0.4$  интенсивность излучения максимальна. Фотолюминесцентные свойства изучались на спектрометре Eclipse Agilent Technologies при возбуждении УФ-излучением ( $\lambda_{ex} = 395$  нм). Была исследована температурная зависимость люминесценции ( $\lambda_{ex} = 222$  нм) в диапазоне 100-500 К, для образца с содержанием европия 0.3. Потеря интенсивности составила более 50%. Дальнейшие исследования пойдут в направлении получения составов с большим содержанием  $\text{Eu}^{3+}$ , а также составов  $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}\text{Eu}_{2+3x}(\text{PO}_4)_3$ , потому что в статье [1] было показано, что для соединений состава  $\text{Na}_{3-2x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ , не наблюдается температурного тушения люминесценции.

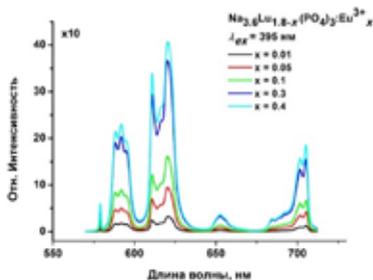


Рис 1. Спектры возбуждения люминесценции  $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,8-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.4$ ).

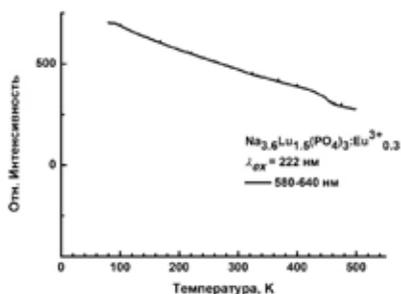


Рис 2. Температурная зависимость люминесценции для образца  $\text{Na}_{3,6}\text{Lu}_{1,5}\text{Eu}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ .



*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 19-77-10013).*

[1] Yoon Hwa Kim, Paulraj Arunkumar, Bo Young Kim, Sanjith Unithrattil, Eden Kim, Su-Hyun Moon, Jae Young Hyun, Ki Hyun Kim, Donghwa Lee, Jong-Sook Lee and Won Bin Im / A zero-thermal-quenching phosphor // *Nature Materials*, 2017, DOI: 10.1038/NMAT4843

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТЕРМОМЕТРОВ НА ОСНОВЕ Tb-Eu

Вяльцев М.Б.\*, Далингер А.И.\*, Уточникова В.В.\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия, e-mail sirWinner@icloud.com

Координационные соединения лантанидов, в частности тербия и европия, являются наиболее перспективными материалами для использования в люминесцентной термометрии. Они обладают узкими эмиссионными полосами и яркой люминесценцией, благодаря эффекту «антенны» – переносу энергии с лиганда на металл. Эти качества позволяют уже сегодня использовать координационные соединения лантанидов в разных областях люминесцентной термометрии, например лечение рака методом гипертермии, использующей бесконтактный контроль температуры нагрева раковых опухолей.

Наша группа показала, что для трёхуровневых люминесцентных термометров на основе тербия и европия чувствительность в физиологическом диапазоне не превышает ~5%/К. Однако и это значение достижимо не всегда: обычно не превышает 1%/К.

Мы предположили, что низкая чувствительность является следствием эффективной сенсбилизации Tb→Eu за счет мультифотонной эмиссии. Для того, чтобы частично нивелировать этот негативный эффект, мы предложили увеличить расстояние Tb-Eu, введя в состав гетерометаллического комплекса ион гадолиния. Для проверки этой гипотезы в качестве лиганда мы выбрали 1-метил-1,4-дигидроиндено[1,2-с]пиразол-3-карбоновую кислоту (HCarb), так как родственные пиразолкарбоксилаты лантанидов обладают высокими квантовыми выходами [1,2].

В результате работы были получены люминесцентные термометры на основе

$Tb_xEu_yGd_{1-x-y}(Carb)_3 \cdot 4H_2O$  с температурным откликом  $LIR = \frac{I(545 \text{ нм})}{I(612 \text{ нм})}$  (luminescence intensity ratio) в виде водной суспензии. Показано, что в отсутствие гадолиния чувствительность,

вычисляемая по формуле  $S_r = \frac{1}{LIR} \cdot \frac{dLIR}{dT}$ , составляет 2,5%/К и не зависит от соотношения тербия и европия, тогда как с введением гадолиния возрастает до  $S_r = 5,3\%/K$  [3]. Кроме того, что наш подход доказал свою эффективность, полученное значение чувствительности является третьим по величине среди всех Tb-Eu систем физиологическом диапазоне [4].

1. Utochnikova, V. V. et al., *J. Lumin.*, 2018, 202, 38-46.
2. Utochnikova, V. V. et al., *J. Lumin.*, 2019, 205, 429-439.
3. Vialtsev, M. B. et al., ПССР, 2020, DOI: 10.1039/D0CP04909C
4. Utochnikova, V. V. et al., Dalton Tran., 2020, 49, 12156-12160

## СИНТЕЗ ДВУМЕРНОГО КОЛЛОИДНОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Графова В.П., Васильев Р.Б.

*\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail lunichkinavp@bk.ru*

Благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам, двумерные наночастицы активно исследуются и в последнее десятилетие активно применяются в оптоэлектронике, где имеют несравненное преимущество перед другими структурами. Их рекордно узкие полосы поглощения и люминесценции делают их привлекательными для практических приложений, однако, часто такие наночастицы содержат кадмий, что в дальнейшем может пагубно сказаться на экологии. Поэтому получение двумерных наночастиц на основе материалов группы  $A_2B_6$ , не содержащих токсичный кадмий, является актуальной задачей. В настоящей работе разработан метод коллоидного синтеза двумерных наночастиц  $ZnSe$ . Проведен анализ роста наночастиц, а также их характеристика методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной и рентгеновской дифракции.

Синтез проводился при повышенных температурах в инертной атмосфере в смеси коротко- и длинноцепочечного амина (октиламина и олеиламина соответственно) с добавлением октадецена для повышения температуры кипения. Синтезы были проведены при нескольких температурах в пределах 140-200°C. В качестве катионного прекурсора был использован раствор олеат цинка в октадеcene, приготовленный из ацетата цинка, в качестве анионного прекурсора – раствор элементарного селена в октиламине. После проведения реакции полученные наночастицы осаждались в центрифуге и отмывались смесью триоктилфосфина с толуолом и затем ацетоном. Изучено влияние температуры синтеза, а также добавки олеиновой кислоты в качестве стабилизирующего лиганда.

Кинетика роста наночастиц была изучена с помощью спектрометра Varian Cary 50, спектрально было выделено несколько популяций наночастиц, отличающихся длиной волны поглощения, при разных условиях синтеза, а также установлено влияние изменения температуры и соотношения реагентов на оптические характеристики селенида цинка. При повышении температуры или добавлении олеиновой кислоты в реакционную смесь наблюдался рост популяции с поглощением 350 нм, находящимся в ближней УФ-области. Данная популяция вызывает особый интерес, так как её легче всего модифицировать в материалы, область поглощения и люминесценции которых будет находиться в видимой области спектра. При отличных условиях синтеза, например, более низкой температуре синтеза, на спектре поглощения появлялось до шести узких экситонных полос в области от 270 до 350 нм, что соответствует формированию 3 популяций наночастиц с различной толщиной.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что наночастицы имеют плоскую форму, их латеральные размеры варьируются в пределах 10-15 нм в ширину и 25-100 нм в длину, при этом толщина около 2 нм. Анализ методом рентгеновской дифракции показал фазу вюрцита для всех образцов, аналогичная информация была получена из электронной дифракции.

Таким образом, в работе предложен метод синтеза двумерных наночастиц селенида цинка. Полученные двумерные наночастицы представляют собой пластинки с толщиной порядка 2 нм с кристаллической структурой вюрцита. Определены условия роста наночастиц с поглощением 350 нм, причем наблюдалась узкая полоса поглощения с шириной порядка 10 нм, что открывает перспективы практического использования в качестве узкополосных люминофоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00481.*

## УЛЬТРАТОНКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА

Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Кузьмина Н.В.<sup>2</sup>, Александров А.Е.<sup>2</sup>,  
Аверин А.А.<sup>2</sup>, Калинин М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [liisagus@mail.ru](mailto:liisagus@mail.ru)

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Россия

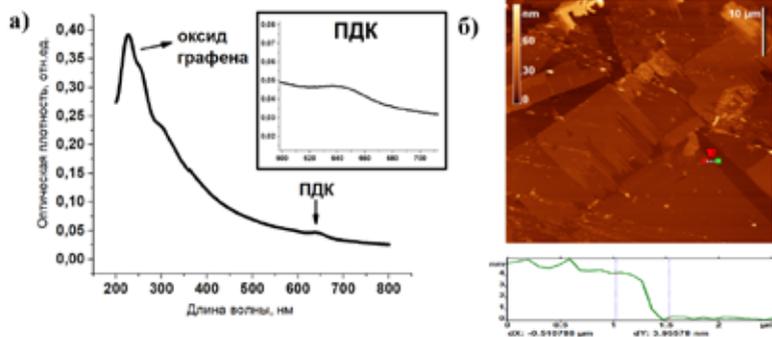
Создание тонкопленочных наноструктурированных материалов, обладающих фотопроводимостью, является одной из наиболее актуальных задач современной органической электроники, а также химической сенсорики и фотокатализа. Фотопроводимость в органических и композитных элементах достигается за счет возбуждения компонентов системы под действием видимого света и эффективного разделения носителей заряда в упорядоченной ультратонкой структуре. В этой связи особый интерес представляют гибридные системы на основе графена и его производных, выполняющих роль электропроводящего слоя, и различных органических фотосенсибилизаторов-хромофоров. В данной работе предложен способ сборки таких систем на основе ультратонких слоев восстановленного оксида графена (ВОГ) и 10,12-пентаказоадиновой кислоты (ПДК). Восстановленный оксид графена является дешевым и простым в получении химическим производным графена и может выступать в качестве основного проводящего слоя, в то время как полимеризованная ПДК, также являющаяся полупроводником, выступает в качестве поглощающего элемента. Планарное строение ультратонкой системы позволяет обеспечить взаимодействие сопряженных электронных систем каждого слоя, что потенциально должно способствовать эффективному разделению заряда и появлению фототока.

Поскольку эффективность переноса заряда напрямую зависит от упорядоченности системы, цель данной работы состояла в разработке метода получения ультратонких однородных покрытий на основе ВОГ и ПДК. Ранее нами было показано, что благодаря наличию гидрофильных и гидрофобных участков, ОГ способен к самопроизвольному формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода [1, 2]. В работе органическая фаза была заменена на тонкий слой ПДК, что не повлияло на способность ОГ адсорбироваться на межфазной границе и в то же время позволило получить двухслойную систему ОГ/ПДК в одну стадию. Сформированные таким образом слои переносили на твердые подложки и подвергали УФ-облучению для полимеризации ПДК и последующему микроволновому нагреву для восстановления ОГ.

Присутствие обоих компонентов в полученных пленках подтверждается характеристическими полосами ОГ и ПДК в спектрах поглощения (рис.1а). Стоит отметить, что ПДК в системе находится в так называемой «голубой» форме, которая характеризуется высокой упорядоченностью молекул и хорошей электропроводностью. В объемном состоянии полимер самопроизвольно превращается в разупорядоченную «красную» форму, что негативно сказывается на его электрических свойствах. Анализ спектров поглощения и комбинационного рассеяния во времени показал, что в полученных пленках происходит стабилизация «голубой» формы полимера. По данным атомно-силовой микроскопии пленки представляют собой слоистые покрытия, в которых поверх плотного слоя ОГ лежат

двумерные кристаллы ПДК (рис. 1б). Толщина таких пленок составляет около 5 нм, что соответствует двухслойной пленке ПДК на поверхности монослоя ОГ. Сравнение морфологии покрытий, полученных в одну стадию и путем последовательного переноса слоев ОГ и ПДК показало, что одностадийная сборка приводит к формированию более однородных и плотных покрытий.

Совокупность полученных свойств делает такие системы перспективными объектами для создания фотопроводящих покрытий для оптоэлектронных элементов, которые могут найти применение в солнечной энергетике. Также разработанный нами подход позволяет заменить ПДК на другие олигомерные хромофоры-ПАВ, тем самым варьируя свойства гибридов в широком диапазоне.



**Рис.1** а) Спектр поглощения и б) АСМ-изображение и профиль ультратонкой гибридной системы на основе 10,12-пентакозадиновой кислоты и оксида графена.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00279*

- [1] Zvyagina A. I. et al. A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids //Carbon. – 2018. – Т. 134. – С. 62-70.  
 [2] Zvyagina A. I. et al. Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surfaces //Surface Innovations. – 2019. – Т. 7. – №. 3-4. – С. 210-218.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Деянков Д.А.\*, Анохин Е.О.\*\* , Горбачев Е.А.\*\* , Трусов Л.А.\*

\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: gingerzealot@gmail.com*

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

В настоящее время, в связи с дефицитом редкоземельных металлов и повышением стоимости производства магнитов на их основе, возросла необходимость в поиске новых и в улучшении характеристик уже хорошо известных магнитных материалов. Особое внимание привлекает направление разработки многофазных систем, магнитные фазы в которых связаны обменным взаимодействием. Магнитные композиты с обменным взаимодействием превосходят изначальные компоненты по общей магнитной энергии.

В качестве магнитотвердого ядра для композита были использованы наночастицы гексаферрита стронция. Они были получены с помощью стеклокерамического метода: смесь прекурсоров подвергалась высокотемпературному плавлению и быстрой закалке через металлические валки для получения стекла, затем стекло подвергалось изотермической термообработке для кристаллизации фазы гексаферрита. Частицы гексаферрита выделяли растворением боратной матрицы в растворе соляной кислоты.

Исходя из магнитных характеристик, вторым материалом для композита были предложены магнитомягкие феррит кобальта и магнетит. Оболочка из феррита кобальта была получена путём разложения в инертной атмосфере аргона ацетилацетоната кобальта (II) в высококипящем неполярном растворителе (гексадекане) с использованием наночастиц гексаферрита в качестве центров кристаллизации в присутствии ПАВ (олеиновой кислоты). Получение оболочки из магнетита проводилось в аналогично, прекурсором выступал ацетилацетонат железа (III), но в реакционную смесь был дополнительно добавлен олеиламин в качестве восстановителя. По окончании синтеза магнитные частицы отделяли от растворителя с помощью магнитной сепарации, а затем отмывали от ПАВ с помощью серии гидрофилизирующих веществ (гексан, ацетон, этанол, вода, раствор щёлочи). Была получена серия композитов  $\text{SrFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с различным номинальным объёмным соотношением фаз (1:4, 1:2, 1:1, 2:1), а также композит  $\text{SrFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  с номинальным отношением фаз 1:1.

Исследованы фазовый и химический составы, микроморфология и магнитные свойства композитов. Полученный материал представляет собой ансамбль композитных наночастиц, в которых две магнитные фазы структурированы по типу «сэндвича»: в качестве ядра (середины) выступает пластинчатая частица гексаферрита стронция, с двух главных сторон которой находятся слои феррита кобальта. Согласно магнитным измерениям, петли магнитных гистерезисов полученных композитов имеют только одну точку перегиба, причем в широком интервале температур (5 – 300 К). Это свидетельствует о том, что две магнитные фазы в полученных наносэндвичах обменно-связаны друг с другом. Показано, что максимальная магнитная энергия композитных частиц при комнатной температуре

имеет немонотонную зависимость от соотношения фаз, наивысшая величина достигается для образца с содержанием феррита 25%. Охлаждение этого композита ниже температуры блокировки феррита кобальта приводит к значительному повышению максимальной магнитной энергии композита до 1.2 МГсЭ, на +240% относительной комнатной температуры.

## КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ В OLED: НОВЫЙ ПОДХОД К ДИЗАЙНУ ЭМИТТЕРА

Козлов М.И.\* , Асландуков А.Н.\* , Уточникова В.В.\*\*

\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail makariy.kozlov@gmail.com

\*\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail valentina.utochnikova@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что позволит достичь необходимую чистоту света. В настоящее время среди различных КС лантанидов, обладающих высокими квантовыми выходами (до 100%), наиболее стабильными являются ароматические карбоксилаты, однако они обладают низкой подвижностью носителей заряда.

В нашей предыдущей работе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт направленного выбора сенсibiliзирующих нейтральных лигандов, обладающих высокой подвижностью электронов [1], [2]. Развитием данного подхода стало увеличение и дырочно-транспортных свойств комплексов за счёт модифицирования анионного лиганда, а именно использования ароматических карбоксилат-анионов (trpa<sup>-</sup> и czb<sup>-</sup>, Рис. 1) с высокой дырочной подвижностью. Наконец, объединяя два подхода, мы пришли к дизайну КС лантанидов, где анионные лиганды выбраны в качестве лигандов, повышающих дырочно-транспортные свойства, а нейтральный лиганд – электрон-транспортные.

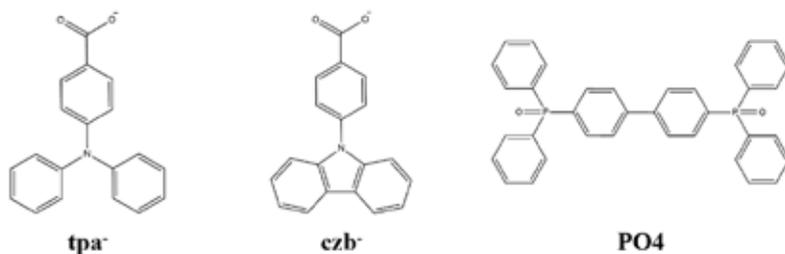
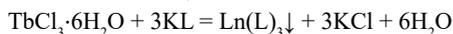


Рис. 1. Лиганды, используемые в работе.

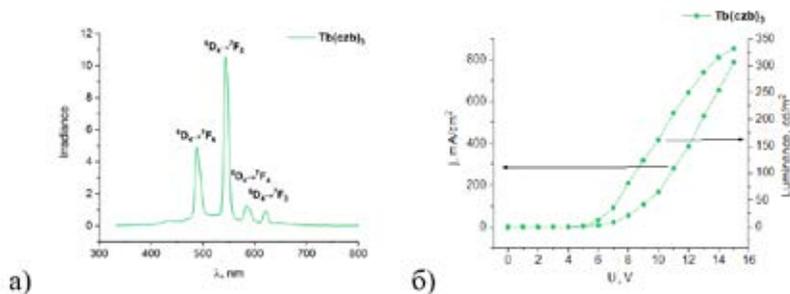
Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы Tb(trpa)<sub>3</sub>, Tb(czb)<sub>3</sub>. Целью данной работы стало исследование перспективности предложенного дизайна комплексов тербия для повышения эффективности OLED.

Комплексы Tb(L)<sub>3</sub> (L = trpa<sup>-</sup>, czb<sup>-</sup>) были синтезированы согласно реакции:



Состав комплексов определён по совокупности данных термического анализа и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Изучение фотофизических свойств показало, что комплексы Tb(L)<sub>3</sub> (L = trpa<sup>-</sup>, czb<sup>-</sup>) обладают типичной ионной люминесценцией тербия.

Для повышения электрон-транспортных свойств были получены композитные плёнки комплексов Tb(L)<sub>3</sub> с хостом PO4. Установлено, что введение полученных комплексов в хост увеличивает электронную подвижность, а также повышает квантовый выход фотолуминесценции.



**Рис.2.** а) Спектр электролюминесценции а) вольтамперная и вольтяркостная характеристики

Все комплексы были успешно протестированы в качестве эмиссионных слоёв (EML) в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/EML/TPBi/LiF/Al. Спектры электролюминесценции OLED представляют собой набор узких эмиссионных полос иона тербия. Максимальная яркость электролюминесценции 332 кд/м<sup>2</sup> при напряжении 15В была получена на основе комплекса Tb(czb)<sub>3</sub>, что является одной из рекордных величин для OLED на основе комплексов лантанидов, нанесенных из раствора.

- [1] Makarii I. Kozlov, Andrey N. Aslandukov, Andrey A. Vashchenko, Alexey V. Medvedko, Alexey E. Aleksandrov, Raitis Grzibovskis, Alexander S. Goloveshkin, Leonid S. Lepnev, Alexey R. Tameev, Aivars Vembris and Valentina V. Utochnikova. Dalton Transactions 48 2019 17298-17309.
- [2] Andrey N. Aslandukov, Valentina V. Utochnikova, Dmitry O. Goriachiy, Andrey A. Vashchenko, Dmitry M. Tsymbarenko, Michael Hoffmann, Marek Pietraszkiewicz and Natalia P. Kuzmina Dalton Transactions 47(45) 2018 16350–16357.

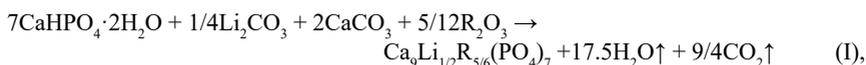
# ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ВИТЛОКИТО-ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$ , $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb}$

Кондаков И.В.\*

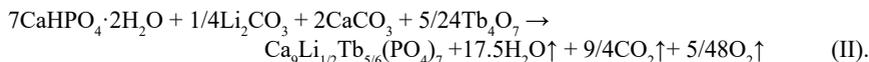
\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [privet170@yandex.ru](mailto:privet170@yandex.ru)

Соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), являются перспективными материалами для источников освещения, лазеров и дисплеев [1]. Благодаря особенностям f-f-переходов РЗЭ их спектр люминесценции содержит узкие полосы с постоянным положением. Для практического применения помимо высоких люминесцентных характеристик, как правило необходимы высокая термическая и химическая стабильности. В качестве матрицы для РЗЭ, способной обеспечить приведенные свойства, интересными объектами выступают соединения витлокитного типа на основе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [2]. Показано, что введение лития в структуру витлокито-подобных соединений приводит к интенсификации люминесценции.

Таким образом, целью данной работы является получение витлокито-подобных соединений состава  $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{Tb}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$  и изучение их люминесцентных свойств. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получено 8 однофазных соединений  $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{R} = \text{La}$  (1),  $\text{Nd}$  (2),  $\text{Sm}$  (3),  $\text{Eu}$  (4),  $\text{Tb}$  (5),  $\text{Dy}$  (6),  $\text{Er}$  (7),  $\text{Yb}$  (8), согласно реакциям:



где  $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, Yb}$ .

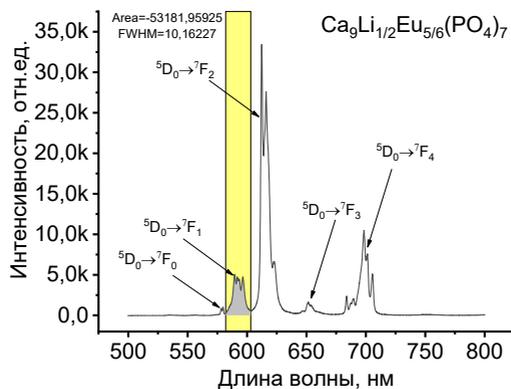


Для всех образцов уточнены параметры кристаллических решеток методом Ле Бейля. Для соединений 2 - 6 и 8 получены спектры эмиссии и возбуждения люминесценции. Соединения обладают характерной ионной люминесценцией  $\text{R}^{3+}$ , относящийся к соответствующим лантанидам. Из кинетики затухания люминесценции рассчитаны времена жизни возбужденного состояния для соответствующих лантанидов. Для соединения 4 из спектра эмиссии рассчитано внутреннее время жизни люминесценции (рис. 1.), согласно формуле (III).

Полученные результаты позволяют рассматривать серию  $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$  в качестве перспективных люминофоров видимого и ик-диапазонов.

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = 14,65 \cdot n^3 \cdot \frac{I_{\text{tot}}}{I_1} \quad (\text{III}),$$

где  $\tau_{\text{rad}}$  — излучательное время жизни люминесценции,  $n$  — показатель преломления,  $I_{\text{tot}}$  — интегральная интенсивность переходов  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_j$ ,  $j = 0 - 7$ ,  $I_1$  — интегральная интенсивность переходов  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$  [3].



**Рис.1.** Спектр эмиссии  $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{Tb}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$ .

- [1] Bünzli J.C.G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 5058-5063.
- [2] Лазоряк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 307-325.
- [3] Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. V. 295. P. 1-45.

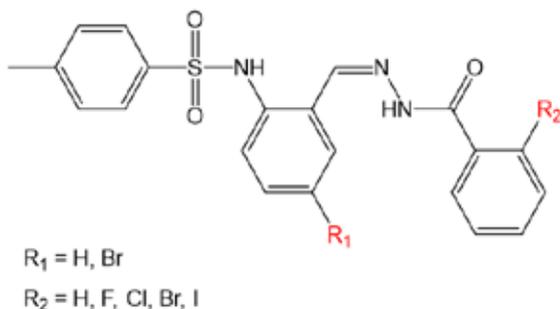
## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С 2-(ТОЗИЛАМИНО)-БРОМ-БЕНЗИЛИДЕН-N-(2-ГАЛОГЕНБЕНЗОИЛ)-ГИДРАЗОНОМ

Кочелев Д.С.\*, Целых Л.О.\*\*, Федичкина А.Д\*, Уточникова В.В.\*\*

\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail dan\_kosh@mail.ru

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

Люминесценция в ближнем ИК диапазоне в настоящее время привлекает большой интерес из-за ее важных технологических приложений в сфере телекоммуникаций и в биологических применениях. Координационные соединения (КС) лантанидов являются одним из наиболее перспективных классов ИК люминофоров из-за ряда преимуществ, в том числе узких эмиссионных полос с постоянным положением и больших времен жизни возбужденного состояния. Ранее в нашей лаборатории было показано, что КС лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразоном сочетают высокий квантовый выход люминесценции в ближней ИК области, высокое поглощение и достаточную растворимость и подвижность носителей заряда [1–3]. Для дальнейшей оптимизации свойств этих соединений в данной работе изучается влияние галогенирования бензалиденового и бензоильного фрагмента лиганда на люминесцентные и физико-химические свойства КС лантанидов с производными 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразона.



**Рис. 1.** Структурная формула галогенированных 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-бензоил)-гидразонов ( $R_1 = \text{H, Br}$ ;  $R_2 = \text{H, F, Cl, Br, I}$ ).

Синтез оснований Шиффа был осуществлён по реакции конденсации, а синтез КС – при взаимодействии гидроксидов лантанидов с раствором основания Шиффа. Состав полученных соединений был установлен по совокупности данных  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК спектроскопии, ТГА и элементный анализ). Оказалось, что галогенирование бензалиденового фрагмента привело к существенному росту растворимости ТГФ и ацетонириле, которая достигла 25 г/л в ТГФ. При этом оно не оказывает влияния ни на люминесцентные свойства, ни на

энергии граничных орбиталей. Высокая растворимость позволила протестировать полученные соединения в качестве эмиссионных слоев OLED, эффективность которых снижается с ростом массы галоген-заместителя, что мы связываем с частичным дегалогенированием в ходе работы устройства. Максимальная эффективность полученных устройств достигла 118 мкВт/Вт, что является довольно высоким значением для ИК диапазона.

- [1] V. V. Utochnikova, A.S. Kalyakina, L.S. Lepnev, N.P. Kuzmina, *J. Lumin.* 170 (2015) 633–640.
- [2] A.D. Kovalenko, I.S. Bushmarinov, A.S. Burlov, L.S. Lepnev, E.G. Ilina, V. V. Utochnikova, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 4524–4533.
- [3] A. Kovalenko, P.O. Rublev, L.O. Tcelykh, A.S. Goloveshkin, L.S. Lepnev, A.S. Burlov, A.A. Vashchenko, L. Marciniak, A.M. Magerramov, N.G. Shikhaliyev, S.Z. Vatsadze, V. V. Utochnikova, *Chem. Mater.* 31 (2019) 759–773.

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ В OLED

Кузнецов К.М.<sup>\*</sup>, Козлов М.И.<sup>\*</sup>, Асландуков А.Н. Ващенко А.А.<sup>\*\*</sup>,  
Уточникова В.В.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail kirillkuz210801@gmail.com

<sup>\*\*</sup> Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН,  
119333, Москва, Россия, e-mail andrewx@mail.ru

<sup>\*\*\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail valentina.utochnikova@gmail.com

Одной из задач развития технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) является повышение чистоты цвета. Этого можно добиться за счет использования в качестве материалов эмиссионных слоев координационных соединений (КС) лантанидов, так как они обладают узкими полосами люминесценции (до 10 нм). При этом нанесение эмиссионных слоев возможно из раствора, что позволяет значительно улучшить разрешение, а также снизить стоимость производства OLED, поэтому переход от технологически сложных и дорогих вакуумных процессов нанесения слоев к более дешевым растворным методам очень актуален. Тем не менее, на сегодняшний день наилучшими показателями обладают OLED, в которых слои нанесены из газовой фазы, что делает выявление и устранение причин снижения характеристик OLED при переходе к растворным методам нанесения слоев актуальной задачей.

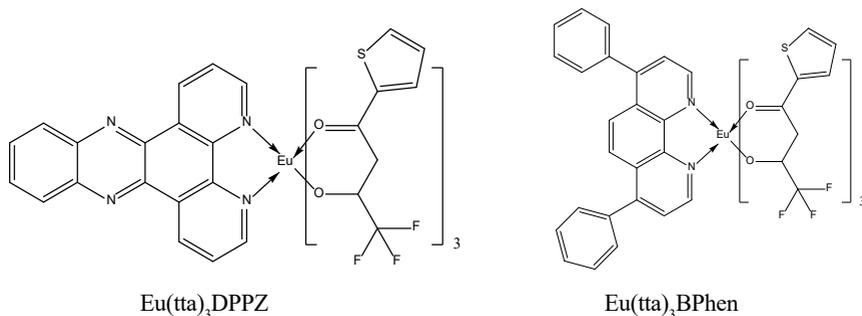
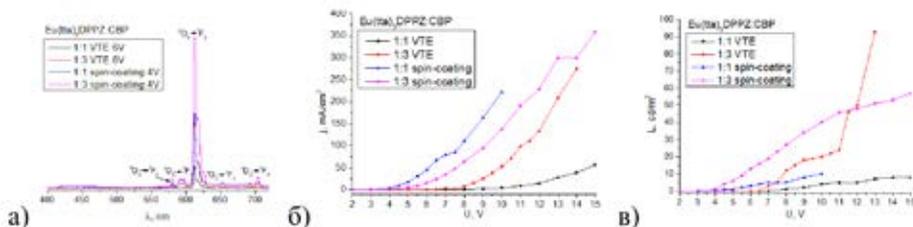


Рис. 1. Комплексы европия, исследуемые в работе

Таким образом, целью работы стали оптимизация OLED на основе КС лантанидов, а также определение влияния метода нанесения эмиссионных слоев на характеристики OLED. В качестве объектов исследования были выбраны теноилтрифторацетонаты европия с производными фенатролина (Рис. 1), так как они обладают эффективной люминесценцией и летучи, то есть могут быть нанесены обоими методами.

Рентгенофазовый анализ комплексов показал, что они являются индивидуальными соединениями. Состав синтезированных комплексов  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$  и  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{BPhen}$  устанавливали по совокупности данных термического анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Они показали, что в составе комплексов отсутствуют координированные молекулы растворителей, а соотношение нейтрального лиганда  $L = \text{DPPZ}$ ,  $\text{BPhen}$  к анионному  $\text{tta}^-$  равно 1:3, то есть состав комплексов соответствует приписанному. Комплекс  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{BPhen}$  обладает квантовым выходом в 35% и временем жизни в 0.68 мс, в то время как квантовый выход люминесценции и время жизни  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$  составляют всего 1% и 0.12 мс, соответственно.



**Рис.2.** а) Спектры электролюминесценции, б) вольт-амперная, в) вольт-яркостная характеристики изготовленных диодов.

Максимальная яркость электролюминесценции КС  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$  и  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{BPhen}$ , нанесенных из раствора, составляла 2 и 8  $\text{kd}/\text{m}^2$ , соответственно, что связано с разницей квантовых выходов комплексов; введение комплексов в состав матрицы CBP приводит к существенному увеличению яркости, которая достигла 66  $\text{kd}/\text{m}^2$  при 20 В для  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$  (OLED A). Максимальная яркость аналогичного OLED B, эмиссионный слой в составе которого наносили методом сонапыления в вакууме, достигла 120  $\text{kd}/\text{m}^2$  при 20 В. Важно отметить, что при напряжении до 11 В яркость OLED A была выше, чем у OLED B, однако из-за быстрой деградации OLED A при больших напряжениях его яркость существенно уступала яркости OLED B, который не деградировал до напряжения больше 15 В.

Таким образом, диоды, в которых эмиссионный слой нанесен из газовой фазы, превосходят по своим характеристикам растворные аналоги, прежде всего за счет меньшей деградации устройства.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЛАНТАНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОДЕЛЬНЫХ БЕТА-БАТТАРЕЯХ

Кукинов А.А.\* , Каверин Б.С.\* , Ивин М.Н.\*\* , Труфанов А.Н.\*\* , Бочкарев М.Н.\*

\* *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,  
603137, Н.Новгород, Россия, e-mail [kukinov@iomc.ras.ru](mailto:kukinov@iomc.ras.ru)*

\*\* *Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю.Е. Седакова»,  
603137, Н.Новгород, Россия*

В последнее время широкое распространение получили устройства, способные преобразовывать ионизирующее излучение в ток (бета-батареи). В отличие от обычных литий-ионных источников питания, бета-батареи имеют неоспоримое преимущество как источник энергии с практически неограниченным сроком службы. Однако устройства, в которых преобразование ионизирующего излучения происходит непосредственно в рабочем слое, имеют низкие рабочие характеристики. Для повышения эффективности устройств используются дополнительные радиолюминесцентные слои со сцинтилляционными свойствами. Во всех известных сегодня бета-батареях используются неорганические материалы (ZnS (Ag), CdS (Ag), NaI (Tl) и др.).

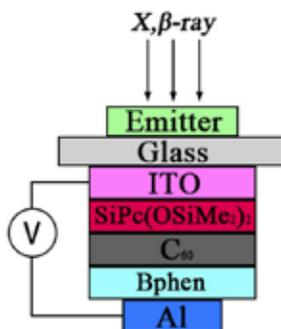


Рис. 1. Планарная структура модельной радиовольтаической ячейки.

Ранее нами было показано, что некоторые комплексы, содержащие ионы лантаноидов, обладают высокими сцинтилляционными свойствами. [1] На основе этих данных были изготовлены радиовольтаические устройства (бета-батареи) (рис. 1), в которых органические комплексы лантаноидов использовались в качестве материала для преобразования высокоэнергетических частиц (рентгеновских лучей и потока электронов) в фотоны в видимой области спектра. Устройство состояло из 2 частей: фотовольтаической ячейки и эмиттера. Фотовольтаическая часть представляла собой планарную гетероструктуру состава ITO/Pc(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (25nm)/C<sub>60</sub> (35 nm)/Bphen (8 nm)/Al, где Pc(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - бис-(триметилсилокси)-фталоцианинат кремния, Bphen – батофенантролин. В качестве эмиттеров использовались наиболее яркие сцинтилляторы на основе Tb и Eu [1]. Изготовленные радиовольтаические ячейки облучались рентгеновскими лучами (U<sub>a</sub>=45кВ I<sub>a</sub>=150мкА) и потоком электронов с энергией 100 кэВ и интенсивностью 3 нА/см<sup>2</sup>. Рабочая область устройства составляла 25 мм<sup>2</sup>. Результаты собраны и приведены в таблицах 1 и 2 при облучении рентгеном и электронами соответственно.

**Табл. 1.** Характеристики радиовольтаической ячейки при облучении рентгеновскими лучами.

Эмиттер	$U_{oc}$ , мВ	$I_{sc}$ , нА	P, пВт
Eu(TTA) <sub>3</sub> (DME) <sub>2</sub>	0,06	0,2	0,012
Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	0,3	0,4	0,12
Tb(acac <sup>F</sup> ) <sub>3</sub> (Phen)	0,2	0,1	0,02
Tb(pmp) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	3,1	5	15,5
Eu(TTA) <sub>3</sub> (DME) <sub>2</sub> (50%) + Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (50%)	1,3	0,3	0,39

**Табл. 2.** Характеристики радиовольтаической ячейки при облучении потоком электронов.

Эмиттер	$U_{oc}$ , мВ	$I_{sc}$ , мкА	P, пВт
Eu(TTA) <sub>3</sub> (DME) <sub>2</sub>	1,3	0,07	91
Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	1,7	0,16	272
Tb(acac <sup>F</sup> ) <sub>3</sub> (Phen)	1,2	0,05	60
Tb(pmp) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	2,3	0,25	575
Eu(TTA) <sub>3</sub> (DME) <sub>2</sub> (50%) + Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (50%)	1,4	0,11	154

Значения напряжения и тока сопоставимы со значениями, полученными на устройствах на основе неорганических материалов ( $mV = 10$  и  $\mu A = 0,5$ ). Полученные данные указывают на перспективность использования органо-лантаноидных комплексов для изготовления бета-аккумуляторов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 18-13-00066).*

[1] A.A. Kukinov, T.V. Balashova, V.A. Ilichev, A.N. Trufanov, M.N. Ivin, S. V. Obolensky, and M.N. Bochkaev. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21(2019) 16288.

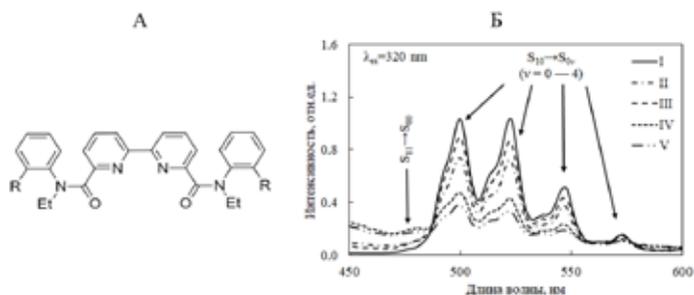
## ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ УРАНИЛА СОЕДИНЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ 2,2'-БИПИРИДИЛДИКАРБОКСАМИДОВ

Купаева А.Н.\*, Харчева А.В.\*, Борисова Н.Е.\*\*, Пацаева С.В.\*

\* Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: albinakupaeva@gmail.com

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

Ионы f-элементов активно используются в качестве люминесцентных зондов для определения структурных изменений в различных соединениях и изучения строения координационных центров. Целью данной работы было исследование тушения люминесценции иона уранила (II) в присутствии различных органических соединений на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов. Для этого смешивали раствор гексагидрата нитрата уранила и органического соединения в ацетонитриле в соотношении 1:1 (концентрация  $C = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Спектры поглощения получали на спектрофотометре Solar PB2201, спектры люминесценции и кинетику затухания люминесценции регистрировали на люминесцентном спектрометре Solar CM2203.



**Рис. 1.** А – структуры органических соединений; Б - спектры испускания люминесценции иона уранила в присутствии органических соединений на основе 2,2'-бипиридилдикарбоксамидов. I –  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , II –  $R=H + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , III –  $R=2F + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , IV –  $R=2Me + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , V –  $R=OMe + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Для оценки влияния органических соединений на ион уранила рассчитывались квантовый выход и время затухания люминесценции. Установлено, что при смешивании гексагидрата нитрата уранила и органических соединений образуются комплексы уранила. В спектрах испускания люминесценции комплексов уранила присутствуют полосы, соответствующие флуоресценции лиганда (в УФ области спектра), а также полосы, соответствующие люминесценции иона уранила (в видимой области спектра). В присутствии органических соединений происходит значительное уменьшение квантового выхода люминесценции иона уранила по сравнению с солью уранила (от 3 до 7,5 раз в зависимости от типа заместителя). Сильнее всего данный эффект заметен в случае  $R=OMe$ , слабее – в случае  $R=F$ . В присутствии органических соединений происходит уменьшение времени затухания люминесценции иона уранила в 2 раза по сравнению с гексагидратом нитрата уранила.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, проект 16-13-10451.

## ПЛЁНКИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С НИЗКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ И ГИПЕРБОЛИЧЕСКИЕ МЕТАМАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Леонтьев А.П.\* , Малышева И.В.\* , Клименко А.А.\*\* , Мумляков А.М.\*\* , Колмычек И.А.\* ,  
Мурзина Т.В.\* , Напольский К.С.\*

\* МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

e-mail [leontyev@elch.chem.msu.ru](mailto:leontyev@elch.chem.msu.ru)

\*\* ИИМЭ РАН, 119991, Москва, Россия

Актуальным направлением современной фотоники является развитие гиперболических метаматериалов (ГММ), уникальные оптические свойства которых позволяют достичь отрицательного показателя преломления света и преодолеть дифракционный предел. Для получения гиперболической среды широко используют массивы одномерных металлических наностержней в диэлектрической матрице [1]. Переход к гиперболической дисперсии света происходит в окрестности полюса (ENP – epsilon near pole) и нулевого значения (ENZ – epsilon near zero) компонент диэлектрической проницаемости, и сопровождается возбуждением продольного и поперечного плазмонного резонанса в металлических наностержнях. Положение точки ENZ зависит от объёмной доли металла и длины наностержней, что позволяет управлять оптическими свойствами гиперболического метаматериала.

Наиболее эффективным методом получения ГММ на основе массивов металлических наностержней является темплатное электроосаждение. В качестве диэлектрической матрицы чаще всего используют пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА) [1]. При подготовке АОА для электроосаждения необходимо удалить барьерный слой оксида, образующийся на дне каналов при формировании АОА. Наиболее доступным методом удаления барьерного слоя является химическое растворение. Однако при его использовании значительно увеличивается диаметр каналов АОА, а итоговая пористость плёнок, полученных, например, в 0,3 М шавелевой кислоте при напряжении 40 В, значительно превышает 10%. При формировании наностержней в каждом канале такой матрицы объёмная доля металла совпадает с пористостью матрицы и оказывается настолько высокой, что полосы продольного и поперечного плазмонного резонанса не разрешаются. Ранее для уменьшения объёмной доли металла нами была предложена методика частичного блокирования каналов АОА [2], однако её использование приводит к нарушению упорядочения наностержней и значительному уширению полосы продольного плазмонного резонанса.

В настоящей работе были сопоставлены два альтернативных подхода к уменьшению объёмной доли металла в нанокompозитах на основе АОА. В первом случае использовали пористые плёнки, полученные в селеновокислом электролите, которые, согласно литературным данным, обладают рекордно низкой (~1%) пористостью [3]. После химического травления барьерного слоя пористость темплатов, полученных в 0,3 М селеновой кислоте при напряжении 48 В и температуре 0 °С, составила 4%. Экспериментально достигнутая пористость выше, чем указанная в литературе, однако является достаточно низкой для эффективного управления оптическими свойствами ГММ на основе АОА: точка ENZ находится вблизи верхней границы видимого диапазона и может быть контролируемо сдвинута в область более коротких длин волн с помощью дополнительного растравливания каналов



темплата перед электроосаждением. К сожалению, в полученных плёнках лишь 60% пор имеют гексагональное окружение, что приводит к достаточно широкому распределению расстояния между наностержнями.

Другим способом уменьшения пористости темплатов является переход от химического травления барьерного слоя к ионному. В ходе работы использовали параллельный пучок ионов аргона с энергией 580 эВ. Полученные в щавелевой кислоте при напряжении 40 В темплаты после ионного травления барьерного слоя обладают пористостью менее 4% в нижней части АОА, что позволяет получать нанокомпозиты с низкой объёмной долей металла, не прибегая к частичной блокировке каналов. Высокая степень упорядочения пористой структуры (доля пор в гексагональном окружении 83%) плёнок, полученных в щавелевокислом электролите, обеспечивает узкое распределение расстояния между наностержнями. В результате добротность продольного плазмонного резонанса увеличивается до 5,38, что превосходит не только добротность образцов с частично заблокированными каналами (2,9), но и соответствующую величину для гиперболических метаматериалов на основе плёнок, полученных в селеновокислом электролите (5). Таким образом, ионное травление является наиболее эффективным способом удаления барьерного слоя при получении гиперболических метаматериалов на основе анодного оксида алюминия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10151).*

- [1] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Y. Kivshar. Nature Photonics 7 (2013) 948-957.
- [2] A.P. Leontiev, O.Y. Volkova, I.A. Kolmychek, A.V. Venets, A.R. Pomezov, V.S. Stolyarov, T.V. Murzina, K.S. Napolskii. Nanomaterials 9 (2019) 739.
- [3] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki. Scientific Reports 3 (2013) 2748.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВАНДАТОВ СТРОНЦИЯ, КАЛЬЦИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

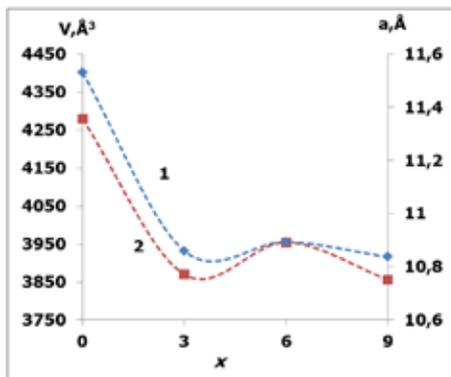
Одинасва А.Т.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: an.odin02@mail.ru

Широкий интерес в науке и технике последних десятилетий проявляется к материалам, проявляющим комплекс полезных свойств, набор которых поддается корректировке. Подобные материалы представляются перспективными в использовании в различных сферах жизни.

Из литературных источников известно, что на формирование полезных свойств достаточно большое влияние оказывает наличие кристаллохимической матрицы, строение которой обеспечивает проявление нужных нам характеристик. В твердых растворах, изоструктурных минералу витлокиту [1] (фосфатах и ванадатах) с добавлением других катионов с различной валентностью обнаружен ряд полезных свойств: люминесцентные [2], нелинейно-оптические [3] и диэлектрические [4].

В работе методом твердофазного синтеза получены и охарактеризованы твердые растворы ванадатов стронция-кальция-лютеция состава  $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 9$ ) (рис. 1). Кристаллические структуры обеих фаз были уточнены по данным порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда.



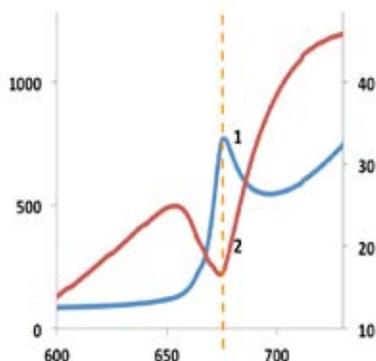
**Рис.1.** Зависимость параметров элементарной ячейки решетки  $a$  (1) и  $V$  (2) от состава  $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$

При комнатной температуре ряд образцов показал наличие ненулевого сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) (табл. 1). Образцы с  $x = 0, 3$  и  $9$  не обладают центром симметричной структурой, что подтверждает правильность выбора пространственной группы  $R\bar{3}c$ . При увеличении количества катионов стронция в образце сигнал ГВГ возрастает.

**Таблица 1.** Сигнал ГВГ при комнатной температуре от состава образца.

состав	$x$	$I_{2w}/I_{2wSiO_2}$	примечание
$Ca_9Lu(VO_4)_7$	0	8	$R3c$
$Ca_6Sr_3Lu(VO_4)_7$	3	9	$R3c$
$Ca_6Sr_5Lu(VO_4)_7$	5	12	-
$Ca_6Sr_7Lu(VO_4)_7$	7	0.4	-
$Sr_9Lu(VO_4)_7$	9	26	$R3c$

Методами ГВГ и диэлектрической спектроскопии было выявлено, что у всех однофазных образцов в температурном интервале от 550°C до 1100°C имеет место обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от температуры для состава  $Sr_9Lu(VO_4)_7$ , частота 100 Гц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00720 А*

1. Calvo C., Gopal R. The crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry // Am. Mineral. 1975. № 60. p. 120 – 133.
2. Lin H.-Y., Chang W.-F. Chu S.-Y. Luminescence of  $(Ca,Sr)_3(VO_4)_2$ :  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ -phosphor for use in CuPc-based solar cells and white light-emitting diodes // J. Lumin. 2013. № 133. p. 194–199.
3. Gopalakrishnan J., Ramesha K., Kasthuri Rangan K. In search of inorganic nonlinear optical materials for second harmonic generation. // J. Solid State Chem. 1999. № 148. p.75-80.
4. Лазорак Б. И., Стефанович С. Ю. Активные диэлектрики как основа новых функциональных материалов. // Д.А.Н. 2007. с. 36.

## АНТРАЦЕНТЫ, ПИРЕНАТЫ И АКРИДИНАТЫ ИТТЕРБИЯ-НЕОДИМА: НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ ТЕРМОМЕТРИИ И OLED

Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В.

*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова,  
199911, Москва, Россия*

ИК-излучение мало искажается на пути от люминофора к датчику, благодаря чему люминофоры этого диапазона широко востребованы в телекоммуникации, преобразователях солнечной энергии, а также лазерах, материалах для биовизуализации и OLED. Кроме того, для применения в высокотемпературной термометрии низкое поглощение и рассеяние ИК-люминесценции значительно повышает точность измерений.

Несмотря на описанные выше преимущества, ИК-излучатели на данный момент изучены не так широко из-за ряда проблем, понижающих эффективность их люминесценции. Среди таковых концентрационное гашение и сложность подбора лиганда-сенситизатора, обладающего достаточно низким триплетным уровнем для сенситизации классических ИК-излучателей. Именно поэтому поиск эффективного сенситизатора, в том числе для термометрических материалов, - актуальная проблема.

В данной работе в качестве сенситизаторов мы предлагаем 9-антраценат ион, хорошо известный в OLED, а также два близких к нему лиганда: 9-акридинат-, и 1-пиренат-ионы. Благодаря сопряженной ароматической системе они характеризуются невысокой энергией триплетного уровня, а также эффективным поглощением в длинноволновом диапазоне, важными для многих применений термометров. В качестве излучающих ионов мы выбрали  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , эмиссионные полосы которых не перекрываются, что важно для корректного определения сигнала термометра. Так как мы предполагаем использование наших соединений для OLED, мы также исследовали гетеролигандные комплексы с фенантролином, предположительно обладающие лучшей растворимостью и подвижностью носителей заряда.

Так как высокая интенсивность люминесценции крайне важна для большинства применений, проблеме концентрационного гашения мы уделили значительное внимание. Используя внедрение оптически нейтрального иона гадолиния, мы получили люминофоры с высокой интенсивностью люминесценции. При этом значение квантового выхода для наиболее ярких соединений достигало 4%.

Мы выбрали триметаллические соединения с люминесценцией обоих ионов, такие как  $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ ,  $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ ,  $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Соотношение интенсивностей полос неодима и иттербия для них менялось с температурой. Это соотношение, LIR, и использовалось в качестве температурнонезависимого параметра, что позволило использовать так называемый «эффект внутреннего стандарта». Дальнейшие измерения проводились для двух интервалов температур: до 300 °C и в физиологическом диапазоне (35-45 °C). При этом  $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$  показал себя как термометр с чувствительностью  $1\%K^{-1}$  в интервале температур до 160 °C, в то время как значение LIR для  $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$  оставалось постоянным вплоть до 300 °C. Так как последний демонстрировал наиболее интенсивную люминесценцию, именно он стал первым объектом для исследований в фи-



физиологическом диапазоне, при этом его чувствительность достигала  $2.7\%/K$ , что является одним из рекордных значений для ИК-излучающих термометров физиологического диапазона на основе координационных соединений.

Моно- и гетеролигандные комплексы пирената иттербия из-за своей интенсивной люминесценции предполагались для использования в OLED. При этом введение нейтрального лиганда действительно приводило к повышению растворимости соединений. Однако растворение в ТГФ без образования прозрачного раствора привело к усложнению тестирования полученных соединений в OLED из-за значительной дефектности получаемых плёнок.

## ОУЭНСИТЫ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

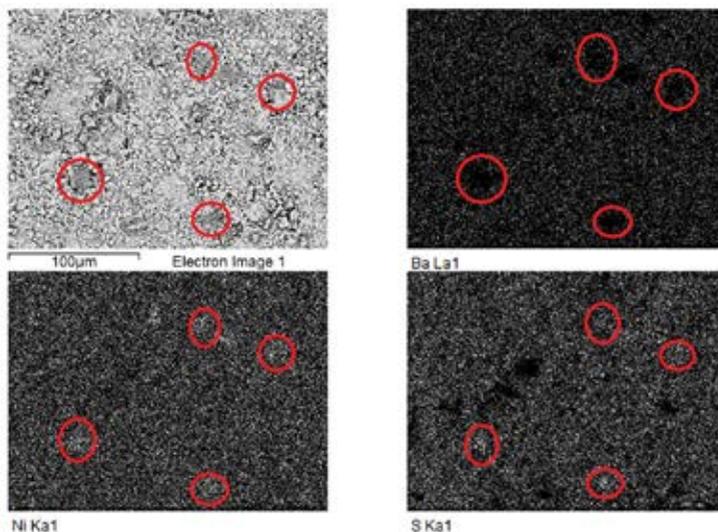
Полевик А.О., Верченко В. Ю.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail a.o.polevik@mail.ru*

В настоящее время в качестве перспективных термоэлектрических материалов рассматриваются соединения переходных металлов с сильными электронными корреляциями. Широким классом таких соединений являются сложные халькогениды меди, часто искусственные аналоги минералов, которые начали широко изучаться в последние годы [1]. В таких соединениях существует сложное взаимодействие металлов с халькогеном и переменная степень окисления меди и (или) замещающего её переходного металла. Подобные свойства характерны для минерала оуэнсита  $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$  и его аналогов. Нами поставлена задача получить различные соединения на основе оуэнсита и провести их комплексное исследование – от кристаллической и электронной структуры до термоэлектрических свойств. Цель настоящего этапа работы состоит в синтезе некоторых тройных и четверных соединений составов  $\text{Ba}_6\text{Me}_{25}\text{S}_{27}$  ( $\text{Me} = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ ),  $\text{A}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$  ( $\text{A} = \text{Ba, Eu}$ ), часть из которых описана в литературе, но свойства которых достоверно не изучены [2-5]. С помощью квантовохимических методов исследуется их электронная структура, а также разрабатываются методы синтеза.

На первом этапе был проведён расчёт электронного строения  $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$  с помощью программы FPLO (версия 14.00-47) [6] в приближении локальной плотности (обменно-корреляционный функционал PW 92 [7]). Металлический характер соединения, определенный экспериментально [2], подтверждается конечной плотностью состояний на уровне Ферми  $N(E_F) = 42$  сост./эВ, при этом основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят Ni и S. По результатам расчётов парных взаимодействий различных локальных окружениях было обнаружено, что ковалентная составляющая взаимодействия характерна только для Ni и S. Мы предполагаем, что для оптимизации функциональных свойств стоит замещать именно эти элементы.

Также в работе была оптимизирована методика синтеза тройного соединения  $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ . При проведении реакции в условиях, предложенных в литературе [3], не удаётся получить достаточно чистую искомую фазу. Основной примесью является  $\text{BaNiS}_2$ . Мы понизили температуру синтеза с  $675^\circ\text{C}$  до  $625^\circ\text{C}$ , что позволило получить хороший образец с небольшим содержанием примеси никеля и серы в соотношении 1:1 (рис. 1). Состав примеси был определён методом локального рентгеноспектрального микроанализа. Данная методика синтеза оказалась непригодной для синтеза как тройных соединений с железом и медью, так и четверных соединений. По результатам данного этапа исследования сформулированы задачи. В дальнейшем предполагается оптимизировать методику синтеза тройных соединений с другими металлами и четверных соединений, произвести замещение бария на стронций и европий, исследовать область гомогенности при варьировании соотношения медь:железо.



**Рис. 1.** Распределение элементов в образце  $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ . Красным выделены примесные области.

- [1] Koichiro Suekuni and Toshiro Takabatake. *APL Materials* 4 (2016) 104503.
- [2] M. C. Gelabert, M. H. Ho, A.-S. Malik F. J. DiSalvo, P. Deniard, and R. Brec. *Chemistry: A European Journal* 3(10) (1997) 1884-1889.
- [3] G. Jeffrey Snyder, Michael E. Badding, and F. J. DiSalvo. *Inorganic Chemistry* 31(11) (1992) 2107-2110.
- [4] Timothy E. Stacey, Christopher K. H. Borg, Peter J. Zavalij and Efrain E. Rodriguez. *Dalton Transactions* 43 (2014) 14612-14624.
- [5] J. Llanos, C. Mujica. *Materials Research Bulletin* 32(9) (1997) 1313-1321.
- [6] K. Koepernik, H. Eschrig. *Physical Review B* 59(3) (1999) 1743-1757.
- [7] J. P. Perdew, Y. Wang. *Physical Review B* 45(23) (1992) 13244-13249.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Eu(II) С ТЕТРАЙДОДОКУПРАТНЫМ ДИАНИОНОМ

Рогожин А.Ф.\*, Ильичев В.А.\*, Силантьева Л.И.\*, Яблонский А.Н.\*\*\*, Румянцев Р.В.\*, Фукин Г.К.\*, Бочкарев М.Н.\*

\* *Институт металлорганической химии им Г.А. Разубаева РАН, 603950, Нижний Новгород, Россия, e-mail atonrog@gmail.com*

\*\* *Институт физики микроструктур РАН, 603950, Нижний Новгород, Россия*

Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства координационных соединений Eu(II) существенно отличаются от Eu(III). Отличия обусловлены f-d характером ФЛ иона Eu(II), что приводит к уширению спектральных полос люминесценции и зависимости энергии f-d перехода от координационного окружения, в то время как Eu(III) демонстрирует спектр с определенным набором полос f-f переходов вне зависимости от координационного окружения металла. Число известных люминесцентных координационных соединений Eu(II) сильно ограничено. В данной работе нами приводится новый люминесцентный ионный комплекс  $[Eu(DME)_4][Cu_2I_4]$ , состоящий из катиона  $Eu^{2+}$ , координированного четырьмя молекулами DME, и тетрайдододипурачного дианиона.

Строение соединения было установлено методом рентгено-структурного анализа на монокристалле (рис. 1).

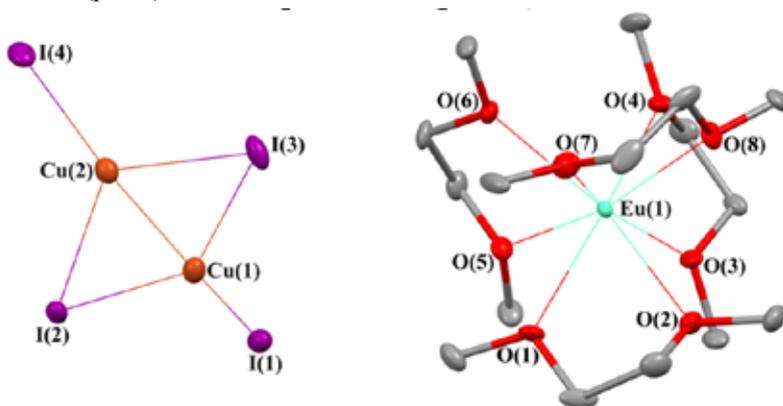
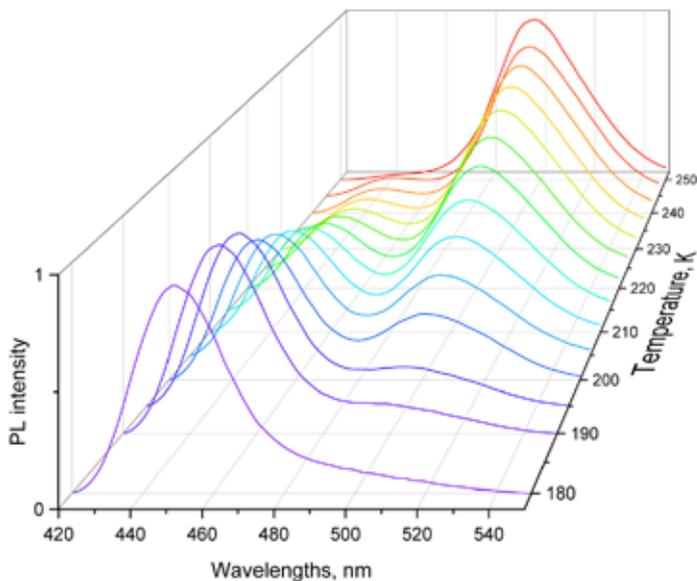


Рис 1. Молекулярная структура  $[Eu(DME)_4][Cu_2I_4]$  при 100К.

При возбуждении ультрафиолетом с длиной волны 365 нм кристаллы комплекса демонстрирует яркую ФЛ с двумя пиками при длинах волн 445 и 500 нм, отношение которых зависит от температуры (рис. 2).



**Рис 2.** Спектры ФЛ  $[\text{Eu}(\text{DME})_4][\text{Cu}_2\text{I}_4]$  при температурах 180-250 К.

Методом время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии установлено, что время жизни возбужденного состояния полосы с максимумом около 445 нм уменьшается с 810 до 13 нс при повышении температуры от 77 до 293 К, в то время как время жизни возбужденного состояния длинноволновой ФЛ при 500 нм примерно равно 1.2 мкс во всем температурном диапазоне. При этом времена нарастания длинноволнового излучения соответствуют временам затухания коротковолновой эмиссии. Эти данные свидетельствуют о наличии в комплексе двух индивидуальных центров эмиссии -  $\text{Eu}^{2+}$ , проявляющего f-d ФЛ с длиной волны около 500 нм, и  $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ , излучающего при 445 нм.

Высокая интенсивность и чувствительность ФЛ к изменению температуры делают полученный комплекс перспективным материалом для применения в люминесцентной термометрии для диапазона температур 180-250 К.

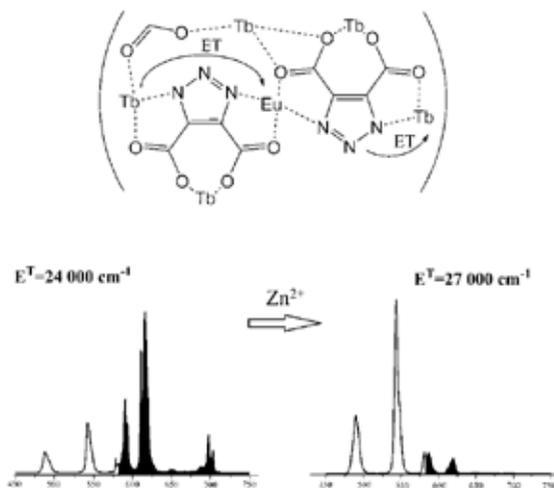
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-73-10115.*

# МЕХАНИЗМ РАТИОМЕТРИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА НА КАТИОНЫ ЦИНКА В СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИАЗОЛАТ-ФОРМИАТАХ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

Сидорук А.В.<sup>1</sup>, Лунёв А.М.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия  
e-mail: [avs\\_1999@mail.ru](mailto:avs_1999@mail.ru)

Металлорганические каркасные полимеры (МОКП) благодаря пористой структуре уже десятилетиями показывают свою эффективность в процессах разделения газов и катализе, а также сенсорике. Во многих случаях сенсорный отклик возникает благодаря guest-host механизму: «гость» встраивается в пору МОКП, вызывая изменения в свойствах сенсорного вещества. Если каркас содержит в себе катионы лантанидов, то «гость» способен влиять на их люминесцентные свойства.



**Рисунок 1.** Зависимость спектра люминесценции образца от присутствия цинка в растворе.

Ранее [1] был исследован МОКП состава  $[N(CH_3)_2H_2][Eu_{0,1}Tb_{0,9}(TDA)(HCOO)]$ , обладающий анионным каркасом, и показавший избирательный люминесцентный радиометрический сенсорный отклик на катионы цинка. Исследования кинетики затухания фосфоресценции показывают неожиданное разгорание люминесценции тербия, а также ожидаемое тушение люминесценции европия. Исследование монометаллических комплексов выявило влияние цинка на триплетный уровень системы лигандов. Метод EDX подтверждает, что в сенсорном материале после обработки раствором нитрата присутствует 5-кратное мольное количество катионов цинка. Сравнение сенсорного отклика на катионы цинка



в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  показывает, что растворитель не влияет на сенсорный отклик. Таким образом, все косвенные признаки указывают на вхождение катионов цинка в полости каркаса МОКП, и вызывают влияние на люминесцентные свойства катионов лантанидов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 19-03-00263.*

[1] Ю.А. Белоусов, А.М. Лунёв, В.Е. Гончаренко, А.В. Сидорук, И.В. Тайдаков. Смешаннометаллические азолполикарбоксилаты РЗЭ для люминесцентных сенсоров // Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель», Новосибирск, 17-19 февраля 2020.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЁННЫХ ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ

Титков В.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: vlatitkov@yandex.ru*

Витлокитоподобные ванадаты кальция рассматриваются как перспективные вещества для создания новых люминесцентных материалов благодаря высокой термической и химической стабильности, прозрачности в видимой области и эффективному поглощению энергии в УФ-диапазоне.

Структура витлокита имеет пять катионных позиций, которые позволяют эффективно управлять люминесцентными свойствами. Наличие неэквивалентных позиций находит отражение в спектрах фотолюминесценции и позволяет точно устанавливать пространственную группу [1]. Установлено, что анионные замещения в ванадате кальция-иттербия приводят к увеличению интенсивности фотолюминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  [2]. Изменение люминесцентных свойств для катионов  $\text{Eu}^{3+}$  при замещениях  $\text{VO}_4^{3-}$  на другие тетраэдрические анионы также представляет значительный интерес.

В рамках работы впервые синтезированы и исследованы люминесцентные свойства двойных ванадатов кальция-европия со структурой витлокита с замещением ванадия на  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ .

Анионные замещения в ванадатах кальция-европия не вызывают изменения положения пиков люминесценции. При этом наблюдается рост интенсивности люминесценции для смешанных фосфат-ванадатов и ванадат-ниобатов по сравнению с чистым ванадатом кальция-европия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00929.*

[1] Bogdan I. Lazoryak, Evgeniya S. Zhukovskaya, Oksana V. Baryshnikova, Alexei A. Belik, Olga N. Leonidova, Dina V. Deyneko, Alexander E. Savon, Nikolay G. Dorbakov, Vladimir A. Morozov. *Materials Research Bulletin* 104 (2018) 20–26.

[2] Vladimir V. Titkov, Sergey Yu Stefanovich, Dina V. Deyneko, Yury Yu Dikhtyar, Sergey M. Aksenov, Oksana V. Baryshnikova, Alexey A. Belik, Bogdan I. Lazoryak. *Journal of Solid State Chemistry* 279 (2019) 120966.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Tb-SnO<sub>2</sub> РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Фомкина А.С., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ*

*198504, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: st067890@student.spbu.ru*

В настоящее время возрос интерес к исследованию явления фотолюминесценции, наиболее перспективным на настоящий момент применением которого является использование люминесцентных меток в медицине и для защиты ценных бумаг. Люминесцентные метки для медицины должны быть нетоксичны, гидрофильны и успешно сорбировать биологические молекулы. Выполнение этих требований возможно с использованием допированных редкоземельными элементами широкозонных полупроводниковых оксидов. Однако, поскольку практическое применение таких меток подразумевает под собой работу с суспензиями, чрезвычайно важным является изучение их люминесцентных свойств в растворах.

В качестве матрицы для допирования мы выбрали диоксид олова с тетрагональной структурой типа рутила, толерантный к замещениям в кристаллической решетке. В качестве допанта был выбран ион Tb<sup>3+</sup> из-за возможности давать обусловленное 4f-4f переходом зеленое свечение при возбуждении в видимой области спектра, которое отличается от синего и красного излучения, наиболее характерного для собственной люминесценции биологических объектов.

На основании данных, представленных в нашей работе [1], были получены сферические (методом соосаждения) и кубические (гидротермальные условия) наночастицы с молярным содержанием ионов тербия 5, 15 и 25%.

Все полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ПЭМ, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, определены значения удельной поверхности по методу БЭТ, сняты спектры поглощения, из которых была рассчитана величина ширины запрещенной зоны, сняты спектры люминесценции в таблетках и в суспензии.

Согласно данным РФА, все образцы представляют собой чистый SnO<sub>2</sub>, дополнительных фаз не обнаружено. Параметры ячейки изменяются после допирования, что является признаком успешного протекания процесса. Для минимальной концентрации допанта размер кристаллита составляет около 4 нм и линейно увеличивается с концентрацией допанта для кубических наночастиц, и уменьшается до 2 нм для сферических наночастиц. Значения удельной поверхности для сферических частиц составляют около 260 г/м<sup>2</sup>, а для кубических – 140 г/м<sup>2</sup>. Для всех наночастиц, полученных в гидротермальных условиях, площадь пика комбинационного рассеяния при 574 см<sup>-1</sup>, связанного, согласно литературным данным, с количеством дефектов, существенно меньше, чем для образцов, полученных методом соосаждения. Значение ширины запрещенной зоны для всех образцов составляет 3.8 – 3.9 эВ.

На спектрах эмиссии, снятых для таблеток при длине волны возбуждающего излучения 375 нм, ожидаемо наблюдаются характерные для тербия пики при длинах волн около 415,

440, 544, 585, 615 и 670 нм. Интенсивность пиков в случае обеих форм наночастиц уменьшается с ростом содержания допанта, что связано с концентрационным тушением.

Для люминесценции суспензии наночастиц на спектрах возбуждения ( $\lambda_{\text{эм}} = 670$  нм) обнаружены пики при 450, 544, 615 нм. Спектр эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) демонстрирует наличие пиков на 520, 560 и 670 нм, что отвечает значениям, обсужденным выше; основным визуально фиксируемым цветом является зеленый. Показано, что интенсивность пиков изменяется при смене растворителя, однако положение пика в области 520-560 нм остается постоянным, что позволяет нам связать его с люминесценцией в объеме наночастиц. Пик 670 нм смещается и меняет форму при смене растворителя и при переходе к возбуждению при 544 нм (визуально фиксируется красный цвет суспензии) и 615 нм (визуально фиксируется оранжевый цвет суспензии), что, вероятно, связано с поверхностной люминесценцией.

Таким образом, нами показана возможность получения допированных тербием наночастиц диоксида олова различной формы, изучена их люминесценция и показана возможность её регистрации в суспензиях.

*Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ № 20-03-00762. Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», Междисциплинарный РЦ по направлению «Нанотехнологии»).*

[1]. I.E.Kolesnikov, D.S.Kolokolov, M.A.Kurochkin, M.A.Voznesenskiy, M.G.Osmolowsky, E.Lähderant, O.M.Osmolovskaya // Journal of Alloys and Compounds, Volume 822, 153640

## НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

Целых Л.О.\*, Уточникова В.В. \*, Кожевникова В.Ю.\*\*

\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail lyuba.tselih@mail.ru*

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

Люминесцентные термометры дают возможность бесконтактного измерения температуры в труднодоступных для обычных термометров и тепловизоров местах, например, в тканях живых организмов или на поверхности движущихся объектов сложной формы, поэтому их разработка является важной задачей. Основой такого термометра могут служить соединения лантанидов благодаря уникальным люминесцентным свойствам: узким полосам люминесценции с постоянным положением в спектре, большим временем жизни и стоксовому сдвигу. Использование биметаллических соединений позволяет воспользоваться эффектом «внутреннего стандарта», то есть измерением не абсолютной интенсивности полос люминесценции, а соотношения интегральных интенсивностей полос люминесценции двух металлов, что может избавить от дополнительной калибровки термометра и повысить точность измерений. Наиболее перспективными материалами для люминесцентных термометров являются соединения тербия-европия, обладающие высокими значениями квантового выхода [1].

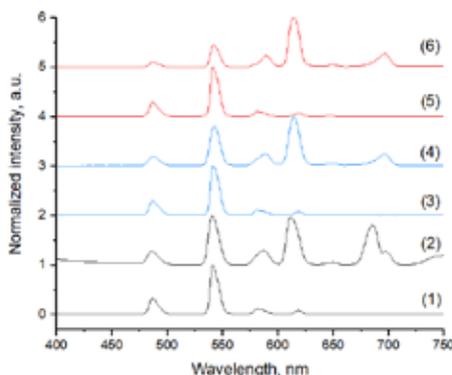
В то же время недавно в нашей группе было показано, что трёх уровневые системы, основанные на комплексах тербия-европия, состоящие из двух возбуждённых уровней металлов и одного основного, не могут обладать чувствительностью большей чем 5%/K в физиологическом диапазоне температур. На температурную чувствительность может повлиять введение четвёртой составляющей, например, триплетного уровня лиганда, способного принимать участие в термических процессах, но как показано в [2], этот прием в большинстве случаев только понижает температурную чувствительность. Обойти теоретическое ограничение температурной чувствительности можно, если работа термометра основана не на обратном переносе энергии, а на процессе, который протекает с разной эффективностью для ионов тербия и европия. В качестве такого процесса может быть использовано эффективное тушение люминесценции одного из металлов за счёт колебаний ОН-групп лиганда.

Таким образом, в качестве основы термометров в этой работе были выбраны биметаллические комплексы тербия европия с гидроксibenзойными кислотами, содержащими ОН- группы в разном положении (2-, 3- и 4-hbz). Изомеры гидроксibenзойных кислот были выбраны с целью исследования влияния положения ОН-группы на люминесцентные характеристики биметаллических комплексов тербия-европия.

В ходе работы были синтезированы серии биметаллических комплексов состава  $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{hbz})_3 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$  ( $x=0.1-0.9$  с шагом 0.1). Состав полученных соединений подтверждён с использованием методов рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа и ИК спектроскопии.

Поскольку комплексы европия с гидроксibenзойными кислотами имеют низкий квантовый выход [3], необходимо было сначала проверить возможность повышения эффективности люминесценции иона европия за счёт переноса энергии по пути лиганд-тербий-европий. Нам удалось увеличить квантовый выход люминесценции иона европия от 0% в монометаллическом комплексе с 3-гидроксibenзойной кислотой, до 77% в биметаллическом комплексе, содержащем  $x=0.5$  европия.

По результатам люминесцентной спектроскопии среди серий полученных соединений были выбраны образцы  $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$  с 3- и 4-гидроксibenзойными кислотами, обладающие сравнимыми интенсивностями полос люминесценции двух металлов (рис.1), для исследований температурной чувствительности.



**Рис. 1.** Спектры люминесценции  $\text{Tb}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $\text{hbz} = 2\text{-hbz}$  (1),  $3\text{-hbz}$  (5),  $4\text{-hbz}$  (3) и  $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $\text{hbz} = 2\text{-hbz}$  (2),  $3\text{-hbz}$  (6),  $4\text{-hbz}$  (4) с нормированными интенсивностями (длина волны возбуждения 300 нм).

- [1] Khudoleeva V., Tselikh L., Kovalenko A., Kalyakina A., Goloveshkin A., Lepnev L., Utochnikova V. *Journal of Luminescence* 201 (2018) 500-508.  
 [2] Popelensky T., Utochnikova V. *Dalton Transactions* 49 (2020) 12156-12160.  
 [3] Zhuravlev K., Tsaryuk V., Vologzhanina A., Gawryszewska P., Kudryashova V., and Klemenkova Z. *ChemistrySelect*, 1 (2016) 3428–3437.

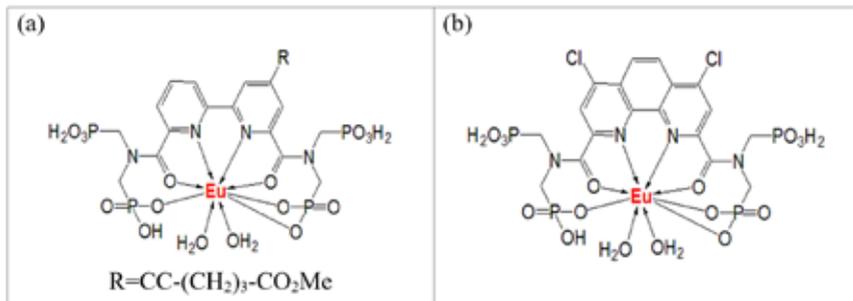
# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И pH

Чарышникова З.А.\*

\* Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail charyshnikova.za17@physics.msu.ru

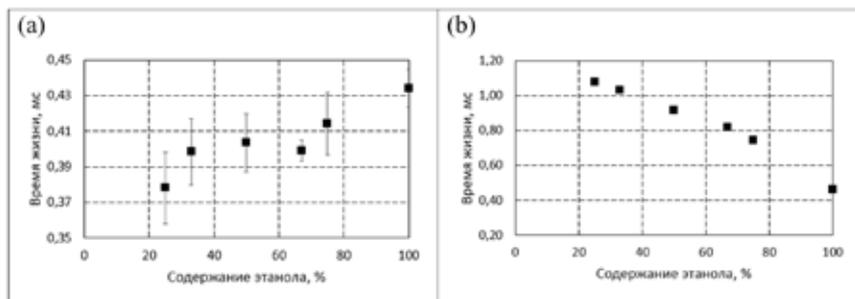
В данной работе изучались оптические свойства комплексов редкоземельных металлов. Благодаря длительному времени затухания люминесценции, интенсивному свечению, высокому квантовому выходу и хорошей растворимости в воде или в органических жидкостях комплексы редкоземельных элементов могут находить свое применение во многих областях оптики, биофизики и медицины.

Нами исследовались спектрально-люминесцентные свойства водорастворимых комплексов европия (Рис. 1) в смешанных растворителях и при разных значениях pH. Были получены значения времени затухания люминесценции, квантового выхода, коэффициента асимметрии при различных условиях.



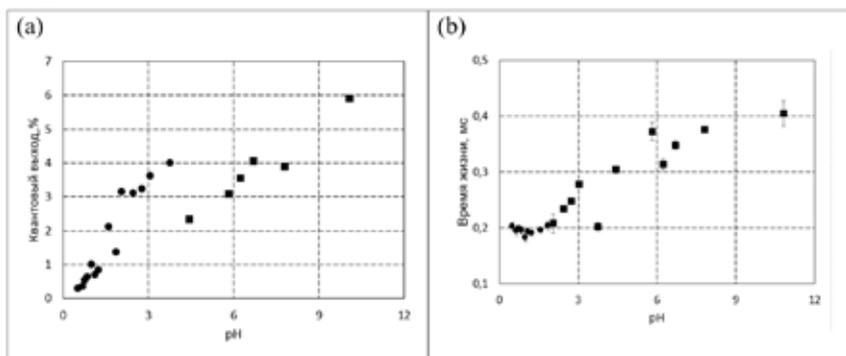
**Рис. 1.** Структуры исследуемых комплексов европия: (a) - WPy  $\text{CC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{Me}$ , (b) - WPhenCl<sub>2</sub>Eu

В качестве растворителей использовались метанол, вода, тяжелая вода, этанолиглицерин. Эксперименты показали, что время жизни возбужденного состояния иона европия в растворе этанола и воды при исследовании комплекса WPhenCl<sub>2</sub>Eu уменьшается при увеличении количества воды, а именно, время затухания люминесценции уменьшилось на 13% относительно исходного раствора, в котором вода отсутствовала (Рис. 2а). При добавлении к этанолу тяжелой воды время жизни возбужденного состояния иона европия увеличивается на 134% относительно исходного раствора в этаноле (Рис. 2б).



**Рис. 2.** Зависимость времени затухания люминесценции от количества этанола в растворе для комплекса  $WPhenCl_2Eu$ : (а) – раствор этанола и воды, (б) – раствор этанола и тяжелой воды

При исследовании люминесцентных характеристик комплекса  $WPhenCl_2Eu$  при различных рН установлено, что при  $0,5 \leq \text{pH} \leq 3,74$  квантовый выход изменяется линейно от 0,3% до 4,0%, а при  $4,44 \leq \text{pH} \leq 10,08$  квантовый выход линейно растет от 2,3% до 5,9% (Рис. 3а).



**Рис. 3.** (а) – зависимость квантового выхода люминесценции от рН, (б) - зависимость времени затухания люминесценции от рН

Время затухания люминесценции получилось приблизительно равным  $196 \pm 7$  мс до  $\text{pH}=2$ , а затем наблюдается рост времени жизни возбужденного состояния иона европия вместе с ростом рН (Рис. 3б).

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-02-01023а.*

# НАНЕСЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ $\text{NaREF}_4$ С АП-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

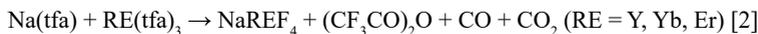
Шевченко А.А.\*, Аносов А.А.\*, Цымбаренко Д.М.\*\*

\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail shev.98@yandex.ru

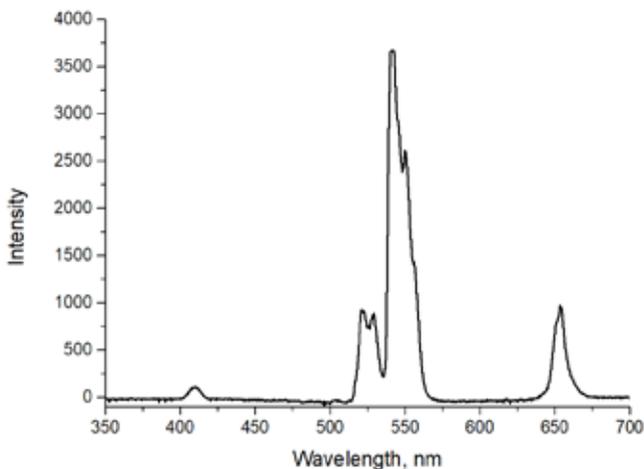
\*\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Фториды РЗЭ отличаются высокой прозрачностью в оптическом диапазоне, химической стабильностью, а также низкой энергией фононных колебаний, что вызывает к ним большой интерес в качестве основы для оптических устройств, твердофазных лазеров и люминесцентных материалов [1]. Цель данной работы – разработка методики получения тонких плёнок сложных фторидов натрия-РЗЭ, обладающих эффективной ап-конверсионной люминесценцией (АКЛ) из растворов координационных соединений.

Тонкие плёнки фторидов были получены путём термического разложения гелей перфторированных карбоксилатов (трифторацетатов, пентафторпропионатов и гептафторбутиратов) металлов при 600 °С:



Перфторакарбоксилаты металлов были синтезированы взаимодействием карбонатов металлов с 5%-м избытком соответствующей кислоты (H(tfa), H(pfp), H(hfb)). Исследовано теомическое поведение, гидратный состав, а также продукты разложения прекурсоров по данным ТГ-ДСК-МС анализа в искусственном воздухе ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) и инертной атмосфере (Ar).



**Рис. 1.** Спектр ап-конверсионной люминесценции тонкой плёнки состава  $\text{NaREF}_4$  (RE = Y, Gd, Yb, Er), возбуждаемой лазером с длиной волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 980$  нм.

Нанесение тонких плёнок осуществлялось на подложки из  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  из четырёх растворов с различных катионных составов:  $\text{Na:Y:Yb:Er:Gd} = 100:78:20:2:0$ ,  $100:48:20:2:30$  и  $200:48:20:2:30$ . По данным РФА и спектрам ап-конверсионной люминесценции (рис. 1) показано, что гексагональная фаза  $\beta\text{-NaREF}_4$  обладает более эффективной АКЛ по сравнению с кубической  $\alpha\text{-NaREF}_4$ . Использование различных составов показало, что увеличение концентрации натриевого прекурсора, как и замещение 30% иттрия на гадолиний способствуют увеличению содержания  $\beta$ -фазы в целевом продукте. По данным АСМ тонкие плёнки оказались поликристаллические, однородным интерфейсом, со средней шероховатостью 33 нм и толщиной порядка 100 нм, что согласовывалось с теоретически рассчитанной толщиной по уравнению Ландау-Левича.

- [1] Mahata, M. K., Hofsäss, H. C., Vetter, U. Photon-Upconverting Materials: Advances and Prospects for Various Emerging Applications // *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications*. IntechOpen. 2016, Ch. 6. p. 109–131.
- [2] Rillings K.W., Roberts J.E. A thermal study of the trifluoroacetates and pentafluoropropionates of praseodymium, samarium and erbium // *Thermochim. Acta*. 1974. Vol. 10, № 3. P. 269–277.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРАСНЫХ ВИТЛОКИ-ТО-ПОДОБНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ



Школяр В.Ю.\*, Латипов Е.В.\*\*\*\*\*

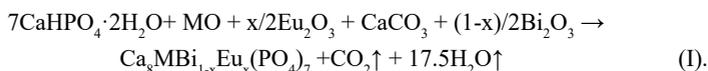
\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail nikatolm@mail.ru

\*\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail ltpvgr@gmail.com

\*\*\* Институт нанотехнологий и микроэлектроники РАН,  
119991, Москва, Россия

Витлокитоподобные соединения позиционируются как мультифункциональные материалы, проявляющие высокие нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические [1] и люминесцентные свойства. Введение в структуру витлокита редкоземельных элементов позволяет получать эффективные люминофоры, которые обладают длительными временами жизни возбужденного состояния, высокими квантовыми выходами, узкими полосами эмиссии люминесценции. Одной из наиболее актуальных проблем использования люминесцирующих редкоземельных элементов является концентрационное тушение. Введение в структуру дополнительного нелюминесцирующего катиона  $\text{Vi}^{3+}$  способно препятствовать энергопереносу между соседними катионами  $\text{Eu}^{3+}$ , тем самым увеличивая вероятность излучательной релаксации.

Целью данной работы является получение серии твердых растворов  $\text{Ca}_8\text{MVi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  и изучение их люминесцентных свойств. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены 10 образцов состава  $\text{Ca}_8\text{MVi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ , где  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5$ , согласно реакции (I):



Для всех образцов уточнены параметры кристаллических решеток методом Ле Бейля. Для составов  $x \neq 0$  проанализированы спектры эмиссии и возбуждения люминесценции. Из кинетики люминесценции рассчитаны наблюдаемые времена жизни, из спектров эмиссии излучательные времена жизни (рис.1) (II):

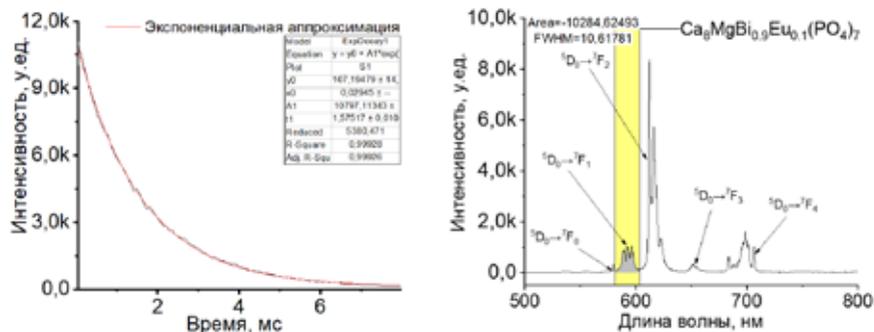
$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = 14,65 \cdot n^3 \cdot \frac{I_{\text{tot}}}{I_1} \quad (\text{II})$$

где  $\tau_{\text{rad}}$  — излучательное время жизни люминесценции;

$n$  — показатель преломления;

$I_{\text{tot}}$  — интегральная интенсивность переходов  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_j, j = 0 - 7$ ;

$I_1$  — интегральная интенсивность переходов  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1[3]$ .



**Рис. 1.** Люминесцентные характеристики  $\text{Ca}_8\text{MgBi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_7$ :  
Кинетика затухания люминесценции (а); Спектр эмиссии ионной люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Все соединения  $x \neq 0$  обладают характерной ионной люминесценцией  $\text{Eu}^{3+}$ . Проанализирована полоса эмиссии  $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_0$  перехода  $\text{Eu}^{3+}$ .

Полученные результаты позволяют рассматривать серию  $\text{Ca}_8\text{MgBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$  в качестве перспективных люминофоров красного света.

- [1] Belik A.A. et al. Antiferroelectric properties and site occupations of  $\text{R}^{3+}$  cations in  $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$  luminescent host materials // *J. Alloys Compd. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 699, № 2017. P. 928–937.  
[2] Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews*. 2015.

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 3.

ХРАНЕНИЕ И ПЕРЕДАЧА

ЭНЕРГИИ

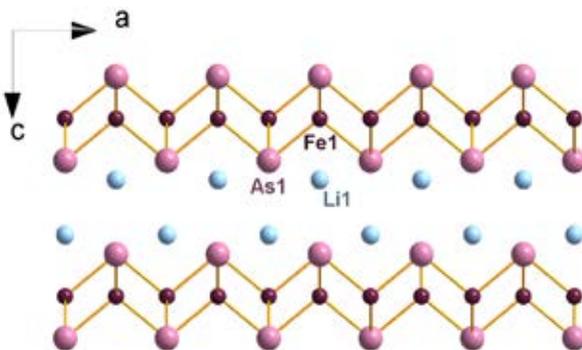
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ LiFeAs С ЭЛЕКТРОННЫМ И ДЫРОЧНЫМ ДОПИРОВАНИЕМ В КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Воробьева А.А.\*, Wolter A. \*\*, Efremov D. \*\*, Морозов И.В.\*, Aswartham S.\*\*,  
Wurmehl S.\*\*, Büchner B.\*\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [vorobyova.anna9@gmail.com](mailto:vorobyova.anna9@gmail.com)

\*\* Институт физики твердого тела, D-01171 Дрезден, Германия

Железосодержащий сверхпроводник LiFeAs характеризующийся температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \sim 17$  К кристаллизуется в пространственной группе  $P4/nmm$  и состоит из антифлюоритоподобных слоёв [FeAs], разделенных катионами  $Li^+$  (рис. 1). Кристаллы LiFeAs растут в виде тонких пластин и легко расслаиваются вдоль плоскости  $ab$ .



**Рис 1.** Кристаллическое строение слоистого LiFeAs ( $P4/nmm$ ,  $a = 3,7678(4)$  Å,  $c = 6,3151(8)$  Å,  $V = 89,65(2)$  Å<sup>3</sup>) [1].

Для понимания механизма образования куперовских пар, а также природы необычного нематического состояния (nematic state), реализуемого в этих необычных (unconventional) сверхпроводниках, большой интерес представляет исследование образцов с небольшим уровнем допирования. В данной работе представлен синтез и характеристика монокристаллов LiFeAs с замещением атома Fe на 3d и 4d элементы, включая электронное (Co, Rh, Pd), дырочное (V) и изоэлектронное (Ru) допирование.

Синтез монокристаллов  $LiFe_{1-x}TM_xAs$  ( $TM = Co, Rh, Pd, V, Ru$ ) проводили с помощью метода self-flux. Однородную смесь  $Li_3As, FeAs, As$  и соединения, содержащего  $TM$  ( $TM_2As$  для  $TM = Co, Pd, Ru$ ;  $TMAs$  для  $TM = Rh$  и металлический V) в мольном соотношении  $Li:(Fe+TM):As = 3:2:3$ , помещали в тигель (из  $Al_2O_3$ , BN или графита), запаивали в ниобиевый контейнер в атмосфере аргона, а затем помещали в вакуумированную кварцевую ампулу.

После этого, образцы нагревали в печи до 1100 °С, выдерживали при этой температуре несколько часов, затем охлаждали со скоростью 3,5 °С/ч до 600 °С. Данный метод синтеза позволил получить монокристаллы размерами до мм<sup>3</sup> (рис. 2). Ввиду высокой гигроскопичности как исходных веществ (Li, Li<sub>3</sub>As), так и продуктов (LiFe<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>As), все стадии приготовления реакционной смеси, отделения полученных кристаллов от флюса, а также подготовки монокристаллов для последующих исследований были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона с содержанием O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O не более 0.1 ppm.



**Рис. 2.** Фотографии монокристаллов LiFe<sub>0.975</sub>Rh<sub>0.025</sub>As (а) и LiFe<sub>0.985</sub>Pd<sub>0.015</sub>As (б). Размер клетки 1 мм<sup>2</sup>.

Уровень замещения  $x$  в монокристаллах LiFe<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>As установлен методом РСМА и подтвержден изменением параметра  $c$  кристаллической ячейки, а именно, его уменьшением в случае TM = Co, Rh, Pd и увеличением в случае TM = V. Расчет параметров кристаллической ячейки был выполнен по данным рентгеновской дифракции. Стоит отметить, что почти во всех случаях реальное содержание допанта было меньше номинального, наиболее ярко эта тенденция проявляется для TM = Ru, Rh, Pd.

Уменьшение критической температуры ( $T_c$ ) с увеличением уровня замещения доказано путем измерения магнитной восприимчивости. В дальнейшем электронная структура полученных монокристаллов будет изучена методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым расширением.

*ВАА и ED благодарят за финансовую поддержку Фонд Фольксваген, МИБ и AS грант РФФ-DFG №19-43-04129.*

[1] I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova, et. al. Crystal Growth and Design 10, 4429 (2010).

## НОВЫЙ НАНОКОМПОЗИТ-ИНТЕРКАЛЯТ ПОЛУПРОВОДНИКА СУЛЬФИДА СУРЬМЫ В КАНАЛАХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Левкевич Е.А.<sup>\*,\*\*</sup>, Закалюкин Р.М.<sup>\*,\*\*</sup>, Кумсков А.С.<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
119333, Москва, Россия, e-mail katya.levkevich@mail.ru*  
<sup>\*\*</sup> *МИРЭА – Российский технологический университет,  
119454, Москва, Россия*

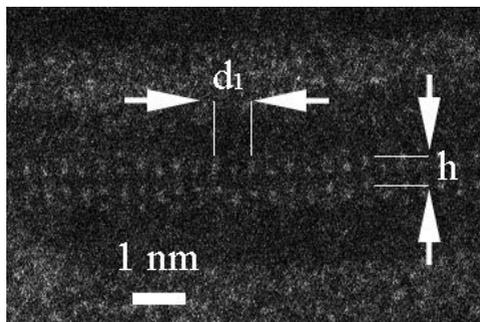
Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) являются перспективной основой для синтеза новых функциональных материалов для применения в микро- и нанoeлектронике. Заполнение их внутренних каналов соединениями с различными физическими свойствами позволяет получить наноструктурированный материал с уникальными характеристиками, которые он наследует как от нанотрубки, так и от внедряемого вещества. Интеркалированные наночастицы в большинстве случаев представляют собой одномерные нанокристаллы, чья симметрия и параметры ячейки подвергаются искажению по сравнению с объемным кристаллом из-за пространственных ограничений стенок канала нанотрубки.

Сульфид сурьмы  $Sb_2S_3$  – полупроводниковое соединение с энергией запрещенной зоны  $E_g \sim 1.66$  эВ, имеющее широкий спектр практического использования от элементов солнечных батарей до литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Структура  $Sb_2S_3$  по данным [1] принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbnm$ , параметры ячейки:  $a = 11.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.33 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.84 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ .

Методом капиллярного смачивания синтезировали нанокompозит  $Sb_2S_3@ОСУНТ$ . Исходную навеску сульфида сурьмы (х.ч.) с углеродными нанотрубками (IS090626, КНР) поместили в кварцевую ампулу, создали в ней вакуумировали и термостатировали в муфельной печи в течение двух недель при  $560^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{пл}}(Sb_2S_3) = 550^\circ\text{C}$ ), после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $5$  град/ч. Избыток сульфида сурьмы в ампуле образовал игольчатые кристаллы.

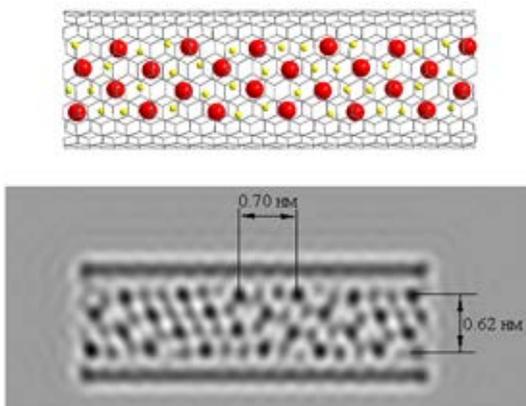
Рентгенофазовый и энергодисперсионный рентгеновский анализы указывают на наличие значительного количества серы и сурьмы в каналах нанотрубок. Порошковая дифрактограмма, снятая в диапазоне углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , подтвердила однофазность образца ( $Sb_2S_3$ ,  $Pbnm$ ,  $a = 11.23(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.32(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.834(7) \text{ \AA}$ ) и отсутствие посторонних примесей.

На микрофотографии HAADF STEM (рис.1) наблюдается чередование пар атомов вдоль оси ОСУНТ, причем каждая пара смещена относительно предыдущей в направлении, перпендикулярном оси нанотрубки. Периодичность данной структуры, измеренная по микрофотографиям  $d_1 \approx 0,74 - 0,75$  нм, перпендикулярный размер нанокристалла  $h \approx 0,6$  нм.



**Рис. 1.** Микрофотография HAADF STEM нанокompозита  $Sb_2S_3@OSUNT$ .

Опираясь на данные рентгенофазового анализа и электронных микрофотографий, построили модель синтезированного нанокompозита (рис.2) и смоделировали электронно-микроскопическое изображение в программе SimulaTEM [2]. Полученная модель хорошо согласуется с реальной микрофотографией.



**Рис. 2.** Модель нанокompозита  $Sb_2S_3@OSUNT$  (крупные шарики – атомы Sb, мелкие шарики – атомы S) и симуляция электронно-микроскопического изображения. Хиральность ОСУНТ (10,10).

Выполнен синтез нового нанокompозита  $Sb_2S_3@OSUNT$ . Методами РФА, энергодисперсионного анализа и электронной микроскопии подтверждено наличие сульфида сурьмы в каналах ОСУНТ. Построена атомная модель нанокompозита внедрения.

[1] Scavnicar S. *Zeitschrift für Kristallographie* 114 (1960) 85-97.

[2] Gomez-Rodriguez A., Beltran-del-Rio L.M., Herrera-Becerra R. *Ultramicroscopy* 110 (2010) 95-104.

# НОВЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пленкин Д.С.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail danil.plenkin@chemistry.msu.ru*

Галлий образует соединения с переходными металлами, обладающие металлическим типом проводимости, среди которых особое место занимает группа металлов-сверхпроводников. Такие сверхпроводящие фазы галлия и переходных металлов называют сверхпроводниками на основе эндоэдрических кластеров галлия вследствие особенностей их кристаллического строения [1]. Среди переходных металлов, с которыми галлий образует сверхпроводящие фазы, известны Re, Rh, Ir и Mo, причем соединения с молибденом обладают заметно большей температурой перехода в сверхпроводящее состояние:  $T_c = 9,8$  К для  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ ,  $T_c = 8,0$  К для  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  [1]. Повышенные значения критических температур для этих соединений могут быть связаны с сильным электронно-фононным взаимодействием [2] и, возможно, наличием двухзонной сверхпроводимости [3]. Более того, соединения на основе молибдена обладают очень близкими кристаллическими структурами, что позволяет предположить существование сверхпроводящей фазы  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$ . Однако, бинарная фазовая диаграмма Mo-Ga не содержит соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$ . Как литературные данные [4], так и недавние исследования, выполненные нашей научной группой, показывают, что данную фазу можно стабилизировать, заменив часть атомов галлия на атомы других химических элементов:  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21-x}\text{E}_x$ , где E – S, Se, Te, As. В данной работе мы проводили поиск сверхпроводника состава  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21-x}\text{Sb}_x$  по аналогии с уже обнаруженными представителями, и исследовали его сверхпроводящие свойства.

В настоящей работе методом стандартной ампульной методики синтезировано соединение состава  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  и доказано отсутствие у данного соединения заметной области гомогенности. Определенно, что соединение  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  состоит из тех же кластеров  $\text{Mo}@Ga_{10}$ , которые характерны для бинарных соединений молибдена с галлием, а также из додекаэдров  $\text{Sb}@Ga_{12}$ . Измерения магнитной восприимчивости, удельного сопротивления и теплоёмкости подтверждают объёмную сверхпроводимость  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  с температурой перехода  $T_c = 6.6$  К в нулевом магнитном поле.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФ № 17-13-01033, ESF Mobilitas program MOB/D449.*

- [1] Weiwei X, Huixia L, Brendan F. Phelan, Klimczuk T, Francois A Cevallos, Robert J Cava. Endohedral gallide cluster superconductors and superconductivity in  $\text{ReGa}_3$  // Proceedings of the National Academy of Sciences, V.112 (51), 2015, p. 7048-7054.
- [2] Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Zubtsovskiy A.O., Shevelkov A.V. Strong electron-phonon coupling in the intermetallic superconductor  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  // Phys. Rev. B, V.93, 2016, 064501.
- [3] Verchenko V.Yu., Khasanov R., Guguchia Z., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. Two-gap superconductivity in  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  and its evolution upon vanadium substitution // Phys. Rev. B, V. 96, 2017, 134504.
- [4] Wolczyr M, Andruszkiewicz R, Lukaszewicz K. Structure of  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}\text{S}$  // Acta Crystallogr. C, V.45, 1989, p. 991-993.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ В ПОДЛОЖКАХ ЛЕНТ ВТСП МАТЕРИАЛОВ

Сабынина А.С. \*, Маркелова М.Н. \*, Филиппов Я.Ю. \*\*, Кауль А.Р. \*

\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail natella.sabyn@gmail.com*

\*\* *НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова*

Основой для получения ВТСП лент является металлическая подложка, обладающая высокой прочностью, устойчивостью к различным средам и низкой степенью шероховатости. Наиболее подходящим для данных целей и широко применяемым сплавом является Hastelloy C-276, состоящий преимущественно из никеля с добавлением хрома, молибдена, вольфрама и железа [1]. Шероховатость подложки играет важную роль во всех процессах роста архитектуры ВТСП и сильно влияет на значения критического тока материала. Стандартная подготовка металлических лент включает в себя электрохимическую полировку, позволяющая сгладить поверхность, но не способная растворить неметаллические включения, например, карбиды. Роль карбидных частиц в лентах заключается в том, что с одной стороны включения способствуют дисперсионному упрочнению, а с другой - заметно увеличивают шероховатость поверхности. Таким образом, контроль процесса карбидообразования является важной частью технологического процесса получения ВТСП материалов.

В настоящей работе для исследования карбидных фаз в лентах сплава Hastelloy C-276 были проведены высокотемпературные отжиги лент при температурах 950-1200 °С в течение 0.5-8 часов. Все эксперименты проводились в кварцевых реакторах в атмосфере аргона с пониженным содержанием кислорода ( $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-24}$  атм) с последующей закалкой. Полученные образцы были охарактеризованы методами СЭМ, РСМА, АСМ, рентгеновской дифракции, а также были исследованы механические свойства лент.

С помощью анализа снимков поверхности лент после отжигов было обнаружено, что размеры частиц варьируются в широких пределах от 10 нм до 1 мкм. Кроме того, установлено, что размер зерна сплава закономерно увеличивается с ростом температуры и длительности отжига. Методами РСМА и рентгеновской дифракции под скользящим углом удалось доказать карбидную природу частиц, содержащих преимущественно карбиды легирующих элементов: хрома, молибдена и вольфрама. С помощью полученных данных твердости по Виккерсу подтверждено, что с увеличением температуры отжига увеличивается размер зерна и понижается прочность сплава в соответствии с законом Холла-Петча. Отжиг металлических лент суперсплава Hastelloy C-276 при 1150 °С в течение 30 минут приводит к полному растворению карбидов, что позволяет добиться необходимого значения шероховатости. Однако, полученные данные предела прочности из диаграмм растяжения свидетельствуют, что происходит значительное ухудшение механических характеристик в ходе отжигов, что является недопустимым для применения металлических лент Hastelloy C-276 в качестве подложек для нанесения архитектуры ВТСП материала. Возможным решением является повторная прокатка ленты, позволяющая добиться значительного упрочнения материала.

[1] Lee S., Petrykin V., Molodyk A., Samoilenkov S., Kaul A., Vavilov A., Vysotsky V., Fetisov S. *Superconductor Science and Technology* 27 (2014) 1-9.

## ДЖОЗЕФСОНОВСКИЕ ПЕРЕХОДЫ НА ОСНОВЕ ЕДИНИЧНЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ НАНОНИТЕЙ Au/Ni

Сотничук С.В.<sup>\*</sup>, Скрыбина О.В.<sup>\*\*</sup>, Столяров В.С.<sup>\*\*\*</sup>, Напольский К.С.<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: sotnya777@mail.ru

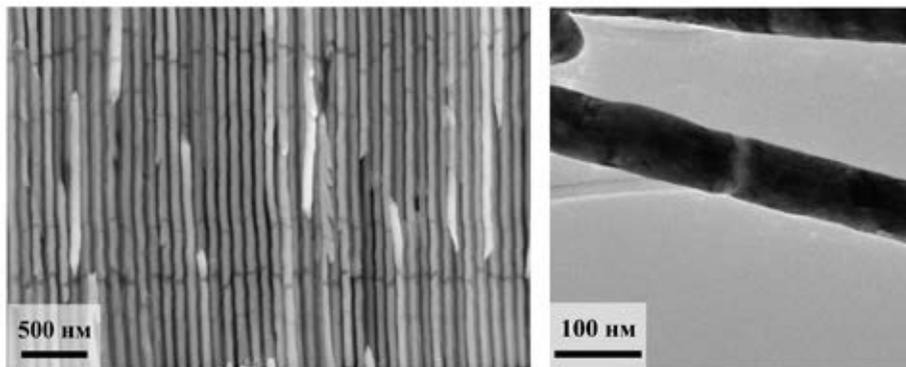
<sup>\*\*</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
142432, Черноголовка, Россия

<sup>\*\*\*</sup> Московский физико-технический институт,  
141700, Долгопрудный, Россия

Одной из проблем в области современной микроэлектроники является высокое тепловыделение в узлах полупроводниковых структур. Привлекательным подходом, позволяющим минимизировать данный эффект, является создание сверхпроводящих логических элементов, в основе которых лежат свойства слабых связей (джозефсоновских переходов). В данной работе предлагается создавать джозефсоновские переходы на основе единичных сегментированных металлических нанонитей, состоящих из участков нормального металла (Au) и тонких прослоек ферромагнетика (Ni). Такая геометрия является новой и, в сравнении с традиционными технологиями напыления, позволяет существенно минимизировать латеральные размеры сверхпроводящих структур.

Для формирования нанонитей применяли метод темплатного электроосаждения в пористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА), полученные по двухстадийной методике в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 40 В. Электроосаждение металлов осуществляли в трёхэлектродной ячейке при комнатной температуре с использованием роботизированной установки, позволяющей поочерёдно формировать сегменты друг за другом. Осаждение Au сегмента проводили из раствора электролита Экомет 04-3Г при потенциале  $E_d = -1,0$  В. Ni сегмент осаждали из раствора электролита состава 0,6 М  $\text{NiSO}_4$ , 0,1 М  $\text{NiCl}_2$ , 0,3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при потенциале  $E_d = -0,9$  В. Контроль толщины слоев осуществляли кулонометрически. Извлечение нанонитей из матрицы АОА проводили в 3 М растворе NaOH с последующей промывкой нитей в деионизованной воде и изопропанолу. Токоподводящие Nb контакты к единичным нанонитям, высаженным на  $\text{Si/SiO}_x$  подложку методом центрифугирования, изготавливали с помощью электронной литографии и магнетронного напыления.

В ходе работы удалось успешно получить нанонити, состоящие из сегментов Au длиной 400 нм и тонких прослоек Ni различной толщины (7, 16 и 25 нм). Диаметр нитей составил 70 нм. Использование роботизированной электрохимической установки позволило достичь узкого распределения сегментов по длинам (рис. 1а). Фазовый состав сегментированных Au/Ni нанонитей был подтверждён с помощью рентгенофазового анализа. По данным ПЭМ, нити обладают ровной поверхностью, контакт между соседними сегментами прочный, расслоения между ними не наблюдается (рис. 1б). Для контактов Nb/Au/Ni/Au/Nb с толщиной Ni прослойки 25 при температуре 1,2 К экспериментально наблюдается уменьшение сопротивления системы, что предположительно связано с эффектом Джозефсона. Для системы с длиной никелевого сегмента 7 нм удалось зафиксировать наличие критического тока слабой связи  $I_c = 0,85$  мкА.



а)

б)

**Рис. 1.** (а). РЭМ-изображение скола нанокompозита Au/Ni@AOA. Светлые участки нанонитей соответствуют сегментам Au, тёмные – сегментам Ni. (б) ПЭМ-изображение единичной сегментированной Au/Ni нанонити.

Насколько нам известно, полученные структуры Nb/Au/Ni/Au/Nb являются первым примером SFS контактов на основе единичных нанонитей. Разработанная методика открывает новые перспективы изготовления джозефсоновских переходов на основе сегментированных нанонитей, которые могут быть использованы в сверхпроводящей квантовой электронике.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-02-00981.*

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ 4.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

И МАТЕРИАЛОВ

## МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БЕССВИНЦОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМАХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК – ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ

Александрова И.А., Лисневская И.В.

*Южный федеральный университет,  
344090, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail liv@sfedu.ru*

Исследованы межфазные взаимодействия и проведены комплексные диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные и магнитоэлектрические (МЭ) исследования мультиферроичных систем  $(100-x)$  масс.% FE +  $x$  масс.% YIG ( $x = 30-70$  с шагом 10 масс.%), где FE – бессвинцовые пьезоэлектрики ниобат лития-натрия-калия ( $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})]_{1.04}NbO_3$ , KLNN), модифицированный титанат натрия-висмута ( $[96 \text{ мол.}\% Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3 + 4 \text{ мол.}\% SrTiO_3 + 0.2 \text{ масс.}\% La_2O_3]$ , BNT) и цирконат-титанат бария-кальция ( $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ , BCZT), [1]. Установлено, что в KLNN- и BNT-содержащих системах в результате высокотемпературного обжига в больших количествах образуются посторонние фазы - соответственно  $YNbO_4$  со структурой фергюссонита (рис.1,а) и пирохлороподобный  $Y_2Ti_2O_7$  (рис.1,б) и лишь композиты на основе BCZT не содержат посторонних фаз (рис.1,в) несмотря на высокие температуры спекания МЭ керамики (1250-1280°C). Как следствие, наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают образцы, принадлежащие системе  $(100-x)$  масс.% BCZT +  $x$  масс.% YIG, для которых максимальное значение коэффициента МЭ преобразования  $\Delta E/\Delta H$  достигает  $\sim 5$  мВ/(см $\times$ Э) при  $x = 40$ , что сопоставимо с композитами на основе Pb-содержащих пьезоэлектриков [2]. Несмотря на межфазные взаимодействия, как это видно из данных таблицы 1, керамика  $(100-x)$  масс.% KLNN +  $x$  масс.% YIG характеризуется высокими пьезокоэффициентами  $d_{33}$  и  $g_{33}$ , что говорит о том, что межфазные реакции протекают по границам зерен и не затрагивают их сердцевин. Однако коэффициенты МЭ преобразования  $\Delta E/\Delta H$  композитов на основе KLNN невелики, они не превышают 1.2 мВ/(см $\times$ Э), т.к. по всей видимости образующаяся в больших количествах по границам зерен примесная фаза  $YNbO_4$  ухудшает механический межфазный контакт и тем самым препятствует эффективной передаче деформаций от магнитоэлектрической фазы к пьезоэлектрической в процессе реализации МЭ эффекта. KLNN-содержащая МЭ керамика характеризуется более высокой, а BNT-содержащая – меньшей по сравнению с композитами на основе BCZT магнитожесткостью, в чем можно убедиться, сопоставив величины коэрцитивной силы  $H_c$ . BNT-содержащая МЭ керамика обладает очень слабой пьезоэлектрической и практически нулевой МЭ активностью, что связано с деградацией пьезофазы вследствие высокотемпературных межфазных реакций.

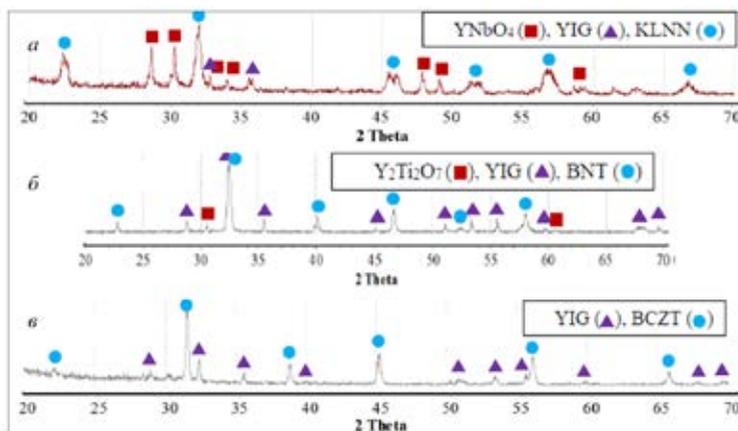


Рис. 1. Дифрактограммы композитов (100-х) масс.% FE + х масс.% YIG, х=30

Таблица 1. Свойства МЭ керамики (100-х) масс.% FE + х масс.% YIG

x	$T_{\epsilon_{33}} / \epsilon_0$	$\text{tg}\delta$	$d_{33}, \text{pC/N}$	$g_{33}, \text{mV}\cdot\text{m/N}$	$K_p$	$M_R, \text{emu/g}$	$M_S, \text{emu/g}$	$H_C, \text{Oe}$	$\Delta E / \Delta H, \text{mV}/(\text{cm}\times\text{Oe})$
KLNN									
40	850	0.87	33	5.0	0.20	0.49	10.1	23.5	1.2
50	770	0.69	25	3.3	0.21	0.56	12.9	22.3	0.7
60	580	0.63	16	3.1	0.18	0.59	15.1	22.3	0.2
BNT									
40	120	0.41	3	2.9	-	0.0073	8.0	3.9	~0.2
50	70	0.38	2	2.9	-	0.0085	8.9	4.1	~0
60	60	0.46	1	1.6	-	0.0105	11.5	4.9	~0
BCZT									
40	480	0.52	12	2.6	0.08	0.0100	8.2	5.4	4.9
50	300	0.71	10	3.8	0.07	0.0101	10.2	5.0	2.1
60	200	0.97	8	4.1	0.05	0.0105	12.7	4.8	0.8

[1] Inna V. Lisnevskaya, Inga A. Aleksandrova. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 126 (2020) 406.

[2] Inna V. Lisnevskaya, Ksenia V. Myagkaya, Irina A. Bobrova. *Ferroelectrics* 531 (2018) 131-142.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМИТА МЕДИ, ЛЕГИРОВАННОГО МАГНИЕМ

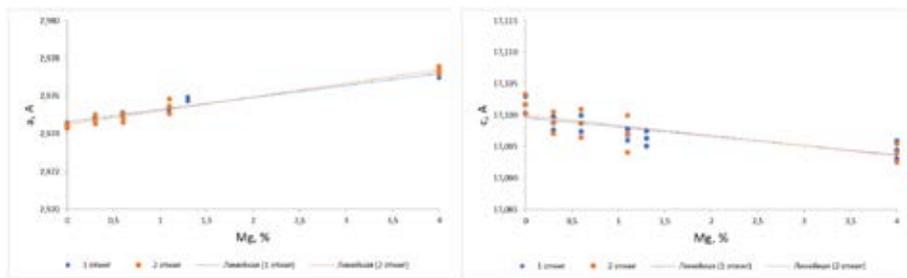
Ангеловский И.О.<sup>1</sup>, Дувакина А.В.<sup>2</sup>, Корсаков И.Е.<sup>1</sup>, Кытин В.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия, e-mail: [angelovskiy.igor@gmail.com](mailto:angelovskiy.igor@gmail.com)

Хромит меди(I)  $\text{CuCrO}_2$  относится к классу прозрачных полупроводников с р-типом проводимости и исследуется как материал для дырочного электрода солнечных элементов, или как термоэлектрический материал. Электропроводность чистого  $\text{CuCrO}_2$  мала, и ее можно повысить путём гетеровалентного легирования химическими элементами с ионным радиусом, близким к ионному радиусу хрома (III), например магнием. Хромит меди имеет структуру делафоссита. Одновалентные катионы меди линейно координированы анионами кислорода вдоль направления оси с элементарной ячейки. Анионы кислорода являются частью октаэдров  $\text{CrO}_6$ , имеющих общие ребра. Структура является слоистой, что обуславливает ее анизотропию. Проводимость наблюдается в слоях меди (I) [1].

В нашей работе проведен синтез керамических образцов твердых растворов  $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.003, 0.006, 0.011, 0.013, 0.040$ ) путем химической гомогенизации (нитратный метод). Синтезированные образцы сравнивались с серией образцов, которые ранее были получены в нашей лаборатории при иных условиях синтеза. С помощью метода рентгеновской дифракции определяли фазовый состав и уточняли параметры элементарной ячейки. Для всех составов было обнаружено образование фазы делафоссита. Образцы с содержаниями магния от 0 до 1,1 % являются однофазными. Для образцов с содержаниями магния 1,3 и 4,0 % была обнаружена примесная фаза шпинели. Параметры элементарной ячейки уточняли методом Ритвельда. Параметр  $a$  линейно увеличивается, параметр  $c$  линейно уменьшается (Рис.1). Полученные результаты согласуются с литературными данными [2].

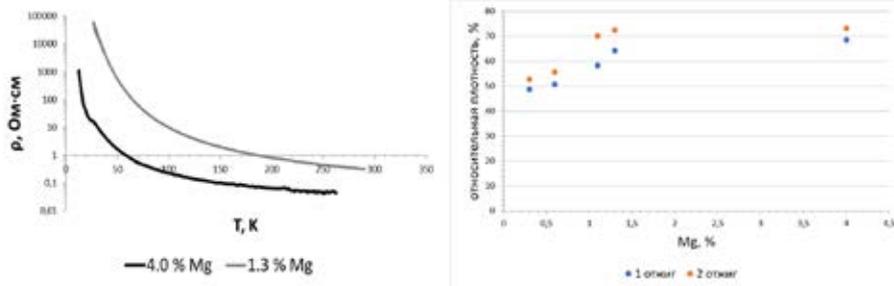


**Рис.1.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$  в зависимости от содержания магния.

Для исследования температурной зависимости электрического сопротивления образцов использовали 4-х зондный метод на постоянном токе. Сопротивление растет с понижением температуры, что соответствует полупроводниковому поведению (рис.2а). Температурная зависимость сопротивления соответствует прыжковой проводимости. На температурной

зависимости  $R(T)$  наблюдается особенность при температуре магнитного (электрического) фазового перехода 25К. Увеличение содержания магния от 0 до 4 ат.% позволяет понизить электросопротивление образцов на четыре порядка. В сравнении с образцами керамики, которые ранее были синтезированы в нашей лаборатории в других условиях, наши образцы демонстрируют более низкие значения электросопротивления.

Для керамических образцов были рассчитаны рентгеновские и геометрические плотности. Увеличение содержания магния приводит к росту объема элементарной ячейки, в связи с чем рентгеновская плотность  $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$  уменьшается при увеличении  $x$ . Относительная плотность керамических образцов составляет 50-70% от рентгеновской, т.е. имеется значительная пористость, которая может сказываться на измеряемых величинах электропроводности и теплоемкости. При увеличении содержания магния, а также при увеличении длительности высокотемпературного отжига геометрическая и относительная плотности возрастают (рис.2б). Это может быть связано с интенсификацией диффузионных процессов в ходе спекания керамики за счет возникновения кислородных вакансий при замене в структуре части хрома(III) на магний(II).



**Рис.2.** (а) Температурная зависимость электросопротивления для образцов  $\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_2$   $x=0.013$  и  $0,040$ . (б) Относительная плотность керамики.

- [1] Ketir, W., Saadi, S., & Trari, M. Physical and photoelectrochemical characterization of  $\text{CuCrO}_2$  single crystal. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(1) (2011), 213–218.
- [2] Ono, Y., Satoh, K., Nozaki, T., & Kajitani, T. Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide,  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(3A) (2007), 1071–1075.

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОСУЛЬФАТА КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В СРЕДЕ АЦЕТОНА

Ахмедов М.М.\*, Сафронова Т.В.\*\*, Шаталова Т.Б.\*\*, Тихонова С.А.\*\*, Казакова Г.К.\*\*

*\*Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина, 117997, Москва, Россия.  
(Технологии. Дизайн. Искусство), akhmedov.mt@yandex.ru*

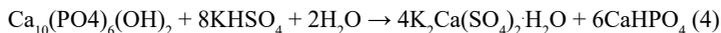
*\*\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия.*

Были исследованы порошковые смеси гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  для подтверждения возможности создания керамических композитов с биосовместимыми и биорезорбируемыми фазами трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ренанита калия  $\text{KCaPO}_4$ , К-замещенного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ , и сульфата кальция ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

Порошковые смеси гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  были гомогенизированы в планетарной мельнице в присутствии ацетона. Порошковые смеси были приготовлены с молярным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , установленным как 2/1, 4/1 и 6/1, чтобы обеспечить возможность протекания реакций 1-3 при высокотемпературной обработке.



По данным РФА фазовый состав порошковых смесей после обработки в планетарной мельнице в среде ацетоне состоял из сингента  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , монетита  $\text{CaHPO}_4$  и гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Таким образом, формирование фазового состава порошковых смесей при обработке в планетарной мельнице в среде ацетоне может быть отражено следующей химической реакцией (4):

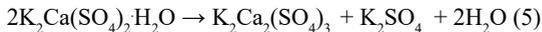


Гидросульфат калия  $\text{KHSO}_4$  брали в недостаточном количестве по реакции (4) во всех приготовленных порошковых смесях. Дополнительная вода, необходимая для реакции (4), могла поступать из ацетона, доступного на рынке в качестве коммерческого реагента, который использовался в этих экспериментах, помимо этого вода могла образовываться в результате реакции между компонентами при помолу.

Образцы керамики, изготовленные из подготовленных порошковых смесей, обжигали в интервале температур 700-900°C. Фазовый состав керамики на основе подготовлен-

ных порошковых смесей после обжига в интервале температур 700-900°C был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  для мольного соотношения  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$ . Фазовый состав керамики на основе порошковых смесей с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  заданным как 4/1 и 6/1 был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ , Са-лангбейнитом (двойным сульфатом калия кальция)  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  и сульфатом калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Образование фазы Са-лангбейнита  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  может быть отражено реакцией (5):



Образование фазы К-замещенного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  может быть отражено представленной ниже последовательностью превращений (6) и (7):



Максимальная плотность (~2 г/см<sup>3</sup>) и максимальная усадка (16%) наблюдалась для образца на основе порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  заданным как 4/1. Размер зерен в керамике на основе порошковых смесей с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  равным 2/1 и 4/1 составил 0,3-1 мкм, а с мольным соотношением  $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  равным 6/1 - 0,7-3 мкм.

Результаты настоящего исследования позволяют рассмотреть возможность создания нового керамического композиционного материала для лечения дефектов костной ткани, в состав которого входят К-замещенный трикальцийфосфат  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$  и Са-лангбейнит  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  как возможная новая резорбируемая фаза керамического материала. Образующийся в результате термического разложения сингинита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $t_{\text{пл}} = 1069^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{звт}} = 867^\circ\text{C}$  в системе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Ca}_2\text{SO}_4$ ) может быть рассмотрен как спекающая добавка, снижающая температуру обжига.

Результаты настоящего исследования могут быть учтены при создании резорбируемых керамических материалов в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  для лечения костных дефектов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00550).*



## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРО- СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Бахия Т. \*, Хамизов Р.Х. \*\*, Романчук А.Ю. \*, Калмыков С.Н. \*

\* *Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: crbakhia@list.ru*

\*\* *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,  
119334, Москва, Россия*

Научно-технический прогресс невозможен без создания и использования новых материалов с неизвестными ранее свойствами. К числу таких материалов можно отнести аэрогели – чрезвычайно легкие материалы, которые обладают плотностью, сравнимой с плотностью газов, а по прочности сравнимы с твердыми телами. Они обладают малой теплопроводностью, но могут быть при этом и изоляторами, и электропроводящими материалами с пористостью 99,5 % и более. Сочетание таких свойств делает возможным применение аэрогелей в новых областях, для которых ранее не находилось подходящих материалов. Оказалось, что использование новых углеродных материалов делает возможным синтез электропроводящих аэрогелей, которые могут быть перспективны в качестве электродов для емкостной деионизации – перспективного направления в области деминерализации воды и очистки от радиоактивных веществ.

В связи с этим целью наших исследований было получение высокопористого электропроводящего и гидрофильного материала для электросорбционной очистки воды.

Для достижения нашей цели были поставлены следующие задачи:

- Отработка всех химических стадий синтеза композитного аэрогеля из углеродных нанотрубок и оксида графена (получаемого, в свою очередь, из графита) с использованием известных и модифицированных методик;
- Гидрофилизация синтезированного аэрогеля без потери электропроводности материала;
- Изучение физико-химических свойств конечного продукта различными методами: сорбции и капиллярной конденсации азота – для измерения удельной площади поверхности и пористости (модели БЭТ, БДХ), спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии.

В ходе нашей работы была разработана модифицированная методика синтеза электропроводящего аэрогеля, отличающаяся от известных тем, что в качестве восстановителя оксида графена в условиях получения промежуточного композитного гидрогеля используют не токсичный реагент, а глюкозу, а также тем, что стадии термической обработки промежуточного и конечного продуктов проводят с помощью СВЧ-излучения. Нами была предложена методика гидрофилизации аэрогеля без потери его электропроводности. С помощью предложенных методик получены образцы электропроводящего гидрофильного композитного аэрогеля, самый легкий из которых имел плотность  $0,02 \text{ г/см}^3$  и пористость 99,1%. Показано, что аэрогель, в основном, состоит из макропор размерами от долей до десятков микрон. Объем мезопор размерами до 20 нм достигает  $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , а площадь поверхности – до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Была доказана принципиальная возможность использования данного материала в целях емкостной деионизации воды. Испытания электродов были проведены на лабораторной электрохимической ячейке в режиме мембранной деионизации при статических и динамических условиях. Обратимая электросорбционная емкость электродов по хлориду натрия при внешнем напряжении 1,2 В составила 67 мг/г при исходной концентрации соли 1 г/л и 20 мг/г – при концентрации 0,1 г/л. Полученные результаты уже могут конкурировать с результатами зарубежных коллег.

## СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CuO-ZnO/SiO}_2$ И $\text{CuO-ZnO/CeO}_2\text{-SiO}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Вертепов А.Е., Ким К.О., Кустов А.Л., Фёдорова А.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [anvertepov2001@mail.ru](mailto:anvertepov2001@mail.ru)*

Проблема массовых выбросов углекислого газа и его влияния на изменение климата остро поднимается последние полвека из-за активной деятельности человека. Одним из способов сокращения выбросов является переработка выделяющегося газа, а именно вовлечение его в химические реакции. В частности, могут использоваться реакции гидрирования. Это потенциально перспективный метод, но для него требуются использование дорогих и сложных катализаторов и проведение каталитической реакции в условиях высоких давлений и температур. Поэтому актуальной проблемой становится поиск и изготовление более дешевых катализаторов для усовершенствования данной технологии переработки  $\text{CO}_2$ . В настоящее время активно используется гидрирование с получением метанола в качестве желаемого основного продукта, вследствие чего требуются специфичные катализаторы.

В данной работе синтезировались образцы  $\text{CuO-ZnO/SiO}_2$  и  $\text{CuO-ZnO/CeO}_2\text{-SiO}_2$  и изучалась зависимость их каталитической активности от физико-химических свойств носителей и готовых катализаторов.

В качестве основного носителя использовался мезопористый  $\text{SiO}_2$  для увеличения площади поверхности катализаторов. Силикагель синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана (TEOS) в среде азотной кислоты с использованием в качестве темплата  $\beta$ -циклодекстрина с добавлением мочевины для увеличения его растворимости; также регулировалось количество воды, используемой для гидролиза: использовались массовые соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  1 : 5 и 1 : 20. Образцы  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  получали введением нитрата церия(III) в раствор  $\beta$ -циклодекстрина с мочевиной или в раствор метилированного  $\beta$ -циклодекстрина на стадии гелеобразования. Растворы оставлялись на 2 недели при комнатной температуре для гелеобразования и старения геля. По прошествии этого времени полученные желеобразные заготовки дробились на более мелкие части и сушились при 120 °С в течение 24 часов. После сушки образцы отжигались при 600 °С. Время отжига составляло 2 часа для образцов  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  и 4 часа для образцов  $\text{SiO}_2$ .

Затем на полученные носители пропиткой по влагеомкости наносились нитраты меди и цинка в мольном соотношении  $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$ , а также в массовом соотношении для готового катализатора: 5 масс.% и 20 масс.%  $\text{CuO}$  (в расчете на массу всего катализатора). Конечной стадией синтеза было переводение нитратов в оксиды путем отжига при 450 °С в течение 4 часов.

Фазовый состав полученных образцов изучен методом рентгенофазового анализа, а текстура образцов исследована методом низкотемпературной адсорбции азота. Термическое разложение нанесённых нитратов исследовано методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов.

Исходя из полученных результатов в работе проводится анализ влияния на каталитическую активность систем  $\text{CuO-ZnO/SiO}_2$  и  $\text{CuO-ZnO/CeO}_2\text{-SiO}_2$  следующих параметров:

- 1) состава носителя (сравнение  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  и чистого  $\text{SiO}_2$ );
- 2) изменения способа получения носителя (использование при синтезе в качестве тем-плата смеси  $\beta$ -циклодекстрина с мочевиной или чистого метилированного  $\beta$ -циклодекстрина);
- 3) текстуры (пористости и величины поверхности) носителя (на примере чистого  $\text{SiO}_2$ , полученного с разным количеством воды);
- 4) состава катализатора (изменение массового содержания оксидов меди и цинка).

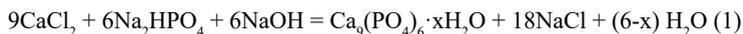
## СОЗДАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Голубчиков Д.О.\* , Зуев Д.М.\*

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

На сегодняшний день существует необходимость в создании биоматериалов, способных временно выполнять роль имплантатов, которые со временем начнут замещаться на нативную костную ткань. Это предотвращает повторные хирургические вмешательства в дальнейшем. Такой материал должен иметь пористую архитектуру костной ткани, химический состав и механические характеристики близкие к натуральной костной ткани.

В работе был синтезирован аморфный фосфат кальция – АФК (1), перспективный для применения в ортопедии, травматологии и стоматологии в роли материала для создания биорезорбируемых имплантатов. [1]



В качестве ингибиторов кристаллизации АФК в гидроксиапатит (ГАП) выбраны соли, содержащие следующие анионы:  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , цитрат-анионы, сукцинат-анионы, ацетат-анионы, а также катионы  $\text{Mg}^{2+}$ , способствующие дестабилизации структуры ГАП и образованию брушита. [2]

Было произведено наполнение пористых форм, изготовленных из оксида магния ( $\text{MgO}$ ), оксида кальция ( $\text{CaO}$ ), сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ) (Рис.2б), термопластичными и резорбируемыми полимерами (поликапролактон (ПКЛ) и полилактид (ПЛА)). Был создан композитный материал на основе смеси ПКЛ-ПЛА, наполненный ТКФ. ТКФ был использован как наполнитель для обработки методики. В будущем планируется производить наполнение АФК.

Исходя из данных рентгенофазового анализа (РФА), был сделан вывод, что была получена рентгеноаморфная фаза в случае образцов, синтезированных с использованием следующих добавок: пирофосфатов натрия и магния, цитрата магния. В некоторых образцах присутствует нетоксичная растворимая примесь  $\text{NaCl}$ . После обжига преимущественно образуется ТКФ и в меньших количествах ГАП. (Рис.2а)

Средний размер агломератов согласно данным динамического светорассеяния и электронной микроскопии находится в диапазоне от 12 до 26 мкм. Устойчивость частиц в коллоидном растворе была оценена на основании измерения  $\zeta$ -потенциала. Наиболее устойчивы в коллоидном растворе - чистый АФК, и АФК с такими добавками как: ацетат натрия, пирофосфат натрия, цитрат натрия и магния.

Соотношение Са/Р по данным РСМА наиболее близко к 1.5 у АФК с добавкой ацетата натрия и сукцината магния (Рис.1).

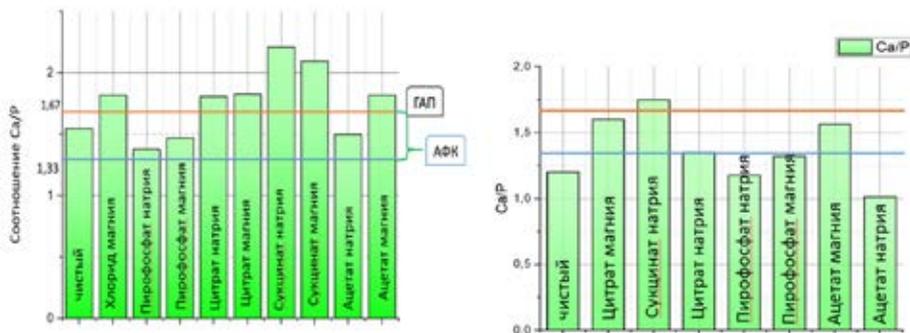


Рис. 1. Соотношение Са/Р до и после обжига

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) морфология образцов представлена сферическими частицами и агломератами с размерами 1-1000 нм (пирофосфат натрия), а также пластинчатыми кристаллами (сукцинат магния), по-видимому, содержащие ГАП из-за гидролиза.

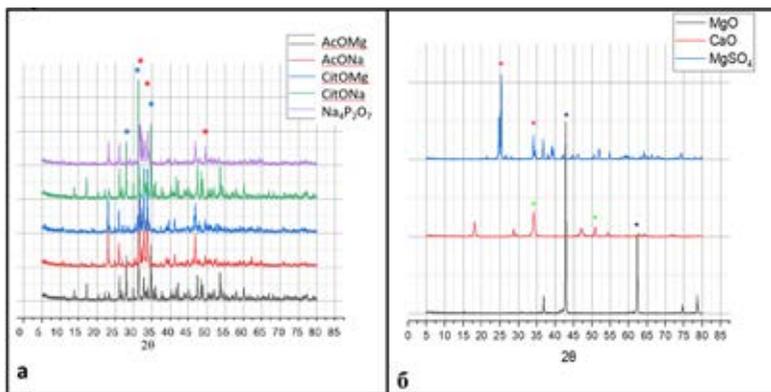


Рис. 2. а) Результаты РФА образцов после обжига, б) Прекурсоры для создания наполняемой формы.

В настоящее время проводится исследование полученных пористых форм из поликапролактона и полилактида.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-08-01473

[1] Chernousova S., Eppe M. Bioactive bone substitution materials *Advanced biomaterials and devices in medicine* (2014)  
 [2] Rita Gelli, Martino Scudero, Lucia Gigli, Mirko Severi, Massimo Bonini, Francesca Ridi, Piero Baglioni Effect of pH and Mg<sup>2+</sup> on Amorphous Magnesium-Calcium Phosphate (AMCP) stability *Journal of Colloid and Interface Science* 531 (2018) 681–692



## МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МАГГЕМИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Зоирова З.О.,\* Спиридонов В.В.\*\*

*\*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*\*\*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: zoirovazuhra@mail.ru*

В настоящее время адресная доставка – это один из наиболее эффективных способов лечения различных заболеваний, например, болезнь Альцгеймера, инфаркт миокарда и рак. Главным достоинством адресной доставки является концентрирование лекарственного препарата в необходимом органе, ткани. В результате может быть достигнут эффект уменьшения дозы и отсутствие рассеивания лекарства по организму.

Предварительным шагом адресной доставки лекарственного препарата является его иммобилизация. В настоящей работе для иммобилизации терапевтического противоопухолевого средства использовался композит на основе гиалуроновой кислоты, содержащий магнитные наночастицы. Преимуществом данного композита является высокая коллоидная стабильность, а также магниточувствительность.

Целью работы была получение магнитного композита, содержащего наночастицы маггемита. Используя оригинальную методику, был проведен синтез ряда композитов с различным содержанием магнитной фазы. Методом спектрофотометрии определено содержание железа в композитах: в наиболее наполненном оно составило 20% по массе.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было получено изображение магнитных наночастиц, диаметр которых составил 8-20 нм. Изучены также магнитные характеристики полученных нанокомпозитов.

Методом сканирующей электронной микроскопии было проведено изучение морфологии нанокомпозитов и исходной гиалуроновой кислоты. Также получена информация о распределении магнитной компоненты по полисахаридной матрице.

Было показано, что полученные композиты могут связывать лекарственный препарат доксорубицин. С помощью метода динамического светорассеяния был определен гидродинамический диаметр наполненных лекарственным препаратом наноконтейнеров.

## ПОРИСТЫЕ РЕЗОРБИРУЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ДЛЯ КОСТНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

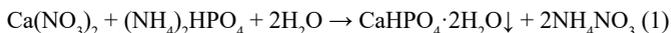
Казакова Г.К.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail gilyanakk@gmail.com*

Регенеративная медицина постоянно развивается, разрабатываются все новые методы реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. В то же время идеальный материал до сих пор не создан из-за неудовлетворенного регенерационного подхода, где акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов, и ограниченной эффективности вариантов лечения. Материалы на основе замещенных фосфатов кальция имеют большую актуальность по последним исследованиям в области резорбируемости костных имплантов (способности к деградации материала в организме и его активное участие в процессе остеосинтеза). Катион магния вкуче с конденсированными фосфат-ионами играет значительную роль в процессе костного ремоделирования, влияя на раннюю стадию регенерации кости за счет стимулирования остеогенной дифференцировки, запрещения остеокластической активности и превращения в механически улучшенные ткани гидроксиапатита. Поэтому актуально создание материалов содержащих фазы способные при растворении выделить катионы магния и кальция. Такими могут быть материалы на основе пирофосфатов кальция и магния. Остеокондуктивность материала, способность поддерживать прорастание в имплантат новообразованной кости, и достаточная прочность также достигается благодаря получению макропористого материала со специальной архитектурой каркаса, в котором до 80 % всего объема – связанные поры.

В связи с этим целью данной работы является получение резорбируемой биокерамики в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с заданной архитектурой, созданной при помощи стереолитографии, для персонализированной костно-тканевой инженерии.

При синтезе порошков (реакции 1 и 2) в качестве прекурсоров использовали водные растворы гидрофосфата аммония и нитратов кальция и магния.



Керамика, фазовый состав которой включал пирофосфат кальция и пирофосфат магния, была получена термическим разложением при 900°C в течение 12 часов из синтезированных порошков. Двойной пирофосфат кальция магния получен твердофазным методом при 900°C в течение 12 часов из смеси пирофосфатов кальция и магния, взятых в молярном соотношении 1:1. С целью уточнения фазовой диаграммы  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , принадлежащей системе  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ , методами термического анализа и электронной микроскопии были исследованы порошковые смеси, содержавшие пирофосфат кальция и пирофосфат магния в различных соотношениях. Использование стереолитографической 3D печати позволило получить керамические материалы с сохранением заданной архитектуры пор при



термообработке. Изготовленные макропористые керамические конструкции архитектуры «гироид» на базе пирофосфатов кальция, магния и двойного пирофосфата кальция магния после термического удаления полимерной матрицы при температуре программы до 1100°C обладали достаточной прочностью для медицинских манипуляций, более 1 МПа, а керамика на основе  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$  имела прочность более 5 МПа. Все полученные керамические материалы являются биосовместимыми по результатам биологических исследований *in vitro* и могут быть использованы в работах биомедицинского направления для регенерации костной ткани.

*Работа выполнена при поддержке проекта №19-38-90274 Российского Фонда Фундаментальных Исследований.*

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Каймонов М.Р.\*, Сафронова Т.В.\*, Тихомирова И.Н.\*\*, Шаталова Т.Б.\*

\* *Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: [M.R.Kaimonov@yandex.ru](mailto:M.R.Kaimonov@yandex.ru)*

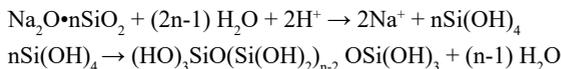
\*\* *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047,  
Москва, Россия*

Медицинское материаловедение активно занимается разработкой и синтезом композиционных биоматериалов, включающих остеоиндуктивные фазы, для непосредственного восстановления поврежденной костной ткани. В качестве остеоиндуктивных фаз могут быть рассмотрены как фосфаты кальция, так и аморфные и кристаллические силикаты, которые получают методом охлаждения расплава или по золь-гель технологии в несколько стадий. Активное развитие аддитивных технологий, с применением вяжущих веществ или неорганических веществ склонных к полимеризации, позволяет разработать новые подходы к получению керамики на основе биосовместимых фосфатов кальция и силикатов.

Целью работы являлось создание композиционной силикатной керамики из высококонцентрированных суспензий на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия.

Водный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.87\text{SiO}_2$  использовали в качестве многофункционального компонента, который выполнял роль связующего на стадии формования, прекурсора неорганической полимерной матрицы при протекании гидролиза, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки фосфатов кальция (ФК): гидроксипатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Ca/P=1.67), трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Ca/P=1.5), пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Ca/P=1). Дополнительно в состав порошковой смеси добавляли карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и оксид кальция  $\text{CaO}$ .

Из подготовленных суспензий были получены прекерамические полуфабрикаты в форме балочек размером  $30 \times 10 \times 10$  мм литьем в силиконовые формы. Кроме того, с использованием фильеры диаметром 2 мм была осуществлена тестовая экструзионная печать из суспензий на основе ФК и водного раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.87\text{SiO}_2$ . Отвержение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия:



Керамические материалы после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  включали преимущественно натрий кальциевый силикат  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и в небольшом количестве фазу  $\beta$ -ренанит  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ . Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  составила  $0.76 - 0.78$  г/см<sup>3</sup>, а прочность на сжатие  $2.5 - 3.5$  МПа.

Установлено, что высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с дополнительными добавками могут быть использованы для послыонного экструзионного формования простых 3-х мерных геометрических фигур, и соответственно могут



быть применены для создания имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием аддитивных технологий, в частности, экструзионной 3D-печати.

Таким образом, высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с дополнительными добавками могут быть рекомендованы для получения пористой композиционной керамики заданного фазового состава.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.*

## МИКРОНАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК Pt И Ta/Pt

Калинин И.А.<sup>\*</sup>, Росляков И.В.<sup>\*\*\*\*</sup>, Напольский К.С.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail rus.ivan4@gmail.com*

<sup>\*\*</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

<sup>\*\*\*</sup> *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Россия*

В настоящее время полупроводниковые и термокаталитические газовые сенсоры активно используют для анализа состава атмосферы. Неотъемлемым компонентом сенсоров обоих типов является резистивный нагревательный элемент, позволяющий разогреть активную зону до рабочих температур  $\sim 500$  °С, что необходимо для получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. Материалом для создания нагревательного элемента сенсора чаще всего служит Pt. Это обусловлено наличием у данного металла ряда уникальных физико-химических характеристик: высокая температура плавления (1768 °С), высокое, по меркам благородных металлов, удельное сопротивление ( $10.7 \times 10^{-8}$  Ом·м), высокое значение и стабильность температурного коэффициента сопротивления ( $3.9 \times 10^{-3}$  1/К) в широком диапазоне температур (25-800 °С для объемного материала), а также высокая химическая стойкость и инертность. Одним из подходов, позволяющих повысить термическую устойчивость металлической пленки, является формирование тонкого адгезионного подслоя металла с высоким сродством к кислороду между оксидной основой и токонесущим слоем Pt.

Целью данной работы является исследование процессов рекристаллизации в тонких пленках Pt и Pt с подслоем Ta для создания на их основе микронагревателей для газовых сенсоров с низким энергопотреблением, обеспечивающих стабильность характеристик и продолжительную работу устройств.

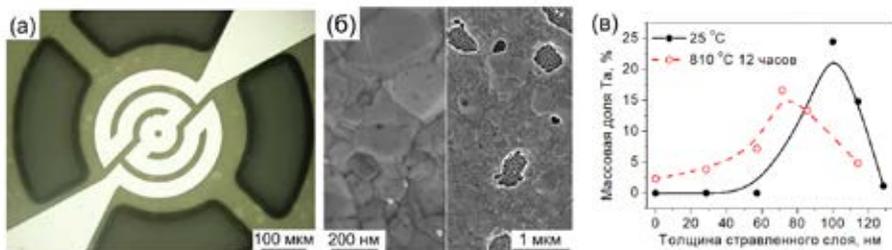
В работе успешно реализован метод формирования микронагревателей в виде двумерной спирали из пленок Pt (100 нм) (рис. 1а) методом магнетронного напыления с использованием технологии взрывной фотолитографии. Для ряда образцов на подложку АОА нанесли подслои Ta (10 нм). В качестве пористой основы для формирования пленок металлов выступал анодный оксид алюминия (АОА) (30 мкм), обладающий рядом существенных преимуществ над широко используемыми в настоящее время подложками на основе кремния: 1) пористая структура АОА в виде массива вертикальных цилиндрических каналов обеспечивает высокую адгезию металлической пленки; 2) близкий коэффициент термического расширения (КТР) АОА и Pt предотвращает возникновение механических напряжений с последующим отслоением металла в процессе долговременной работы в режиме нагрев/охлаждение; 3) высокая механическая прочность.

В работе установлено, что термическая устойчивость пленок платины возрастает при использовании подслоя Ta. Пленки состава Ta/Pt характеризуются размером зерен  $\sim 100$  нм (рис. 1б) против  $\sim 120$  нм для Pt после термической обработки при температуре 810 °С в течение 12 часов. Также использование адгезионного подслоя приводит к менее выраженной

текстуре в направлении  $\langle 111 \rangle$ . По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) наблюдается диффузия материала подслоя в структуру Pt по мере увеличения температуры отжига вплоть до выхода на поверхность пленки после 12-часового отжига при  $810\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1в).

Сопротивление микронагревателей на основе пленок Pt и Ta/Pt после рекристаллизационного отжига в интервале  $600\text{--}810\text{ }^\circ\text{C}$  близко и составляет  $\sim 75\text{ }\Omega$  при комнатной температуре. По данным циклической вольтамперометрии, напряжение питания для достижения температуры активной зоны  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 4,5\text{ В}$ , потребляемая при этом мощность  $\sim 100\text{ мВт}$ . Дрейф сопротивления микронагревателей Ta/Pt, подвергнутых предварительной термической обработке при  $730\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ , не превышает  $0,25\%$  в сутки при температуре активной зоны  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Достигнутые характеристики микронагревателей подтверждают перспективы использования двухслойных систем Ta/Pt на поверхности АОА в качестве универсальной платформы для создания полупроводниковых и термокаталитических сенсоров токсичных и взрывоопасных газов.



**Рис. 1.** Общий вид металлической пленки, структурированной в виде двумерной спирали, на поверхности чипа из анодного оксида алюминия (а). Морфология пленки Ta/Pt после отжига при температуре  $810\text{ }^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в течение 12 часов (б). Профиль распределения Ta в двухслойной системе Ta/Pt в зависимости от условий термической обработки по данным РФЭС (в).

## МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ $Ti_3C_2T_x$ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ СРЕДАХ

Кан А.С.\* , Петухов Д.И.\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail lintu-bird@mail.ru

На сегодняшний день мембранные технологии занимают высокую позицию среди современных технологий благодаря их экономичности, эффективности, а также экологичности. Высокую эффективность проявляют современные асимметричные мембраны с селективными слоями на основе различных двумерных материалов, что показано на примере мембран на основе оксида графена (ГО), слоистых двойных гидроксидов, дихалькогенидов переходных металлов, наноллистов металл-органических каркасов и других.

Среди подобных классов двумерных соединений стоит выделить класс максенов с общей формулой  $M_{n+1}X_nT_x$ , где М – металл 4 – 6 групп, Х – С и/или N, Т – поверхностная группа (-O, -OH, -F), которые получают путём травления HF-содержащими или HF-генерирующими агентами из МАХ-фазы ( $M_{n+1}AX_n$ , А – элемент 13 – 14 групп). Такие соединения обладают металлической проводимостью, что позволяет их использовать в качестве материалов для хранения энергии, проводящих тонких плёнок или для экранирования электромагнитных помех, а также они привлекательны возможностью управлять их свойствами за счёт возможности варьирования функциональных групп Т и краевого атома металла М, что позволяет регулировать свойства поверхности частиц, а соответственно, и селективность итоговых мембран в различных парах соединений.

Основным представителем данного класса является  $Ti_3C_2T_x$ , мембраны на основе которого уже нашли применение в различных областях, в том числе в первапорации, газоразделении, разделении ионов, осмотических генераторах и других. В данной работе коллоидные растворы частиц  $Ti_3C_2T_x$  получали путём травлением  $Ti_3AlC_2$  20% раствором HF с последующим расщеплением в  $(CH_3)_4NOH$ , которые наносили на пористые подложки (с диаметром пор 40 – 50 нм) из анодного оксида алюминия (АОА) методом спинкоатинга. Для получения модифицированных листов спекали полученные мембран при 300 °С в течение 2 часов для получения полностью окисленных наноллистов.

Наноллисты  $Ti_3C_2T_x$  имеют толщину 1,7 – 2 нм и латеральный размер ~ 4 мкм согласно данным АСМ и РЭС; присутствует примесь  $TiO_2$  вплоть до 38 % согласно данным точечной дифракции и РФЭС. По данным GIXRD межслоевое расстояние между наноллистыми составило 9,5 Å, а толщина селективного слоя мембраны, по данным РЭМ, 40 нм. Мембраны обладают селективностью по аммиаку в паре  $NH_3/H_2$  до 50 при проницаемости аммиака, равной 3,32  $m^3/(m^2 \cdot бар \cdot ч)$ , и селективностью по парам воды в паре  $H_2O/N_2$  до 770 при проницаемости паров воды, равной 31,7  $m^3/(m^2 \cdot бар \cdot ч)$ , что может позволить использовать такие мембраны для выделения аммиака из реакционной смеси на производстве, а также использовать их для осушения газов. Рассчитанные из экспериментальных коэффициенты диффузии коррелируют с литературными данными, полученными расчётными методами, и подтверждают сорбционный механизм диффузии газов через селективный слой мембраны.

Мембраны с окисленными до  $TiO_2$  наноллистами проявляют фотокалитические свойства: показана эффективность микрофльтрации данных мембран на примере растворов



метилового оранжевого при облучении мембраны ультрафиолетовым излучением, однако данное исследование требует небольших доработок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №МК-128.2019.3 (Договор № No 075-15-2019-194 от 23 мая 2019 г.)*

## КЕРАМИЧЕСКИЕ БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$

Киселёва А. К.<sup>1</sup>, Орлов Н.К.<sup>1,3</sup>, Евдокимов П.В.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Germany  
[anyatca@ya.ru](mailto:anyatca@ya.ru)

Современная медицина остро нуждается в создании современных материалов для замены костной ткани. Применяемые на данный момент гидроксиапатит (ГА) и трикальциевый фосфат (ТКФ) не обладают должной скоростью резорбции, что вызывает особую хрупкость стыка имплант - нативная кость, каркас таких имплантатов материалы должны обладать надлежащими биосовместимостью, биорезорбируемостью, остеоиндуктивностью, остеокондуктивностью и прочностью. В связи с этим разработка новых составов, характеризующихся необходимой скоростью резорбции и прочностью.

Для повышения резорбции в ТКФ катионы кальция замещают более крупными катионами, катионами щелочных металлов (калия и натрия). Так, поиск необходимого состава ведётся в системе  $\text{CaNaPO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaKPO}_4$ . Прочность же получаемой керамики возможно повышать применением альтернативных методик спекания, например – реакционного спекания.

Целью данной работы являлось получение резорбируемых остеокондуктивных имплантатов на основе фосфатов кальция и щелочных металлов (калия или натрия).

В работе были исследованы различные составы для осуществления реакционного спекания для фосфатов с общей формулой  $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$ .

Также из полученных порошков были изготовлены смеси для осуществления 3D-печати структур сложной архитектуры.



до спекания



после спекания

## ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА КОМПОЗИТОВ ФОТОПОЛИМЕР / ЛИОГЕЛЬ $\text{SiO}_2$

Котцов С.Ю.\*, Баранчиков А.Е.\*\*

*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73, Факультет наук о материалах*

*\*\* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31*

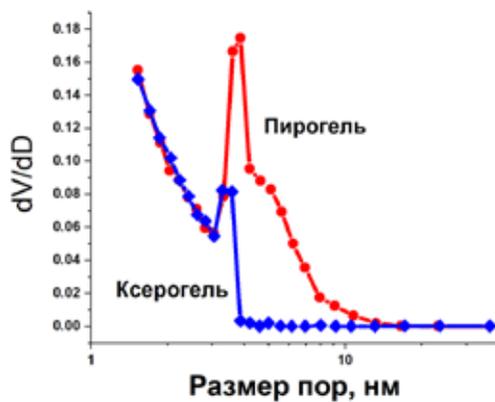
Аэрогели представляют собой особый тип материалов с открытой пористой трехмерной структурой, который получают из лиогелей путем полного замещения жидкой фазы на газовую. Ключевой стадией получения материалов на основе аэрогелей является удаление растворителя из пор лиогеля с сохранением его пористой структуры. Как правило, удаление растворителя проводят с использованием сверхкритической сушки или сублимационного обезвоживания. Получил распространение и метод сушки при атмосферном давлении, требующий либо химической модификации поверхности лиогелей с целью придания им необходимой механической прочности, либо поэтапной замены растворителя. В настоящей работе предложен метод получения аэрогелеподобных материалов, основанный на окислительном пиролизе композитных фотополимер / лиогель  $\text{SiO}_2$ .

Синтез лиогелей проводили золь-гель методом: 2.5 мл золя диоксида кремния получали смешением  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{EtOH}$ , воды и соляной кислоты (мольное соотношение реагентов 3:3:1:0.075, соответственно). К полученному золю добавляли 2.5 мл этоксилят-триметилпропанон триакрилата (ЕТРТА), содержащего ~2 мас.% фотоинициатора (2-гидрокси-2-метил-1-енил-1-пропанон), после чего добавляли 30 мкл 2% водного раствора аммиака. Полученный гель облучали в УФ-камере Bio-link Crosslinker BLX-312 ( $\lambda = 312$  нм, P = 36 Вт) в течение 1 ч для отверждения фотополимера. Пиролиз композитного лиогеля осуществляли путем отжига в муфельной печи при 600°C на воздухе. В качестве образцов сравнения использовали образцы ксерогеля и аэрогеля, полученные сушкой при атмосферном давлении трижды промытого ацетоном от мономера ЕТРТА лиогеля  $\text{SiO}_2$  и в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  соответственно. Часть образцов сравнения также отжигали при 600°C.

Температура окислительного пиролиза (600 °C) была определена с помощью ТГА по температуре прекращения потери массы композитным лиогелем. Удаление полимера в результате окислительного пиролиза контролировали методом элементного анализа (C – 1.18 мас.%, H – 2.12 мас.%) и рентгеноспектрального микроанализа (C – 0.7 мас.%) Полученные образцы аэрогелеподобных материалов (пирогелей) обладали высокой пористостью (83±4 %), высокой удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}} = 710$  м<sup>2</sup>/г) и удельным объемом пор ( $V_{\text{БДХ}} = 0.99$  см<sup>3</sup>/г), состоящих преимущественно из мезопор размером 2-15 нм с максимумом при 4 нм по модели БДХ.

Таким образом, нами предложен метод синтеза пирогелей – нового класса аэрогелеподобных материалов, – характеризующихся высокой удельной поверхностью и пористостью, не требующий использования дорогостоящего оборудования для сверхкритической сушки. Предложенный метод позволяет получать монолитные образцы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20125.



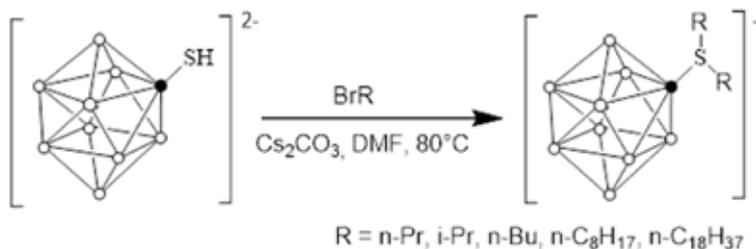
**Рис. 1.** Распределение пор по размерам в полученном образце пирогеля по модели Бранаура-Джойнера-Халенды

# ПРОИЗВОДНЫЕ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В МЕМБРАНЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИДОКАИНА

Кубасов А.С., Турьшев Е.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова,  
119071, Москва, Россия fobosax@mail.ru*

Разработан метод получения сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими алкильными группами  $[B_{10}H_9SR_2]^-$  ( $R = i\text{-Pr}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ ) (Рис. 1). Разработана методика получения моно-S-замещенных производных клозо-декаборатного аниона взаимодействием аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  с вторичными алкилгалогенидами.



**Рис. 1.** Взаимодействие аниона  $[B_{10}H_9SR_2]^-$  с алкилгалогенидами.

На основе полученной соли  $Cs[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  была разработана мембрана ионоselectивного электрода для определения лидокаина, при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

Поливинилхлорид	28 – 33 %
Дибутилфталат	64 – 71 %
Электродоактивный компонент	1 – 3 %

Электродная характеристика для таких мембран приведена на рис. 1, с пределом обнаружения аниона  $pLdkH^+ = 7,46 (3,5 \cdot 10^{-8} M)$ , и диапазоном линейного отклика  $p[LdkH^+] = 2 - 7$  при углом наклона электродной характеристики  $54 \pm 1$  мВ.

Низкие коэффициенты селективности позволяют определять количества лидокаина в разных растворах при достаточно высокой концентрации мешающих неорганических ионов (табл. 1).

**Табл. 1.** Потенциометрические коэффициенты селективности, полученные для  $LidH^+$ -сенсаора.

Катион →	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$	$Ca^{2+}$	$Str^{2+}$	$Ba^{2+}$	$NH_4^+$
$pK_{LdkH^+/i^+}$	-4,7	-4,1	-3,4	-3,1	-2,8	< -5,0	< -5,0	-4,8	-3,7

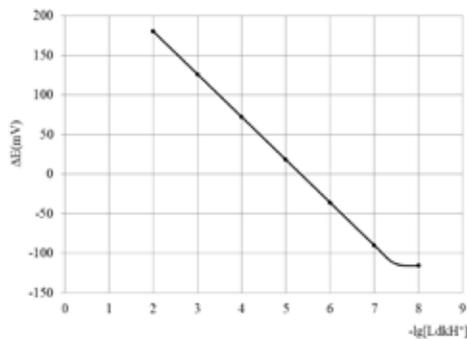


Рис. 2. Электродная характеристика разработанной мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-73-00251*



## СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ $\text{CO}_2$ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$

Лазаренко Д.А.\*, Малышев С.А.\*\*, Шляхтин О.А.\*\*, Кустов А.Л.\*\*

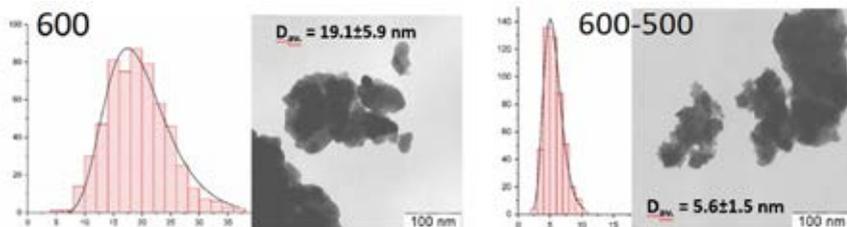
\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия,  
e-mail: [lazarenko.darya.spb@gmail.com](mailto:lazarenko.darya.spb@gmail.com)

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

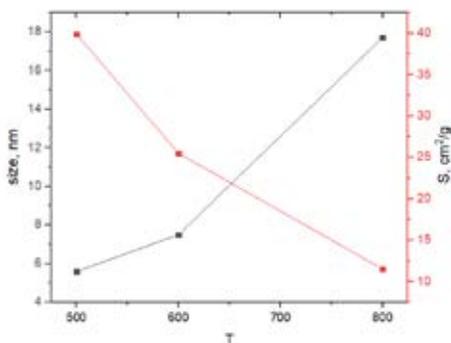
Высокий уровень антропогенной эмиссии углекислого газа на сегодняшний день является одной из актуальных проблем, стоящих перед человечеством. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть применение реакции Сабатье, которая позволяет перерабатывать углекислый газ в метан и заново запускать его в производственный цикл [1]. Использование данной реакции не ограничивается исключительно переработкой промышленных выбросов. Процесс активно исследуется также как возможный вариант обеспечения водой закрытых пространств, например, космической станции [2]. Известные в настоящее время катализаторы метанирования  $\text{CO}_2$  не обладают высокой селективностью, а свою активность обычно проявляют при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  [3]. Таким образом, актуальной является задача поиска и разработки методов синтеза активных катализаторов реакции Сабатье, требующих меньших рабочих температур. Предыдущие исследования показали целесообразность использования сложных оксидов, в частности никелатов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ , в качестве прекурсоров катализаторов, позволяющих получать многокомпонентные образцы с высокой химической и морфологической однородностью. Данное исследование направлено на разработку метода получения высокоэффективного нанокompозитного катализатора реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на основе продуктов восстановления сложнооксидного прекурсора  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ .

В ходе работы криохимическим методом был получен однофазный никелат  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  и установлена нижняя температурная граница его фазообразования, составляющая  $600^\circ\text{C}$ . Методом термопрограммируемого восстановления определены условия восстановительного разложения в аргоноводородной смеси для никелатов, синтезированных при  $600^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$ . При увеличении температуры синтеза  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  наблюдается систематический сдвиг пиков поглощения водорода при восстановлении в область больших температур.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, образец сложнооксидного прекурсора, полученного при  $600^\circ\text{C}$ , состоит из агрегированных частиц размером  $19\pm 6$  нм. Увеличение температуры восстановления от  $500$  до  $900^\circ\text{C}$  приводит к закономерному увеличению размеров образующихся частиц никеля,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  (Рис. 1). Значения удельной поверхности полученных нанокompозитов также коррелируют с температурой восстановления; наибольшей удельной поверхностью обладает образец, восстановленный при минимальной температуре с минимальным размером частиц (Рис. 2). Синтезированные нанокompозиты демонстрируют высокую селективность в реакции метанирования углекислого газа и проявляют высокую каталитическую активность уже при температуре  $300^\circ\text{C}$ .



**Рис.1** – Микрофотографии и гистограммы распределения частиц по размерам для исходного соединения и продукта его восстановления при 500 °С.



**Рис.2** – Зависимость среднего размера частиц нанокompозитов и их удельной поверхности от температуры восстановления прекурсора.

1. Galadima A., Muraza O. Catalytic thermal conversion of CO<sub>2</sub> into fuels: Perspective and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Т. 115. – С. 109333.
2. Vogt C. et al. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space // Nature Catalysis. – 2019. – Т. 2. – №. 3. – С. 188-197.
3. Sreedhar I. et al. Developmental trends in CO<sub>2</sub> methanation using various catalysts // Catalysis Science & Technology. – 2019. – Т. 9. – №. 17. – С. 4478-4504.



## БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МОНОАММОНИЙФОСФАТ И ЦИТРАТЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

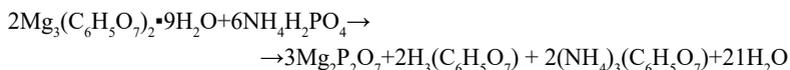
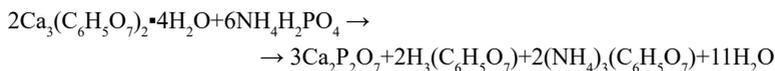
Лальбекова Р.С.<sup>\*</sup>, Назарова Х.Д.<sup>\*</sup>, Сафронова Т.В.<sup>\*\*\*</sup>,  
Шаталова Т.Б.<sup>\*\*\*</sup>, Кнотько А.В.<sup>\*\*\*</sup>

*<sup>\*</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: [lalbekova\\_97@mail.ru](mailto:lalbekova_97@mail.ru)  
<sup>\*\*</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва,*

Биосовместимые материалы на основе пирофосфатов кальция и магния основном используются для лечения дефектов костной ткани. Материалы с таким свойства можно получить из порошковых смесей, включающих соли кальция и фосфаты при соотношении  $(Ca+Mg)/P=1$

Целью данной работы являлось получение биосовместимых материалов на основе пирофосфатов кальция и магния из порошковых смесей, включающих моноаммоний фосфат и цитраты кальция и/или магния.

Количества исходных компонентов порошковой смеси для получения цементного камня рассчитывали по следующим реакциям:



Порошки, содержавшие дигидрофосфат аммония и цитрат кальция и/или магния, гомогенизировали в ацетоне с использованием планетарной мельницы при соотношении  $(Ca+Mg)/P=1$ . Порошковые компактные заготовки в форме дисков размером 12x4 мм прессовали при удельном давлении 100 МПа.

Термическую эволюцию порошковой смеси били исследованы с помощью термического и рентгенофазового анализов.

После обжига при 1100°C, фазовый состав образцов был представлен β-пирофосфатом кальция, β-пирофосфатом магния и двойным пирофосфатом кальция магния. Полученные материалы, содержащие биосовместимые и биорезорбируемые фазы, могут быть использованы для создания костных имплантатов.

*Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-11079).*

## ИНВЕРТИРОВАННЫЕ АЭРОГЕЛИ – НОВЫЙ КЛАСС ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА

Мороз Ю.Д.\*, Котцов С.Ю.\*, к.х.н. Баранчиков А.Е.\*

\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [juliya\\_moroz@mail.ru](mailto:juliya_moroz@mail.ru)

\*\* ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

Аэрогели (АГ) – это высокопористые твердофазные материалы, обычно получаемые в результате произвольной агрегации наночастиц (размером от 1 до 10 нм) в трехмерную пространственную структуру, как правило золь-гель методом, с последующим удалением растворителя из пор получившегося лиогеля с минимальной деформацией структуры получившегося материала.

Существуют методы получения АГ на основе органических полимеров, например, резорцин-формальдегидных АГ, однако для данного метода сложно добиться контролируемого распределения пор по размерам. Для получения полимерных материалов с контролируемой высокой пористостью мы предложили методику, в которой пористость органического полимера задается структурой геля на основе диоксида кремния, то есть применяется темплатный метод синтеза.

Таким образом, целью данной работы стала разработка нового метода получения высокопористых монолитов, основанного на полимеризации молекул мономера в порах лиогеля на основе диоксида кремния с последующим удалением матрицы  $\text{SiO}_2$ .

Синтез инвертированных аэрогелей (ИАГ) осуществлялся на основе золь-гель метода: на первой стадии получали золь диоксида кремния перемешиванием раствора, содержащего 1х моль тетраэтоксилана, 3х моль метанола и 3х моль  $7.5 \cdot 10^{-3}$  М водного раствора  $\text{HCl}$ . Затем к 1 мл золя добавляли 1 мл мономера этоксилат-триметилпропан триакрилата (ЕТРТА), содержащего  $\sim 2\%_{\text{масс}}$  фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-енил-1-пропанола и  $2\%_{\text{об}}$  водный раствор аммиака в качестве гелирующего агента. После гелеобразования производили радикальную полимеризацию мономера путем его облучения в камере Bio-link Crosslinker BLX-312 (Witec AG, Швейцария,  $\lambda=312$  нм, P=36 Вт) в течение 1 часа. Полученный композит  $\text{SiO}_2/\text{ЕТРТА}$  выдерживали 3 ч. в  $9\%_{\text{об}}$  р-ре HF для удаления матрицы диоксида кремния. Затем производили замену растворителя 3 раза на деионизированную воду и 3 раза на изопропанол. Аэрогели получали путем сушки в сверхкритическом диоксиде углерода (Ткр. = 31 °С, Pкр. = 7.39 МПа) при температуре 50°С и давлении 10 МПа.

В процессе облучения лиогелей  $\text{SiO}_2$  в присутствии молекул ЕТРТА УФ-излучением происходило уменьшение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям двойных C=C связей в ИК-спектрах, что подтверждает протекание полимеризации. Полученные материалы были рентгеноаморфны. По данным РСМА можно судить о том, что содержание кремния в образце оказалось ниже предела обнаружения, что позволяет говорить о полноте вымывания матрицы диоксида кремния в процессе синтеза ИАГ. Геометрическая плотность образца составила 0.74 г/см<sup>3</sup>, а скелетная - 1.18 г/см<sup>3</sup>. Пористость – 38%. Полная изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота относится к IV типу,



характерному для мезопористых образцов, и имеет гистерезис типа Е по де Буру, характерный для образцов с порами бутылкообразной формы. Площадь поверхности образца составляет  $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$ , что существенно меньше типичных для аэрогелей значений (порядка сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Распределение пор по размерам, рассчитанное по методу Баррета-Джойнера-Халенды из десорбционной ветви кривой адсорбции/десорбции, является бимодальным с максимумами при  $\sim 4$  и  $\sim 15$  нм. Можно предположить, что причиной такого распределения являются особенности структуры использовавшегося в качестве темплата геля  $\text{SiO}_2$ , состоящего из наночастиц и их кластеров с характерными размерами, соответствующими максимумам в распределении пор ИАГ по размерам.

Таким образом, впервые получен новый класс аэрогелей: инвертированные аэрогели, являющиеся трехмерным полимерным отпечатком матрицы геля диоксида кремния, используемого в качестве темплата для его синтеза. Инвертированные аэрогели обладают уникальной микроструктурой из большого количества переплетенных волокон с бимодальным распределением пор по размерам и необычно низкой для аэрогелей площадью поверхности. Подобные материалы могут быть использованы для изучения изменений, происходящих в структуре гелей  $\text{SiO}_2$  после их синтеза.

# СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ/МАГНИЯ И МОНОАММОНИЙФОСФАТА

Назарова Х.Д.\* , Тошев О.У.\* , Сафронова Т.В.\*\* , Шаталова Т.Б.\*\* ,  
Кнотько А.В.\*\* , Лукина Ю.С.\*\*

\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: [hilolanazarova97@mail.ru](mailto:hilolanazarova97@mail.ru)

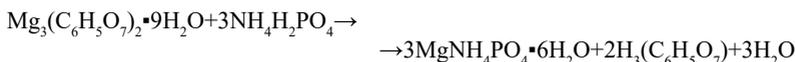
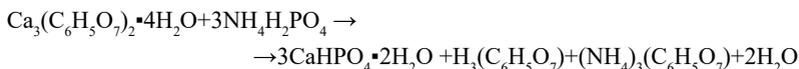
\*\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

\*\*\*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480,  
Москва, Россия

Керамические материалы на основе пирофосфатов кальция и магния могут быть использованы для лечения дефектов костной ткани. Такие материалы могут быть получены обжигом цементного камня. Формование цементного камня осуществляется из высококонцентрированных суспензий, включающих компоненты, способные вступать в реакцию химического связывания.

Целью данной работы было исследование реологических свойств водных высококонцентрированных суспензий, в состав которых входили цитраты кальция/магния и моноаммонийфосфат. Данные суспензии использовали для получения цементного, цементно-солевого или солевого камня. В дальнейшем получение биорезорбируемой керамики в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  осуществляли термообработкой образцов, фазовый состав которого принадлежал системе  $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-NH}_3$ .

Количества исходных компонентов порошковой смеси для получения цементного, цементно-солевого и солевого камня рассчитывали по следующим реакциям:



Были подготовлены три порошковые смеси:

- 1) «Ca» -  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,
- 2) «CaMg» -  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 3) «Mg» -  $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Исходные порошковые смеси, гомогенизировали в ацетоне с использованием планетарной мельницы при соотношении (Ca+Mg)/P=1. Добавляя к гомогенизированным порошковым смесям воду при массовом соотношении жидкость/твердое = 0,3-0,4 получали высококонцентрированную суспензию (пасту). Образцы в форме балочек размером 1x1x2,85 см формовали из приготовленных суспензий (паст) с использованием латексной формы. Кроме того, с использованием фильеры диаметром 2 мм из приготовленных суспензий (паст) была осуществлена тестовая экструзионная печать.



Пластическая прочность высококонцентрированной суспензии (пасты) возрастала со временем до полного затвердевания для образцов «Са» -  $R=0.0034$  Па (5 мин),  $R=0.0031$  Па (10 мин) и  $R=0.0265$  Па (60 мин). Отверждение образцов «Mg» и «CaMg» произошло вследствие высыхания.

После формования и сушки, фазовый состав образцов был представлен для «Са» -  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ca}_3\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; для «CaMg» -  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и для «Mg» -  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{14} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Фазовый состав керамики после термообработки в интервале  $900^\circ\text{C}$ - $1100^\circ\text{C}$  был представлен: для «Са» -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , для «CaMg» -  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ , и для «Mg» -  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Высококонцентрированные водные суспензии, включающие цитраты кальция/магния и моноаммонийфосфат, могут быть рекомендованы для пластического формования пре-керамических образцов простой формы литьем в латексные формы и для экструзионной послойной печати образцов сложной геометрии.

Полученная обжигом цементного, цементно-солевого и солевого камня биосовместимая керамика в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  может быть рекомендована для изготовления костных имплантатов.

*Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-11079).*

## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ И ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Перанидзе К.Х.\*, Сафронова Т.В.\*, Черногорцева М.В.\*\*<sup>\*</sup>, Кильдеева Н.Р.\*\*<sup>\*\*</sup>

*\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,*

*119991, Москва, Россия, e-mail perika5@mail.ru*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,*

*119991, Москва, Россия, t3470641@yandex.ru*

*\*\* Кафедра химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов РГУ  
имени А.Н. Косыгина, 119071, Москва, Россия*

В настоящий момент одной из центральных проблем медицинского материаловедения является создание материалов, предназначенных для устранения дефектов костных тканей. Это объясняется прежде всего тем, что существующие биоматериалы, которые могут быть использованы в качестве имплантатов в конструкциях тканевой инженерии, а также в качестве субстратов для культивирования клеток или в качестве носителей лекарственных средств для стимулирования остеосинтеза, являются не совершенными. Поэтому поиск новых материалов данного назначения и разработка технологии их производства привлекают внимание исследователей по всему миру.

Найти подход к решению данных материаловедческих проблем позволяют композиционные материалы с полимерной гидрофильной матрицей, которая может быть сформирована из гидрогеля поливинилового спирта, и синтетическими кальций-фосфатными / кальций-карбонатными наполнителями для создания новых классов биоматериалов (волокон, пленок) с широкими областями применения.

В связи с этим целью данной работы являлось получение композиционных материалов в системе соли кальция – поливиниловый спирт в виде волокон, пленок и объемных материалов. Основными задачами в ходе исследований стали: изучение физико-химических свойств полимера, синтез и исследование свойств солей кальция и суспензий на основе фосфатов и карбонатов кальция в вязкой среде полимера, а также характеристика полученных образцов пленок и волокон, включающих полимерную матрицу поливинилового спирта с наполнителем.

В ходе настоящей работы было получено несколько серий образцов гидрогелей, содержащих частицы  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , в виде пленок. Характерные размеры пластинчатых частиц кальций-фосфатного наполнителя, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, составили от 30 до 160 мкм, что свидетельствовало о создании условий кристаллического роста во время сушки пленок и, как можно предположить, затрудняло бы процесс волокнообразования.

Также в ходе исследований был проведен ряд синтезов в системе фосфат кальция – карбонат кальция на основе наноразмерных порошков, предварительно полученных в водных растворах. Фазовый состав пленок и волокон, полученных в данной системе, свидетельствует о наличии фаз гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и брушита, а также карбоната кальция модификаций кальцит и ватерит. Волокна с кальций-фосфатным, наполнителем,



полученные методом электроформования, согласно данным атомно-силовой микроскопии, имеют толщину от 0,2 до 0,5 мкм с вкраплениями частиц диаметром до 5 мкм.

Таким образом, были получены новые композиционные материалы на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция в форме пленок и волокон, которые могут быть использованы в качестве композитной основы в конструкциях тканевой инженерии для устранения дефектов костной ткани.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-29-17059 и 18-29-11079. Исследования проводили с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.*

# МЕМБРАННЫЙ ЕМКОСТНОЙ ДАТЧИК ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ ВЛАЖНОСТИ

Подголин С.К., Елисеев А.А., Петухов Д.И.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail s.podgolin@gmail.com*

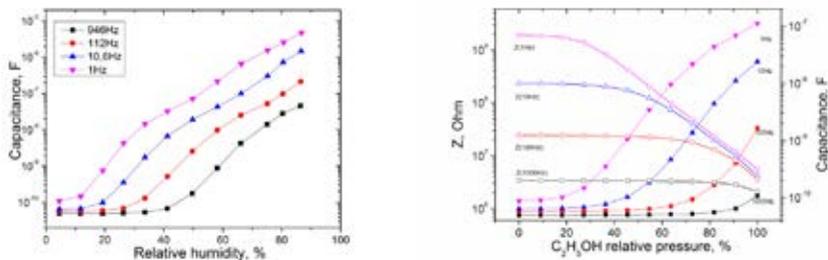
Контроль содержания паров в газообразных средах крайне важен для многочисленных бытовых и технологических применений, включая бытовые климатические установки, пневматику, кондиционирование и очистку газа, обработку и хранение продуктов питания, производство электроники и текстиля. Это влечет за собой постоянную потребность в разработке эффективных приборов для быстрого и гарантированного определения уровня влажности в газах. В настоящее время для определения влажности используются датчики различных принципов действия: резистивные, емкостные, массовые, оптические и абсорбционные. Однако все из них не лишены недостатков и во много ограничены средой применения.

В последнее время был достигнут серьезный прогресс в разработке недорогих керамических емкостных датчиков путем анодного окисления металлического алюминия с последующим напылением металлического электрода на верх оксидной пленки. Позволяет быстро и легко изготовить датчики влажности с типичным изменением емкости от ~ 20-200 пФ / см<sup>2</sup> (эквивалентно геометрической емкости) в сухом воздухе до 104-105 пФ / см<sup>2</sup> при 100% влажности. Типичное изменение емкости в пределах полного диапазона относительной влажности в ответе слегка превысило два порядка. Было высказано предположение, что высокая чувствительность этих устройств обусловлена огромным изменением диэлектрических свойств с адсорбцией водяного пара и поверхностной проводимостью по всему поглощенному слою. Характеристики датчиков были оптимизированы путем изменения структурных параметров ААО, включая диаметр пор и пористость. Было отмечено, что емкостные датчики ААО чувствительны к другим летучим органическим соединениям, однако до сих пор была опубликована только одна работа, сообщающая о реакции датчиков на эти вещества.

Основной целью данной работы было создание емкостного датчика на основе наноструктурированных мембран анодного оксида алюминия для определения уровня влажности технологических газов и газовых смесей, детектирования содержания различных полярных соединений, а так же для изучения процессов капиллярной конденсации конденсирующихся газов в каналах нанометрового размера.

В ходе работы были исследованы микроструктура (Au / ААО / Au) и емкостные характеристики датчика на основе мембраны анодного оксида алюминия в зависимости от химической природы диффундирующего агента. Датчики иллюстрируют предельную чувствительность к окружающей среде с емкостным отношением экспоненциальной шкалы к содержанию паров, что приводит к типичному изменению сигнала отклика на 4-6 порядков для диапазона  $P / P_0$  15-85% на одной частоте переменного тока и до 7 порядков для диапазона давления 0-100%  $P / P_0$  с использованием двух разных частот переменного тока. В случае водяных паров чувствительность увеличивается от ~ 0,5 нФ / RH% при

~ 20 RH% до более ~ 1,0 мкФ / RH% при ~ 80 RH%. Была выявлена способность датчика к высокоточному измерению влажности газа, любых диссоциируемых паров с  $pK_a < 30$ , а так же высокая чувствительность к полярным компонентам с достаточно высоким дипольным моментом или поляризуемостью. Определено влияние любые адсорбированные молекулы, в том числе имеющие нулевой дипольный момент на емкость датчика. Для работы датчика в различных условиях были предложены основные принципы датчика диэлектрических потерь и эквивалентная схема, позволяющая оценить отклик датчика.



**Рисунок 1** – Зависимость величины емкости от влажности воздуха (а) и содержания паров  $C_2H_5OH$

*Д.И. Петухов благодарит грант РФФИ № 20-58-14003 за финансовую поддержку работ по исследованию эффектов капиллярной конденсации в нанопористых средах*

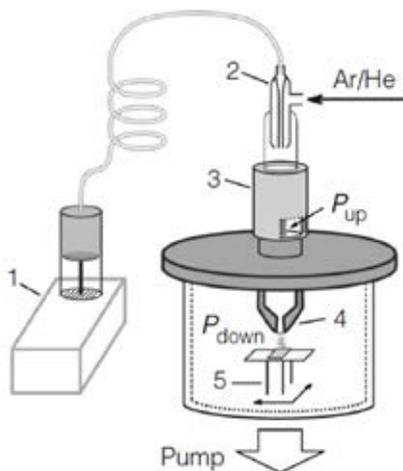
## ГАЗОДИНАМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК Si/SiO<sub>x</sub> ИЗ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Попеленский В.М.\* , Бубёнов С.С.\* , Дорофеев С.Г.\* , Кононов Н.Н.\*\* , Кузнецова Т.А.

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: popelensky.vm@gmail.com

\*\* Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия,  
119991, Москва, Россия

Разработан метод газодинамического напыления тонких плёнок из наночастиц Si/SiO<sub>x</sub> с использованием в качестве источника частиц коллоидных растворов [1]. Изучены оптимальные условия для нанесения частиц, плотность образующихся плёнок и влияние выбранного растворителя на свойства плёнок. Для получения плёнок из золь была использована собственноручно собранная установка (рис. 1). В исследовательских целях плёнки были нанесены на кремниевые пластины, покрытые тонким слоем золота, также плёнки были нанесены на корундовые подложки.



**Рис. 1.** Схема установки: 1 – шаговый мотор; 2 – распылитель Вентури; 3 – нагревательная трубка; 4 – сопло Лавалья; 3 – подвижная платформа для образца.

Наночастицы Si/SiO<sub>x</sub> были получены из силана методом лазерноиндуцированного химического осаждения из газовой фазы, имели средний диаметр 20 нм и были окислены на воздухе. В качестве растворителей использованы дистиллированная вода, этанол и ацетонитрил. В плёнках из водных золь обнаруживали следы испарения капель воды, в то время как из органических золь наночастиц получались однородные плёнки. Ацетонитрил был выбран в качестве растворителя для дальнейших исследований из-за того, что

его наличие и содержание легко определить в ИК-области по поглощению –CN группы. В качестве газов-носителей были использованы гелий и аргон. Настраиваемыми параметрами являлись температура трубки, давление газа на входе в установку и расстояние от сопла до платформы с образцом (табл. 1).

**Табл. 1.** Условия нанесения плёнок наночастиц Si/SiO<sub>x</sub> и некоторые свойства полученных плёнок.

№ образца	Р-ль	Трубки, °С	P <sub>up</sub> (кПа)	P <sub>up</sub> /P <sub>down</sub>	Р-ие до площадки/Х <sub>max</sub>	Морфология плёнки	Толщина (мкм)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
1	H <sub>2</sub> O	420	26	230	0.44	Островковая	п/а	п/а
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	110	23	210	0.78	Равномерная	0.88	0.54 ± 0.09
3	CH <sub>3</sub> CN	105	22	200	0.79	Островковая	п/а	п/а
4	--/--	110	32	270	0.67	Островковая	п/а	п/а
5	--/--	115	23	210	0.78	Равномерная	0.77	0.55 ± 0.09
6	--/--	154	25	220	0.75	Равномерная	1.12	0.67 ± 0.09
7	--/--	152	32	270	0.67	Равномерная	1.20	0.94 ± 0.12
8	--/--	201	33	280	0.67	Равномерная	1.25	0.53 ± 0.07
9	--/--	162	30	260	1.38	Равномерная	0.67	<0.12
10	--/--	160	32	270	0.31	Равномерная	0.95	0.74 ± 0.10
11а	--/--	162	30	80	0.59	Островковая	п/а	п/а
12а	--/--	165	31	80	1.27	Равномерная	0.59	0.99 ± 0.15

Полученные образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные плёнки имеют плотность, близкую к 40% от плотности объёмного кремния.

[1] Sergei S. Bubenov, Sergey G. Dorofeev, Vadim M. Popelensky, Nikolay N. Kononov, and Tatyana A. Kuznetsova. *Journal of Coatings Technology Research* (2020).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ВНУТРИ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ

Преображенский И.И.\*, Тихонов А.А.\*, Евдокимов П.В.\*\*\*,  
Климашина Е.С.\*\*\*, Путляев В.И.\*\*\*

\* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail preo.ilya@yandex.ru*

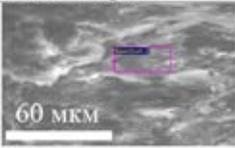
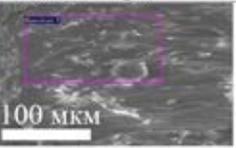
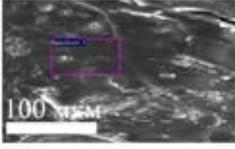
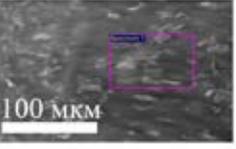
\*\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

Для создания новых биоматериалов перспективно использование гидрогелей, благодаря их уникальным характеристикам. Существует возможность наполнения гидрогелей фосфатами кальция для армирования и управления свойствами такого композита. В качестве наполнителей возможно использование слоистых фосфатов кальция, таких как октакальциевый фосфат ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ОКФ) и брушит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), которые обладают большей скоростью резорбции по сравнению с традиционно применяемыми гидроксипатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП) и трикальцийфосфатом за счёт меньшего соотношения кальция к фосфору. Однако ОКФ – термодинамически нестабильная фаза, которая в околонейтральной и щелочной средах превращается в ГАП. По этой причине необходимо знать время кинетической стабильности ОКФ в среде данного состава.

Целью данной работы явилось изучение стабильности ОКФ и брушита внутри матрицы полученных методом фотополимеризации гидрогелей на основе производных полиэтиленгликоля (полиэтиленгликоль метакрилат – ПЭГМА и полиэтиленгликоль диакрилат – ПЭГДА). Для исследования стабильности ОКФ и брушита в мономерах, запolyмеризованных гелях и в воде было проведено выдерживание синтезируемого порошка ОКФ и брушита в воде, мономере при постоянном перемешивании и в гидрогеле с водой. Через сроки от 1 до 18 дней исследовали состав порошка методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноспектрального (производили оценку соотношения Са/Р) анализов.

По данным РФА после выдерживания ОКФ в воде не происходит появления новых фаз, что свидетельствует о стабильности ОКФ в воде в данные сроки. При выдерживании порошка брушита в мономере ПЭГМА и ПЭГДА происходит образование фазы монетита  $\text{CaHPO}_4$ , что, связано с дегидратацией брушита мономером. После 7 суток перемешивания порошка при комнатной температуре в чистом мономере ПЭГМА происходит полное превращение брушита в монетит. При выдерживании в воде образование чистой фазы монетита не происходит даже после 18 дней. Таким образом, ОКФ является стабильным в мономерах и гелях в данные сроки, в то время как брушит переходит в монетит.

По данным рентгеноспектрального микроанализа в энергодисперсионном варианте (EDX-анализ) запolyмеризованных гидрогелей (табл. 1) можно наблюдать соотношения Са/Р близкие к ОКФ (Са/Р=1.33), что коррелирует с данными РФА. Средние соотношения Са/Р для образцов, наполненные 5 масс.% ОКФ составляют 1.28, для 0.8 масс.% ОКФ – 1.20. Полученные соотношения Са/Р для гидрогелей, наполненных брушитом, близки к соотношениям брушита и монетита (Са/Р=1).

Срок	ПЭГДА + 10%ОКФ + + 1%I819 + H <sub>2</sub> O	Ca/P	ПЭГДА + 10%Брушит + + 1%I819 + H <sub>2</sub> O	Ca/P
1 день		1,29		1,06
3 дня		1,26		0,97

**Табл. 1** EDX-анализ заполимеризованных гидрогелей, наполненных ОКФ и брушитом.

В работе получены композиты с матрицей из фотополимеризованного гидрогеля, предварительно наполненные частицами слоистых фосфатов кальция. Фаза ОКФ – кинетически стабильна при выдерживании в мономерах, воде, а также в гидрогелях в течение нескольких дней. При наполнении гидрогеля брушитом наблюдается его дегидратация до монетита ( $\text{CaHPO}_4$ ).

*Работа частично поддержана грантами РНФ 17-79-20427, 19-19-00587, 20-79-10210, РФФИ 18-29-11070, 18-08-01473, 20-33-9030, Наука-XXI*

# МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ СОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ, НА ОСНОВЕ НАНОЛИСТОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Садиллов И.С., Петухов Д.И.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail ilsadilov@gmail.com*

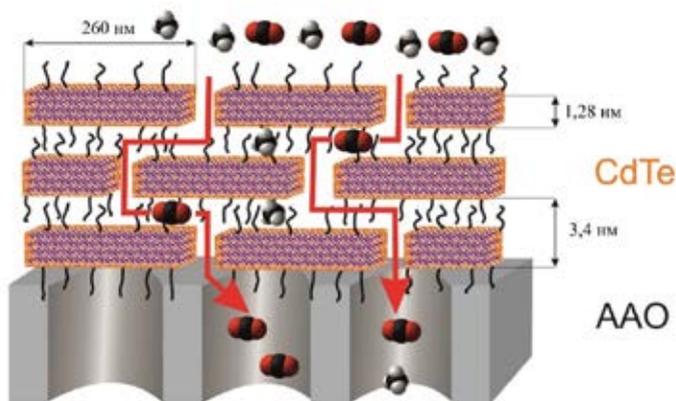
В последние годы наблюдается огромный интерес к использованию 2D материалов для создания мембран были использованы наноллисты оксида графена, дихалькогенидов переходных металлов и многие другие двумерные материалы. Основной механизм газоразделения в таких мембранах – молекулярно-ситовой, то есть степень разделения определяется разницей кинетических диаметров молекул газа, в результате чего реализуется диффузионная селективность. Однако в литературе практически не освещена возможность использования мембран на основе слоистых двумерных соединений, обладающих сорбционной селективностью, которые могут быть использованы для ряда практических важных задач мембранного газоразделения, в частности – выделения углекислого газа и разделения углеводовородов.

Основной целью данной работы было создание композиционных мембран на основе наноллистов CdTe с привитым слоем олеиновой кислоты, обладающих сорбционной селективностью, для эффективного удаления конденсируемых углеводовородов и исследование возможности создания переключаемых мембран на основе таких систем. Для достижения данной цели были получены композиционные мембраны на основе модифицированных наноллистов CdTe и пористых подложек анодного оксида алюминия (АОА). Для данных мембран были измерены газопроницаемость и газоселективность. Кроме того, проведено изучение процессов изменения проницаемости таких мембран под действием лазерного излучения.

В качестве пористой подложки для формирования мембран использовался анодный оксид алюминия. Раствор наноллистов CdTe в толуоле концентрацией 0,36 г/л был нанесен методом центрифугирования на пористую подложку, частота вращения 1800 об/мин.

В ходе работы были исследована микроструктура и сорбционные характеристики наноллистов CdTe. Средний латеральный размер частиц составляет 260 нм, при толщине листа в 3,4 нм, толщина привитого слоя составляет 2,1 нм, при плотности прививки – 5 нм<sup>-2</sup>. Была продемонстрирована высокая сорбционная емкость данных частиц по отношению к тяжелым углеводородам, при абсолютном давлении в 2,37 атм в атмосфере CH<sub>4</sub> и n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> сорбируется 8,12 и 304 мл (н.у.)/г (олеиновой кислоты) соответственно, что объясняется капиллярной конденсацией n- бутана в межслоевом пространстве. Это позволяет предположить высокую проницаемость композиционных мембран CdTe/АОА по отношению к тяжелым углеводородам, действительно, проницаемость мембран CdTe/АОА достигает 4,91 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) по n-бутану, и составляет 0,197 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) по метану, что дает идеальную селективность в паре n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> равную 28,5, реальная селективность для смеси метан-бутан составляет 16,6. Для данных мембран характерен лабиринтный механизм растворение-диффузия, то есть молекулы газа проходят в привитом слое через межслоевое

пространство. (Рис. 1) Под действием лазерного излучения происходит увеличение проницаемости для постоянных газов (до 65% для метана под действием  $\lambda=405$  нм) и снижение проницаемости для конденсирующихся газов (до 15% для бутана под действием  $\lambda=405$  нм).



**Рис. 1.** Схема механизма массопереноса через наноленты CdTe, модифицированные олеиновой кислотой.

Наноленты CdTe, модифицированные олеиновой кислотой и демонстрирующие сорбционную селективность были успешно использованы для создания мембран, обладающих сорбционной селективностью по отношению к тяжелым углеводородам. Основным механизмом массопереноса в таких мембранах является механизм растворения газа в слое олеиновой кислоты и его последующая диффузия. Кроме того, было обнаружено оптически индуцированное изменение проницаемости таких мембран под действием лазерного излучения за счет локального разогрева.

*Д.И. Петухов благодарит грант Президента РФ №МК-128.2019.3 (Договор № No 075-15-2019-194 от 23 мая 2019 г.) за финансовую поддержку работ по исследованию газопрооницаемости мембран на основе CdTe.*

# РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНOK $V_{1-x}W_xO_2/r-Al_2O_3$ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ПАНЕЛЕЙ

Татаренко А.Ю.\* , Иванов А.В.\* , Макаревич О.Н.\*\* ,  
Макаревич А.М.\*\* , Бойцова О.В.\*\* , Кауль А.Р.\*\*

\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [tatarenko.artem.H2O@yandex.ru](mailto:tatarenko.artem.H2O@yandex.ru)

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

Плёнки диоксида ванадия ( $VO_2$ ) являются хорошо известным термохромным неорганическим материалом и могут быть получены рядом синтетических подходов, обеспечивающих строго контролируемые условия роста, например, химическое газофазное осаждение, золь-гель, магнетронное напыление и др. Такое требование к методам получения  $VO_2$  возникает из-за высокой чувствительности электрических и оптических свойства материала к наличию примесей и кислородных дефектов. При этом, большинство известных методов не позволяют получать пленки диоксида ванадия высокого кристаллического совершенства или обладают плохой масштабируемостью. Поэтому поиск новых подходов к получению пленок  $VO_2$  является актуальной задачей.

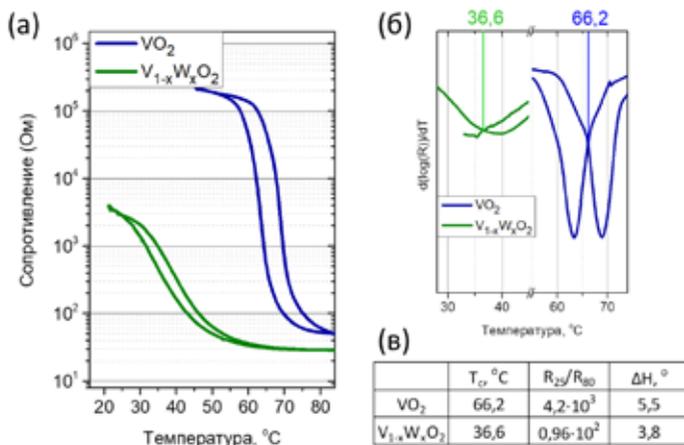
Реализация идеи понижения температуры фазового перехода до комнатной может существенно расширить область применения материалов на основе диоксида ванадия. Для этого часто используются два синтетических приема: рост пленок  $VO_2$  на подложках, оказывающих растягивающее действие на связь V-V ( $TiO_2$  (001) и др.) и легирование материалов плёнок  $VO_2(M_1)$  рядом химических элементов. В литературе есть работа, где описаны методики получения тонких пленок золь-гель методом, состава  $\Sigma V_{1-x}O_2$  ( $\Sigma = Ti, W, Sn, Sb, Mo$ ). Наибольшее изменение температуры фазового перехода достигаются при введении в кристаллическую структуру  $VO_2(M_1)$  атомов вольфрама. Целью данной работы является разработка химического подхода к получению высококачественных пленок  $V_{1-x}W_xO_2$  с высокими электрическими и оптическими характеристиками, а также пониженной температурой перехода полупроводник-металл методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

В качестве ванадий содержащего прекурсора для гидротермального синтеза использовался раствор, полученный путем взаимодействия пентаоксида ванадия ( $V_2O_5$ ) и дигидрата щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) в молярном отношении 1 : 3. Затем к синтезированному прекурору добавляли различное количество катионов вольфрама в виде вольфрамата аммония ( $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 2H_2O$ ). С целью влияния на кинетику роста пленок была увеличена вязкость раствора и повышена температура кипения растворителя, путём добавления в него различных количеств этиленгликоля, объёмная доля которого варьировалась от 12.5% до 50%.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 25 мл при температуре 180°C в течение 20 ч. Полученные пленки осаждались на подложки  $r-Al_2O_3$  и исследовались методами РФА, КР-спектроскопии, РЭМ, АСМ и ИСП-МС. Об-

разцы в дальнейшем подвергались двухступенчатой температурной обработке в инертной атмосфере с целью превращения диоксида ванадия в фазу  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$  и улучшения контактов между кристаллитами. После отжига были исследованы электрические свойства полученных плёнок, интегральный коэффициент светопропускания в видимой области и коэффициент модуляции солнечной энергии.

В результате работы был предложен новый простой подход к получению тонких пленок  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$  с использованием реакции гидролиза оксалатного комплекса ванадила в гидротермальных условиях. Предложенная методика имеет высокие перспективы масштабирования до промышленных масштабов и создает прочную научную основу для разработки современных многофункциональных покрытий для энергоэффективных приложений. Полученные образцы демонстрируют существенное падение температуры перехода ПП-М с 66,2 до 36,6°C, при этом амплитуда электрического гистерезиса сохраняет величину около 2-х порядков.



**Рис. 1.** (а) Зависимость электрического сопротивления от температуры, (б) зависимость производной логарифма электрического сопротивления по температуре от температуры и (в) количественная оценка величин электрических гистерезисов для образцов  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00858 А.*

# КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ РЕНАНИТА, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНО-СОЛЕВОГО КАМНЯ ИЗ ТВЕРДЕЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЦИТРАТА КАЛЬЦИЯ И ДИГИДРОФОСАТА НАТРИЯ

Тошев О.У.\*, Сафронова Т.В.\*\*\*, Лукина Ю.С.\*\*\*, Шаталова Т.Б.\*\*\*

\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: [otabektoshev0995@mail.ru](mailto:otabektoshev0995@mail.ru)

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

\*\*\*Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева, 125480, Москва, Россия

Керамические материалы на основе фосфатов кальция очень широко применяются в медицине для лечения дефектов костной ткани. В случае регенеративного подхода при лечении дефектов костной ткани, в состав материалов для костных имплантатов вводят биорезорбируемые фазы, которые по сравнению с ГАП обладают большей резорбируемостью:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (трикальцийфосфат, Са/Р = 1,5);  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (пирофосфат кальция, Са/Р = 1);  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (полифосфат кальция, Са/Р = 0,5);  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  (тримелит, Са/Р = 0,66);  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (брушит или дикальцийфосфат дигидрат, Са/Р = 0,5) и  $\text{CaNaPO}_4$  (кальций-натриевый ренанит).

Целью данной работы являлось получение биорезорбируемого керамического материала, фазовый состав которого представлен ренанитом  $\text{CaNaPO}_4$ , обжигом цементно-солевого камня, изготовленного из порошковой смеси, включающей цитрат кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и дигидрофосфат натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Для расчёта состава порошковой смеси использовали реакцию:



В качестве исходной смеси использовали порошки цитрата кальция тетрагидрата  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в мольном соотношении, соответствующем уравнениям реакций (1), которые предварительно были гомогенизированы в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 минут. Полученная порошковая смесь была смешана с водой при водотвердом соотношении (В/Т) = 0,5 по массе. Полученной пастой наполняли латексную форму и оставляли твердеть на воздухе в течение суток.

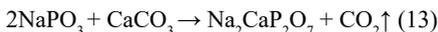
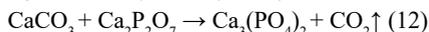
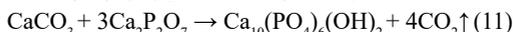
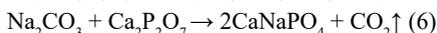
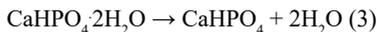
Фазовый состав образцов цементно-солевого камня на основе  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  был представлен монетитом ( $\text{CaHPO}_4$ ) и непрореагировавшими  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . Присутствие непрореагировавших солей связано с неполнотой протекания реакции при продолжительности твердения в течении 1 суток до высыхания образца. Образование монетита происходило в результате кислотно-основного взаимодействия (реакция 2):



Для получения керамики образцы цементно-солевого камня, включавшего монетит, цитрат натрия, лимонную кислоту и не вступившие в реакцию компоненты, обжигали в печи в интервале температур 500 – 900 °С с выдержкой 2 ч.



В процессе термообработки компоненты в составе цементно-солевого камня подвергаются термической деструкции, а образующиеся компоненты взаимодействуют между собой. Формирование фазового состава керамики может быть отражено следующими реакциями:



Термообработка цементно-солевого камня при температуре 500 °С приводила к формированию фазового состава, который включал фазы  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> и ГАП. При 700 °С кроме  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> и ГАП образуются фазы двойного пирофосфата кальция – натрия Na<sub>2</sub>CaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и трикальцийфосфата  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. После обжига при 900 °С по данным РФА в керамике обнаружена только целевая фаза  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>.

Полученный материал на основе  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>, обладающий способностью к медленному растворению, может быть использован в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00550.*

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ АНГИДРИТА

Хасанова С.С.\*, Сафронова Т.В.\*\*\*, Умиров У.Т.\*, Шаталова Т.Б.\*\*\*,  
Тошев О.У.\*, Казакова Г.К.\*\*\*

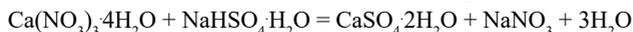
\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
e-mail: [khasanova.sabiya@mail.ru](mailto:khasanova.sabiya@mail.ru)

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

Керамика на основе сульфата кальция – один из видов современных функциональных керамических материалов, предназначенных для лечения дефектов костной ткани. Его использование в качестве фазы керамического материала для костных имплантатов представляет интерес как само по себе, так и при сочетании его с другими керамическими фазами, способными резорбироваться.

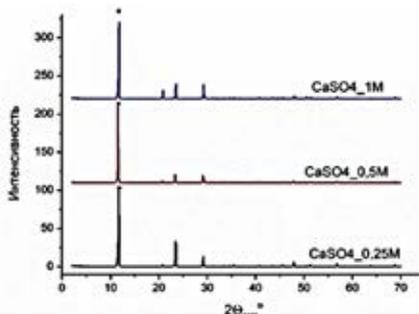
Целью данной работы являлось получение керамики на основе сульфата кальция ангидрита  $\text{CaSO}_4$ , полученного из синтезированных порошков двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез порошка двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводили по следующей реакции:



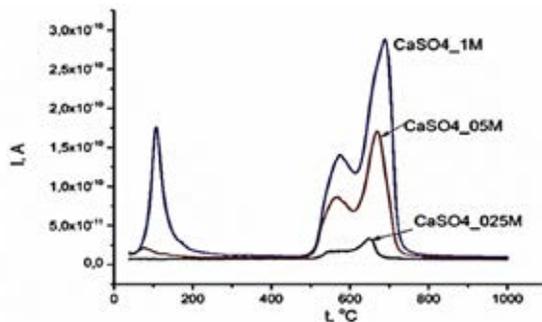
Синтез проводили из водных растворов гидросульфата натрия  $\text{NaHSO}_4$  и нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  различных концентраций (0,25М, 0,5М, 1М). После отделения от маточного раствора полученный осадок сушили в тонком слое в течение одной недели.

По данным РФА (рис. 1) фазовый состав синтезированных порошков был представлен двухводным гипсом  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сопутствующий продукт реакции  $\text{NaNO}_3$  после синтеза в порошке не обнаружен.

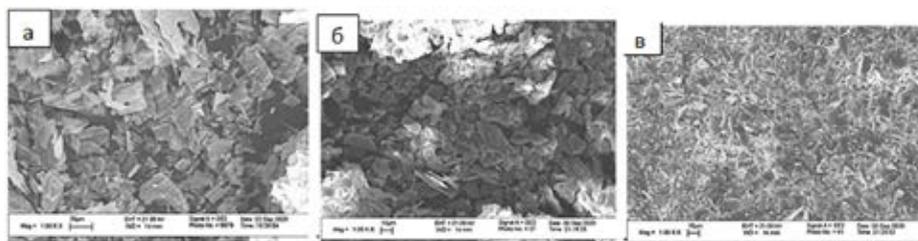


**Рис. 1.** Данные РФА для порошков, синтезированных из растворов с различной концентрацией.

Однако, по данным масс-спектрометрии (рис. 2) зафиксировано выделение частиц с  $m/Z=30$  (соответствует  $\text{NO}$ ) в интервалах  $40-200^\circ\text{C}$  и  $490-770^\circ\text{C}$ . Интенсивность пиков возрастает с ростом концентрации исходных растворов, что указывает на увеличение количества адсорбированного порошком сопутствующего продукта реакции.



**Рис. 2.** Данные масс-спектрометрии для порошков, синтезированных из растворов с различной концентрацией,  $m/Z=30$ .



**Рис. 3.** Микрофотографии порошков при разных концентрациях:

а) 0,25M, б) 0,5M и в) 1M

Микрофотографии порошков свидетельствуют о том, что с ростом концентрации размер частиц порошка уменьшается с 10-20 мкм для порошков, синтезированных из растворов с концентрацией 0,25M, до 5-10 мкм для порошков, синтезированных из растворов с концентрацией 1M.

Дезагрегацию порошков после сушки проводили в планетарной мельнице при соотношении мелющие тела/порошок = 5:1 в среде ацетона. Образцы в форме таблеток прессовали при удельном давлении прессования 100 МПа.

Образцы обжигали при температуре 1000 °С, при достижении температуры выдержка была задана в 2 часа. По данным РФА, был выявлено, что фазовый состав керамики был представлен сульфатом кальция ангидритом.

На основе синтетических порошков была получена керамика, фазовый состав которой был представлен ангидритом сульфата кальция. Полученный материал может быть рекомендован для изготовления материалов для костных имплантатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.*

## НОВЫЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТЕРБИЯ

Асанов Р.К.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1,2</sup>, Тайдаков И.В.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФИАН им. П.Н.Лебедева, Москва, Россия

<sup>3</sup> ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Лантаниды благодаря своему электронному строению проявляют люминесцентные свойства, что даёт возможность использовать их соединения в качестве составляющих OLED-экранов, лазерных систем, оптических усилителей, сенсорных материалов.

$\beta$ -дикетонаты лантанидов особенно интересны, так как в лигандах- $\beta$ -дикетонах можно варьировать природу функциональных групп не снижая на термодинамическую устойчивость комплексов, что даёт возможность получать комплексы с более интенсивной люминесценцией.  $\beta$ -дикетонаты иттербия последнее время получают всё больше внимания учёных в связи с тем, что они способны люминесцировать в ближней ИК-области (980 нм), в которой биологические ткани наиболее прозрачны, что даёт возможность использовать их в медицине.

В работе синтезированы новые бетадикетонатные комплексы иттербия состава  $[\text{YbL}_3(\text{phen})]$  где  $L=L^1, L^2$  (см. рис. 1); Phen=фенантролин. Молекулярная структура лигандов и схема синтеза комплексов представлена ниже:

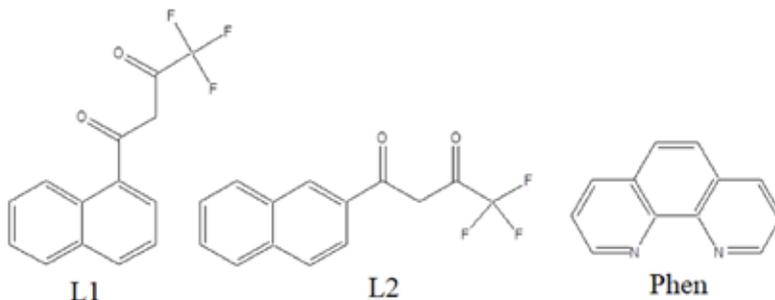


Рисунок 1. Лиганды.

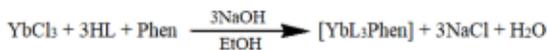


Рисунок 2. Схема синтеза комплексов.

Полученные комплексы были исследованы методами ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  – ЯМР, рентгеноструктурного и элементного анализа. Люминесцентные свойства комплексных соединений также были изучены.

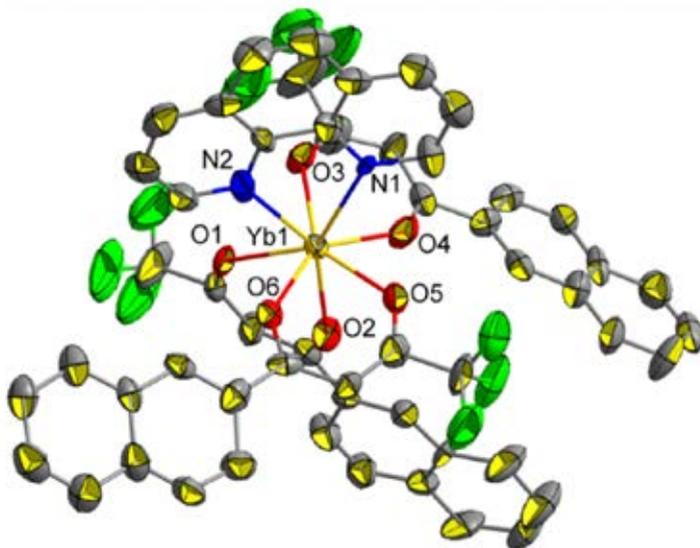


Рисунок 3. Структура [Yb(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>Phen]

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 19-03-00263*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ СПИН-КРОССОВЕР КАТИОНА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОЛИ $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Благов М.А.<sup>1,2</sup>, Спицына Н.Г.<sup>2</sup>, Крапивин В.Б.<sup>2</sup>, Симонов С.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail max-blagov@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
142432, Черноголовка, Россия

Получена и полностью охарактеризована соль  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**1**) [1]. Кристаллическая структура **1**, определенная при 150, 297 и 350 К, состоит из чередующихся слоев, образованных параллельными цепочками изолированных  $\pi$ - $\pi$ -связанных пар катионов  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  ( $\text{H}_2\text{-3-OMe-Sal}_2\text{trien}$  – продукт конденсации триэтилен-тетрамина и 3-метоксисалицилальдегида) и димеризованных  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$  ( $\text{tdas}$ =1,2,5-тиадиазол-3,4-дитиолат) анионов (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема катиона  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  (слева) и димеризованного  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$  аниона (справа).

Для исследуемой соли **1** наблюдается сложная температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру ( $\chi T$ ), значение которого постепенно увеличивается вместе с ростом температуры от значения  $\chi T = 0.52 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $T = 2 \text{ К}$  до  $\chi T = 4.29 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $T = 350 \text{ К}$ . В [1] было показано, что комплексное магнитное поведение **1** согласуется с суммой магнитных вкладов от спин-переменной  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  ( $S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$ ) катионной подсистемы и анионной подсистемы, представленной антиферромагнитносвязанными ( $J = -99 \text{ К}$ ) димеризованными анионами  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]^-$  со спином  $S = 3/2$  на магнитном центре. Исходя из зависимости  $\chi T(T)$ , доля остаточной высокоспиновой (ВС,  $S = 5/2$ ) фракции катиона при гелиевых температурах составляет  $\gamma_{\text{bc}} \approx 18\%$ . Интерпретация магнитометрических результатов и данных рентгеноструктурного анализа позволили заключить, что постепенный термоиндуцированный спиновый переход с температурой полуперехода  $T_{1/2} = 195 \text{ К}$  ( $\gamma_{\text{bc}} = 50\%$ ) и узким гистерезисом в 6 К сопряжен со структурной перестройкой этиленовых групп лиганда катиона (рис. 1). Так при 150 К

катион представлен только  $\Delta(\lambda\delta\lambda)$  конформером, при 296К соотношение конформеров  $\Delta(\lambda\lambda\lambda):\Delta(\lambda\delta\lambda)$  составляет 72%:28%, а при 350К доля  $\Delta(\lambda\delta\lambda)$  конформера <10%. Данные магнитной восприимчивости и мёссбауровской спектроскопии при комнатной температуре согласуются между собой и показывают наличие высокоспиновой (BC, S=5/2) фракции катиона  $\gamma_{bc}=75\%$  и  $\gamma_{bc}=73\%$ , соответственно. В то же время фрагменты  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$  димера остаются в среднеспиновом состоянии (S=3/2).

Квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311++G(d,p)) в программном пакете Gaussian 09 демонстрируют энергетическую выгоду  $\Delta(\lambda\delta\lambda)$  конформера в низкоспиновом (HC, S=1/2) состоянии (8,64 кДж/моль) и  $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$  конформера в BC состоянии (9,46 кДж/моль), что согласуется с экспериментальными данными. Анализ молекулярных орбиталей двух конформеров в BC и HC состояниях показал, что изменение конформации лиганда сопровождается увеличением  $\sigma$ -связывания лиганда в HC состоянии для конформера  $\Delta(\lambda\delta\lambda)$  и увеличением  $\pi$ -связывания лиганда в BC состоянии для конформера  $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ . Таким образом, конформационная перестройка лиганда приводит к стабилизации BC или HC состояния катиона.

Основываясь на полученных экспериментальных данных и результатах квантово-химических расчетов, можно сделать вывод, что перегруппировка этиленовых групп лиганда относится к кооперативным кристаллическим эффектам, что определяет постепенный термoinдуцированный спиновый переход катионной подсистемы.

*Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации ААА-А-А19-119092390079-8. При выполнении работы использовалась приборная база вычислительного центра ИПХФ РАН.*

[1] N. Spitsyna, N. Ovanesyan, M. Blagov, V. Krapivin, A. Lobach, A. Dmitriev, S. Simonov, L. Zorina, L. Pilia, P. Deplano, A. Vasiliev, O. Maximova, E. Yagubskii. European Journal of Inorganic Chemistry (2020), DOI: 10.1002/ejic.202000873

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ-Na

Болтков Е. Д.\* , Глазунова Т. Ю.\* , Белоусов Ю. А.\*\* , Кискин М. А.\*\*\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [mr.boltkov@icloud.com](mailto:mr.boltkov@icloud.com)

\*\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119234, Москва, Россия;

Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

\*\*\* Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 119991,  
Москва, Россия

Впервые синтезировано и кристаллографически изучено четыре новых фторотрифторацетатных комплекса РЗЭ, содержащих единый структурный фрагмент  $\text{Na}_2[\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_{12}\text{F}_6]$ , Ln = Pr (**I**), Nd (**II**), Eu (**III**) и Tb (**IV**).  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  растворяли при нагревании в 95% трифторуксусной кислоте, к полученному раствору добавляли рассчитанное количество NaF и HF таким образом, чтобы соотношение Na:Ln:F составляло 1:3:7. Реакционную смесь оставляли в эксикаторе над фосфорным ангидридом. По мере концентрирования раствора происходила перекристаллизация образующегося на первой стадии мелкодисперсного рентгеноаморфного осадка, вероятно  $\text{LnF}_3$ , в хорошо сформированные объемные неустойчивые на воздухе кристаллы соединений **I-IV**. Состав в каждом случае установлен на основании результатов РСА.

По данным РСА, соединения **II** и **IV** являются изоструктурными, кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.5703(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.1307(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.3098(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.340(2)^\circ$ ,  $\beta = 100.653(2)^\circ$ ,  $\gamma = 98.873(2)^\circ$ ,  $V = 3617.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  для **IV**. Соединения **I** и **III** изотипны между собой и кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/n$ , параметры элементарной ячейки  $a = 12.5618(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.9643(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.7292(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.1^\circ$ ,  $V = 3264.65(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  для **III**.

Соединения **I-IV** характеризуются слоисто-полимерным строением. Каждый слой образован фрагментами  $\text{Ln}_6\text{F}_8$  с почти правильной ромбододекаэдрической структурой. Внутри этого фрагмента, каждый ион F<sup>-</sup> выступает в качестве  $\mu_3$ -мостикового лиганда. Каждый ион РЗЭ окружен 4 атомами кислорода 4-х  $\mu_2$ -мостиковых трифторацетатных лигандов, 4 вышеупомянутыми фторид-ионами данного ромбододекаэдрического фрагмента и одним  $\mu_2$ -фторид-ионом. Кроме того, в структуре присутствуют катионы Na<sup>+</sup>, окружение которых (искаженный одношапочный октаэдр) составляют 4 атома кислорода мостиковых трифторацетатных групп и 3 мостиковых  $\mu_2$  атома фтора и одним атомом трифторацетатной группы (рисунок 1). Данные соединения – первые примеры ромбододекаэдров  $\text{Ln}_6\text{F}_8$ .

Реализующийся в соединениях **I-IV** новый структурный тип фторокарбоксилатов, содержит комплексный анион  $[\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_{12}\text{F}_6]^{2-}$  являющийся структурно родственным фрагменту  $[\text{M}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\eta_2\text{-RCOO})_{12}]$  M = Zr, Hf ряда оксокарбоксилатных комплексов циркония и гафния.

Для соединений **II-IV** изучены люминесцентные свойства. Полученные комплексы не содержат OH, NH, CH -связей, вызывающих обычно сильное тушение люминесценции

РЗЭ вследствие колебательного тушения. Красный цвет люминесценции комплекса европия связан с электронными переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$ ;  $i=1-4$ , причем наиболее интенсивный пик ( $i=2$ ) имеет длину волны 612 нм. Для комплекса тербия, люминесцирующего зелёным цветом, в спектрах проявляются 4 интенсивных полосы, соответствующие переходам  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=6,5,4,3$ ), причем наиболее интенсивный ( $j=5$ ) лежит при 545 нм. Для комплекса неодима в спектре люминесценции проявляются две полосы в ближней ИК области, причем наиболее интенсивная (1061 нм) относится к переходу  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ . Люминесценцию комплекса празеодима зарегистрировать не удалось.

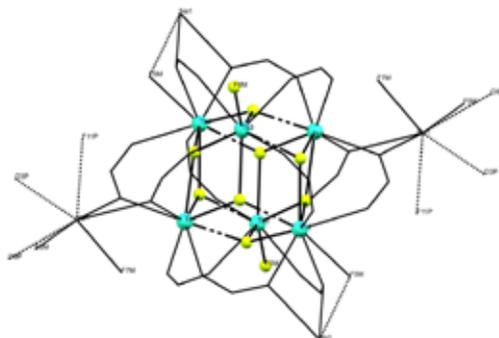


Рис. 1. Кристаллическая структура  $[Na_2Ln_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-CF_3COO)_{12}F_6]$

В дальнейшем планируется расширить круг исследуемых объектов, синтезировав, изучив кристаллические структуры и люминесцентные свойства как фторотрифторацетатных комплексов для всего ряда РЗЭ, так и новых фторокарбоксилатных разнолигандных комплексов, содержащих антенные лиганды с сопряженными заместителями для улучшения люминесцентных характеристик. Перспективным также представляется изучение влияния размера катиона на формирование комплексных анионов.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 20-33-70208 и 19-03-01059.*

# СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОКУПРАТА (II) БЕНЗОТРИАЗОЛИЯ [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>][Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-F)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>

Бузуверов М.Е.<sup>\*</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>\*</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>\*\*</sup>

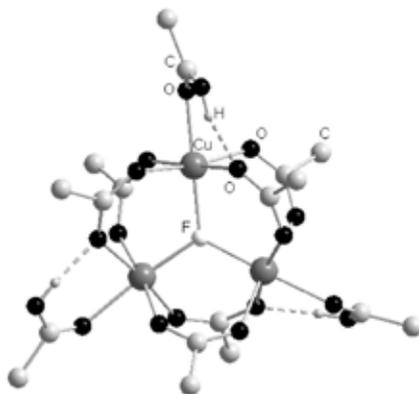
<sup>\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail agentneopentan@gmail.com

<sup>\*\*</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Россия

Фторотрифторацетатокупрат (II) бензотриазолия впервые получен и кристаллографически изучен в данной работе. Рассматриваемое соединение относится к семейству фторотрифторацетатометаллатов общей формулы  $M[M'(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6\text{L}_3]$ , где  $M = \text{Li} - \text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3]^+$ ,  $M' = \text{Mn} - \text{Zn}$ ,  $\text{L} = \text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [1,2]. Данное соединение является первым и единственным на настоящий момент примером фторотрифторацетатов на основе меди. Стабилизировать комплексный анион  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6\text{L}_3]^-$  удастся только при помощи объемного азотистого основания в качестве катиона.

Синтез фторотрифторацетатокупрата бензотриазолия  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3][\text{Cu}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3](\text{CF}_3\text{COOH})_3$  проводили взаимодействием растворов дигидрата трифторацетата меди(II), кислого фторида калия и бензотриазола в концентрированной (99%) трифторуксусной кислоте. Реакционную смесь помещали в эксикатор, содержащий фосфорный ангидрид в качестве осушителя, и выдерживали до начала кристаллизации в сухой атмосфере.

Согласно РСА соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P-1, параметры элементарной ячейки:  $a=16.8568(8) \text{ \AA}$ ,  $b=18.8484(9) \text{ \AA}$ ,  $c=19.0797(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=85.69(0)^\circ$ ,  $\beta=72.77(0)^\circ$ ,  $\gamma=69.22(0)^\circ$ .



**Рис. 1.** Кристаллическое строение комплексного аниона  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  (атомы фтора  $\text{CF}_3$ -групп опущены).



Строение комплексного аниона  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  представлено на Рисунке 1. Атомы меди находятся в искаженном октаэдрическом окружении, которое составляют пять атомов кислорода молекул и анионов трифторуксусной кислоты и планарнокоординированный тридентатный атом фтора. Гидроксильные атомы кислорода молекул трифторуксусной кислоты, находящиеся в аксиальных положениях атома меди, участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Результатом данной работы явилось расширение ряда фторотрифторацетатометаллатов и подтверждение, что ион  $\text{Cu(II)}$  как и другие двухвалентные ионы 3d-металлов способен образовывать трехъядерные комплексы данного семейства карбоксилатов.

- [1] Игорь В. Морозов, Елена В. Карпова, Татьяна Ю. Глазунова. *Координационная химия* 42(10) (2016) 609-623.
- [2] Денис С. Терещенко, Игорь В. Морозов, Александр И. Болталин. *Кристаллография* 57(6) (2012) 866 – 875.

## ТРИФТОРАЦЕТАТ КАЛЬЦИЯ: НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП

Васильева А.А.\* , Глазунова Т.Ю.\* , Терещенко Д.С.\* , Лермонтова Э.Х.\*\*

\* *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
6490351@gmail.com*

\*\* *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова,  
119071, Москва, Россия*

В настоящий момент одним из актуальных направлений развития неорганической химии является направленный синтез веществ и материалов с заданными свойствами, в частности дизайна кристаллических структур комплексных соединений. Металлорганические каркасные структуры (MOFs), построенные из трифторацетатных структурных фрагментов, могут находить применение в качестве хранилища водорода[1].

Синтезирован и структурно изучен новый трифторацетат кальция ранее неизвестного состава и строения  $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ . Бесцветные кристаллы были выделены из системы, состоящей из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и наонагидрата нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и водного раствора трифторуксусной кислоты. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено образование соединения состава  $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ , представляющее собой новый пример координации кальция в карбоксилатах.

Согласно данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.0193(5)$ ,  $b = 15.2612(7)$ ,  $c = 16.3342(8)$  Å,  $\beta = 106.106(2)^\circ$ ,  $V = 2399.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Съемка проводилась при температуре 100(2)К, использованием  $\text{MoK}_\alpha$  излучения (0.71073 Å). Бесцветные кристаллы имеют кубическую форму, плотность элементарной ячейки составляет 1.999 г/см<sup>3</sup>,  $R=0.0606$ ,  $R_w=0.0996$ .

В структуре молекулы присутствуют два независимых атома кальция, которые соединены между собой четырьмя бидентатными трифторацетатными группами (рис. 1). Окружение каждого атома кальция составляют 8 атомов кислорода: 4 атома кислорода бидентатных трифторацетатных групп и 4 карбонильных атома кислорода молекул трифторуксусной кислоты. Таким образом, реализуется координационное окружение кальция - четырехугольная антипризма. В структуре присутствуют внутримолекулярные водородные связи между атомами водорода трифторуксусных кислот и атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп. В целом, между собой молекулы в структуре удерживаются за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

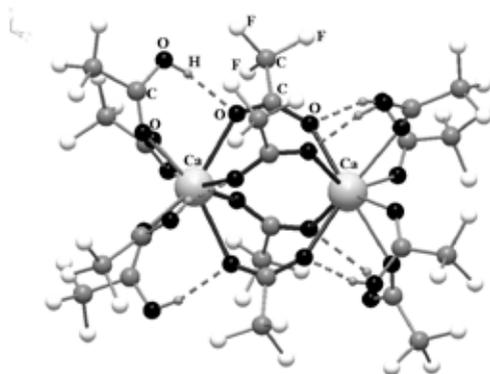


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Длины связей C-O в молекулах трифторуксусной кислоты различаются примерно на 0,1 Å и составляют 1,3165 Å и 1,2057 Å. При сравнении средних значений длин связей Ca-O можно сделать вывод о том, что длина связи между атомом кальция и атомом кислорода бидентатной трифторацетатной группы оказывается меньше, чем между атомом кальция и карбонильным атомом кислорода молекулы трифторуксусной кислоты, что свидетельствует о большей степени ковалентности связи в первом случае.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-03-01059.*

[1] Saha D., Deng S. Synthesis, characterization and hydrogen adsorption in mixed crystals of MOF-5 and MOF-177. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(6) (2009) 2670-2678. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.082>

## ИЗУЧЕНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИТНОГО ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ИЗОЛЯТОРА



Владимирова Н.В., Фролов А.С.

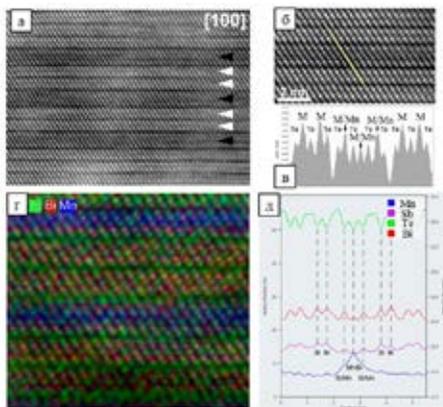
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail feedra@mail.ru*

Магнитные топологические изоляторы представляют собой недавно открытый класс материалов, обладающих запрещённой зоной в объеме, а на границе с тривиальным диэлектриком – металлическими состояниями. Такие объекты проявляют ряд интересных эффектов, наиболее важным из которых является квантовый аномальный эффект Холла. Впервые его наблюдали в 2013 году для  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$  легированных Cr и V при крайне низких температурах (50 мК - 1 К). Так, квантовый аномальный эффект Холла (QAH, КАЭХ) возникает в топологических изоляторах с магнитным упорядочением, а недавние исследования продемонстрировали, что в монокристаллах  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  ( $T_N = 24\text{--}25$  К) и  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  ( $T_N = 12,5$  К) при температурах ниже температуры Нееля в топологических состояниях поверхности возникает запрещённая зона. [1, 2] Предсказано, что для таких веществ на одномерных краях поверхности будут существовать хиральные фермионы майорановского типа на которых основана концепция топологического квантового кубита.

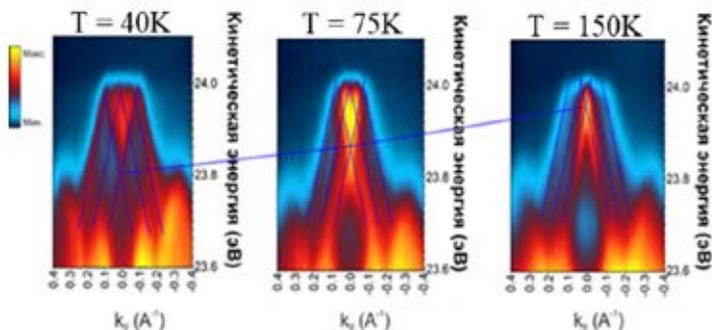
Модифицированным методом Бриджмена был получен монокристалл топологического магнитного изолятора  $\text{Mn}_{0,06}(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$ . Состав кристалла был определён методом РФС и уточнен методом РФЭС. Данное вещество принадлежит структурному типу тетрадимита ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ , пр. гр.  $R\bar{3}m$ ), однако, наличие марганца в структуре модифицирует структуру. По данным HAADF-STEM и STEM-EDX картирования, структура представляет собой матрицу пятислойных пакетов (QL)  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ , в которую в произвольном порядке встроены семислойный блок (SL)  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$ , в котором марганец занимает преимущественно центральный атомный слой (рис.1). Состав кристалла может быть представлен как  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4 \cdot 21(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ .

В зонной структуре поверхности (0001)  $\text{Mn}_{0,06}(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$  наблюдаются три ветви состояний, имеющих дираковский закон дисперсии (рис. 2). Три конуса Дирака, наблюдаемых в эксперименте связаны с несколькими возможными вариантами терминирования поверхности скола кристалла – QLQL, SLQL, QLSL и SLSL, причём последний вариант является статистически редким. Предположительно, нижний конус относится к поверхности QLQL, средний к QLSL, а верхний к SLQL (рис.2).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Mn}_{0,06}(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$  была изучена методом СКВИД-магнитометрии. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры близка к линейной в области 200-300 К и описывается уравнением Кюри-Вейсса с оптимальными параметрами  $C = 1,3258 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>·К/г и  $Q = 80$  К. Ниже 150 К можно предположить, что имеет место переход в ферромагнитное состояние.



**Рис. 1.** Исследование  $\text{Mn}_{0.06}(\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{0.3})_2\text{Te}_3$  с помощью HAADF-STEM. а) Обзорное изображение. SL  $\text{Mn}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  (черные стрелки), QL  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  (белые стрелки). б) Атомная структура 5-слойных и 7-слойных слоев и в) профиль интенсивности HAADF в направлении, отмеченном на изображении. г) Карта STEM-EDX с атомарным разрешением SL  $\text{Mn}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ . д) Профили сигнала EDX, снятые через центральный домен.



**Рис. 2.** ФЭСУР данные для кристалла  $\text{Mn}_{0.06}(\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{0.3})_2\text{Te}_3$ , полученные для различной температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 19-42-06303).

[1] Xinghua Li, Junzan Han, Philip K. Hopke, Jingnan Hu, Qi Shu, Qing Chang, Qi Ying. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (2019) 2327-2341.  
 [2] Lei Ding, Chaowei Hu, Feng Ye, Erxi Feng, Ni Ni, Huibo Cao. *Physical Review B* 101 (2020) 020412-1-020412-6.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНОВ ОБЩЕГО ВИДА $[B_n H_{n-1} F]^{2-}$ : СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В–F

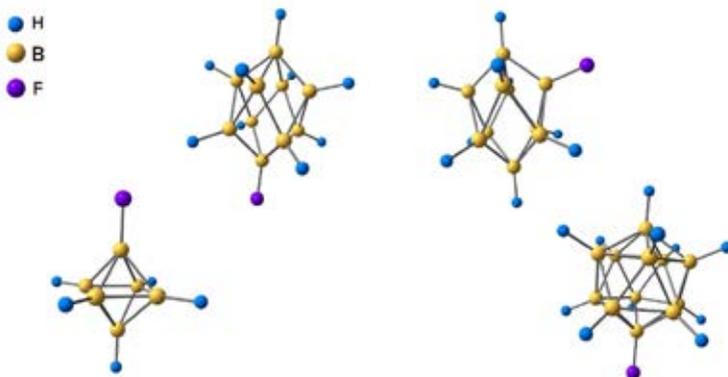
Власова Ю.С.<sup>\*</sup>, Ключкин И.Н.<sup>\*\*</sup>, Новиков А.С.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail zenziver61@gmail.com

<sup>\*\*</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Россия

<sup>\*\*\*</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетская набережная, 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время в научной литературе представлены результаты лишь нескольких исследований, посвященных производным *клозо*-боратных анионов с *экзо*-полиэдрической связью В–F [1]. Интерес к данному классу замещенных *клозо*-боратов обусловлен возможностью использования данных соединений в качестве слабых координирующих анионов [1,2], а также возможностью вступать в обратимые редокс-процессы, что может находить свое применение в электрохимии. Данное теоретическое исследование направлено на изучение особенностей структуры производных *клозо*-боратных анионов  $[B_n H_{n-1} F]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ). Основной фокус работы направлен на исследование феномена *экзо*-полиэдрической связи В–F.



**Рис. 1.** Оптимизированные структуры *клозо*-боратных анионов  $[B_n H_{n-1} F]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ).

Полную оптимизацию геометрии всех рассматриваемых структур проводили на уровне теории  $\omega$ B97X-D3/6-311++G(d,p) в пакете квантово-химических программ Orca 4.2.1 [3]. Размер пространственной сетки интегрирования в инпут-файле задавали с помощью ключевых слов Grid5 и FinalGrid6. Матрица Гессе была вычислена численно для всех оптимизированных молекул с целью подтверждения того, что полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (мнимые частоты отсутствуют во всех случаях).

Первоначально нами были оценены энергии гомолитического разрыва связей В–F в исследуемых анионах. Было обнаружено, что самые большие значения энергии наблюдаются для анионов  $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$  (657.9 кДж/моль) и  $[B_{12}H_{11}F]^{2-}$  (657.8 кДж/моль). Полученные данные хорошо коррелируют с основными дескрипторами электронной плотности. Топологический анализ распределения электронной плотности проводился на основе метода QTAIM, разработанного Р. Бэйдером, в программе Multiwfn (версия 3.7)[4]. Так, для анионов  $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}F]^{2-}$  характерны самые большие значения электронной плотности  $\rho(r)$  в соответствующей критической точке для связи В–F.

Полученные данные для анионов общего вида  $[B_nH_{n-1}F]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ) были сопоставлены с аналогичными для  $BH_nF_{3-n}$ ,  $n = 1, 2$ . Было обнаружено, что для трифторида бора и его частично гидрированных аналогов наблюдаются более высокие значения энергии разрыва связей В–F ( $BF_3$ : 697.4 кДж/моль,  $BHF_2$ : 705.9 кДж/моль,  $BHF_2$ : 693.9 кДж/моль), а также более высокие значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности и полной плотности энергии электронов в критических точках для связей В–F по сравнению с кластерными анионами бора.

Таким образом, в ходе выполнения работы нами было проведено исследование экзо-полиэдрической связи В–F в производных клозо-боратных анионов общего вида  $[B_nH_{n-1}F]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ). Были изучены основные дескрипторы электронной плотности связей В–F, а также оценены энергии разрыва данных связей.

*Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2403.2019.3, РФФИ (проект № 19-29-08047 мк).*

- [1] Lacroix R. Matthew, Liu Yong, Strauss H. Steven. *Inorganic Chemistry* 21 (58) (2019) 14900–14911.  
[2] Malischewski Moritz, Bukovsky V. Eric, Strauss H. Steven, Seppelt Konrad. *Inorganic Chemistry* 23 (54) (2015) 11563–11566  
[3] Neese Frank. *WIREs Computational Molecular Science* 2 (2012) 73–78.  
[4] Lu Tian, Chen Feiwu. *Journal of Computational Chemistry* 33 (2011) 580–592.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСОНИЕВОВОГО ТИПА КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИО- НА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО РЕАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Голубев А.В.\*, Быков А.Ю.\*, Кубасов А.С.\*, Жижин К.Ю.\*, Кузнецов Н.Т.\*

*\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,  
119991, Москва, Россия, e-mail golalekseival@mail.ru*

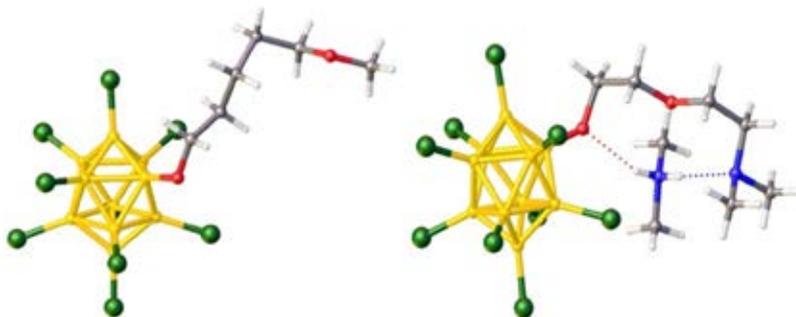
Производные клозо-боратных анионов с циклическими экзо-полиэдрическими заместителями способны реагировать с реагентами нуклеофильного типа при нагревании с раскрытием циклического заместителя [1-3]. В результате чего образуются производные с функциональной группой на конце, отделенной от кластера спейсером. Возможность полностью заменить атомы водорода в борном остове на галогены приводит к смещению электронной плотности и сильному изменению свойств полученных соединений [4, 5]. В настоящее время известно достаточно много соединений с пергалогенированными борными кластерами и их производными [6]. Однако исследование получения пергалогенированных производных оксониевого типа не проводилось.

В данном исследовании нами было получен ряд перхлорированных производных клозо-декаборатного аниона с несколькими заместителями оксониевого типа (тетрагидрофуран, тетрагидропиран и диоксан) (рис. 1).



**Рис. 1.** Структура аниона  $[B_{10}Cl_9\text{-}cyclo\text{-}OC_5H_{10}]^-$  по данным РСА монокристалла.

Однако в результате полного замещения атомов водорода в борном кластере на атомы хлора приводит к перераспределению электронной плотности и изменению зарядов на атомах в молекуле. В связи с чем, полученные перхлорированные производные обладают более высокой реакционной способностью, чем их не хлорированные аналоги. В результате чего, циклический заместитель сразу раскрывается при добавлении к реакционному раствору нуклеофила (рис. 2).



**Рис. 2.** Структура анионов  $[B_{10}Cl_9OC_5H_{10}OMe]^{2-}$  (слева) и  $(NH_2(Me)_2)^+$   $[B_{10}Cl_9OC_2H_4OC_2H_4N(Me)_2]^-$  (справа) по данным РСА монокристалла.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ИК и  $^{11}B$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  - ЯМР спектроскопии. Несколько соединений были охарактеризованы РСА монокристаллов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90118.*

- [1] Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Мустьяца В.Н., Вотинова Н.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Известия РАН, серия Химическая 2 (2010) 544–547.
- [2] Zhizhin K. Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., Matveev E.Y., Goeva L.V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 50(2) (2005) 203–209.
- [3] Kubasov A.S., Matveev E.Y., Retivov V.M., Akimov S.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Votinova N.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. *Известия Академии наук. Серия Химическая* 1 (2014) 187–193.
- [4] Weixing Gu, Billy J. McCulloch, Joseph H. Reibenspies, Oleg V. Ozerov. *Chemical Communications* 46 (2010) 2820–2822.
- [5] Holub, J., El Anwar, S., Jelínek, T., Fojt, L., Růžicková, Z., Šolínová, V., Kašička, V., Gabel, D., Grüner, B. *European Journal of Inorganic Chemistry* 38 (2017) 4499–4509.
- [6] Knapp, C. *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (2013) 651–679.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ЙОДОВИСМУТАТОВ И ЙОДИДОВ П-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Голубев Н.А.\* , Шестимерова Т.А.\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия, e-mail: [nikgol98@yandex.ru](mailto:nikgol98@yandex.ru)

Развитие перовскитной фотовольтаики привело к активизации исследований в области галогенидных комплексов металлов IV и V групп. В настоящее время ведется поиск соединений, не уступающих по эффективности используемым комплексам свинца. В качестве одной из возможных альтернатив рассматриваются галогенидные комплексы висмута(III). Галогеновисмутаты интересны также с фундаментальной точки зрения, благодаря характерному для них структурному разнообразию.

В рамках нашей работы мы рассматриваем некоторые оптические и термические свойства, а также кристаллическую структуру соединений, образующихся при взаимодействии  $\text{BiI}_3$  с производными *n*-фенилендиамин в присутствии водных растворов HI. В присутствии избытка йода в такой системе нам удалось кристаллизовать соединение  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2][\text{BiI}_4]_2(\text{I}_2)$ . Кристаллическая структура нового комплекса  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2][\text{BiI}_4]_2(\text{I}_2)$  представляет собой анионные цепи  $\text{BiI}_4^-$ , соединенные в псевдотрехмерную структуру мостиковыми молекулами йода посредством слабых I...I взаимодействия [1]. Присутствие ацетона в реакционной смеси приводит к преобразованию катиона и кристаллизации нового комплекса -  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CNH}(\text{CH}_3)_2)_2][\text{BiI}_4]_2$ , построенного из аналогичных цепей  $\text{BiI}_4^-$ ; соединение которых в псевдо-трехмерный каркас происходит только за счет водородных связей с катионом. В присутствии CuI был получен новый комплекс с тетраядерным анионом -  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2][\text{Bi}_4\text{I}_{18}]$ . В процессе проводимых синтезов в качестве побочных продуктов были получены, выделены и исследованы йодиды и полийодиды *n*-фенилендиамин. Кроме того, нами отработана методика синтеза таких соединений, как  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{I}_2$  и  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_3(\text{I}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . По нашим предположениям они могут использоваться, как прекурсоры, в синтезе йодовисмутатов.

Цепи  $\text{BiI}_4^-$  присутствуют и в соединении полученном нами при использовании в качестве катиона *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин -  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)][\text{BiI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В качестве источника катиона  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)]^{2+}$  был использован хлорид *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин, в связи с чем стало возможным замещение части атомов йода в структуре образующихся комплексов на атомы хлора -  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)][\text{BiI}_{6-n}\text{Cl}_n]\text{Cl}$ . Исследование структуры комплексов показало, что замещаются атомы, находящиеся в одних и тех же позициях. Кроме того, благодаря использованию хлорида *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин нам удалось выделить и исследовать новый гибридный комплекс  $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)\text{Cl}\}[\text{BiI}_6]]$ . Анионы  $[\text{BiI}_6]$  связаны между собой в цепи посредством взаимодействий I...I, в катионной части Cl соединены водородными связями с  $\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)\}^{2+}$ , формируя двумерную подструктуру.

Варьируя условия синтеза, в синтезах описанных выше комплексов мы получили ряд соединений с интересной кристаллической структурой -  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NHMe}_2)]_3[\text{BiI}_6] (\text{I}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NHMe}_2)]_3(\text{I}_3)\text{I}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №19-73-30022)



- [1] [Shestimerova, T.A.](#), [Golubev, N.A.](#), [Yelavik, N.A.](#), [Bykov, M.A.](#), [Grigorieva, A.V.](#), [Wei, Z.](#), [Dikarev, E.V.](#), [Shevelkov, A.V.](#) Role of I<sub>2</sub> Molecules and Weak Interactions in Supramolecular Assembling of Pseudo-Three-Dimensional Hybrid Bismuth Polyiodides: Synthesis, Structure, and Optical Properties of Phenylendiammonium Polyiodobismuthate(III). *J. Crystal Growth & Design*, №18(4), 2018, 2572-2578

## НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

Гребенюк Д.И.\* , Цымбаренко Д.М.\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail dimitrygrebenyuk@gmail.com

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют фундаментальный интерес в качестве материалов с перспективными функциональными свойствами. Ионы РЗЭ характеризуются сильным спин-орбитальным взаимодействием и высокой магнитной анизотропией, что открывает возможности для создания на их основе новых люминесцентных и магнитных материалов.

Объектами данного исследования стали комплексы РЗЭ с циклогексанкарбоновой кислотой, являющейся стерическим аналогом пивалевой кислоты, исследования с которой проводятся в лаборатории [1, 2]. Стерические свойства объемного циклогексанкарбоксилат-аниона приводят к образованию рыхлых упаковок, входящему молекулу растворителя в поры соединений. Чувствительность методик к минимальным изменениям условий синтеза обуславливает сложность воспроизводимого получения продуктов и разнообразие их строения.

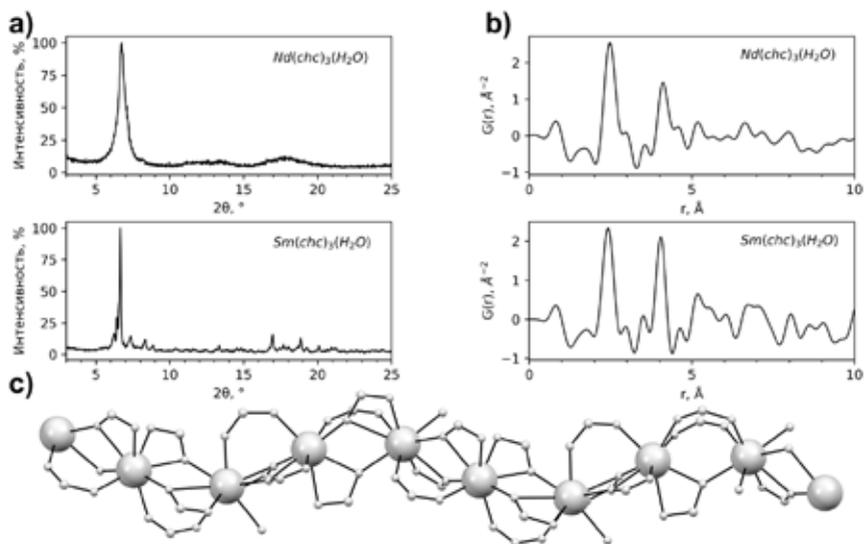
Циклогексанкарбоксилаты РЗЭ (La–Lu) синтезировали на воздухе по растворной методике смешением растворов в этаноле нитратов РЗЭ и буферной смеси циклогексанкарбоновой кислоты  $\text{Hchc}$  с ее натриевой солью. Состав соединений устанавливали по результатам ИК-спектроскопии и ТГА, кристаллические структуры расшифровывали по данным монокристаллической рентгеновской дифракции, фазовый состав подтверждали методом РФА.

Стерические свойства циклогексанкарбоксилат-аниона во многих случаях не позволяют синтезировать соединения с дальним порядком, поэтому в дополнение к порошковой рентгеновской дифракции мы воспользовались анализом функции парного распределения (PDF).

Взаимодействие нитратов РЗЭ с буферной смесью  $\text{Hchc}/\text{Na}(\text{chc})$  в этаноле приводит к образованию  $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$  для большей части ряда ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Tm}$ ). При этом элементы начала ряда ( $\text{La}–\text{Nd}$ ) образуют аморфные соединения, а середины и конца ряда ( $\text{Sm}–\text{Tm}$ ) — изоструктурные кристаллические координационные полимеры (Рис. 1).

По данным РСТА их структурной единицей является звено волнообразной цепи  $\{\text{Ln}_8(\text{chc})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8\}$ , в котором атомы лантанидов соединяются карбоксилат-анионами мостикового и хелатно-мостикового типа (Рис. 1с). В то же время данные PDF для аморфных и кристаллических соединений на примере Nd и Sm (Рис. 1b) показывают, что максимумы функции парного распределения для них  $G(r)$  совпадают, то есть локальная структура сохраняется неизменной по ряду РЗЭ.

В рамках дальнейшей работы планируется изучение влияния условий синтеза на состав и строение продуктов, а также исследование их функциональных свойств.



**Рис. 1.** Дифрактограммы циклогексанкарбоксилатов  $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (a); функции парного распределения циклогексанкарбоксилатов  $\text{Ln}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (b); модель кристаллической структуры  $\text{Sm}(\text{chc})_3(\text{H}_2\text{O})$  по данным монокристаллической рентгеновской дифракции (c).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90313.*

- [1] Dmitry Tsybarenko, Irina Martynova, Dmitry Grebenyuk, Vsevolod Shegolev, Natalia Kuzmina. *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018) 876–884.  
 [2] Dmitry Grebenyuk, Irina Martynova, Dmitry Tsybarenko. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2019) 3103–3111.

## ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ТелЛУРИДАХ НИКЕЛЯ В ОБЛАСТИ БЛИЗКОЙ К $\text{Ni}_3\text{Te}_2$

Гурьянов К.Е.\*, Чаркин Д.О.\*, Плохих И.В.\*\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail GurianovKE@yandex.ru

\*\* Институт неорганической химии – университет Регенсбурга, Германия

Соединения, в состав которых входят фрагменты, содержащие связь между *d*- и *p*-элементами, привлекают внимание исследователей в течение многих десятилетий в связи с уникальностью, как структурной химии, так и проявляемых свойств. Среди этого многочисленного и интенсивно развиваемого класса наибольшее внимание в течение длительного времени привлекают соединения со слоистыми кристаллическими структурами. Считается, что именно эти слои ответственны за проявления сверхпроводящих, полупроводниковых, термоэлектрических и др. свойств [1-5]. Примечательно, что слоистые халькогениды и пниктиды железа изучены достаточно подробно, в то время как данные по аналогичным соединениям никеля до сих пор не точны и противоречивы.

В настоящей работе изучены теллуриды никеля со структурой, производной от  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , а также твердые растворы замещения на их основе.

Получение объемных образцов проводили с использованием двухстадийного отжига спрессованных таблеток, помещенных в откачанные кварцевые ампулы (отжиг при 650°C) в течение 55 часов с промежуточным перетирированием между отжигами. Монокристаллы выращивали с использованием флюсовой методики. В качестве флюса использовали эвтектическую смесь  $\text{NaCl-CsCl}$  (35 мол.%  $\text{NaCl}$ ). Смесь реагентов с флюсом (1:10 массовое соотношение) нагревали до 850°C с плато при 650°C (54ч./6ч.), выдерживали в течении 110 часов и медленно охлаждали до комнатной температуры - 700°C (48 ч.), 350°C (24 ч.). Флюс отмывали дистиллированной водой 3,4 раза. В смеси наблюдали небольшие кристаллы золотистого цвета.

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции и монокристалльного эксперимента, металл дефицитный  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$  кристаллизуется в упорядоченной тетрагональной ячейке ( $P4m2$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.5563(1)\text{Å}$ ,  $c = 6.0706(1)\text{Å}$ . В интервале 130 – 350°C элементарная ячейка – модулированная орторомбическая ( $Pmnm(0b0)00s$ ) с параметрами ячейки  $a = 3.8058(1)\text{Å}$ ,  $b = 3.7829(1)\text{Å}$ ,  $c = 6.0576(1)\text{Å}$  и  $\mathbf{q} = (0,0.4100(5),0)$ . От 350°C до 800°C структура представляет собой разупорядоченную тетрагональную ( $P4/nmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.8598(2)\text{Å}$ ,  $c = 6.0163\text{Å}$ . В этом промежутке наблюдается сжатие вдоль оси *c*. Выше 800°C происходит переход в кубическую симметрию ( $Fm-3m$ ) - элементарная ячейка представляет собой дефектный по металлу вариант структуры  $\text{Li}_3\text{Bi}$ . Соединение является металлом и проявляет температурно независимый парамагнетизм Паули. Соединение с большим содержанием никеля  $\text{Ni}_{3+x}\text{Te}_2$  кристаллизуется в моноклинной ячейке ( $P2_1/m$ ) с параметрами ячейки  $a = 7.5479(1)\text{Å}$ ,  $b = 3.7990(1)\text{Å}$ ,  $c = 6.0983(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 91.196(1)^\circ$ ; высокотемпературные формы аналогичны  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ .

Частичное замещение никеля на кобальт или железо в образцах  $\text{Ni}_{3-y}(\text{Fe},\text{Co})_y\text{Te}_2$  приводит к стабилизации при комнатной температуре орторомбической модулированной



структуры. Увеличение количества вводимого железа стабилизирует высокотемпературную тетрагональную фазу начиная с  $y = 0.7$ . При дальнейшем замещении образуется ромбоэдрическая фаза с собственной кристаллической структурой.

Таким образом, в ходе текущей работы были уточнены данные о кристаллических структурах  $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ , а также исследована система  $(\text{Ni}, \text{Co})_{3\pm x}\text{Te}_2$ .

1. *D.O.Charkin, X.N.Zolotova*. A crystallographic re-investigation of  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ -related binary, ternary, and quaternary compounds: how many structure types can exist upon the same topology of a unit cell? // *Crystallogr. Rev.* 2007. V. 13. P. 201-245. <https://doi.org/10.1080/08893110701618993>
2. *F.Ronning, E.D.Bauer, T.Park, N.Kurita, T.Klimczuk, R.Movshovich, A.S.Sefat, D.Mandrus, J.D.Thompson*.  $\text{Ni}_2\text{X}_2$  (X = pnictide, chalcogenide, or B) based superconductors // *Phys. C.* 2009. V. 469. P. 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.03.031>
3. *L.Zhang, Y.K.Li, Q.Tao, S.L.Shi, X.Y.Wang and Y.Zhou*. Interaction between two structural blocks and its correlation with superconductivity in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{SmFe}_{1-x}\text{M}_x\text{AsO}$  (M = Co, Ni) // *EPL (Europhysics Letters)*. 2010. V. 91. N. 56005 <https://doi.org/10.1209/0295-5075/91/56005>
4. *C.H.Lee, K.Kihou, A.Iyo, H.Kito, P.M.Shirage, H.Eisaki*. Relationship between structure and superconductivity in iron-based superconductors // *Sol. State Commun.* 2012. V. 152. P. 644-648. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.012>
5. *S.Muir, M.Subramanian*.  $\text{ZrCuSiAs}$  type layered oxypnictides: a bird's eye view on  $\text{LnMPnO}$  compositions // *Prog. Sol. State Ch.* 2012. V. 40. P. 41 – 56. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.08.001>

## НОВЫЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЛА

Давыдов Д.А.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1,2</sup>, Кискин М.А.<sup>3</sup>, Тайдаков И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИАН имени П.Н.Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Молекулярные магнетики- класс металлорганических соединений, проявляющих суперпарамагнитное поведение при низких температурах. Обычно молекулярный магнит представляет органическую молекулу, в составе которой есть один или несколько ионов металлов с неспаренными электронами. Неспаренные электронные спины сильно взаимодействуют со спинами других атомов, так как атомы металлов находятся близко друг к другу, а окружающие металл лиганды защищают его от каких-либо воздействий извне. Полимерные комплексы металлов с неспаренными электронами могут обладать еще более сильными парамагнитными свойствами, чем моноядерные комплексы. Такие соединения потенциально могут применяться в устройствах памяти и в качестве сильных магнитов.

Парамагнитный ион ванадила  $VO^{2+}$  представляет интерес для создания таких магнитных материалов, причем полимерные комплексы ванадила ранее были описаны<sup>2</sup>.

Целью настоящей работы был синтез новых  $\beta$ -дикетонатных комплексов ванадила, изучение их кристаллической структуры и магнитных свойств.

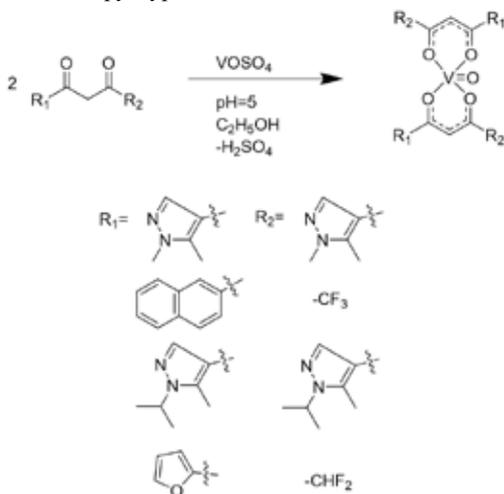


Рисунок 1. Схема синтеза новых  $\beta$ -дикетонатов ванадила

В ходе работы был получен ряд новых комплексных соединений ванадила и разработана методика их получения. Комплексы были исследованы методами ЭПР, РСА, ИК и ДТА.

[1]- H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia, *Phys. Rev. Lett.* 96, 206801.

[2]- S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, and M. Verdager, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2, 229–234.

# СОСУЩЕСТВОВАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ МЕХАНИЗМОВ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТАХ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Дьяконов А.К.\*, Зыкин М.А.\*, Казин П.Е.\*

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,  
119234, Москва, Россия, e-mail: andradyakonov2001@yandex.ru*

Мономолекулярные магниты (МММ) – соединения, отличительным свойством которых является поддержание магнитного момента, но, что более важно, в этих соединениях его сохранение происходит без влияния групповых свойств, как у ферромагнетиков, а индивидуально для каждого магнитного центра. Аналогично, общий магнитный момент в макроскопическом объеме определяется намагниченностью отдельных магнитных центров. Такие соединения последнее время интенсивно исследуются, поскольку могут служить основой магнитной памяти ультравысокой плотности. Кроме того, поскольку намагничивание и размагничивание происходит на атомарном уровне, возможно использование и исследование квантовых свойств.

Для получения МММ необходимо создание сильно анизотропного окружения магнитного иона, что способствует возникновению большого энергетического барьера перемагничивания. Магнитным центром в МММ обычно являются катионы РЗЭ: Tb(III), Dy(III). Этим ионам свойственно распределение зарядовой плотности в виде сплюснутой сферы. Вследствие этого, свойства МММ будут проявляться наиболее ярко, если лиганды расположены на оси, вдоль которой происходит сжатие [1]. Такой подход позволил добиться получения МММ с высотой энергетического барьера перемагничивания более 2000 К и демонстрирующих наличие гистерезиса (магнитной памяти) при температурах вплоть до 80 К [2]. Помимо металлорганических координационных соединений свойства МММ также проявляют комплексы металлов с фуллеренами и ионы РЗЭ, помещенные в твердотельную матрицу. Последний подход [3], в частности, реализуется в соединениях со структурой апатита, в которой присутствуют позиции с подходящим координационным окружением

Необходимо отметить, что на данный момент, поиск новых и усовершенствование существующих МММ является во многом интуитивным процессом, поскольку детально разработанной теории магнитной релаксации в МММ еще не создано, поэтому исследование различных механизмов релаксации, существующих в МММ, является актуальной задачей, работа над которой необходима для получения применимых на практике материалов.

Ранее в нашей лаборатории было обнаружено сосуществование различных механизмов релаксации [4], не укладывающихся в описанные на данный момент механизмы, в МММ на основе фосфатов и силикатов диспрозия со структурой апатита. В данной работе были получены тербийсодержащие силикаты со структурой апатита, а также исследованы их магнитные свойства.

Были синтезированы два образца (далее ТАП):  $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Y}_{7.75}\text{Tb}_{0.25}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$ . Синтез ТАП проводили ступенчато, в твердой фазе. Образцы спекали по 9 часов при 1300, два раза при 1450 и один раз при 1580 °С, с промежуточным перетиранием, прессованием и изучением фазового состава методом рентгеновской дифракции после каждой стадии отжига. Выяснено, что только при 1580°С содержание примесных фаз становится незна-

чительным. После финального отжига для образцов были рассчитаны параметры кристаллической решетки.

Были проведены магнитные исследования полученных образцов в постоянном и переменном магнитном поле: найдены зависимости восприимчивости от температуры в диапазоне от 2 до 300 К в поле напряженностью 5000 Э, а также исследованы зависимости восприимчивости от частоты переменного поля при частотах 10-7800 Гц, во внешнем постоянном поле (напряженность до 5000 Э) и без него, в температурном диапазоне 2-30 К.

Измерения в переменном поле показывают наличие свойств медленной релаксации в обоих образцах. У разбавленного, в сравнении с концентрированным, они выражены ярче, наблюдается зависимость от приложенных постоянного поля и температуры, при этом в них сосуществуют несколько механизмов релаксации. Доля магнитных центров, релаксирующих по тому или иному механизму, а также характеристики этой релаксации, зависят от температуры, внешнего магнитного поля и концентрации образцов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 16-13-10031.*

- [1] Rinehart J. D, Long J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, 2, 11 (2011), 2078-2085
- [2] Guo Fu-Sheng, Day B. M. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* 362(2018) 1400-1403
- [3] Zykin M. A., Kazin P. E., Jansen M. All-inorganic single-ion magnets in ceramic matrices. *Chem. Eur. J.*, 26(2020), 8834-8844
- [4] Kazin P. E., Zykin M. A. Dysprosium magnesium silicate apatite featuring field and temperature stable slow magnetization relaxation. *RSC Adv.*, 10(2020), 37588-37595

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТА ПРАЗЕОДИМА С МОЧЕВИНОЙ-ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ПРАЗЕОДИМА

Караваев И.А.\*, Савинкина Е.В.\*, Григорьев М.С.\*\*

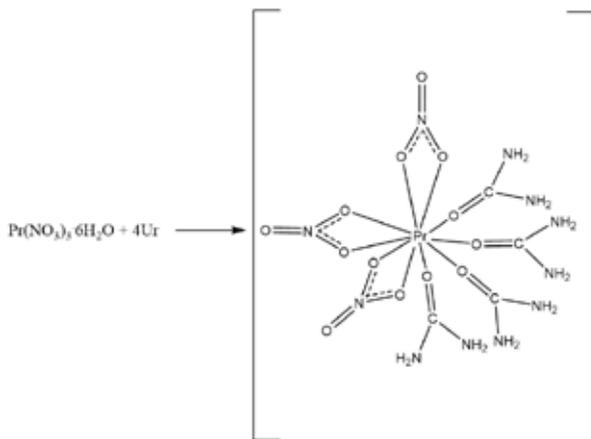
\* МИРЭА–Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail mister.karavaev@inbox.ru

\*\* Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

В настоящее время существует достаточно много методов получения наноразмерных оксидов РЗЭ. Среди них широко распространен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве окислителя используют нитраты РЗЭ, а в качестве топлива – мочевины (Ur). Удобными модельными соединениями для изучения происходящих процессов, являются координационные соединения нитратов РЗЭ на основе мочевины. В данной работе исследовано термическое разложение одного из комплексных соединений, кристаллизующихся в системе нитрат празеодима – мочевины – вода, недавно использованной для синтеза наноразмерного оксида празеодима [1].

Кристаллизацию комплексов осуществляли из водных растворов путем смешивания нитрата празеодима и мочевины в соотношениях 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6. Примерно через 60 дней наблюдали формирование кристаллов из раствора состава 1:4.

Совокупностью методов анализа было показано, что полученные кристаллы представляют собой молекулярные комплексы состава  $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$ .



**Рис. 1.** Реакционная схема синтеза комплекса нитрата празеодима с мочевиной состава 1:4

Методом ТГА было исследовано термическое разложение данного соединения в атмосфере аргона. Было показано, что процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза предшествуют два эндо-эффекта при 77°C и 271°C, отвечающие частичному разложению комплексного соединения с образованием продукта, содержащего остаточную мочевины, цианат- и нитрат-ионы. При 340°C и 382°C были зарегистрированы два экзо-эффекта, обусловленные последовательным окислением нитрат-ионами цианат-иона и мочевины, которые далее инициируют протекание реакции до образования основного карбоната празеодима при 402°C. При его дальнейшем отжиге образуются оксиды празеодима:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  при 463°C и  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  при 777°C.

Таким образом, установлены температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием смесей  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  с мочевиной и показана необходимость дополнительного прокаливания полученного основного карбоната празеодима для получения целевых оксидов празеодима.

- [1] G.A.M. Hussein, B.A.A. Balboul, M.A. A-Warith, A.G.M. Othman, Thermal genesis course and characterization of praseodymium oxide from praseodymium nitrate hydrate, *Thermochim. Acta* 369 (2001) 59–66, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00727-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00727-9).

# ДВУМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МОНОГИДРАТОВ ПРОПИОНАТОВ ИТТРИЯ И ТЯЖЕЛЫХ ЛАНТАНИДОВ: ПОЛИТИПИЯ И КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Кендин М.П.<sup>\*</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [mr.kendin@mail.ru](mailto:mr.kendin@mail.ru)

<sup>\*\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [tsymbarenko@gmail.com](mailto:tsymbarenko@gmail.com)

В настоящий момент в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), однако структурная химия низших алифатических карбоксилатов РЗЭ исследована отрывочно и неполно. В частности, Кембриджский банк структурных данных содержит записи о трех кристаллических структурах слоистых гидратов пропионатов (Prop<sup>-</sup>) РЗЭ [Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>] двух структурных типов: α (Ln = Y) и β (Ln = Yb, Lu); причем последние отличаются мотивом упаковки слоев, что позволяет предположить для данных систем существование политипии – крайне редкого явления для координационных полимеров. Таким образом, исследование политипии на примере [Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>] представляет серьезный интерес. Поэтому целью данной работы является установление кристаллохимических особенностей и условий фазовых переходов для соединений (α,β)-[Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>].

В рамках работы были синтезированы сольваты пропионатов РЗЭ общего состава LnProp<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O·yHProp (Ln = La, Ce–Nd, Sm–Lu, Y; x = 1–2; y = 0–0,25). Данные соединения были охарактеризованы совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. По экспериментальным данным, пропионаты Y и тяжелых лантанидов (Ho–Lu) выделяются из водных растворов в виде гидратов [Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>], обладающих структурами вышеуказанных α- и β-типов.

Методом РСА решены кристаллические структуры α-[Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>] (Ln = Ho, Tm). Все указанные соединения построены из центросимметричных димеров-[Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>], объединенных мостиковыми лигандами в полимерные слои. Последние укладываются параллельно друг другу по мотиву искаженной двухслойной (ABAB) упаковки. Также методом РСА расшифрована структура β-[Tm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>]. Данное соединение обладает такой же топологией полимерной сети, что и α-политип, однако отличается от последнего взаимным расположением слоев: в данном случае наблюдается упаковка по искаженному трехслойному (ABCABC) мотиву.

Согласно данным рентгеновской дифракции, образцы β-[Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>] претерпевают самопроизвольный фазовый переход типа монокристалл-монокристалл в α-[Ln<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Prop<sub>6</sub>] в диапазоне температур 120–250 К, а обратная конверсия α→β может быть осуществлена посредством механохимической активации. Также было показано влияние условий синтеза на состав продукта: медленная кристаллизация из растворов пропионатов РЗЭ приводит к образованию β-политипа, в то время как при быстром упаривании тех же растворов в потоке воздуха наблюдается одновременное выделение обоих политипов (Рис. 1).

Результаты квантовохимических расчетов для моделей кристаллических структур  $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  показывают термодинамическую устойчивость  $\alpha$ -политипа.

Ввиду отсутствия направленных взаимодействий между структурными слоями оказывается возможным разделение кристалла путем механической эксфолиации, что приводит к образованию атомно гладкой поверхности, которая может быть подвергнута механическому декорированию.

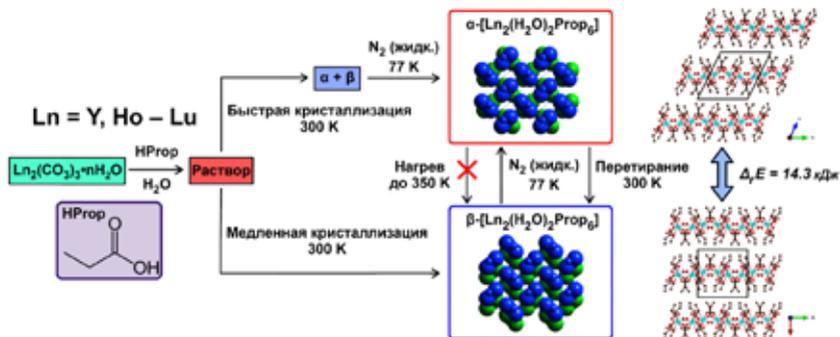


Рис. 1. Схема синтеза и взаимопревращений  $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  [1].

Таким образом, для всех соединений  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho-Lu}$ ) доказано существование двух ( $\alpha, \beta$ ) политипов, между которыми возможны фазовые переходы, контролируемые температурой и механическим воздействием. Подробное исследование  $(\alpha, \beta)\text{-}[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  как первого примера политипов среди низших алифатических карбоксилатов РЗЭ представляет ценность для координационной химии РЗЭ [1].

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-00277.*

[1] Mikhail Kendin, Dmitry Tsybarenko. *Crystal Growth & Design* 20(5) (2020) 3316-3324.

## НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{-3}$

Маханёва А.Ю.\* , Захарова Е.Ю.\*\* , Чураков А.В.\*\* , Кузнецов А.Н.\*\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [nastya.makhaneva@mail.ru](mailto:nastya.makhaneva@mail.ru)

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

Интерметаллиды и интерметаллические соединения (ИМС) являются одними из самых изучаемых неорганических соединений в настоящее время, поскольку в зависимости от образующих их элементов и стехиометрических отношений этих элементов такие соединения могут иметь разнообразное строение и проявлять интересные физические и каталитические свойства. В отдельную группу выделяют соединения, в структуре которых присутствуют гетерометаллические фрагменты, соответствующие фрагментам реальных интерметаллидов. Во многих ИМС, в том числе содержащих в своей структуре неметаллы, можно найти фрагменты структурного типа  $\text{AuCu}_3$ , входящего в пятерку самых распространенных мотивов строения бинарных ИМС. На сегодняшний день для всего набора *d*-металлов известны только соединения, в которых кубоктаэдр типа  $\text{AuCu}_3$  образован элементом 10 группы и *p*-металлом 13-14 групп или элементом 12 группы (Zn, Cd и Hg).

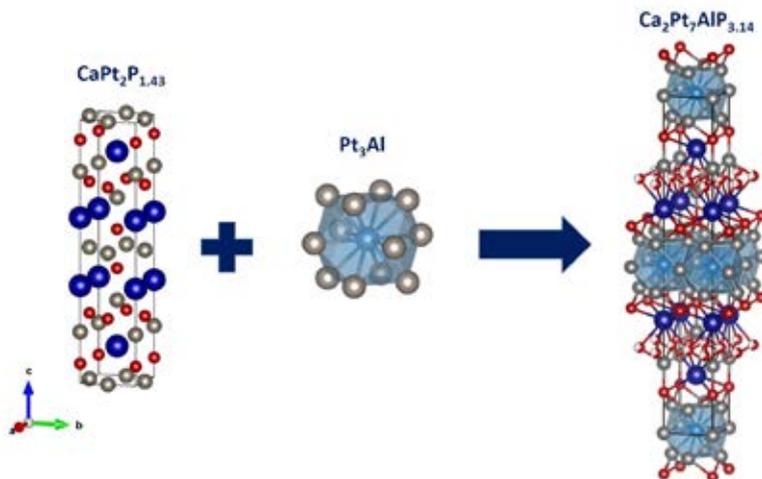
На данный момент получено достаточно много тройных соединений, содержащих фрагмент типа  $\text{AuCu}_3$  на основе металла 10 группы: смешанные халькогениды, относящиеся к семействам  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$  и  $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$  (M = металлы 13-15 группы, Ch = S, Se, Te), пниктиды палладия и платины со структурой  $\text{Pd}_3\text{TlAs}$ ; несколько соединений, относящихся к структурному типу  $\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ , и некоторые другие, например,  $\text{Pd}_5\text{AlI}_2$  и  $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ . Единственным известным на сегодняшний день четверным соединением, содержащим фрагмент  $\text{AuCu}_3$  на основе металла 10 группы, является сложный пниктид  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2,95}$  [1]. В его структуре блоки  $\{\text{Pt}_3\text{Al}\}$  типа  $\text{AuCu}_3$  сростаются со сложными трехэлементными блоками  $\{\text{EuPt}_2\text{P}_{1,62}\}$  типа  $\text{CaGe}_2\text{Be}_2$ .

В данной работе был получен ряд новых соединений, предположительно изоструктурных сложному пниктиду  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{-3}$ , в системах Ca-Pt-Al-P и Sr-Pt-Al-P. Кристаллы соединений были выращены с использованием Рb в качестве флюса методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ в корундовых тиглях, помещенных в кварцевые ампулы, под атмосферой аргона при температуре 1050°C. Кристаллы отделяли от флюса с помощью центрифугирования при температуре 550°C.

Данные локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) подтверждают образование четверных фаз в обеих системах. В образце с закладываемой стехиометрией  $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$  полученные кристаллы представляют собой пластинки. Усредненный состав в атомных процентах Ca:Pt:Al:P составляет 18(1):57(1):12(1):13(1) (или  $\text{Ca}_{2,0(1)}\text{Pt}_{6,3(1)}\text{Al}_{1,3(1)}\text{P}_{1,4(1)}$ ). В образце с закладываемой стехиометрией  $\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$  кристаллы представляют собой иголки. Усредненный состав в атомных процентах Sr:Pt:Al:P составляет 11(1):61(3):15(2):13(3) (или  $\text{Sr}_{1,0(1)}\text{Pt}_{5,4(3)}\text{Al}_{1,3(2)}\text{P}_{1,2(2)}$ ).

По результатам рентгеноструктурного анализа на монокристалле (дифрактометр Bruker Smart Apex II, снабженный CCD детектором,  $\text{MoK}_\alpha$  излучение) фаза  $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3,14}$  кристал-

лизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/mmm$ ,  $a = 3.99645(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.8219(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 428.39(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.0567$ ,  $wR_2 = 0.1440$ ). Данные РСТА полностью подтверждают природу новой фазы как структуры срастания ИМС и сложного фосфида (см. рис. 1).



**Рис. 1.** Кристаллические структуры  $Pt_3Al$ ,  $CaPt_2P_{1.43}$  и  $Ca_2Pt_7AlP_{3.14}$ . Атомы Pt показаны серым цветом, Ca – синим, Al – голубым, P – красным.

Также в образцах были обнаружены кристаллы тройных фосфидов платины – кальция (стронция). По данным ЛРСА полученные соединения имеют следующие составы:  $Ca_{1.00(4)}Pt_{3.25(2)}P_{5.60(5)}$  и  $Sr_{1.0(1)}Pt_{3.7(1)}P_{5.2(1)}$ . Стехиометрия полученных кристаллов наиболее близка к стехиометрии известного соединения  $SrPt_4P_6$  [2], однако для системы Ca-Pt-P подобное соединение не описано, что может говорить о том, что в данной системе обнаружен новый тройной фосфид.

[1] С. Lux, G. Wenski, A. Mewis. *Z. Naturforsch* 46(8) (1991) 1035-1038.

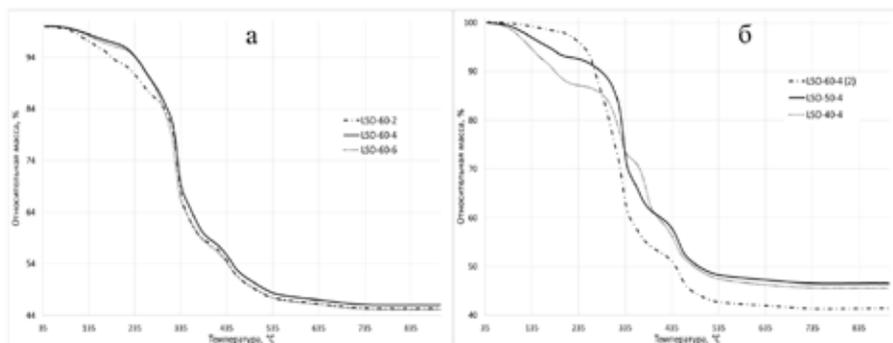
[2] G. Wenski, A. Mewis. *Zeitschrift für Naturforschung B* 42(4) (1987) 507-513.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Лопатин М.Ю.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [maksim.lopatin@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.lopatin@chemistry.msu.ru)*

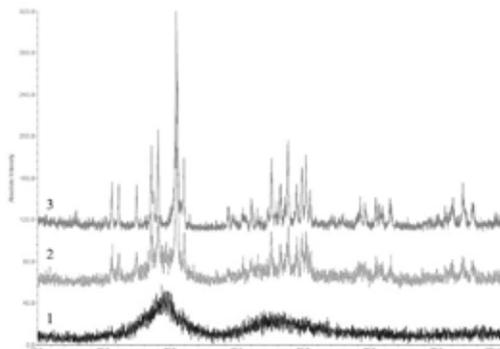
В данной работе были синтезированы и исследованы образцы сложных оксидов  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ , которые были приготовлены золь-гель методом с применением  $\beta$ -циклодекстрина в качестве матрицы для получения мезопористых систем. Изучалось оптимальное содержание исходных компонентов при синтезе. В первой серии при синтезе изменялось количество воды, в которой растворялась смесь нитрата лантана(III),  $\beta$ -циклодекстрина и мочевины. Во второй серии изменялось количество темплата (смеси  $\beta$ -циклодекстрина и мочевины в массовом соотношении 1:3), а количество воды было постоянным. В каждой серии выявлялся образец с наиболее подходящими для использования в качестве катализатора свойствами.



**Рис. 1.** Результаты термогравиметрического анализа для образцов: а) первой серии; б) второй серии.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что все полученные образцы после отжига при  $600^\circ\text{C}$  были рентгеноаморфными. После отжига при  $800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  образцы были хорошо закристаллизованными (рис. 2). Линии на рентгенограммах для всех образцов совпадали, что говорило о единстве их фазового состава. При сравнении рентгенограмм полученных образцов с рентгенограммами, приведёнными в базе данных (PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD), было установлено, что полученные образцы соответствуют соединению  $\text{La}_9,33\text{Si}_6\text{O}_{26}$  гексагональной структуры с параметрами элементарной ячейки  $a=9,7128 \text{ \AA}$  и  $c=7,1858 \text{ \AA}$  и пространственной группой  $R\bar{6}3/m$ .

При определении площади удельной поверхности образцов было обнаружено, что все они имеют близкие значения площади удельной поверхности. По данным исследования пористости образцов методом низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что у всех образцов в той или иной степени присутствуют мезопоры, однако большинство образцов также содержит и микропоры.



**Рис. 2.** Рентгенограммы одного из образцов (LSO-60-4) после отжига при 600°C (1), при 800°C (2), при 1000°C (3).

При изучении первой серии образцов был сделан вывод о том, что лучше всего кристаллизуется при прокаливании, а также имеет преимущественно мезопоры в своей структуре, образец с средним содержанием добавленной при синтезе воды.

При изучении второй серии образцов был сделан вывод о том, что лучше всего кристаллизуется при прокаливании, а также имеет преимущественно мезопоры, образец с промежуточным содержанием смеси  $\beta$ -циклодекстрина и мочевины.

# НОВЫЕ КАТИОНЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНОЙ ФОТОВЛЬТАИКИ ИОДОВИСМУТАТЫ АДАМАНТАПОДОБНЫХ КАТИОНОВ

Мезенцев-Черкес И.В.<sup>\*</sup>, Шестимерова Т.А.<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail muradellyivan@gmail.com

Перовскитные соединения в последнее десятилетие привлекают внимание научного сообщества благодаря своим уникальным физическим свойствам и огромному потенциалу для применения в различного рода материалах.

Целью нашей работы является изучение принципов формирования галогенметаллов с объемными катионами в зависимости от числа и типов функциональных атомов азота, что позволит проследить их влияние на конечную структуру. В данной работе использовались 1,5-диметил-3,7-диазоадамтан (КМА22), 2-амино-1,5-диметил-3,7-диазоадамтан (КМА30) и 1,3,5,7-тетраазотрицикло[3,3,1,1]-гексан (НМТ).

Было обнаружено, что в сходных условиях образуются  $[\text{НМТН}]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{КМА30Н}_3][\text{BiI}_6]^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{КМА22Н}_2][\text{H}_3\text{O}][\text{BiI}_6]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическую структуру этих соединений объединяет то, что молекулы воды соединяют анионную и катионную подструктуру. В случае  $[\text{КМА22Н}_2][\text{H}_3\text{O}][\text{BiI}_6]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образуется «кластер» из молекул воды типа  $[\text{H}_{21}\text{O}_{10}]^+$ , который связывает 4 октаэдра  $\{\text{BiI}_6\}$  посредством связей  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{I}$ . Для каждого соединения была определена структура методом рентгеноструктурного анализа.

Изменение условий синтеза позволяет из смеси растворителей получить иодовисмутаты состава  $[\text{КМА22Н}_2][\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{2+} \cdot 2\text{ac} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{КМА30Н}_2][\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$ , содержащие тетраядерные анионы. Различие функциональных групп в катионах приводит к изменению системы слабых взаимодействий, и в результате в  $[\text{КМА22Н}_2][\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{2+} \cdot 2\text{ac} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  тетраядерные анионы объединяются в гофрированные слои короткими взаимодействиями  $\text{I} \cdots \text{I}$ . Между слоями находятся молекулы воды и ацетона, а каждый анион  $[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{4-}$  связан с двумя катионами  $[\text{КМА22Н}_2]^{2+}$  вторичными взаимодействиями  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{I}$ . В структуре соединения  $[\text{КМА30Н}_2][\text{Bi}_4\text{I}_{16}]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются такая же анионная структура, но без образования гофрированных цепей.

$[\text{КМА22Н}_2][\text{BiI}_3]$  и  $[\text{НМТН}]_2[\text{BiI}_3]^+ \cdot \text{ac}$  были выделены из ацетона в одинаковых условиях. Анионная структура этих соединений абсолютна одинакова, за исключением молекулы ацетона во втором случае, что объясняется различием структуры катионов: метильные группы КМА22 вытесняют молекулу ацетона из структуры.

[1] Shestimerova, T. A., Mironov, A. V., Bykov, M. A., Starichenkova, E. D., Kuznetsov, A. N., Grigorieva, A. V., & Shevelkov, A. V. Reversal Topotactic Removal of Acetone from  $(\text{HMTN})_2\text{BiI}_5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$  Accompanied by Rearrangement of Weak Bonds, from 1D to 3D Patterns. *Crystal Growth and Design*, 20(1) (2020) 87–94.

## ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКАЯ ЦЕПОЧКА СО СПИНОМ 1/2 В САРРАБУСИТЕ $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$

Моськин А.В.\*, Козлякова Е.С.\*\* , Бердоносоев П.С.\*\*\*,  
Мургазов А.Ф.\*\*\*, Васильев А.Н. \*\*

\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [quantumstaffer@gmail.com](mailto:quantumstaffer@gmail.com)

\*\*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

\*\*\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

Квантовая спиновая жидкость – это многочастичная запутанная квантовая система, которая вызывает огромный интерес как с точки зрения фундаментальной физики, так и прикладных применений при создании квантовых вычислительных систем. Однако к настоящему времени количество найденных соединений, проявляющих свойства спиновых жидкостей, исчисляется единицами. Проблема усугубляется тем, что вещество с таким состоянием не только сложно найти, но и доказать его квантовое основное состояние.

В данной работе был исследован минерал саррабусит  $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ , в котором октаэдры  $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$ , соединенные между собой группами  $[\text{SeO}_3]$ , образуют цепочки, разделенные друг от друга ионами  $\text{Pb}^{2+}$ . Для описания его магнитной подсистемы были измерены температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости с помощью Quantum Design PPMS.

Синтез образца саррабусита проводили спеканием в запаянной ампуле стехиометричной смеси  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{CuCl}_2$ . В течение пяти дней ампула выдерживалась при температуре в 380 градусов Цельсия – полученный желто-зеленый порошок был охарактеризован с помощью рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. Кристаллическая структура соединения соответствует минералу саррабуситу. [1]

По данным температурных зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости в саррабусите не происходит магнитного упорядочения вплоть до температуры в 2 К. График температурной зависимости магнитной восприимчивости демонстрирует корреляционный максимум при 78 К, который свидетельствует об установлении ближнего магнитного порядка. Во всем диапазоне температур магнитная восприимчивость описывается моделью Боннер-Фишера (Гейзенберговская антиферромагнитная цепочка со спином  $1/2$ ) с установленным значением обменного взаимодействия в 129 К.

Таким образом, магнитная подсистема саррабусита является редким примером одномерной спиновой цепочки, в которой вплоть до 2 К не наблюдается магнитного упорядочения, что может быть первым подтверждением его основного состояния как квантовой спиновой жидкости.

[1] M.Gemmi, I.Campostrini, F.Demartin, Et Al. *Acta Cryst. B68, (2012) 15–23*

## СЕЛЕНИТ-ХЛОРИД КАДМИЯ МЕДИ (II) $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$

Муртазов А.Ф.

*Аспирант 2-го года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [alisher@inorg.chem.msu.com](mailto:alisher@inorg.chem.msu.com)*

Соединения, имеющие открытый трёхмерный каркас в своей структуре, вызывают большой интерес, который связан с широким спектром прикладных и фундаментальных задач, для решения которых они могут быть применены. В частности, особый интерес представляют новые материалы с магнитной подрешёткой пониженной размерности [1]. Одним из путей получения соединений с открытыми каркасами является введение в состав так называемых «структуро-формирующих агентов», таких как, например, селенит-анион  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Благодаря стереохимической активной электронной паре и их тенденции к агрегации, селенит-анион способствует образованию в структуре различные каналы или полостей. Введение катиона с собственным магнитным моментом в такую структуру, способно вызвать в соединении формирование магнитной подсистемы пониженной размерности и появлению нетривиальных магнитных свойства [2]. В литературе описано много структур природных селенит-хлоридных минералов, для которых можно ожидать такой тип магнитного поведения [2]. Нами проводится систематический синтез аналогов таких минералов с целью изучения их магнитных свойств. В рамках попыток получения структурного аналога минерала Бёрнсита  $\text{KCaCu}_2\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ , [3], было обнаружен новый селенит хлорид кадмия-меди (II) состава  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Соединение  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  было получено как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом виде, методами газового транспорта и твердофазного ампульного синтеза соответственно. Кристаллы  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  прозрачны имеют светло-зеленоватый цвет, порошок зелёного цвета. По результатам рентгеноструктурного анализа полученная фаза кристаллизуется в пространственной группе  $I2/a(\text{№}15)$  с параметрами ячейки элементарной ячейки  $a=7.7919(5)\text{Å}$ ,  $b=9.5960(8)\text{Å}$ ,  $c=10.7798(10)\text{Å}$ ,  $\beta=102.352(6)^\circ$ ,  $R_1=2.57\%$ ,  $R_w=5.85\%$ ,  $S=1.063$ .

Структура  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  представляет собой трёхмерный каркас с открытыми каналами. В этой структуре имеется по одной кристаллографически независимой позиций атомов Cd, Se и Cu. Атомы кадмия находятся в искаженном октаэдрическом окружении  $[\text{CdO}_2\text{Cl}_4]$ , где длина связей Cd – O составляет 2.335Å, а длина связей Cd – Cl составляет 2.629Å. В свою очередь атомы меди находятся в тетрагональном пирамидальном окружении  $[\text{CuO}_4\text{Cl}]$ . В этих пирамидах длина связей Cu – O варьируется от 1.937Å до 1.992Å, а расстояние Cu – Cl составляет 2,782Å. Атомы селена находятся на вершине тригональной пирамиды  $[\text{SeO}_3\text{E}]$ , в которой длина связей Se-O находится в диапазоне от 1.663Å до 1.729Å.

Кристаллическую структуру  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  организуют, параллельные направлению  $a$  цепочки из связанных по ребрам Cl-Cl октаэдров  $[\text{CdO}_2\text{Cl}_4]$ . Тетрагональные пирамиды  $[\text{CuO}_4\text{Cl}]$  через общие кислородные рёбра, образуют димеры  $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{Cl}_2]$ , которые связаны

между собой через вершины тригональных пирамид  $[\text{SeO}_3\text{E}]$  в слой параллельно плоскости  $ab$ . Через кислородные вершины  $[\text{CdO}_2\text{Cl}_4]$  октаэдров цепочки соединяются со Cu-Se слоями. Атомы Se располагаются так, что неподелённые электронные пары  $[\text{SeO}_3\text{E}]$  группировки направлены в каналы структуры. Расстояние Cu-Cu в димерах  $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{Cl}_2]$  равно  $3,094\text{Å}$ , тогда как минимальное расстояние между димерами —  $4,788\text{Å}$ .

Исследование кривой магнитной восприимчивости от температуры для данного соединения указывает на сильные обменные магнитные взаимодействия в димере  $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{Cl}_2]$ . Исследование спектра диффузного отражения позволяет оценить ширину запрещённой зоны для  $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  в  $2,75\text{ эВ}$ . По данным термического анализа полученное соединение разлагается при  $480^\circ\text{C}$ .

Сравнение соединений состава  $A_nB_{3-n}(\text{ChO}_3)_2X_2$  (где  $A$  и  $B$  = металл<sup>2+</sup>,  $X=\text{Cl}, \text{Br}$ , а  $\text{Ch}=\text{Se}, \text{Te}$ ) позволяет сделать некоторые наглядные выводы, насчет влияния ионов  $A$  и  $B$  на образование структуры соединений с рассматриваемой стехиометрией.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств “Программы развития Московского университета”.

1. A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, E. A. Zvereva, M. M. Markina Milestones of low-D quantum magnetism // *npj Quantum Materials* (2018) 3:18.
2. P. S. Berdonosov, Kuznetsova E. S., Dolgikh V. A. Transition Metal Selenite Halides: A Fascinating Family of Magnetic Compounds // *Crystals* 2018. V. 8(4), P. 159.
3. Burns P C, Krivovichev S V, Filatov S K New  $\text{Cu}^{2+}$  coordination polyhedra in the crystal structure of burnsite,  $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$  // *Canadian Mineral.* 40 (2002) 1587-1595

# НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Ординарцев А.\*, Фатеев С.А.\*, Петров А.А.\*

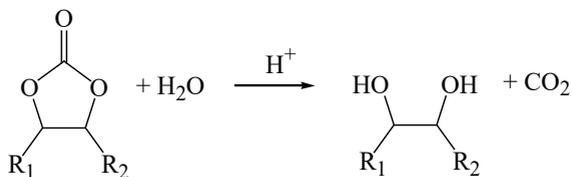
\* Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: ordinartsev2000@yandex.ru

Монокристаллы перовскитоподобных комплексных галогенидов представляют собой новый класс полупроводниковых материалов для создания оптоэлектронных устройств нового поколения, в том числе, высокоэффективных фотодетекторов, а также детекторов гамма- и рентгеновского излучения [1].

В настоящее время для получения монокристаллов гибридных перовскитов используют различные растворные методы, в которых пересыщение достигается путем медленного охлаждения, повышения температуры (в случае ретроградной растворимости), добавления антисольвента, испарения растворителя, а также благодаря in-situ образованию реагентов [2], [3]. Однако существующие методики обладают рядом недостатков, среди которых можно выделить использование токсичных растворителей, а также сложность управления степенью пересыщения раствора. Кроме того, большинство существующих подходов не применимы для получения перовскитоподобных галогенидов с низкой размерностью и перовскитов со смешанным катионным и анионным составом.

Целью данной работы является разработка нового подхода к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов с использованием химического превращения растворителя.

Нами была предложена принципиально новая стратегия достижения пересыщения в растворе, основанная на in-situ конверсии растворителя, обладающего высокой растворяющей способностью, в растворитель, обладающий низкой растворяющей способностью. В качестве растворителя была использована смесь циклического органического карбоната (этиленкарбонат и пропиленкарбонат) с водными растворами кислот (HI, HBr, CH<sub>3</sub>COOH). Было обнаружено, что даже при слегка повышенных температурах, в рассматриваемой системе с заметной скоростью протекает химическая реакция (рис.1).



**Рис.1** Реакция гидролиза циклических карбонатов, где R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H или R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H.

Монокристаллы различных гибридных перовскитов были получены путем растворения исходных компонентов (смеси органических солей и галогенидов свинца или висмута) с последующим и выдерживания раствора при повышенной температуре ( $40^{\circ} - 80^{\circ} \text{C}$ ) до окончания конверсии растворителя. Отделенные от маточного раствора кристаллы были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения.

Таким образом, в работе были получены и охарактеризованы монокристаллы составов  $\text{APbX}_3$  (где  $\text{A} = \text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ),  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_y\text{I}_{1-y}$ ,  $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{PbI}_{n-3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), а также висмутсодержащие соединения состава  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Также было показано, что предложенная стратегия обладает рядом преимуществ по отношению к существующим методикам: простота реализации, использование безопасных растворителей, высокие показатели экспериментального выхода (до 90,5%) и применимость к синтезу гибридных перовскитов и перовскитоподобных соединений широкого спектра составов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-73-10224)*

- [1] *Chen Y. et al.* Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals // *Advanced Science*. 2016. Vol. 3. №. 4. pp. 1500392.
- [2] *So F. (ed.)*. World Scientific Handbook of Organic Optoelectronic Devices: Volume 1: Perovskite Electronics. – World Scientific, 2018. Vol. 12. pp. 241–284
- [3] *Shamsi J. et al.* N-Methylformamide as a source of methylammonium ions in the synthesis of lead halide perovskite nanocrystals and bulk crystals // *ACS energy letters*. 2016. Vol. 1. №. 5. pp. 1042-1048.

## МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПНИКТИДАХ $\text{FeAs}_{1-x}\text{P}_x$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )

Силкин И.Г., Чернявский И.О., Пресняков И.А., Морозов И.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail ilia.silkin@chemistry.msu.ru*

Высокий интерес исследователей к бинарным пниктидам переходных металлов (CrP, MnP, CoP, WP, RuP, FeAs, CrAs), к которым также относятся твердые растворы с замещением в анионной подрешетке  $\text{FeAs}_{1-x}\text{P}_x$ , связан с нетривиальными магнитными и сверхпроводящими свойствами, характерными для этого класса веществ. До конца неясным также остаётся механизм образования геликоидальной магнитной структуры. Ранее была предложена и успешно реализована модель для анализа мёссбауэровских спектров (МС) соединений FeP и MnP [1,2]. Поэтому для описания сценария сложного поведения  $\text{FeAs}_{1-x}\text{P}_x$  в данной работе было проведено детальное исследование сверхтонких ядер  $^{57}\text{Fe}$  в поликристаллических образцах  $\text{FeAs}_{1-x}\text{P}_x$  в широком диапазоне температур, в том числе при температуре Нееля ( $95 \text{ K} (\text{FeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}) \leq T_N \leq 118 \text{ K} (\text{FeP})$ ).

Была отработана методика получения поликристаллических образцов  $\text{FeAs}_{1-x}\text{P}_x$ , подобраны оптимальные условия синтеза, получены однофазные образцы для изучения их методом мёссбауэровской спектроскопии.

Анализ сложной зеемановской структуры полученных спектров в температурном диапазоне  $T < T_N$  подтвердил наличие двойной геликоидальной магнитной структуры, где магнитные моменты железа “вращаются” в плоскости  $(ab)$ , а вектор модуляции направлен вдоль оси  $c$ . Все МС анализировались в предположении модуляции сверхтонкого электрического поля взаимодействия при вращении магнитного момента  $\text{Fe}^{3+}$  относительно главной оси тензора ГЭП ( $V_{zz} \parallel b$ ) и анизотропии сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  ( $\vartheta$ ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (где  $\vartheta$  - угол между направлением  $H_{\text{hf}}$  и  $V_{zz}$ ). Установлено, что геликоидальное упорядочение магнитных моментов Fe независимо от температуры характеризуется высокой степенью ангармоничности ( $m \approx 0,9$ ), связанной с магнитокристаллической анизотропией  $c$  в плоскости  $(ab)$ . Угол ( $\varphi$ ) отклонения сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  от направления намагничивания  $\mu_{\text{Fe}}$  равен приблизительно  $\varphi \approx 7\text{-}130^\circ$ . Сверхтонкое магнитное поле  $H_{\text{hf}}$  ( $\vartheta$ ) проявляет значительную пространственную анизотропию (FeP при 10 K:  $H_{\parallel(\vartheta=0)} = 37 \text{ кЭ}$  и  $H_{\perp(\vartheta=\pi/2)} = 6 \text{ кЭ}$ ). Модель Бина-Родбелла была использована для описания температурной эволюции приведенного сверхтонкого поля. Для интерпретации магнитноструктурного перехода первого порядка при  $T_N$  были изучены различные механизмы.

На основании вышеизложенных наблюдений можно предположить, что имеет место стабилизация низкоспиновых ионов железа в сильном тетрагональном кристаллическом поле, что хорошо объясняет набор наблюдаемых квадрупольных и магнитных сверхтонких параметров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-DGF №194304129.*

- [1] Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and  $^{31}\text{P}$  NMR / A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Gippius et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 675. — P. 277–285
- [2]  $^{57}\text{Fe}$  probe Mössbauer study of magnetic phase transitions in MnP phosphide / A. A. Aslandukova, A. V. Sobolev, I. G. Silkin et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2020. — Vol. 130, no. 6. — P. 864–872.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ЛАКТАТНОГО И ГЛИКОЛЯТНОГО КОМПЛЕКСОВ

Спивак Е.Я.<sup>1</sup>, Колесник И.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail spivak\_kate@mail.ru

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Синтез нанокристаллического диоксида циркония является актуальной темой современных исследований в области материаловедения. Изучение процессов, происходящих при кристаллизации  $ZrO_2$  важно для создания плотной термостойкой керамики, получившаяся модификация существенно влияет на свойства и характеристики материала. Чаще всего нанокристаллический оксид циркония получают гидролизом солей цирконила с последующей термической обработкой осадков. В то же время, значительный интерес представляет гидротермальный метод синтеза, поскольку он позволяет получать диспергированные в воде наночастицы  $ZrO_2$  с высокой степенью кристалличности и узким распределением по размерам, пригодные для использования в 3D печати. В качестве цирконий-содержащего прекурсора нами были предложены его комплексы с молочной и гликолевой кислотами. Их преимущество по сравнению с солями цирконила заключается в том, что анионы карбоновых кислот легко могут быть удалены в процессе термической обработки. Методики синтеза комплексов также была разработана в рамках данной работы.

Целью работы является синтез нанокристаллического диоксида циркония гидротермальным методом из лактатного и гликолятного комплексов циркония. Были выполнены следующие задачи: изучена структура комплексов циркония, их стабильность при различных температурах и pH, и установлены условия образования нанокристаллического  $ZrO_2$  в гидротермальных условиях.

Лактатный и гликолятный комплексы циркония были получены в результате реакции изопропоксида циркония с молочной и гликолевой кислотой в водно-спиртовой среде. По четыре серии образцов были синтезированы гидротермальным методом при температуре 180°C (с выдержкой в течение 12, 48 и 96 часов) и 200°C (в течение 48 часов). Было показано, что в кислой среде образования нанокристаллического  $ZrO_2$  не происходит. Таким образом, оба карбоксилатных комплекса циркония оказались устойчивыми в кислой среде даже при повышенных температурах. Для создания щелочной среды в реакционную смесь добавляли мочевины (концентрация 6 М). В щелочной среде происходил гидролиз обоих комплексов циркония и образование белого осадка  $ZrO_2$ .

Продукты, полученные в результате гидротермального синтеза, были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

Было показано, что в результате гидротермальной обработки лактатного и гликолятного комплексов циркония при 180°C (48 и 96 часов) и 200°C образуются наночастицы со средним размером 2-4 нм, имеющие моноклинную кристаллическую структуру. В случае образцов, полученных при 180°C (12 часов), наблюдается примесь кубической фазы, хотя основной всё ещё является моноклинная. Также было установлено, что размер частиц увеличивается с увеличением времени гидротермального синтеза, а при одинаковых условиях – при переходе от гликолятного к лактатному прекурору.

# СМЕШАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НИКЕЛЯ-*p*-МЕТАЛЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА $\text{AuCu}_3$ : СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЙОДА КАК ПУТЬ К НОВЫМ СТРУКТУРАМ

Строганова Е.А.\* , Казаков С.М.\* , Кузнецов А.Н.\*

\* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail [stroganova@inorg.chem.msu.ru](mailto:stroganova@inorg.chem.msu.ru)*

В настоящее время интерметаллиды и их производные являются одними из самых изучаемых неорганических соединений, т.к. они обладают большим разнообразием кристаллических структур и зачастую проявляют нетривиальных физические свойства: магнитные, сверхпроводящие, анизотропные, каталитические, оптические и другие.

Одним из подобных классов интерметаллидов является семейство смешанных халькогенидов никеля – *p*-металлов со стехиометриями  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$  и  $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$ , содержащие двумерно-бесконечные гетерометаллические блоки со структурой типа  $\text{AuCu}_3$ , где М = *p*-металл 13 – 15 группы, а Ch = S, Se и Te. Главными особенностями строения блочных соединений является чередование гетерометаллических блоков  $\text{Ni}_3\text{M}$  с никель-халькогенидными  $\text{Ni}_3\text{Ch}_2$  по высоте (однослойные и двухслойные фазы), а также возможность варьирования геометрии  $\text{Ni}_3\text{Ch}_2$ :  $\text{Cu}_2\text{Sb}/\text{NaCl}$  или  $\text{Li}_2\text{O}$ .

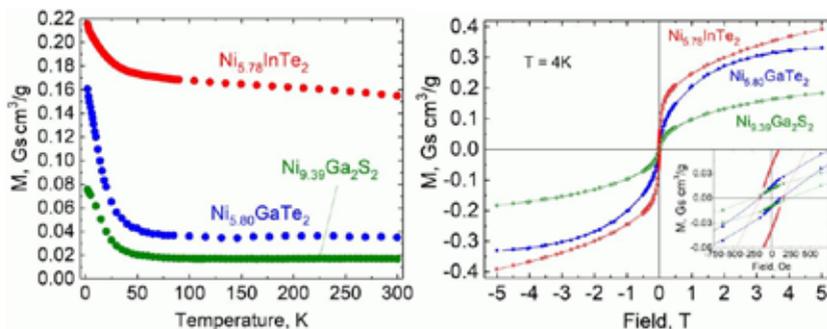
На данный момент наименее изученными являются соединения с *p*-металлами 13 группы, поскольку стандартные методики твердофазного синтеза редко приводили к получению однофазных образцов. Однако с помощью высокотемпературного синтеза с использованием малых количеств йода в качестве «активирующего» агента нами впервые были получены однофазные образцы соединений состава  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9,39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$ , при этом два последних соединения вообще не могут быть получены с помощью стандартного твердофазного синтеза [1].

Результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа и порошковой дифракции показали, что три новых смешанных халькогенида никеля-*p*-металла относятся к структурному типу  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2/\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$  и то, что в структуре присутствует никель-халькогенидный блок только одного типа – дефектного  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . По данным порошковой рентгеновской дифракции для  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$  было установлено ромбическое искажение тетрагональной структуры. Это первые примеры соединений в классе однослойных халькогенидов никеля-*p*-металла  $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$  с подобной особенностью структурного строения, при этом было показано, что нагревание или повышенное давление не способствует переходу структуры  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$  из ромбической в тетрагональную.

Для изучения электронного строения  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9,39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$  были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT). Расчеты зонной структуры для всех соединений предсказывают металлический тип проводимости и парамагнитные свойства, при этом наблюдается значительное сходство картины плотности состояний вблизи уровня Ферми для тройных халькогенидов и прототипа их структур –  $\text{Ni}_3\text{M}$  (M = Ga, In). Топологический анализ функций распределения электронной плотности (ELF) показал, что в гетерометаллических блоках типа  $\text{AuCu}_3$

присутствуют многоцентровые металлические связи, при этом взаимодействия между атомами никеля и халькогена имеют ковалентный характер.

Магнитные измерения  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9,39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$  показывают температурно-независимый парамагнетизм в диапазоне 50-300 К. Интересно отметить, что для  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$  наблюдается разное значения намагниченности выше 50 К при условии, что данные соединения изоструктурные и имеют очень близкое значение содержания никеля (Рис. 1). Предположительно, данное явление связано с различием атомных радиусов и электроотрицательности галлия и индия, что влияет на длины связей и электронную структуру тройных соединений, и, как следствие, на магнитные свойства.



**Рис. 1.** Температурные и полевые зависимости намагниченности для  $\text{Ni}_{5,80}\text{GaTe}_2$ ,  $\text{Ni}_{9,39}\text{Ga}_2\text{S}_2$  и  $\text{Ni}_{5,78}\text{InTe}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00451) и ПФИ Президиума РАН.*

[1] E.A. Stroganova, S.M. Kazakov, N.N. Efimov, V.N. Khrustalev, S. Keilholz, A. Götz, H. Kohlmann, A. N. Kuznetsov. Dalton Trans. 2020.

## ПОРОШКОВЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОСУЛЬФАТА НАТРИЯ, ПОДГОТОВЛЕННЫЕ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

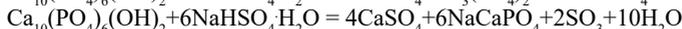
Умиров У.Т.\*, Сафронова Т.В.\*\*\*, Шаталова Т.Б.\*\*\*, Тошев О.У.\*, Хасанова С.С.\*

*\*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
e-mail: [umarjonumirov@mail.ru](mailto:umarjonumirov@mail.ru)*

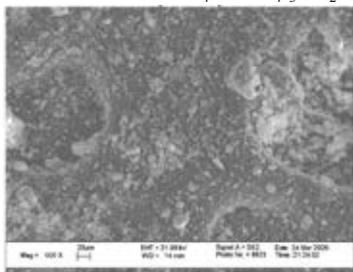
*\*\*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

Целью настоящей работы было подготовка и исследование порошковых смесей на основе гидроксиапатита кальция и гидросульфата натрия для получения керамических композитов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ .

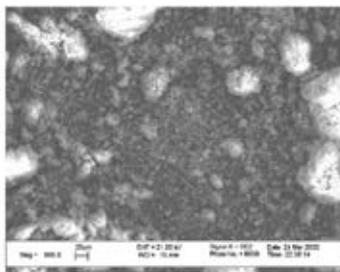
Для расчета количества исходных компонентов были использованы следующие реакции:



По данным РФА фазовый состав порошковых смесей после гомогенизации с использованием планетарной мельницы в ацетоне, при соотношении  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 1$  включал гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и полуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , а при соотношении  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6$  включал гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , брусит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и двуводный сульфат натрия кальция  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . С ростом соотношения  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  пики полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и двойного сульфата натрия кальция становятся более интенсивными  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



(а)



(б)

**Рис.1.** Микрофотографии порошковых смесей после обработки в планетарной мельнице в среде ацетона, подготовленных при соотношениях  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 1$  (а) и  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6$  (б).

Полученные порошковые смеси могут быть использованы для получения керамических композитов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С МОНО- И ДИХЛОРАЦЕТАТ-ИОНАМИ

Уханов А.С.\*, Митина Д.С.\*, Илюшина Л.А.\*, Савченков А.В.\*,  
Пушкин Д.В.\*, Григорьев М.С.\*\*, Сережкина Л.Б.\*

\* Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443086, Самара, Россия,  
e-mail andrei5141@yandex.ru

\*\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

Координационные соединения уранила, содержащие в своем составе анионы одноосновных карбоновых кислот, активно изучаются в последние десятилетия [1]. В настоящее время известны кристаллические структуры свыше ста ацетатоуранилатов. Ацетатные комплексы уранила уже нашли применение в аналитической практике и в технологии переработки урана. Вместе с тем, в литературе практически отсутствуют данные о взаимодействии ионов уранила с анионами галогензамещенных аналогов уксусной кислоты.

Методом изотермического испарения из водных растворов получены новые комплексные соединения следующих составов:  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mca})_3]$  (I),  $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{UO}_2(\text{dca})_3]$  (II),  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{UO}_2(\text{dca})_4\text{H}_2\text{O}]$  (III),  $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{dca})_2\text{mca}][\text{UO}_2(\text{mca})_2\text{dca}]$  (IV) (где mca и dca – моно- и дихлорацетат-ионы). Кристаллические структуры комплексов I–IV установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Некоторые кристаллографические характеристики синтезированных комплексов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Некоторые кристаллографические данные структур I–IV

Соединение	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>Z</i>
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mca})_3]$ (I)	$P2_1/c$	11.1814(4)	18.2490(7)	8.6174(3)	4
$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{UO}_2(\text{dca})_3]$ (II)	$Pbca$	16.4549(4)	13.5313(4)	18.5816(5)	8
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{UO}_2(\text{dca})_4\text{H}_2\text{O}]$ (III)	$C2/c$	16.3866(10)	7.9983(4)	24.1028(16)	4
$\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{dca})_2\text{mca}][\text{UO}_2(\text{mca})_2\text{dca}]$ (IV)	$C2/c$	20.4233(13)	28.528(2)	14.9982(10)	8

В структурах соединений I–II и IV все атомы находятся в общих позициях. Атом урана реализует КЧ 8, образуя КП в виде гексагональной бипирамиды  $\text{UO}_8$ , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода катионов  $\text{UO}_2^{2+}$ . В III атом U реализует КЧ 7, формируя КП в виде пентагональной бипирамиды. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана в структурах I, II и IV представляют собой гексагональные призмы (их объемы – 9.26–9.43 Å<sup>3</sup>), в случае III – пентагональную призму (объем равен 9.21 Å<sup>3</sup>).

В структурах I и II ионы уранила координирует в экваториальной плоскости три монохлорацетат- или дихлорацетат-иона (тип координации  $B^{01-4}$ , обозначение типов координации дано в соответствии с [2]), образуя комплексные группировки  $[\text{UO}_2(\text{mca})_3]^-$  и  $[\text{UO}_2(\text{dca})_3]^-$  соответственно, которым отвечает кристаллохимическая формула  $A(B^{01})_3$  ( $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{mca}$  или  $\text{dca}$ ). Уранилсодержащие одноядерные структурные группировки связаны в каркас за счет взаимодействий с внешнесферными катионами.



В структуре III катион уранила координирует в экваториальной плоскости четыре дихлорацетат-иона (тип координации  $M^I$ ) и одну молекулу воды (тип координации  $M^I$ ), образуя, таким образом, комплексные частицы  $[\text{UO}_2(\text{dca})_4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ .

Структурными единицами кристаллов соединения IV являются одноядерные группировки состава  $[\text{UO}_2(\text{dca})_2\text{mca}]^-$  и  $[\text{UO}_2(\text{mca})_2\text{dca}]^-$ , которым соответствует кристаллохимическая формула  $A(B^{01})_3$  ( $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $B^{01} = \text{dca}$  и  $\text{mca}$ ).

С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий и выявлена значительная роль водородных связей в формировании супрамолекулярных структур полученных комплексов.

- [1] Thierry Loiseau, Ionut Mihalcea, Natacha Henry, Christophe Volkringer. *Coord. Chem. Rev.* 266-267 (2014) 69–109.
- [2] Viktor N. Serezhkin., Anna V. Vologzhanina, Larisa B. Serezhkina., et al. *Acta Cryst. B65* (2009) 45–53.

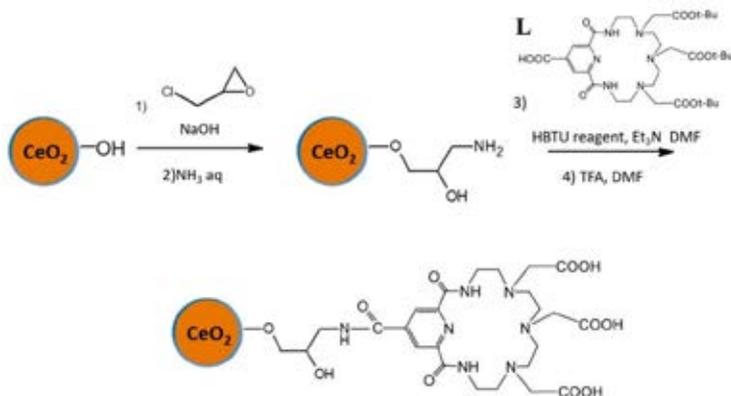
## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CeO<sub>2</sub> ДЛЯ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

Хабилова С.Ю.\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail khabirovasophia@gmail.com

Возможности диагностики и терапии онкологических заболеваний, основаны на адресной доставке и накоплении радионуклидов в поражённых клетках. Наночастицы могут являться платформой для радиофармпрепаратов, их свойства позволяют проводить мультимодальную визуализацию, комбинировать диагностику и терапию опухолевой ткани. Кроме того, благодаря небольшим размерам наночастицы могут проникать внутрь клетки, что позволяет доставлять радионуклид ближе к ядру опухолевой клетки и минимизировать воздействие на здоровые органы и ткани. Радионуклид можно связывать с поверхностью наночастиц прямым или косвенным методами. В прямом методе радионуклид включается в ядро или оболочку частицы, что может привести к изменению ее свойств, а также требует значительных временных затрат, что неприменимо при работе с короткоживущими радионуклидами. Косвенный метод заключается в модификации поверхности с использованием бифункциональных хелаторов, которые устойчиво связываются с наночастицей и затем образуют комплексное соединение с радионуклидом.

В рамках данной работы наночастицы диоксида церия (размер – 5 нм, получены методом химического осаждения из раствора Ce<sup>3+</sup> основанием) были модифицированы азакарун-эфиром L согласно следующей схеме:



Связывание лиганда с поверхностью наночастиц диоксида церия подтверждалось методами ИК и КР спектроскопии. Также проведены измерения ζ-потенциала в зависимости от pH (I = 0.01M). Показано, что при модификации поверхности частиц аминогруппами изоэлектрическая точка смещается в область более высоких значений pH, в то время как модификация наночастиц лигандом смещает ее в кислую область pH. С помощью жидкостной экстракции раствором ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты в толуоле показано, что полученные модифицированные наночастицы образуют устойчивый комплекс с <sup>207</sup>Bi<sup>3+</sup>.

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ НОВЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Шаульская М.Д.\* , Гребенюк Д.И.\* , Топоров В.О.\* , Цымбаренко Д.М.\*

\* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [maria.shaulskaia@chemistry.msu.ru](mailto:maria.shaulskaia@chemistry.msu.ru)

В последние десятилетия особое внимание в научной литературе обращено к металл-органическим каркасам (MOF) — трехмерным пористым координационным полимерам, содержащим металлические центры, связанные органическими лигандами (линкерами). Характерные для MOF высокая пористость и площадь поверхности обеспечивают широкий спектр применения в различных областях, включая хранение и разделение газов, катализ и доставку лекарств. MOF на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) вызывают особый интерес благодаря уникальным люминесцентным и магнитным свойствам.

Цель нашей работы заключается в разработке методик синтеза новых MOF на основе полиядерных карбоксилатов РЗЭ.

В работе изучалось взаимодействие четырехъядерных гидроксокарбоксилатов  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ; piv — 2,2-диметилпропаноат, пивалат) и шестиядерного оксокарбоксилата церия (IV)  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  (deta — диэтилентриамин) в качестве источников металла с терефталевой кислотой ( $\text{H}_2\text{bdc}$ ) в качестве линкерного лиганда. Синтез металл-органических каркасов проводили в диметилформамиде (DMF) в сольвотермальных условиях. Состав полученных соединений устанавливали совокупностью методов ИК-спектроскопии и ТГА (на воздухе и в аргоне с масс-спектрометрией выделяющихся газов), фазовый состав подтверждали методом РФА.

В рамках экспериментов с  $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  было установлено, что независимо от источника металла основным продуктом сольвотермального синтеза при различных температурах и временах синтеза является ранее описанный в литературе каркас  $\text{Ce}_5(\text{bdc})_{7,5}(\text{DMF})_4$  [1].

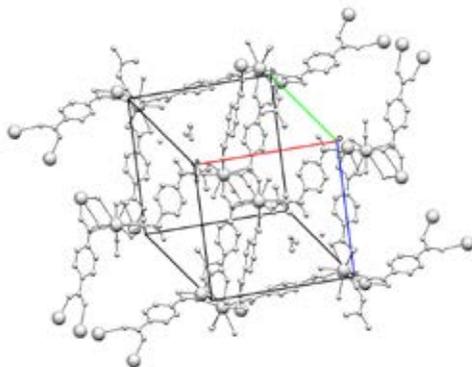


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ce}_5(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В качестве примеси в синтезе из  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$  были получены единичные монокристаллы нового MOF  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . По данным РСтА его кристаллическая структура построена из биядерных фрагментов, связанных терефталат-анионами в трехмерный анионный каркас  $[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4]^{2-}$ , который содержит в порах катионы диметиламмония, а также молекулы DMF и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1). В чистом виде каркас удалось получить модификацией исходной методики.

Также установлено, что новый каркас удастся синтезировать в чистом виде с использованием в качестве источника металла различных соединений церия:  $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ ,  $\text{Ce}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ce}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_x$ . При проведении аналогичных реакций с кластерами  $\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  на основе других лантанидов начала и середины ряда ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ) были получены изоструктурные каркасы.

В рамках дальнейшей работы планируется установить возможность образования нового каркаса для других РЗЭ, а также изучить функциональные свойства полученных соединений: пористость, площадь поверхности, люминесцентные свойства.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 19-73-00277)*

[1] L. D'Arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Sanchez, J. Marrot, S. Marree, C. Aymonier. *New J Chem* 38 (2014) 1477–1483.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТА-ТАЛКОКСИГИДРОКСИАЛЮМОКСАНА

Шаухин М.К.\* , Щербакова Г.И.\*\*

\* МИРЭА-Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, проспект Вернадского, 78, Москва, 119454, Россия

\*\* Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118, Россия

Известно, что хелатированные алкоксиалюмоксановые олигомеры являются предшественниками высокочистой алюмооксидной керамики [1-3]. Необходимо отметить, что подобные олигомеры являются рентгеноаморфными соединениями, поэтому ранее было предложено лишь их вероятное строение (Рис. 1а) [1-3].

Поиск термодинамически стабильных молекулярных структур олигомерных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов с помощью современных компьютерных методов расчета неэмпирической и полуэмпирической квантовой химии, которые позволяют с высокой вероятностью предсказать строение соединений и определить термодинамически стабильные молекулярные структуры, ранее не проводился и весьма актуален.

Целью данной работы является визуализация и оптимизация геометрической структуры, а также расчет полной энергии одной из возможных молекулярных структур аморфного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанового олигомера (Рис. 1).

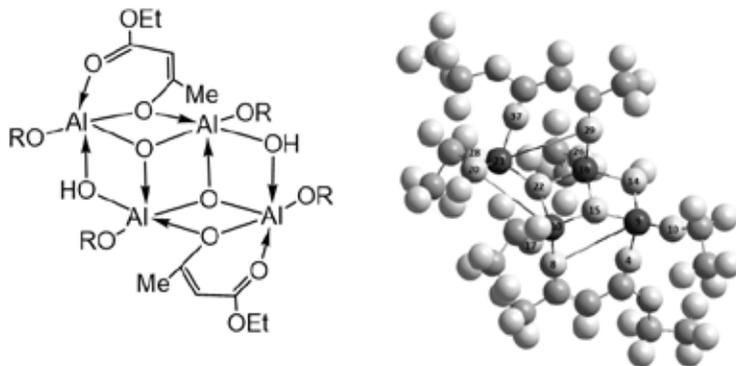


Рис. 1. Вероятная (а) и рассчитанная (б) структуры олигомерного фрагмента этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана.

Моделирование геометрии молекулярной структуры аморфного олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана проводили с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) и полуэмпирического PM3 в программном комплексе HyperChem 6.

**Рассчитаны** геометрические параметры: длины связей и валентные углы одной из возможных молекулярных структур олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (табл. 1).

**Табл. 1.** Основные длины связей Al-O и валентных углов молекулы  $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$ 

Молекула	Длина связи, Å			Валентный угол, °		
	Связь	3-21G	PM3	Угол	3-21G	PM3
$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	9Al-4O*	1.76487	1.83333	8O-9Al-15O	49.197	50.933
	9Al-8O	3.52315	2.55835	8O-9Al-11O	136.851	139.193
	9Al-11O	1.66056	1.77161	9Al-15O-10Al	140.547	141.483
	9Al-14O*	1.77184	1.80893	16Al-14O-9Al	98.016	96.121
	9Al-15O	1.73045	1.77694	15O-10Al-17O	124.492	121.429
	10Al-8O*	1.76364	1.87408	C6-8O-9Al	111.047	122.871
	10Al-15O	1.73847	1.82327	15O-10Al-20O	122.146	111.430
	10Al-17O	1.68198	1.77070	17O-10Al-20O	70.338	123.479
	10Al-20O	3.63992	1.80234	11O-9Al-15O	125.615	117.166
	10Al-22O*	1.76433	2.46945	17O-10Al-22O	120.318	133.071
	16Al-14O	1.93031	1.88405	29O-21Al-22O	52.298	74.780
	16Al-15O*	1.88450	1.83694	26O-16Al-15O	139.857	134.921
	16Al-22O	1.87402	1.76514	29O-21Al-23O	129.989	123.927
	16Al-26O	1.73659	1.78573	26O-16Al-14O	86.171	86.903
	16Al-29O*	1.76191	2.59160	C-29O-21Al	109.929	112.056
	21Al-20O*	1.72908	2.50213	10Al-20O-21Al	62.269	121.269
	21Al-22O	1.74242	1.74575	23O-21Al-22O	115.606	139.683
	21Al-23O	1.68838	1.77059	21Al-22O-16Al	126.623	123.806
	21Al-29O	3.59959	1.83186	22O-16Al-26O	99.913	133.962
	21Al-37O*	1.78657	1.85069	22O-16Al-14O	147.405	131.780

Проведен квантово-химический расчёт полной энергии (табл. 2) молекулярной структуры с данными геометрическими параметрами, который подтвердил возможность существования олигомерной молекулы (Рис. 1).

**Табл. 2.** Полная энергия  $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$  рассчитанная методом Хартри-Фока в стандартных базисах

Базис	Полная энергия, о. е.
STO-3G	-2624,279
3-21G	-2782,189
6-31G*	-2797,227
6-31G**	-2797,305

[1] Galina I. Shcherbakova, Pavel A. Storozhenko, Dmitriy V. Zhigalov, Maksim S. Varfolomeev, Maria Kh. Blokhina, and Natalia B. Kutinova. *Russian Chemical Bulletin* 69 (5) (2020) 875–884.

[2] Abakumov G. A., Piskunov A. V., Cherkasov V. K. et al. *Russian Chemical Reviews* 87 (5) (2018) 393–507 (429–437).

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ (IV) С ПОЛИАМИНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Шуляк А.Т.<sup>\*,\*\*\*</sup>, Бортников Е.О.<sup>\*\*</sup>, Липенгольц А.А.<sup>\*\*\*\*</sup>, Селиванов Н.А.<sup>\*\*\*</sup>, Кубасов А.С.<sup>\*\*\*</sup>,  
Быков А. Ю.<sup>\*\*\*</sup>, Жижин К.Ю.<sup>\*\*\*</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>\*\*\*</sup>.

*\* Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий, 119571, Москва, Россия, e-mail at.shulyak@yandex.ru*

*\*\* Институт Вейцмана, Реховот, Израиль*

*\*\* Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 119991, кластеров, Москва, Россия*

*\*\*\*\* Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН, 115478, Москва, Россия*

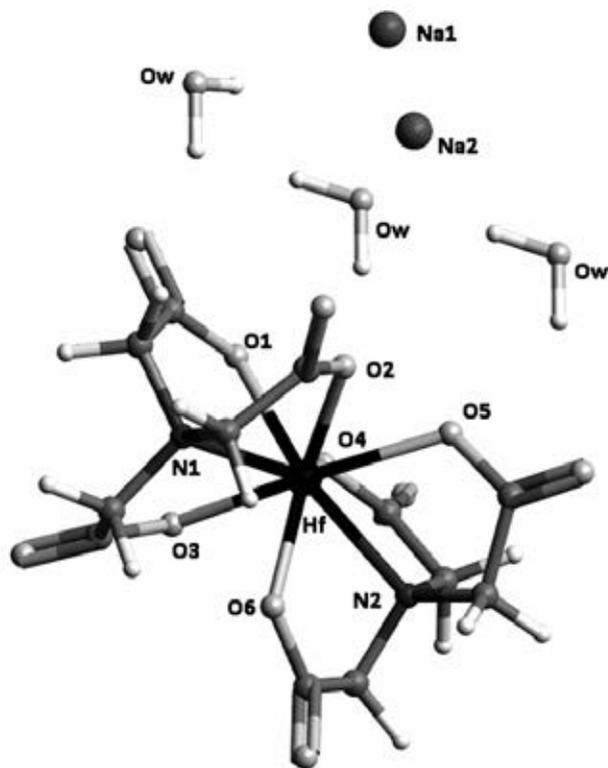
Получены комплексы гафния (IV) с рядом полиаминокарбонновых кислот - диэтилентриамминпентауксусной кислотой (ДТРА), 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой (CDTA), нитрилотриуксусной кислотой (NTA), 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислотой (dpta). Установлено строение комплексов  $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис.1),  $\text{Na}[\text{HfДТРА}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{Na}[\text{Hf}_2(\text{dpta})_2]$  методом РСА.

Склонность катионов гафния (IV) к гидролизу при высоких значениях pH [1], [2] значительно затрудняет синтез и выделение его комплексов из водного раствора. В ходе работы было исследовано поведение смеси гафний(IV)-комплексон в водном растворе при различных значениях pH, в результате чего были усовершенствованы методики получения, предложенные ранее [3] и установлены оптимальные условия для получения и выделения данных хелатов.

Так, реакция образования комплексов  $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}[\text{Hf}_2(\text{dpta})_2]$ , вероятно, протекает быстрее, чем гидролиз катионов гафния, что позволяет получать их с большими выходами в широком диапазоне pH = 3-6. В то же время в случае  $\text{Na}[\text{HfДТРА}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$  лучше всего вести синтез при pH = 3-4, так как только в этом случае можно получить чистый продукт без примесей. При повышении pH в случае ДТРА наблюдается большое количество примеси натриевой соли, а в случае CDTA параллельно начинает протекать гидролиз катионов гафния (IV), что приводит к большому количеству примесей гидроксида гафния в конечном продукте.

Все исследования подтверждены результатами ИК, ЯМР – спектроскопии и методом РСА монокристалла.

Данные комплексы могут выступать в роли контрастных веществ при диагностировании опухолей методом КТ. Биологические исследования  $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$  в 5% растворе глюкозы показали его низкую токсичность и хорошую контрастирующую способность.



**Рис.1.** Структура комплекса  $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , установленная методом РСА монокристалла.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ 18-13-00459.*

- [1] R. K. Chatterjee, S. K. Das, and S. K. Saha. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 251(1) (2002) 171–173.
- [2] P. I. Ivanov et al. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 258(3) (2003) 639–643.
- [3] Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. *Координационная химия* 18(6) (1992) 580.

# ИНФОРМАЦИЯ О СПОНСОРАХ



(ООО) «СокТрейд Ко»  
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе II, стр. 3  
Адрес для корреспонденции:  
119071, г. Москва, а/я 22  
Тел.+ 7(495) 604-44-14  
Факс: +7(495) 234-47-60  
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru  
www.soctrade.com

### *Уважаемые коллеги!*

Компаний SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями более 30 лидирующих мировых поставщиков лабораторного оборудования.

**Миссия нашей компании** - гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации, по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичными надежными приборами, которые наилучшим образом подходят под задачи наших заказчиков и обладают оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий осуществления аналитического контроля и исследования материалов:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашин – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности,
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учеными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнеров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

**Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!**



## 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.servisulab.ru](http://www.servisulab.ru)

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963



## 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 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.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными или токсичными веществами.

### Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки  
 Одна сторона (две стороны) 3 перчатки  
 Одна сторона (две стороны) 4 перчатки  
 Одинарная система газоочистки  
 Двойная система газоочистки

- 1200\*760\*900  
 - 1500\*760\*900  
 - 1900\*760\*900  
 - 600\*800\*850  
 - 600\*900\*850



### Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (AC), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N <sub>2</sub> , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сухой воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды MITCHELL	
Датчик содержания кислорода GNL-B5	





## Реализованные проекты



**Изготавливаем и интегрируем дополнительное оборудование**



Печь распашная с ретортой



Пылесос



Выкатные и подвижные полки

**СПИСОК УЧАСТНИКОВ,  
ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ  
ДОКЛАДЫ**

Александрова И.А. ....	117	Калинин И.А. ....	134
Алексеев А.А. ....	24	Кан А.С. ....	136
Алешкевич-Суслов Я.В. ....	63	Караваев И.А. ....	191
Ангеловский И.О. ....	119	Кендин М.П. ....	193
Антропов А.В. ....	64	Киселёва А.К. ....	138
Асанов Р.К. ....	166	Козлов М.И. ....	73
Ахмедов М.М. ....	121	Кондаков И.В. ....	75
Бахия Т. ....	123	Котцов С.Ю. ....	139
Благов М.А. ....	168	Кошелев Д.С. ....	77
Болтков Е.Д. ....	170	Крот А.Д. ....	37
Бузоверов М.Е. ....	172	Кубасов А.С. ....	141
Васильева А.А. ....	174	Кузнецов К.М. ....	79
Вертепов А.Е. ....	125	Кукинов А.А. ....	81
Владимирова Н.В. ....	176	Купасва А.Н. ....	83
Власова Ю.С. ....	178	Лазаренко Д.А. ....	143
Воробьёва А.А. ....	108	Лакиенко Г.П. ....	38
Восканян Л.А. ....	26	Лальбекова Р.С. ....	145
Вяльцев М.Б. ....	66	Левкевич Е.А. ....	110
Голубев А.В. ....	180	Леонтьев А.П. ....	84
Голубев Н.А. ....	182	Литонова Н.С. ....	40
Голубчиков Д.О. ....	127	Лопатин М.Ю. ....	197
Гордеева Е.О. ....	27	Львова Е.В. ....	42
Гордеева Е.О. ....	29	Маханёва А.Ю. ....	195
Графова В.П. ....	67	Мезенцев-Черкес И.В. ....	199
Гребенюк Д.И. ....	184	Миронов И.М. ....	44
Гужеченко А.Т. ....	31	Могучих Е.А. ....	46
Гурьянов К.Е. ....	186	Мороз Ю.Д. ....	146
Гусарова Е.А. ....	69	Моськин А.В. ....	200
Давыдов Д.А. ....	188	Муртазов А.Ф. ....	201
Деянков Д.А. ....	71	Назарова Х.Д. ....	148
Дьяконов А.К. ....	189	Немыгина Е.М. ....	48
Егорин Д.Д. ....	33	Одинаева А.Т. ....	86
Зоирова З.О. ....	129	Ординарцев А. ....	203
Кадакина А.В. ....	35	Орлова А.В. ....	88
Казакова Г.К. ....	130	Паперж К.О. ....	50
Каймонов М.Р. ....	132	Перанидзе К.Х. ....	150

Пленкин Д.С. ....	112
Подголин С.К. ....	152
Полевик А.О. ....	90
Полякова Т.Р. ....	52
Попеленский В.М. ....	154
Преображенский И.И. ....	156
Рогожин А.Ф. ....	92
Сабынина А.С. ....	113
Садилов И.С. ....	158
Сафин А.В. ....	54
Сидорук А.В. ....	94
Силкин И.Г. ....	205
Сотничук С.В. ....	114
Спивак Е.Я. ....	206
Стребков Д.А. ....	55
Строганова Е.А. ....	207
Татаренко А.Ю. ....	160
Титков В.В. ....	96
Тонян И.Р. ....	56
Тошев О.У. ....	162
Умиров У.Т. ....	209
Уханов А.С. ....	210
Фомкина А.С. ....	97
Хабилова С.Ю. ....	212
Хасанова С.С. ....	164
Целых Л.О. ....	99
Чарышникова З.А. ....	101
Черкащенко И.Р. ....	58
Шатилова А.С. ....	60
Шаульская М.Д. ....	213
Шаухин М.К. ....	215
Шевченко А.А. ....	103
Школяр В.Ю. ....	105
Шуляк А.Т. ....	217



Кафедра неорганической химии  
Химический факультет



«Буран» — советский  
орбитальный  
корабль-ракетоплан много-  
разовой транспортной  
космической системы,  
созданный в рамках  
программы  
«Энергия — Буран»

Автор идеи дизайна обложки — Р. В. Панин

Иллюстрации с сайта [www.buran.ru](http://www.buran.ru)