



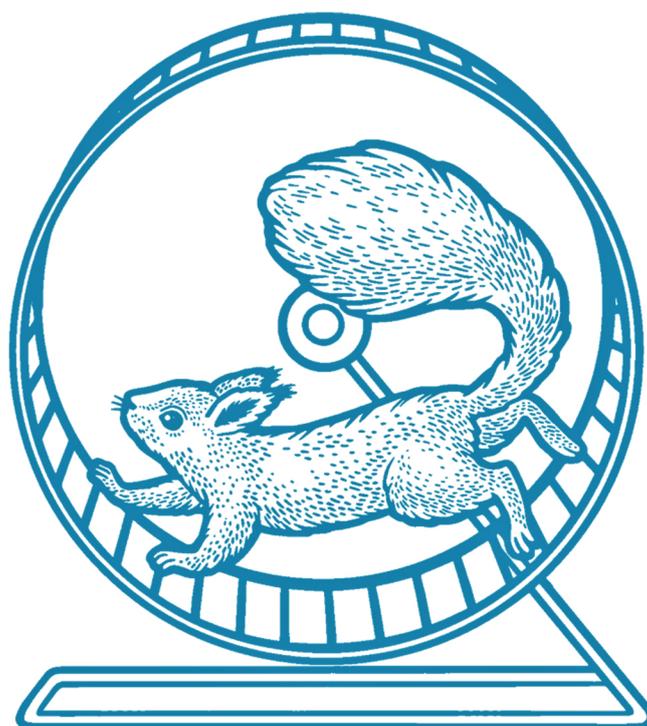
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**XXI Всероссийская конференция молодых ученых**

**«Актуальные проблемы неорганической химии:  
синхротронные и нейтронные методы  
в химии современных материалов»**

**Сборник тезисов**



Дом отдыха МГУ «Красновидово», 11-13 ноября 2022 г.

ISBN 978-5-6048945-0-7



9 785604 894507

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет  
и Факультет наук о материалах



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**XXI Всероссийская конференция молодых ученых  
«Актуальные проблемы неорганической химии:  
синхротронные и нейтронные методы в химии  
современных материалов»**

проводится при финансовой поддержке  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, грант №075-15-2021-1353

компаний СЕРВИСЛАБ, СОКТРЕЙД  
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

и технической поддержке компании MESOL

Красновидово  
11-13 ноября 2022

**XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»** проводится в рамках выполнения *Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2027 годы* и посвящена актуальным вопросам применения методов синхротронного и нейтронного излучения для решения разнообразных задач неорганической химии и материаловедения. Стремительное развитие методов исследования, основанных на применении уникальных установок класса мегасайенс, даёт в руки ученых мощный инструментарий, позволяющий эффективно решать большое число фундаментальных и прикладных задач, ранее казавшихся недоступными.

Программа школы-конференции включает лекции, в которых ведущие ученые МГУ, университетов России, НИЦ "Курчатовский Институт" и институтов РАН расскажут о современных достижениях в области применения синхротронного и нейтронного излучения для решения задач неорганической химии и химии материалов, а также о перспективах развития этих методов в России. В рамках конференции пройдет стендовая сессия научных работ молодых ученых. Победители выступят с краткими устными сообщениями о результатах своей работы в заключительный день конференции.

## Программный комитет

<b>Сопредседатели:</b>	<b>Калмыков Степан Николаевич</b> д.х.н., вице-президент РАН, Химический факультет МГУ
	<b>Шевельков Андрей Владимирович</b> д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет МГУ
<b>Члены программного комитета:</b>	<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>Романчук Анна Юрьевна</b> к.х.н., ст. н.с Химический факультет МГУ

## Организационный комитет

<b>Председатель:</b>	<b>Морозов Игорь Викторович</b> д.х.н., проф. Химический факультет МГУ
<b>Члены организационного комитета:</b>	<b>Волкова Татьяна Борисовна</b> к.х.н. ООО "МЕСОЛ"
	<b>Вотякова Валерия Сергеевна</b> студент, Химический факультет МГУ
	<b>Глазунова Татьяна Юрьевна</b> к.х.н., ст. преп. Химический факультет МГУ
	<b>Гончаренко Виктория Евгеньевна</b> аспирант, Химический факультет МГУ
	<b>Зейнетдинова Галия Ряшитовна</b> Химический факультет МГУ
	<b>Кузнецова Елена Сергеевна</b> к.х.н., м.н.с. Химический факультет МГУ
	<b>Лиханов Максим Сергеевич</b> к.х.н., н.с. Химический факультет МГУ
	<b>Пушихина Ольга Сергеевна</b> аспирант, Химический факультет МГУ
	<b>Фёдорова Анна Александровна</b> к.х.н., доцент. Химический факультет МГУ
<b>Ответственный секретарь:</b>	<b>Воробьёва Анна Андреевна</b> студент, Химический факультет МГУ

## Контакты

Сайт конференции	<a href="http://www.apinch.ru">www.apinch.ru</a>
Электронный адрес	<a href="mailto:apinch.inorg@gmail.com">apinch.inorg@gmail.com</a> , <a href="mailto:head@inorg.chem.msu.ru">head@inorg.chem.msu.ru</a>

## Программа конференции

### Пятница 11 ноября

12:45	Отъезд от здания Химического факультета
15:30 – 16:30	Регистрация, поселение, кофе, чай
16:30	<b>Торжественное открытие конференции</b>
16:55 – 17:30 <u>Лекция 1</u>	д.х.н., вице-президент РАН <b>Калмыков Степан Николаевич</b> Декан Химического факультета МГУ, зав. кафедрой радиохимии <i>Вступительное слово</i>
17:35 – 18:10 <u>Лекция 2</u>	к.ф.-м.н. <b>Марченков Никита Владимирович</b> Руководитель Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, НИЦ «Курчатовский институт» <i>«Синхротронные и нейтронные исследования в НИЦ «Курчатовский институт»: текущий статус и перспективы»</i>
18:15 – 18:35	Перерыв, кофе, чай
18:40 – 19:15 <u>Лекция 3</u>	к.х.н. <b>Ретивов Василий Михайлович</b> Заместитель директора по химическим исследованиям и технологиям, НИЦ «Курчатовский институт» <i>«Многоцелевые сцинтилляционные материалы со структурой граната для детекторов в синхротронно-нейтронных исследованиях»</i>
19:20 – 19:55 <u>Лекция 4</u>	д.ф.-м.н., профессор <b>Солдатов Александр Владимирович</b> Научный руководитель направления науки о материалах, Южный Федеральный университет <i>«Спектроскопия XANES: operando диагностика 3D структуры материалов в режиме реального времени»</i>
20:00 – 21:00	Ужин

## Суббота 12 ноября

9:00 – 9:40	Завтрак
9:45 – 10:20 <u>Лекция 5</u>	к.х.н., PhD in physics <b>Гербер Евгений Александрович</b> Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии <i>«Применение синхротронного излучения в химии f-элементов»</i>
10:25 – 11:00 <u>Лекция 6</u>	д.т.н., профессор <b>Сычев Максим Максимович</b> Начальник сектора НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» <i>«Применение излучения в синтезе и исследовании материалов фотоники»</i>
11:05 – 11:40 <u>Лекция 7</u>	д.х.н., член-корр. РАН <b>Гудилин Евгений Алексеевич</b> Зав. кафедрой наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ <i>«Антиструктурные дефекты в перовскитах»</i>
11:45 – 12:05	Перерыв, кофе, чай
12:10 – 12:45 <u>Лекция 8</u>	д.ф.-м.н. <b>Зубавичус Ян Витаутасович</b> Заместитель директора по научной работе ЦКП «СКИФ» <i>«Статус реализации проекта создания источника синхротронного излучения СКИФ в наукограде Кольцово Новосибирской области»</i>
12:50 – 13:25 <u>Лекция 9</u>	к.ф.-м.н. <b>Иванов Дмитрий Анатольевич</b> Зав. лаб. инженерного материаловедения, Химический факультет МГУ Руководитель направления «Биоматериалы», НТУ «Сириус» <i>«Разработка новых in situ методов исследования материалов на синхротронных источниках»</i>
13:30 – 14:10	Обед
14:15 – 14:50 <u>Лекция 10</u>	д.х.н., профессор РАН <b>Лысенко Константин Александрович</b> Зав.лаб. строения конденсированных систем, Химический факультет МГУ <i>«Что можно сделать на лабораторном монокристалльном дифрактометре, пока «строится» синхротронный источник»</i>
14:55 – 15:30 <u>Лекция 11</u>	к.х.н. <b>Алиев Рамиз Автандилович</b> Начальник лаборатории радионуклидов и радиофармпрепа- ратов Курчатовского комплекса НБИКС - природоподобных технологий, НИЦ «Курчатовский институт» <i>«Роль неорганической химии в создании нового поколения радиофармпрепаратов»</i>
16:00 – 19:00	Стендовая сессия работ молодых ученых
20:00 – 21:30	Банкет

## Воскресенье 13 ноября

9:00 – 9:55	Завтрак
10:00 – 10:35 <u>Лекция 12</u>	д.ф.-м.н., доцент <b>Турищев Сергей Юрьевич</b> Зав. кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет <i>«Расширение методов спектроскопии и микроскопии функциональных материалов в ультрамягкой рентгеновской области синхротронного излучения»</i>
10:40 – 11:15 <u>Лекция 13</u>	д.х.н. <b>Словохотов Юрий Леонидович</b> Институт проблем управления РАН <i>«Физические методы исследования вещества с использованием СИ в химии и химико-материаловедческих учебных курсах»</i>
11:20 – 11:40	Перерыв, кофе, чай
11:45 – 12:20 <u>Лекция 14</u>	д.х.н., профессор РАН <b>Хрусталёв Виктор Николаевич</b> Зав. кафедрой неорганической химии, Российский университет дружбы народов <i>«Супрамолекулярная химия: необычные полиядерные и каркасные структуры»</i>
12:25 – 13:30	<b>Доклады победителей.</b> <b>Награждение победителей и призеров стендовой сессии.</b> <b>Закрытие конференции. Общее фото.</b>
13:35 – 14:20	Обед
15:00	Отъезд участников из Дома отдыха

# **Информация о лекторах**

## Калмыков Степан Николаевич

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

Вице-президент РАН, профессор,  
доктор химических наук, заведующий кафедрой радиохимии,  
декан Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Научные интересы:** радиохимия и радиохимическая технология, ядерная медицина, новые методы выделения, разделения, концентрирования радионуклидов.

**Публикации:** Автор 325 статей в рецензируемых научных журналах, 12 патентов, 8 монографий.

### **Наиболее значимые публикации:**

1. A. P. Novikov, S. 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. S. N. Kalmykov and G. R. Choppin, *Mixed  $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  complex formation at different ionic strengths*, *Radiochimica Acta* **88** (2000), 603–606
4. K. O. Kvashnina, A. Yu. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, E. Gerber, A. Trigub, A. Rossberg, S. Weiss, K. Popa, O. Walter, R. Caciuffo, A. C. Scheinost, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov, *A Novel Metastable Pentavalent Plutonium Solid Phase on the Pathway from Aqueous Plutonium(VI) to  $\text{PuO}_2$  Nanoparticles*, *Angew.Chem.Int.Ed.* **58** (2019), 17558–17562
5. E. Gerber, A. Yu. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, A. Rossberg, Ch. Hennig, G. B. M. Vaughan, A. Trigub, T. Egorova, S. Bauters, T. Plakhova, M. O. J. Y. Hunault, S. Weiss, S. M. Butorin, A. C. Scheinost, S. N. Kalmykov, K. O. Kvashnina, *The missing pieces of the  $\text{PuO}_2$  nanoparticle formation*, *Nanoscale*, **12** (2020), 12, 18039–18048

## Марченков Никита Владимирович

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

*Кандидат физико-математических наук, руководитель Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», заместитель директора по молодежной научной политике ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Председатель Координационного совета по делам молодежи в научной и образовательной сферах Совета при Президенте РФ по науке и образованию*

**Научные интересы:** синхротронные и нейтронные исследования, природоподобные технологии, кристаллические материалы, пьезоэлектрический эффект

**Публикации:** более 30 статей

### Наиболее значимые публикации:

1. А.Г. Куликов, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, В.А. Ломонов, А.В. Виноградов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук. *Перестройка структуры кристаллов парателлурита в приповерхностном слое, вызванная миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле.* Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. В. 10.
2. Н.В. Марченков, А.Г. Куликов, И.И. Аткин, А.А. Петренко, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. *Метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл.* УФН. 2019. Т. 189. № 2. С.1-7.
3. A.G. Kulikov, A.E. Blagov, A.S. Ilin, N.V. Marchenkov, Yu.V. Pisarevskii, M.V. Kovalchuk. *Anisotropy and Kinetics of The Migration-Induced Layer Formation in TeO<sub>2</sub>.* // Journal of Applied Physics. 2020. 127, 065106.
4. P. Gureva, N. Marchenkov, A. Artemev, N. Artemiev, A. Belyaev, A. Demkiv and V. Shishkov. *Measurement of small deformations of the crystal lattice by the method of diffraction of synchrotron radiation at angles near  $\pi$ .* // Journal of Applied Crystallography. 2020. V. 53(3). P. 734-740.
5. М. В. Ковальчук, А. Е. Благов, Н. В. Марченков, Р. А. Сенин, А. В. Таргонский. *Источник синхротронного излучения четвертого поколения с рентгеновским лазером на свободных электронах «Сила»: концепция ускорительно-накопительного комплекса.* 2022. Кристаллография. 2022, Т. 67. № 5, стр. 726-734

## Ретивов Василий Михайлович

<https://istina.msu.ru/workers/25736711>

*Кандидат химических наук, заместитель директора НИЦ «Курчатовский институт» по химическим исследованиям и технологиям*

**Научные интересы:** аналитическая химия, технология неорганических веществ, получение и изучение свойств сцинтилляционной керамики, метрология, анализ высокочистых веществ, использование естественнонаучных методов в анализе объектов культурного наследия

**Публикации:** 1 глава в монографии, 10 патентов, более 80 статей и тезисов докладов

### Наиболее значимые публикации:

1. Fedorov A., Komendo I., Amelina A., Gordienko E., Gurinovich V., Guzov V., Dosovitskiy G., Kozhemyakin V., Kozlov D., Lopatik A., Mechinsky V., Retivov V. *GYAGG/<sup>6</sup>LiF composite scintillation screen for neutron detection* // Nuclear Engineering and Technology. 54 (3) (2022): 1024-1029.
2. Korzhik M., Abashev R., Fedorov A., Dosovitskiy G., Gordienko E., Kamenskikh I., Kazlou D., Kuznetsova D., Mechinsky V., Pustovarov V., Retivov V., Vasil'ev A. *Towards effective indirect radioisotope energy converters with bright and radiation hard scintillators of (Gd,Y)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> family* // Nuclear Engineering and Technology. 54 (7) (2022): 2579 – 2585.
3. M. Korzhik, V. Retivov, A. Bondarau, G. Dosovitskiy, V. Dubov, I. Kamenskikh, P. Karpuk, D. Kuznetsova, V. Smyslova, V. Mechinsky, V. Pustovarov, D. Tavrnov, E. Tishchenko, A. Vasil'ev. *Role of the Dilution of the Gd Sublattice in Forming the Scintillation Properties of Quaternary (Gd,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce Ceramics* // Crystals. 12 (9) (2022): 1196.
4. Karpyuk P., Shurkina A., Kuznetsova D., Smyslova V., Dubov V., Dosovitskiy G., Korzhik M., Retivov V., Bondarev A. *Effect of Sintering Additives on the Sintering and Spectral-Luminescent Characteristics of Quaternary GYAGG:Ce Scintillation Ceramics* // Journal of Electronic Materials. 51 (2022): 6481– 6491.
5. Dosovitskiy G., Karpyuk P., Gordienko E., Kuznetsova D., Vashchenkova E., Volkov P., Retivov V., Dormenev V., Brinkmann K.-T., Zaunick H.-G., Mechinsky V., Fedorov A., Slusar I., Dosovitskiy A., Korzhik M. *Neutron detection by Gd-loaded garnet ceramic scintillators* // Radiation Measurements. 126 (2019): 106133.

## Солдатов Александр Владимирович

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7102129914>

*Доктор физико-математических наук, профессор, научный руководитель направления науки о материалах и синхротронно-нейтронные исследования Южного федерального университета*

**Научные интересы:** функциональные наноматериалы, нанодиагностика локальной атомной и электронной структур материалов, синхротронное излучение, рентгеновская спектроскопия поглощения, суперкомпьютерное моделирование, машинное обучение

**Публикации:** 1 книга, 8 патентов, более 450 статей, индекс Хирша 37

### **Наиболее значимые публикации:**

1. A. Martini, S. A. Guda, A. A. Guda, G. Smolentsev, A. Algasov, O. Usoltsev, M. A. Soldatov, A. Bugaev, Yu. Rusalev, C. Lamberti, A. V. Soldatov. *PyFitit: the software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms* // Computer Physics Communications 250 (2020) 107064.
2. A. A. Guda, S. A. Guda, A. Martini, A. N. Kravtsova, A. Algasov, A. Bugaev, S. P. Kubrin, L. V. Guda, P. Šot, J. A. van Bokhoven, C. Copéret and A. V. Soldatov. *Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms* // Computational Materials 7 (2021) 203.
3. K. Janssens, A. L. Bugaev, E. G. Kozyr, V. Lemmens, A. A. Guda, O. A. Usoltsev, S. Smolders, A. V Soldatov, D. E. De Vos. *Evolution of the active species of homogeneous Ru hydrodeoxygenation catalysts in ionic liquids* // Chemical Science. 13 (2022) 1025.
4. David Trummer, Keith Searles, Alexander Algasov, Sergey A. Guda, Alexander V. Soldatov, Harry Ramanantoanina, Olga V. Safonova, Alexander A. Guda, and Christophe Copéret. *Deciphering the Phillips Catalyst by Orbital Analysis and Supervised Machine Learning from Cr Pre-edge XANES of Molecular Libraries* // Journal of the American Chemical Society 143 (2021) 7326.
5. J. Vercammen, M. Bocus, S. Neale, Aram Bugaev, S. Van Minnebruggen, J. Hajek, P. Tomkins, Alexander Soldatov, A. Krajnc, G. Mali, V. Van Speybroeck, D. E. De Vos. *Shape-Selective C-H Activation of Aromatics to Biaryllic Compounds Using Molecular Palladium in Zeolites* // Nature Catalysis 3 (2020) 1002.

## Гербер Евгений Александрович

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

*Кандидат химических наук, PhD in physics, учебный мастер I-й категории*

**Научные интересы:** химия актинидов, синхротронные методы исследования твердого тела, синтез наночастиц

**Публикации:** 9 статей

### Наиболее значимые публикации:

1. E. Gerber, A. Y. Romanchuk, S. Weiss, A. Kuzenkova, M. O.J.Y. Hunault, S. Bauters, A. Egorov, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov and K. O. Kvashnina. *To form or not to form: PuO<sub>2</sub> nanoparticles at acidic pH.* // Environmental science: Nano, (2022), 9, 1509-1518.
2. E. Gerber, A. Y. Romanchuk, S. Weiss, S. Bauters, B. Schacherl, T. Vitova, R. Hübner, S. Shams Aldin Azzam, D. Detollenaere, D. Banerjee, S. M. Butorin, S. N. Kalmykov and K. O. Kvashnina, *Insight into the structure–property relationship of UO<sub>2</sub> nanoparticles.* // Inorg. Chem. Front., (2021), 8, 1102–1110.
3. L. Amidani, G. B. M. Vaughan, T. V. Plakhova, A. Y. Romanchuk, E. Gerber, R. Svetogorov, S. Weiss, Y. Joly, S. N. Kalmykov and K. O. Kvashnina, *The Application of HEXS and HERFD XANES for Accurate Structural Characterisation of Actinide Nanomaterials: The Case of ThO<sub>2</sub>.* // Chem. – A Eur. J., (2021), 27, 252–263.
4. E. Gerber, A. Y. Romanchuk, I. Pidchenko, L. Amidani, A. Rossberg, C. Hennig, G. B. M. Vaughan, A. Trigub, T. Egorova, S. Bauters, T. Plakhova, M. O. J. Y. Hunault, S. Weiss, S. M. Butorin, A. C. Scheinost, S. N. Kalmykov and K. O. Kvashnina, *The missing pieces of the PuO<sub>2</sub> nanoparticle puzzle.* // Nanoscale, (2020), 12, 18039–18048.
5. Kvashnina, K.; Romanchuk, A.; Pidchenko, I.; Amidani, L.; Gerber, E.; Trigub, A.; Rossberg, A.; Weiss, S.; Popa, K.; Walter, O.; Caciuffo, R.; Scheinost, A.; Butorin, S.; Kalmykov S. *A Novel Meta-Stable Pentavalent Plutonium Solid Phase on the Pathway from Aqueous Pu(VI) to PuO<sub>2</sub> Nanoparticles.* // Angew. Chemie Int. Ed. (2019), 58, 1-6.

## Сычев Максим Максимович

<https://www.researchgate.net/profile/Maxim-Sychov>

*Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института, начальник сектора НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», лауреат премии им. И.В. Гребенщикова РАН*

**Научные интересы:** аддитивные технологии, химия твердого тела

**Публикации:** 10 монографий, 20 патентов, более 100 статей

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Sychov M.M. *Conversion of radioactive decay energy to electricity* /A.G. Kavetsky, S.P. Meleshkov, M.M. Sychov // *Polymers, Phosphors and Voltaics for Radioisotope Microbatteries*/ M.M. Sychov [et.al.]. – CRC Press, 2002. Chap. 1. – P. 1-38.
2. *Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов* / М.М. Сычев [и др.]; под.ред. С.В. Мякин, М.М. Сычев, И.В. Васильева. – СПб.: Изд-во ПГУПС, 2006. – 104с.
3. Сычев М.М. *Физическая химия твердого тела* / В.Г.Корсаков, М.М. Сычев, С.В. Мякин. – СПб.: Изд-во ПГУПС, 2008, – 176с.
4. В.Г. Корсаков, М.М. Сычев, С.В. Мякин, Л.Б. Сватовская. *Химическая диагностика материалов*. СПб.: Петербургский государственный университет путей сообщения, 2010. - 225 с., ISBN 978-5-7641-0254-2, УДК 66.012:541.124.16:53.082.8.
5. Сычев М.М. *Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов* / М.М. Сычев, Т.С. Минакова, // Санкт-Петербург: Химиздат, 2022. – 288 с. ISBN 978-5-93808-382-0.

## 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, заведующий кафедрой наноматериалов ФНМ МГУ*

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

**Публикации:** 381 статья, 9 книг, 32 патента

### **Наиболее значимые публикации:**

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

## Зубавичус Ян Витаутасович

<https://istina.msu.ru/workers/50460011>;  
<https://sciact.catalysis.ru/ru/public/profile/2210>; <https://sr.catalysis.ru/author/219>

*Доктор физико-математических наук,  
заместитель директора по научной работе ЦКП «СКИФ»,  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово*

**Научные интересы:** рентгеновское синхротронное излучение, методическое развитие, рентгеновская дифракция, спектроскопия XAFS, наноматериалы

**Публикации:** 3 патента, более 450 статей

### Наиболее значимые публикации:

1. А.В. Бухтияров, В.И. Бухтияров, А.Н. Журавлев, К.В. Золотарев, Я.В. Зубавичус, Е.Б. Левичев, Н.А. Мезенцев, А.Д. Николенко, П.А. Пиминов, И.Н. Чуркин. *Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов” (ЦКП “СКИФ”)* // Кристаллография. 67 (2022) 742.
2. A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus. *Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A. 603 (2009) 95.
3. Y. Zubavichus, A. Shaporenko, M. Grunze, M. Zharnikov. *Innershell absorption spectroscopy of amino acids at all relevant absorption edges* // Journal of Physical Chemistry A. 109 (2005) 6998.
4. Y. Zubavicus, M. Grunze. *New insights into the structure of water with ultrafast probes* // Science. 304 (2004) 5673.
5. Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов. *Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях* // Успехи химии. 70 (2001) 429.

## Иванов Дмитрий Анатольевич

<http://istina.msu.ru/profile/divanov>

*Заведующий Лабораторией инженерного материаловедения МГУ,  
руководитель направления «Биоматериалы» НТУ Сириус,  
кандидат физико-математических наук*

**Научные интересы:** частично-кристаллические и жидкокристаллические полимеры, рентгеноструктурный анализ, нанокалориметрия

**Публикации:** 10 патентов, более 200 статей

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Egor A. Bersenev, Evgeniia A. Nikitina, Sergei S. Sheiko, Dimitri A. Ivanov *Bottlebrush Elastomers with Crystallizable Side Chains: Monitoring Configuration of Polymer Backbones in the Amorphous Regions during Crystallization* // ACS Macro Letters (2022) 11(9), 1085–1090.
2. Erfan Dashtimoghadam, Mitchell Maw, Andrew N. Keith, Foad Vashahi, Yulia D. Gordievskaya, Elena Yu. Kramarenko, Abdelaziz Lallam, Egor A. Bersenev, Dimitri A. Ivanov, Yuan Tian, Andrey V. Dobrynin,1 Mohammad Vatankhah-Varnosfaderani, Sergei S. Sheiko. *Super-soft, firm, and strong elastomers toward replication of tissue viscoelastic response* // Materials Horizons (2022). DOI: 10.1039/D2MH00844K.
3. Alexey P. Melnikov, Martin Rosenthal, Dimitri A. Ivanov. *What Thermal Analysis Can Tell Us About Melting of Semicrystalline Polymers: Exploring the General Validity of the Technique* // ACS Macro Letters 7 (2018) 1426–1431.
4. Mohammad Vatankhah-Varnosfaderani, Andrew N. Keith, Yidan Cong, Heyi Liang, Martin Rosenthal, Michael Sztucki, Charles Clair, Sergei Magonov, Dimitri A. Ivanov, Andrey V. Dobrynin, Sergei S. Sheiko *Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration* // Science 359 (2018) 1509–1513.
5. M. Rosenthal, D. Doblaz, J.J. Hernandez, Ya.I. Odarchenko, M. Burghammer, E. Di Cola, D. Spitzer, A.E. Antipov, L.S. Aldoshin, and D.A. Ivanov. *High-Resolution Thermal Imaging with a Combination of Nano-Focus X-ray Diffraction and Ultra-Fast Chip Calorimetry* // Journal of Synchrotron Radiation 21 (2014) 223-228.

## Лысенко Константин Александрович

<https://istina.msu.ru/profile/kostya@ineos.ac.ru>

*Профессор кафедры физической химии химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией строения  
конденсированных систем, доктор химических наук, профессор РАН*

**Научные интересы:** структурная химия, материаловедение, физика твердого тела, квантовая химия, супрамолекулярная химия

**Публикации:** 901 публикация (в том числе 5 обзорных), индекс Хирша 47

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Michael G Medvedev, Ivan S Bushmarinov, Jianwei Sun, John P Perdew, Konstantin A Lyssenko. *Density functional theory is straying from the path toward the exact functional* // Science 355 (2017) 6320. DOI: [10.1126/science.aah5975](https://doi.org/10.1126/science.aah5975).
2. Ivan S Neretin, Konstantin A Lyssenko, Mikhail Yu Antipin, Yuri L Slovokhotov, Olga V Boltalina, Pavel A Troshin, Andrei Yu Lukonin, Lev N Sidorov, Roger Taylor. *C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, a Flattened Fullerene: Alias a Hexa-Substituted Benzene* // Angewandte Chemie (2000) 112(18) 3411-3414.
3. Svetlana V Eliseeva, Dmitry N Pleshkov, Konstantin A Lyssenko, Leonid S Lepnev, Jean-Claude G Bünzli, Natalia P Kuzmina. *Highly Luminescent and Triboluminescent Coordination Polymers Assembled from Lanthanide  $\beta$ -Diketonates and Aromatic Bidentate O-Donor Ligands* // Inorganic Chemistry (2010) 49(20) 9300-9311.
4. Lada N Puntus, Konstantin A Lyssenko, Mikhail Yu Antipin, Jean-Claude G Bünzli. *Role of inner-and outer-sphere bonding in the sensitization of EuIII-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data* // Inorganic Chemistry (2008) 43(23) 11095-11107.
5. Roland Boese, Mikhail Yu Antipin, Dieter Bläser, Konstantin A Lyssenko. *Molecular crystal structure of acetylacetone at 210 and 110 K: Is the crystal disorder static or dynamic?* // The Journal of Physical Chemistry B (1998) 102(44) 8654-8660.

## Алиев Рамиз Автандилович

[https://istina.msu.ru/profile/ramiz\\_ali](https://istina.msu.ru/profile/ramiz_ali)

*Кандидат химических наук, начальник лаборатории радионуклидов  
и радиофармпрепаратов НИЦ «Курчатовский институт»*

**Научные интересы:** производство радионуклидов, ядерные реакции, радиоактивность окружающей среды

**Публикации:** 4 книги, 2 патента, более 50 статей

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Алиев Р.А., Калмыков С.Н. *Радиоактивность. С.-Пб.: Лань (2013), 304 с.*
2. Moiseeva, A.N., Aliev, R.A., Unezhev, V.N., Zagryadskiy, V.A., Latushkin, S.T., Aksenov, N. V., Gustova, N.S., Voronuk, M.G., Starodub, G.Y., Ogloblin, A.A. *Cross section measurements of  $^{151}\text{Eu}(\beta\text{He},5n)$  reaction: new opportunities for medical alpha emitter  $^{149}\text{Tb}$  production. // Scientific Reports. 10 (2020) 508.*
3. Miroshnikov, A., Flint, M., Asadulin, E., Aliev, R., Shiryaev, A., Kudikov, A., Khvostikov, V. *Radioecological and geochemical peculiarities of cryoconite on Novaya Zemlya glaciers. // Scientific Reports. 11 (2021) 23103.*
4. Moiseeva, A.N., Aliev, R.A., Furkina, E.B., Novikov, V.I., Unezhev, V.N., *New method for production of  $^{155}\text{Tb}$  via  $^{155}\text{Dy}$  by irradiation of  $^{nat}\text{Gd}$  by medium energy alpha particles. // Nuclear Medicine Biology. 106–107 (2022) 52.*
5. Aliev, R.A., Ermolaev, S. V., Vasiliev, A.N., Ostapenko, V.S., Lapshina, E. V., Zhuikov, B.L., Zakharov, N. V., Pozdeev, V. V., Kokhanyuk, V.M., Myasoedov, B.F., Kalmykov, S.N., 2014. *Isolation of Medicine-Applicable Actinium-225 from Thorium Targets Irradiated by Medium-Energy Protons. // Solvent Extr. Ion Exch. 32 (2014) 468.*

## Турищев Сергей Юрьевич

<https://istina.msu.ru/workers/2418602>

*Доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой общей физики физического факультета Воронежского  
государственного университета*

**Научные интересы:** Атомное и электронное строение функциональных материалов и структур на их основе включая биогридные, рентгеноэлектронная спектроскопия, синхротронные исследования

**Публикации:** 1 глава в коллективной монографии, 3 учебных пособия, 1 патент, более 100 статей

### **Наиболее значимые публикации:**

1. T. Ming, S. Turishchev, A. Schleusener, E. Parinova, D. Koyuda, O. Chuvenkova, M. Schulz, B. Dietzek, V. Sivakov. *Silicon Suboxides as Driving Force for Efficient Light-Enhanced Hydrogen Generation on Silicon Nanowires* // Small. - 2021. - P. 2007650-1-6. DOI: 10.1002/sml.2020076500.
2. M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, E.V. Parinova, V. Sivakov, S.Yu. Turishchev. *Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling* // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2019. - Vol. 99. - P. 28-33. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.04.006.
3. S.Yu. Turishchev, D. Marchenko, V. Sivakov, etc. *On the possibility of PhotoEmission Electron Microscopy for E. coli advanced studies* // Results in Physics. - 2020. - Vol. 16. - P. 102821 -1 -3. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102821.
4. Turishchev S.Yu., Parinova E.V., Pisliaruk A.K., etc. *Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy* // Scientific Reports - 2019. - V.9., № 8066. - P.1-7. DOI: 10.1038/s41598-019-44555-y.
5. Vladimir A. Terekhov, Sergey Y. Turishchev, and Evelina P. Domashevskaya *Systems of silicon nanocrystals and their peculiarities (Chapter 5)* // Silicon Nanomaterials Sourcebook. Volume Two. Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices. Ed. Klaus D. Sattler. (Part 1. Arrays, hybrids and core-shell): CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017, - P.45 (664). ISBN 9781498763783.

## Словохотов Юрий Леонидович

[https://istina.msu.ru/profile/Slovokhotov\\_Y\\_L](https://istina.msu.ru/profile/Slovokhotov_Y_L)

*Доктор химических наук, в.н.с. Института проблем управления РАН*

**Научные интересы:** кристаллография, структурные исследования, физическое и математическое моделирование в экономике и науках об обществе

**Публикации:** 3 книги, более 150 статей

### **Наиболее значимые публикации:**

1. Словохотов Ю.Л. *Основы кристаллохимии*. М.: изд-во КДУ (2020).
2. Артамонов В.А., Словохотов Ю.Л. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Академия, (2005).
3. Slovokhotov Y.L. *Organic crystallography: three decades after Kitajgorodskii* // Structural Chemistry, 30 (2019), 551.
4. Slovokhotov Y.L. *'Bad' distributions of good data: unusual statistics of structural databases* // Structural Chemistry, 27 (2016), 389.
5. Словохотов Ю.Л., Неретин И.С., *К построению модульной модели распределенного интеллекта*, Труды Института системного программирования РАН, т. 30 (2018), вып. 3, с. 341.

**~10 авторских учебных курсов с 1992 г. по настоящее время, включая:**

1. Общий курс кристаллохимии для химфака, ФФФХИ, Бакинского филиала МГУ (совместно с А.И. Абрамович), 2006-2016 г.г.
2. Спецкурс «Пространственные группы» (совместно с А.М. Банару), химфак МГУ, 2011-2012 г.г.
3. «Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ», Бакинский филиал МГУ, 2014-2015 г.г.
4. Общий курс кристаллохимии и структурной химии для ФНМ МГУ, с 2006 г. по н./вр.
5. Спецкурс для магистрантов ФНМ МГУ «Рентгеновские методы исследования вещества с использованием СИ» с 2012 г. по н./вр.
6. Межфакультетский курс «Физика общества» с 2015 г. по н./вр.

## Хрусталеv Виктор Николаевич

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

*Профессор РАН, Доктор химических наук,  
Заведующий Кафедрой неорганической химии,  
Директор Объединенного института химических исследований  
Российского университета дружбы народов (РУДН)*

**Научные интересы:** структурные аспекты химии элементов 14 и 16 групп в необычном валентном состоянии и/или координационном окружении, природа химической связи и специфических невалентных взаимодействий, супрамолекулярная химия, фазовые переходы в твердом состоянии и псевдосимметрия

**Публикации:** 3 монографии, 6 патентов, более 800 статей

### Недавние публикации по теме доклада:

1. Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталеv В.Н. *Металлорганосилоксаны: современные концепции и методы*. Монография. М.: РУДН (2018) 265 с.
2. Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталеv В.Н. *Металлоксидные кластеры в элементорганических матрицах*. Монография. М.: РУДН (2020) 176 с.
3. G.S. Astakhov, V.N. Khrustalev, M. Dronova, E.I. Gutsul, A.A. Korlyukov, D. Gelman, Ya.V. Zubavichus, D. Novichkov, A.L. Trigub, E.S. Shubina, A.N. Bilyachenko. *Cage-like manganese silsesquioxanes. Features of synthesis, unique structure, and catalytic activity in oxidative amidations* // Inorganic Chemistry Frontiers. 9 (2022) 4525.
4. A.N. Bilyachenko, E.I. Gutsul, V.N. Khrustalev, G.S. Astakhov, A.Yu. Zueva, Ya.V. Zubavichus, M.V. Kirillova, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, P.V. Dorovatovskii, E.S. Shubina, A.M. Kirillov, G.B. Shul'pin. *Acetone factor in the design of Cu<sub>4</sub>, Cu<sub>6</sub>, and Cu<sub>9</sub>-based cage copper silsesquioxanes: synthesis, structural features, and catalytic functionalization of alkanes* // Inorganic Chemistry. 61 (2022) 14800.
5. A.N. Bilyachenko, V.N. Khrustalev, A.Y. Zueva, E.M. Titova, G.S. Astakhov, Ya.V. Zubavichus, etc. *A Novel family of cage-like (CuLi, CuNa, CuK)-phenylsilsesquioxane complexes with 8-hydroxyquinoline ligands: synthesis, structure, and catalytic activity* // Molecules. 27 (2022) 6205.

# СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

**Секция I.** Применение синхротронного и нейтронного излучения в неорганической химии и химии материалов

**Секция II.** Получение и применение наноматериалов

**Секция III.** Получение и свойства новых функциональных материалов

**Секция IV.** Синтез и исследование новых неорганических соединений с функциональными свойствами

**Секция V.** Синтез и свойства координационных соединений

№	Авторы, название
<b>Секция I</b>	
<b>A1</b>	<b>Абукаев А.Ф.,</b> Горбунова М.А., Иванов Д.А., Анохин Д.В. <i>Синхротронное исследование кинетики кристаллизации композитов на основе термопластичных полиуретанов и наночастиц серебра.</i>
<b>A2</b>	<b>Бурлакова М.А.,</b> Цымбаренко Д.М., Гребенюк Д.И. <i>Исследование полядерных гидроксотрифторацетатов РЗЭ с помощью метода полного рентгеновского рассеяния.</i>
<b>A3</b>	<b>Грапенко О.Ю.,</b> Козинкин А.В., Власенко В.Г., Морозова О.Н., Чепель А.А. <i>Рентгеновская фотоэлектронная и XANES спектроскопия полтитанатов калия интеркалированных ионами марганца.</i>
<b>A4</b>	<b>Гуторова С.В.,</b> Матвеев П.И., Новичков Д.А. <i>Сольватно-анионообменный механизм жидкостной экстракции: увеличенная ёмкость по U(VI) тетраденатными лигандами на основе фенантролина.</i>
<b>A5</b>	<b>Заболотный А.А.,</b> Чебышев К.А., Бережная Т.С., Тер-Оганесян Н.В. <i>Исследование кристаллической структуры твердых растворов <math>Pr_5Mo_{3-x}Nb_xO_{16+\delta}</math> методом дифракции нейтронов.</i>
<b>A6</b>	<b>Какулия Ю.С.,</b> Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Пелагина А.К., Рябцев С.В., Паринаова Е.В., Чумаков Р.Г., Лебедев А.М., Сиваков В. <i>Синхротронные исследования электронного и атомного строения МОСVD оксидов олова на нитевидном кремнии.</i>
<b>A7</b>	<b>Какулия Ю.С.,</b> Паринаова Е.В., Канюков Е.Ю., Сиваков В., Канькин С.В., Овсянников Р., Ляйтнейр Т., Турищев С.Ю. <i>Синхротронные исследования наночастиц меди локализованных в пористом <math>SiO_2</math> на кремнии для создания биосенсорных структур.</i>
<b>A8</b>	<b>Крот А.Д.,</b> Тригуб А.Л., Власова И.Э. <i>Структура комплексов U(VI), сорбированного на глинах группы смектита и смешаннослойных глинистых минералах.</i>
<b>A9</b>	<b>Кузенкова А.С.,</b> Романчук А.Ю., Светогоров Р.Д., Тригуб А.Л., Калмыков С.Н. <i>Применение синхротронных методов для изучения окислительно-восстановительного поведения <math>Pu(VI)</math>.</i>
<b>A10</b>	<b>Лексина У.М.,</b> Лемпорт П.С., Тригуб А.Л., Петров В.Г., Матвеев П.И. <i>Исследование координации пертехнетат-аниона рецепторами на основе урамина.</i>
<b>A11</b>	<b>Никитина Е.А.,</b> Иванов Д.А., Шейко С.С. <i>Синхротронное исследование процессов плавления и кристаллизации щёточных полимеров с кристаллизующимися боковыми цепями.</i>

<b>A12</b>	<b>Новичков Д.А.,</b> Тригуб А.Л., Калмыков С.Н., Квашнина К.О. <i>Современная рентгеновская спектроскопия XAS в лаборатории.</i>
<b>A13</b>	<b>Обысова С.Е.,</b> Чареев Д.А., Тригуб А.Л., Филимонова О.Н. <i>Состояние мышьяка в минералах и синтетических фазах, изученных методом рентгеновской спектроскопии поглощения.</i>
<b>A14</b>	<b>Полевик А.О.,</b> Ефимова А.С., Guilmeau E., Шевельков А.В. <i>Синтез, кристаллическая структура и свойства синтетических аналогов колюзита с ванадием и ниобием.</i>
<b>A15</b>	<b>Смирнова А.Д.,</b> Полякова Т.Р., Неволин Ю.М., Тригуб А.Л., Аверин А.А., Власова И.Э. <i>Оксиды урана как простейшие модели топливных урановых «горячих» частиц.</i>
<b>A16</b>	<b>Степанова А.В.,</b> Верченко В.Ю., Богач А.В., Миронов А.В., Шевельков А.В. <i>Кристаллическая структура и магнитные свойства нового слоистого теллурида железа <math>Fe_5AsTe_2</math>.</i>
<b>A17</b>	<b>Султановская А.С.,</b> Горбачев Е.А., Бете С., Диннебир Р., Казин П.Е. <i>Исследование однодоменных частиц гексаферритов М-типа, легированных алюминием, хромом, галлием, марганцем по отдельности, методом резонансной рентгеновской дифракции.</i>
<b>A18</b>	<b>Тетерин Ю.А.,</b> Плахова Т.В., Серегина И.Ф., Светогоров Р.Д., Тригуб А.Л., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. <i>Исследование растворимости и механизмов перекристаллизации наночастиц <math>ThO_2</math> в различных средах.</i>
<b>A19</b>	<b>Титова С.С.,</b> Осминкина Л.А., Парина Е.В., Кудрявцев А.А., Чумаков Р.Г., Лебедев А.М., Валеев Р.Г., Чукавин А.И., Бельтюков А.Н., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю. <i>Синхротронные исследования наночастиц пористого кремния совмещенных с клетками млекопитающих.</i>
<b>A20</b>	<b>Титова С.С.,</b> Осминкина Л.А., Цурикова У.А., Какулия Ю.С., Парина Е.В., Канныкин С.В., Чумаков Р.Г., Лебедев А.М., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю. <i>Влияние способа высушивания на состав и структуру поверхности нанопорошков пористого кремния, в том числе по данным синхротронных исследований</i>
<b>A21</b>	<b>Шептун И. Г.,</b> Смотряков В. Г., Чебышев К. А., Куприна Ю. А., Глазков В.П., Дюжева-Мальцева Е.В., Тер-Оганесян Н. В. <i>Структура поликристалла сложного оксида <math>PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3</math>.</i>

## Секция II

<b>B1</b>	<b>Вотякова В.С.,</b> Шэнь Т., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. <i>Меченные тритием мирамистин и ванкомицин в исследовании их адсорбции на наноалмазах детонационного синтеза.</i>
<b>B2</b>	<b>Гладких А.Ю.,</b> Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. <i>Увеличение яркости на 50% OLED на основе тербия благодаря введению наночастиц золота.</i>
<b>B3</b>	<b>Глазков Д.Р.,</b> Чижов А.С., Гулин А.А., Румянцева М.Н. <i>Синтез нанокристаллического <math>BiOBr</math> и исследование его сенсорных свойств.</i>
<b>B4</b>	<b>Графова В.П.,</b> Васильев Р.Б. <i>Синтез атомарно-тонких двумерных наночастиц <math>ZnSe</math> и управление положением экситонных переходов при обмене лигандов</i>
<b>B5</b>	<b>Гусарова Е.А.,</b> Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А. <i>Комбинаторный подход к получению многофункциональных гибридных материалов на основе оксида графена и органических соединений.</i>
<b>B6</b>	<b>Добровольский А.А.,</b> Приходченко П.В., Румянцева М.Н. <i>Сенсорные свойства нанокристаллического <math>SnO_2</math>, синтезированного пероксидным методом, при детектировании оксидов азота.</i>
<b>B7</b>	<b>Калинин И.А.,</b> Напольский К.С., Бограчев Д.А. <i>Темплатное электроосаждение металлических нанонитей: влияние естественной конвекции.</i>

<b>B8</b>	<b>Калинин И.А.,</b> Росляков И.В., Напольский К.С. <i>Исследование рекристаллизации пленок Ta/Pt для создания микронагревателей: влияние адгезионного слоя Ta.</i>
<b>B9</b>	<b>Каплин А.В.,</b> Еремина Е.А., Коробов М.В. <i>Синтез и сорбционные свойства порошков и мембран на основе оксида графита.</i>
<b>B10</b>	<b>Козлов Л.В.,</b> Маркелова М.Н. <i>Синтез тонких плёнок <math>\epsilon</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом МОСVD.</i>
<b>B11</b>	<b>Кузнецов М.Е.,</b> Кушнир С.Е., Росляков И.В., Лысков Н.В., Напольский К.С. <i>Влияние кристаллографической ориентации на скорость роста анодного оксида алюминия при анодировании в H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.</i>
<b>B12</b>	<b>Кутуков П.С.,</b> Румянцева М.Н., Чижов А.С. <i>Реакционная способность и сенсорные свойства нанокристаллических оксидов ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> в условиях фотоактивации.</i>
<b>B13</b>	<b>Левкевич Е.А.,</b> Закалюкин Р.М. <i>Наноккомпозит PbSnF<sub>4</sub>@OCУНТ – новый материал в составе гибридного катода фтор-ионного аккумулятора.</i>
<b>B14</b>	<b>Малинин Н.М.,</b> Платонов В.Б. <i>Наноккомпозиты ZnO/rGO для фотоактивируемого детектирования NO<sub>2</sub>.</i>
<b>B15</b>	<b>Митюшев Н.Д.,</b> Панин Г.Н., Баранов А.Н. <i>Фоторезистивные планарные структуры на основе оксида графена и углеродных наночастиц.</i>
<b>B16</b>	<b>Муравьев Д.В.,</b> Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. <i>Исследование образования дендритов натрия на «твёрдом» углероде как анодном материале для натрий-ионных аккумуляторов.</i>
<b>B17</b>	<b>Наумова А.Д.,</b> Звягина А.И., Калинина М.А. <i>Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких слоях органических хромофоров и наночастиц золота.</i>
<b>B18</b>	<b>Паперж К.О.,</b> Гутерман В.Е. <i>Методы управления морфологией и функциональными характеристиками платиносодержащих катализаторов</i>
<b>B19</b>	<b>Перекина Е.А.,</b> Корсаков И.Е., Баранов А.Н. <i>Гетероструктуры с полупроводниковыми слоями р-типа хромита меди (I) и п-типа наностержнями оксида цинка</i>
<b>B20</b>	<b>Попеленский В.М.,</b> Дорофеев С.Г., Винокуров А.А., Бубёнов С.С., Кононов Н.Н., Чередниченко К.А. <i>Рекристаллизация кремния в присутствии халькогенов.</i>
<b>B21</b>	<b>Сагитова А.С.,</b> Кривецкий В.В., Константинова Е.А. <i>Газовая чувствительность и Red-Ox-активность нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, легированного гетеровалентными добавками Cr(III) и Nb(V).</i>
<b>B22</b>	<b>Татаренко А. Ю.,</b> Жукова И.Н., Бойцова О. <i>Синтез эффективного фотокатализатора на основе углерод-содержащих слоистых метаструктур TiO<sub>2</sub> с использованием ПЭГ 400.</i>
<b>B23</b>	<b>Тимофеев Г.М.,</b> Малышев С.А., Шляхтин О.А. <i>Структура и процессы восстановления сложных оксидов Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4±δ</sub></i>
<b>B24</b>	<b>Черепанова Ю.М.,</b> Саполетова Н.А., Кушнир С.Е. <i>Получение одномерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с высокими коэффициентами добротности.</i>
<b>B25</b>	<b>Шариков С.В.,</b> Кушнир С.Е., Напольский К.С. <i>Оптимизация условий синтеза фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия с максимальным коэффициентом добротности.</i>
<b>B26</b>	<b>Ширин Н.А.,</b> Росляков И.В., Цымбаренко Д.М., Напольский К.С. <i>Управление скоростью зарождения пор при анодировании алюминия в электролите на основе ортофосфорной кислоты.</i>
<b>B27</b>	<b>Эшмаков Р.С.,</b> Константинова Е.А., Филатова Д.Г., Румянцева М.Н. <i>Синтез наноккомпозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> для газовых сенсоров.</i>

### Секция III

<b>C1</b>	<b>Астафуров М.О.,</b> Арабов Р.И., Ивченко А.В., Григорьева А.В. <i>Применение машинного обучения для анализа ГКР-спектров каталазы.</i>
<b>C2</b>	<b>Беликова Д.Е.,</b> Фатеев С.А., Лысенко А.К., Тарасов А.Б. <i>Повышение фотостабильности и улучшение оптоэлектронных свойств гибридных перовскитов за счёт модификации поверхности.</i>
<b>C3</b>	<b>Блинникова Д.А.,</b> Шевченко А.А., Цымбаренко Д.М. <i>Синтез и исследование пентафторпропионатов редкоземельных элементов и натрия в качестве прекурсоров для получения тонких плёнок <math>NaREF_4</math> методом МОСДС.</i>
<b>C4</b>	<b>Витковский В.В.,</b> Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. <i>Получение пористых плёнок анодного оксида алюминия, устойчивых при высоких температурах.</i>
<b>C5</b>	<b>Григорьев Г.С.,</b> Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Росляков И.В., Платонов В.Б., Хайрутдинова Д.Р. <i>Микропористые керамические композиты в системе <math>Ca_2P_2O_7</math>-<math>Ca_3(PO_4)_2</math>.</i>
<b>C6</b>	<b>Дернов Г.В.,</b> Захарченко Т.К., Исаев В.В. <i><math>Pb_3MeBr_2</math> (<math>Me=Bi, Sb</math>) — бифункциональные медиаторы разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов.</i>
<b>C7</b>	<b>Иброхимов М.М.,</b> Муродова Ш.Ш., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б. <i>Реакционно-связанные материалы на основе биогенного сырья и дигидрофосфатов аммония, калия и натрия.</i>
<b>C8</b>	<b>Каймонов М.Р.,</b> Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Шаталова Т.Б. <i>Исследование свойств композиционных керамических материалов, полученных в системе <math>Na_2O</math>-<math>CaO</math>-<math>SiO_2</math>-<math>P_2O_5</math>.</i>
<b>C9</b>	<b>Каниболоцкий А. В.,</b> Верченко В. Ю. <i>Магнитные 2D-материалы <math>FeAl_2S_4</math> и <math>FeAl_2Se_4</math>.</i>
<b>C10</b>	<b>Капелюшников А.С.,</b> Кушнир С.Е., Росляков И.В., Лысков Н.В., Напольский К.С. <i>Влияние кристаллографической ориентации алюминиевой подложки на особенности формирования анодного оксида алюминия в серной кислоте.</i>
<b>C11</b>	<b>Корников А.И.,</b> Козлов М.И., Уточникова В.В. <i>Пульсметр на основе разнолигандных комплексов европия-иттербия.</i>
<b>C12</b>	<b>Котцов С.Ю.</b> <i>Влияние гидрофобности ионогелей на основе Aliquat 336 на их экстракционные свойства</i>
<b>C13</b>	<b>Кузнецов А.И.,</b> Ваймугин Л.А., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Лиханов М.С., Филиппова Т.В. <i>Порошковая смесь для получения материалов в системе <math>CaO</math>-<math>K_2O</math>-<math>SO_3</math>-<math>H_2O</math>.</i>
<b>C14</b>	<b>Куприкова Е.М.,</b> Тедеева М.А., Машкин М.Ю., Прибытков П.В. <i>Исследование влияния структуры носителя на активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием <math>CO_2</math>.</i>
<b>C15</b>	<b>Лопатин М.Ю.,</b> Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Смаль Е.А., Верченко В.Ю., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Рогов В.А., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Садыков В.А. <i>Синтез катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана и празеодима со структурой апатита.</i>
<b>C16</b>	<b>Мурашко А.М.,</b> Филиппов Я.Ю. <i>Получение биосовместимой резорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция с заданной макропористостью.</i>
<b>C17</b>	<b>Муродова Ш.Ш.,</b> Иброхимов М.М., Сафронова Т.В., Платонов В.Б., Шаталова Т.Б., Росляков И.В., Филиппов Я.Ю., Воробьев В.И. <i>Керамические материалы на основе биогенного сырья обогащенного фосфатом кальция.</i>
<b>C18</b>	<b>Мусоев Ш.А.,</b> Кнотько А.В. <i>Цементы на основе <math>\beta</math>, <math>\alpha</math>- <math>Ca_3(PO_4)_2</math> армированные базальтовым волокном.</i>

<b>C19</b>	<b>Назаров М.А.,</b> Захарченко Т.К., Иноземцева А.И. <i>Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с апротонным электролитом.</i>
<b>C20</b>	<b>Плешаков Г.А.,</b> Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С. <i>Повышение термической стабильности плёнок сплава Pt-Rh путём внедрения ZrO<sub>2</sub>.</i>
<b>C21</b>	<b>Погиба А.А.,</b> Захарченко Т.К. <i>Синтез и исследование Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3-x</sub>Mg<sub>x</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> как катодного материала натрий-ионного аккумулятора.</i>
<b>C22</b>	<b>Преображенский И.И.,</b> Шаталова Т.Б., Путляев В.И. <i>Фазовые равновесия и область гомогенности двойных фосфатов магния-натрия.</i>
<b>C23</b>	<b>Рассолова Ю.Р.,</b> Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. <i>Биорезорбируемые реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата.</i>
<b>C24</b>	<b>Ратовский В.Ю.,</b> Нигаард Р.Р., Кауль А.Р. <i>Генерация второй гармоники и магнитооптические свойства мультиферроидных тонких пленок h-LuFeO<sub>3</sub> и LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученных методом MOCVD.</i>
<b>C25</b>	<b>Судариков Д.А.,</b> Кауль А.Р. <i>Высокотемпературное электрохимическое исследование стабильности фазы диоксида ванадия.</i>
<b>C26</b>	<b>Тошев О.У.,</b> Стегалин Г.Л., Сафронова Т.В. <i>Керамические материалы в системе CaNaPO<sub>4</sub>-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полученные обжигом цементно-солевого камня.</i>
<b>C27</b>	<b>Умедов Ш.Т.,</b> Григорьева А.В. <i>Поиск новых галогенидов индия в тройной системе CsI-In-I для фотовольтаики и оптоэлектроники.</i>
<b>C28</b>	<b>Цзя Ч.,</b> Япрынцев А.Д. <i>Синтез и люминесцентные свойства легированного гидроксолактата иттрия.</i>
<b>C29</b>	<b>Шаульская М.Д.,</b> Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М. <i>Изучение структуры и люминесцентных характеристик тербий-европиевых терефталатных металл-органических каркасов.</i>
<b>C30</b>	<b>Шейченко Е.Д.,</b> Япрынцев А.Д., Волостных М.В. <i>Итеркаляция в слоистый гидроксид иттрия фосфорилпорфирина и малонатов переходных металлов.</i>
<b>Секция IV</b>	
<b>D1</b>	<b>Астахов Н.В.,</b> Моськин А.В., Козлякова Е.С., Бердоносков П.С. <i>Новый селенит-хлорид стронция марганца Sr<sub>2</sub>Mn(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: синтез и магнитные свойства.</i>
<b>D2</b>	<b>Быков А.В.,</b> Шестимерова Т.А., Шевельков А.В. <i>Настройка анионной подструктуры иодовисмутатов предельных циклических диаминов.</i>
<b>D3</b>	<b>Васильев А.А.,</b> Быков А.В., Шестимерова Т.А., Шевельков А.В. <i>Иодидные и полииодидные комплексы Sb(III) и Bi(III) с гидроксипиперидинами.</i>
<b>D4</b>	<b>Верченко П.А.,</b> Якубович О.В., Кирюхина Г.В. <i>Новый алюмофосфат Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•0.12H<sub>2</sub>O и его структурное родство с минералом тинслейитом.</i>
<b>D5</b>	<b>Галлямов Э.М.,</b> Барышникова О.В., Марагаева В.Н., Лазорьяк Б.И. <i>Новые сложные витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-бария.</i>
<b>D6</b>	<b>Гиппиус А.А.,</b> Богач А.В., Миронов А.В., Морозов И.В. <i>Синтез, кристаллическое строение и свойства смешанных арсенидов семейства 122 Ba(G'T'')<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.</i>
<b>D7</b>	<b>Григорьева О.П.,</b> Долгих В. А. <i>Поиск новых иодатов P3Э (Yb, Er) и Bi как перспективных нелинейно оптических материалов.</i>
<b>D8</b>	<b>Досаев В.А.,</b> Истомина С.Я. <i>Синтез и высокотемпературные свойства Sr<sub>2</sub>In<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> со структурой K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.</i>
<b>D9</b>	<b>Ефимова А.С.,</b> Полевик А.О., Глазкова Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В. <i>Синтез, локальная и протяженная структура синтетических аналогов колюзита с танталом.</i>
<b>D10</b>	<b>Чаркин Д.О.,</b> Иванов С.А., Позгалова Ю.С., Сийдра О.И. <i>Синтез и кристаллическая структура нового тройного сульфата гуанидиния – железа(II,III).</i>

<b>D11</b>	<b>Киреев В.Е.,</b> Чаркин Д.О. <i>Синтез серии твердых растворов <math>Pb_8O_7I_{2-x}Br_x</math>.</i>
<b>D12</b>	<b>Корнеева Е.Ю.,</b> Кустов А.Л. <i>Гидротермально-микроволновый синтез сложных оксидов <math>La_{1-x}Sr_xFeO_3</math>.</i>
<b>D13</b>	<b>Кульчу А.Н.,</b> Халания Р. А., Верченко В. Ю., Шевельков А.В. <i>Структурные и магнитные характеристики <math>RMn_xGa_3</math> и <math>R_4MnGa_{12-y}Ge_y</math> (<math>R = Sm, Tb, Dy</math>).</i>
<b>D14</b>	<b>Лукачева С.М.,</b> Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Казаков С.М., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н. <i>Новые галлиды титана-никеля.</i>
<b>D15</b>	<b>Манелис Л.С.,</b> Чаркин Д.О., Волков С.Н. <i>Синтез нового семейства борат-галогенидов серебра состава <math>Ag_4B_7O_{12}X</math>, <math>X = Cl, Br, I</math>.</i>
<b>D16</b>	<b>Манохина Е.А.,</b> Шванская Л.В., Лысенко К.А. <i>Гидротермальный синтез и кристаллохимия синтетического аналога ашбуртонита</i>
<b>D17</b>	<b>Маханёва А.Ю.,</b> Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н. <i>Интерметаллические фрагменты со структурой <math>AuCu_3</math> в четверных фазах: синтез, кристаллическая и электронная структура новых фосфидо-платинидов <math>Ca_2Pt_7XP_{4-\delta}</math> (<math>X = Al, Ti, Zn</math>).</i>
<b>D18</b>	<b>Моськин А.В.,</b> Козлякова Е.С. <i>Синтез и исследование мультиферроика <math>Ba_2Mn_3(SeO_3)_6</math>.</i>
<b>D19</b>	<b>Моськин А.В.,</b> Козлякова Е.С., Шванская Л.В., Чареев Д.А., Ку Х.-Дж., Вангбо М.-Х., Васильев А.Н. <i>Синтез и исследование медного ферримагнетика с плато <math>1/3 Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O</math>.</i>
<b>D20</b>	<b>Муртазов А.Ф.,</b> Гудованный А.О., Бердоносков П.С., Долгих В.А. <i>Сложноанионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура и свойства.</i>
<b>D21</b>	<b>Назарчук Е.В.,</b> Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Николаевич Г.В. <i>Получение и исследование аналогов минералов вергасо-ваита <math>Cu_3O[(Mo,S)O_4]SO_4</math> и купромолибдита <math>Cu_3O[MoO_4]_2</math>.</i>
<b>D22</b>	<b>Новик А.К.,</b> Малкин Н.А., Броцман В.А. <i>Синтез и строение смешанных <math>(CF_3, CF_2)</math>-производных фуллеренов.</i>
<b>D23</b>	<b>Пленкин Д.С.,</b> Верченко В.Ю., Шевельков А.В. <i>Новые интерметаллиды <math>MoSb_{2-x}Sn_x</math> и <math>MoSb_{2-x}Ga_x</math> структурного типа <math>OsGe_2</math>.</i>
<b>D24</b>	<b>Рахманов Е.О.,</b> Шилов А.И., Лысенко К.А., Морозов И.В. <i>Синтез и строение монокристаллов <math>BaAu_{1,8}Bi_2</math> и <math>ATM_2Bi_2</math>, где <math>A=K, Rb, Cs</math>; <math>TM=Zn, Cd</math>.</i>
<b>D25</b>	<b>Сивков С. О.,</b> Броцман В. А., Луконина Н. С., Лысенко К. А. <i>Восстановительное гидрирование трифторметилфуллерена <math>C_{70}(CF_3)_4</math>.</i>
<b>D26</b>	<b>Силкин И.Г.,</b> Пресняков И.А., Морозов И.В., Соболев А.В. <i>Эволюция магнитной структуры <math>Mn_{1-x}Fe_xP</math> при замещении марганца на железо.</i>
<b>D27</b>	<b>Согласов И.А.,</b> Лопатин С.А., Велешко А.Н., Варламов В.П. <i>Исследование сорбционных свойств хитин- и хитозансодержащих материалов, полученных из сырья личинок и подмора мухи львинки (<i>Hermetia illucens</i>).</i>
<b>D28</b>	<b>Черноухов И.В.,</b> Верченко В.Ю. <i>Синтез слоистых сульфидов и селенидов марганца <math>MnA_2B_4</math> и <math>Mn_2A_2B_5</math> (<math>A = Al, Ga, In</math>; <math>B = S, Se</math>).</i>
<b>D29</b>	<b>Чистяков Г.Д.,</b> Воробьёва А.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Волкова О.С., Васильев А.Н., Морозов И.В. <i>Фазовые переходы в новых каркасных нитратных комплексах марганца состава <math>A[Mn_6(NO_3)_{13}]</math>, <math>A = NO, [K_{1-x}(NO)_x]</math>, <math>Rb, Cs</math></i>
<b>D30</b>	<b>Шарифуллин Т.З.,</b> Казин П.Е., Зыкин М.А. <i>Синтез легированных кобальтом смешанных ортосиликатов лантана и щелочноземельных металлов.</i>
<b>D31</b>	<b>Шварева А.Г.,</b> Князев А.В., Буланов Е.Н., Демидов Д.Н. <i>Свойства системы <math>KNbTeO_6</math> при высоких давлениях.</i>
<b>D32</b>	<b>Шуев Н.В.,</b> Халания Р.А., Верченко В.Ю., Миронов А.В., Шевельков А.В. <i>Кристаллическая и электронная структура <math>ScFeGe_{2-x}Sn_x</math>.</i>

**D33** Яценко И.В., Кузнецова Е.С., Бердоносков П.С., Оленев А.В., Маркина М.М., Васильев А.Н. *Новые представители семейства соединений со структурой францисита.*

### Секция V

- E1** Абашеева К.Д., Демаков П.А. *Характеризация катионного координационного полимера на основе Со(II) и ионный обмен в его порах.*
- E2** Акулинин П.В., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Белоусов Ю.А. *Ацетилкарбамидные комплексы РЗЭ – строение, структура и свойства.*
- E3** Байтемиров М.М., Чистяков Г.Д., Воробьева А.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Троянов С.И., Болталин А.И., Морозов И.В. *Синтез, кристаллическое строение и свойства нитратных комплексов РЗЭ с катионом нитрозония.*
- E4** Болтков Е.Д., Глазунова Т.Ю., Лермонтова Э.Х. *Синтез и кристаллическая структура новых фторотрифторацетатов РЗЭ-На с диоксаном.*
- E5** Бузверов М.Е., Глазунова Т.Ю., Гончаренко В.Е., Лермонтова Э.Х., Волкова О.С., Козлякова Е.С. *Трёхъядерные фторокарбоксилаты 3d-металлов – настраиваемые неорганические строительные блоки.*
- E6** Воробьева А.А., Болталин А.И., Волкова О.С., Васильев А.Н., Морозов И.В. *Спиновые обменные взаимодействия в 2D- и 3D-мерных нитратных комплексах кобальта(II) и никеля(II).*
- E7** Голикова М.В., Япрынцева А.Д. *Структура и свойства кристаллических лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы.*
- E8** Иванова А.А., Белоусов Ю.А. *Новые пиразолкарбоксилаты европия, гадолиния и тербия: синтез, структура и люминесцентные свойства.*
- E9** Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М. *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, кристаллическая структура и термическое поведение*
- E10** Королёв В.В., Козлякова Е.С., Васильчикова Т.М., Рябов М.А., Карцев А.И., Карпова Е.В., Морозов И.В., Васильев А.Н. *Антиферромагнитные гейзенберговские цепочки в безводном трифлате меди.*
- E11** Коченкова Ю.А., Голикова М.В., Япрынцева А.Д. *Исследование условий образования твердофазных гликолятов Tb и Yb.*
- E12** Орлова А.В., Кожевникова В.Ю. *Пиренаты иттербия-гадолиния: рекордный квантовый выход в ИК-диапазоне и зависимость люминесцентных свойств от морфологии.*
- E13** Родина Л.С., Целых Л.О., Уточникова В.В. *Стабильность материалов на основе координационных соединений европия при одновременном воздействии температуры и УФ излучения.*
- E14** Сабитова И.А., Цымбаренко Д.М. *Синтез, структура и люминесцентные свойства разнолигандных комплексов пивалатов РЗЭ с триэтанололамином.*
- E15** Семешкина Д.Д., Быкова С.К., Долженко В.Д. *Влияние условий осаждения на состав  $[CeNi_6Ala_{12}]/[(Ln_xCe_{1-x})(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$ .*
- E16** Сидорук А.В., Лунёв А.М., Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е. *Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства соединений на основе лантаноидов и 1-(карбоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты.*
- E17** Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е. *Новые трифторацетатные комплексы меди с пиразинном.*
- E18** Хульт Е.К., Матвеев П.И. *Определение констант устойчивости комплексов диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с лантаноидами методом спектрофотометрического титрования.*

- E19** **Целых Л.О.,** Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В. *Обратимая и необратимая люминесцентная термометрия на основе гетерометаллических бензоатов тербия и европия.*
- 
- E20** **Шикин Д.Д.,** Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Питиримов А.С. *Исследование влияния природы заместителей в ацилпиразолонатах редкоземельных элементов на люминесцентные свойства.*
- 
- E21** **Шмычков Н.В.,** Орлова А.В. *КС иттербия с тетракарбоксихперилена-ионом как основа для ИК люминесцентных биометок.*

# **Тезисы докладов**

## **Секция 1**

# **ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО И НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ**

# Синхротронное исследование кинетики кристаллизации композитов на основе термопластичных полиуретанов и наночастиц серебра

Абукаев А.Ф.<sup>1,2,3</sup>, Горбунова М.А.<sup>2,3</sup>, Иванов Д.А.<sup>2,3</sup>, Анохин Д.В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

<sup>2</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

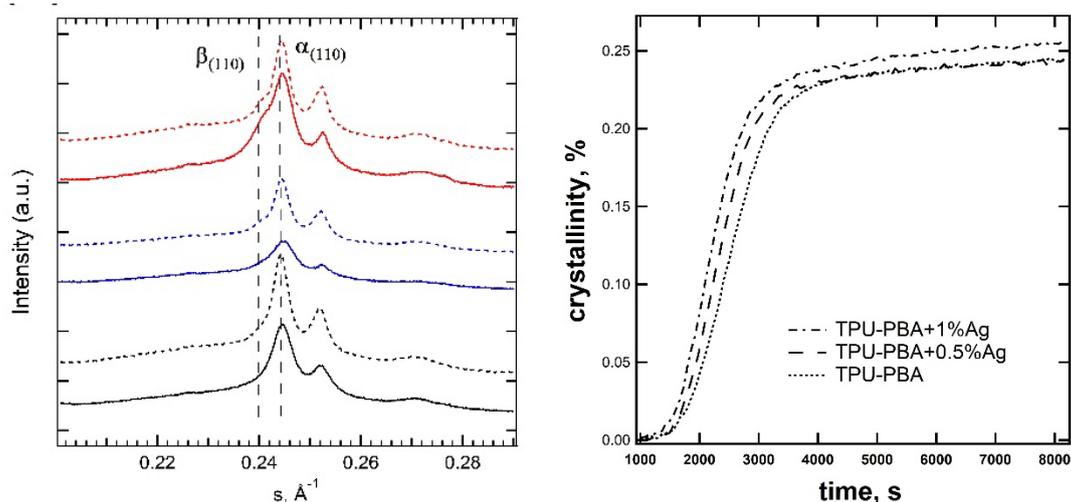
<sup>3</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[abukaev.af@phystech.edu](mailto:abukaev.af@phystech.edu)

Термопластичные полиуретаны (ТПУ), представляющие собой линейные блок-сополимеры, относятся к классу адаптивных термочувствительных материалов. Благодаря наличию мягких кристаллизующихся полиэфирных блоков, ТПУ демонстрируют эффект памяти формы, то есть переход из временной формы в постоянную при повышении температуры выше точки переключения  $T_s$ . Широкое применение ТПУ в медицине обусловлено биосовместимостью, биоразлагаемостью и широкой доступностью, а также  $T_s$  близкой к температуре человеческого тела. Введение функциональных металлических нанонаполнителей позволяет настраивать электропроводность, антибактериальные, механические и термические характеристики ТПУ [1]. В частности, это позволяет проводить локальный нагрев выше  $T_s$  под воздействием электрического или магнитного поля [2]. Однако влияние наночастиц на кинетику кристаллизации и надмолекулярную структуру ТПУ на основе перспективных биоразлагаемых полиэфиров, таких как поли(1,4-бутиленгликоль) адипинат (ПБА) и поли- $\epsilon$ -капролактон диол (ПКЛ), ранее не изучалось.

В данной работе методами синхротронного рентгеновского рассеяния в больших углах и дифференциальной сканирующей калориметрией изучен процесс кристаллизации композитов ТПУ на основе ПКЛ и ПБА с различным содержанием наночастиц серебра: 0, 0.5, 1 мас.%. Также исследован образец, содержащий оба типа полиэфира в одной макромолекуле.

Для образцов на основе ПБА с высокой скоростью кристаллизации при комнатной температуре были получены кинетические кривые кристаллизации и проведен полиморфный анализ. Показано, что введение наночастиц приводит к уменьшению показателя Аврами с 2.53 до 2.10 (Рис. 1), что свидетельствует об изменении механизма нуклеации. В процессе отжига наблюдается рост общей кристалличности и уменьшение доли  $\beta$ -фазы, что свидетельствует о переходе в более стабильную  $\alpha$ -фазу. При этом, наночастицы серебра приводят к замедлению полиморфного перехода.



**Рис. 1.** Слева: одномерные кривые большеуголового рентгеновского рассеяния для ТПУ-ПБА без серебра (снизу), 0.5%Ag (в центре), 1%Ag (сверху) до отжига (сплошная линия) и после отжига (пунктирная линия). Справа: зависимость кристалличности от времени кристаллизации термопластичных полиуретанов и композитов на их основе, содержащих полиэфир ПБА.

Кроме того, наночастицы влияют на супрамолекулярную организацию полимера в виде изменения периода закручивания кольцевых сферолитов ПКЛ. Это объясняется конкуренцией процессов фазового разделения жестких и мягких блоков и кристаллизации полиэфира. Подобное поведение сопровождается понижением фазового контраста и уменьшением механических напряжений на поверхности ламели.

Используя метод микрофокусной синхротронной дифракции, мы исследовали структуру тонких пленок нанокомпозитов. Образец, содержащий два типа кристаллизующихся полиэфира, демонстрирует смесь кольцевых и бескольцевых сферолитов. При комнатной температуре кристаллизация ПКЛ незначительна, причем бескольцевые области содержат  $\alpha$ -фазу ПБА, а кольцевые -  $\beta$ -фазу. Это можно объяснить локальным изменением фазово-разделенной структуры из-за конкуренции кристаллизующихся полиэфира, что приводит к статистическому появлению зародышей обеих фаз ПБА.

Проведенные исследования важны для изготовления новых адаптивных функциональных материалов с возможностью тонкой надстройки механических и термических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 075-15-2022-1105.

[1] Mohr R., Kratz K., Weigel T., Lucka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (2006) 3540.

[2] Anokhin D., Gorbunova M.A., Badamshina E.R. *Polymer science series B* 62 (2020) 427-450.

# Исследование полиядерных гидроксотрифторацетатов РЗЭ с помощью метода полного рентгеновского рассеяния

Бурлакова М.А., Цымбаренко Д.М., Гребенюк Д.И.

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

*[mariia.burlakova@chemistry.msu.ru](mailto:mariia.burlakova@chemistry.msu.ru)*

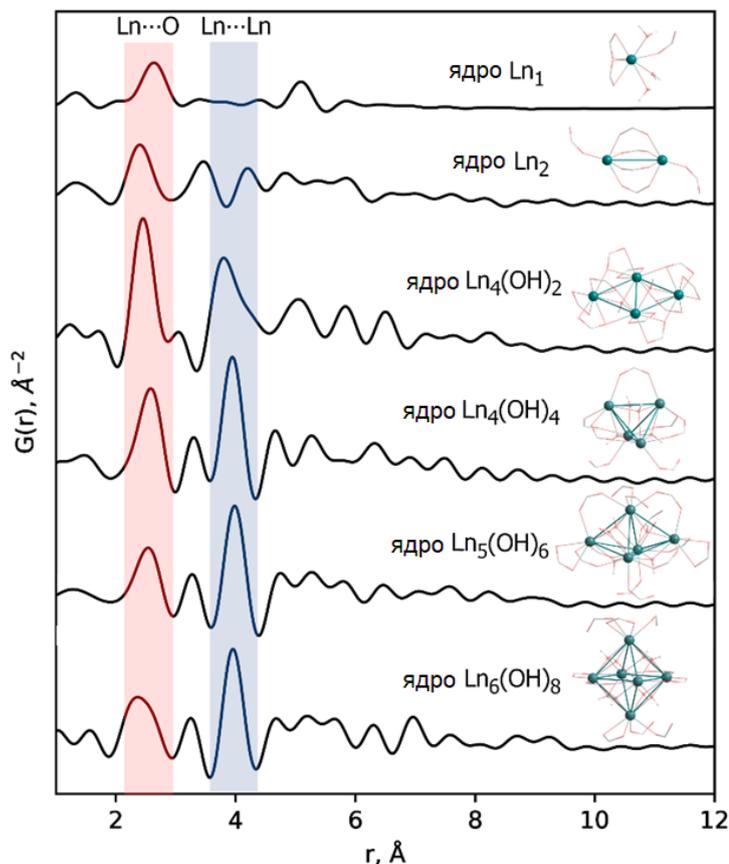
Синтез и стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры может производиться путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ в присутствии аминоксодержащих органических лигандов, которые способны проявлять свойства как хелатирующих лигандов, так и слабых органических оснований. Данный процесс приводит к образованию гетеролигандных координационных соединений, в которых катионы РЗЭ связаны с карбоксильными группами трифторацетат-анионов и аминогруппами полидентатных аминов. Ранее нами было показано, что при кристаллизации подобных соединений могут быть получены структуры с дикарбаматными лигандами во внутренней координационной сфере, образованными *in situ* путем взаимодействия координированного к иону РЗЭ амина с углекислым газом из воздуха [1].

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ с раствором диэтилентриамин (deta) на воздухе было обнаружено семейство новых полиядерных гидроксокомплексов РЗЭ с кубановыми остовами  $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}^{8+}$  ( $Ln = La-Dy$ ) в ядре. Данные структурные фрагменты входят в состав как изолированных комплексных ионов, так и координационных полимеров. Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии.

Для изучения процессов, протекающих в растворе при образовании полиядерных кластеров РЗЭ, и подтверждения структуры полученных соединений был использован метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF). Данный метод дает представление о межатомных расстояниях в кристаллической структуре и элементах, между которыми эти расстояния наблюдается, что обеспечивает высокую чувствительность метода к строению вещества и его элементному составу. Кроме того, анализ функции парного распределения может быть проведен для широкого ряда объектов, включая твёрдые фазы со слабой кристаллическостью, гели, растворы и ионные жидкости.

При исследовании полиядерных гидроксокомплексов РЗЭ вид функции парного распределения  $G(r)$  достаточно специфичен для моно-, би- и полиядерных кластеров с различной геометрией ядра (рис.1), что позволяет изучать процессы гидролиза солей РЗЭ и самосборки остовов сложной архитектуры, а также их устойчивость в растворе с помощью данного метода.

Кроме того, склонность полиядерных гидроксокарбоксилатов к двойникованию затрудняет исследование их структуры с помощью РСА, что позволяет использовать функцию парного распределения для получения важной структурной информации [2].



**Рис. 1.** Расчетные функции парного распределения  $G(r)$  для комплексов различной ядерности с остовом  $\{Ln_x(\mu_3-OH)_y\}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

[1] Д.М. Цымбаренко, Д.И. Гребенюк, М.А. Бурлакова, А.С. Шуркина, *Коорд. Химия*, 2022, 48, 164-172.

[2] Tsymbarenko D., Grebenyuk D., Burlakova M., Zobel M., *J. Appl. Cryst.*, 2022, 55, 890-900.

# Рентгеновская фотоэлектронная и XANES спектроскопия полититанатов калия интеркалированных ионами марганца

Грапенко О.Ю.<sup>1</sup>, Козинкин А.В.<sup>1</sup>, Власенко В.Г.<sup>1</sup>,  
Морозова О.Н.<sup>2</sup>, Чепель А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИИ физики Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия,

<sup>2</sup> Саратовский государственный технический университет, 410054, Саратов, Россия

[grapenko@sfedu.ru](mailto:grapenko@sfedu.ru)

Методами рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии определено состояние атомов Ti и Mn в полититанатах калия интеркалированных ионами марганца (ПТК-Mn), полученном путем термической обработки ПТК, модифицированного в водном растворе алюмошпинели марганца Mn(IV).

Синтез ПТК-Mn проводили в СГТУ имени Гагарина Ю.А. по методике [1] с модификацией в 0,03М водном растворе алюмошпинели марганца Mn(IV) в течение 4 часов с фильтрацией и просушиванием при 60°C. Термическая обработка модифицированного ПТК-Mn была проведена при 900°C в течение 2 часов и по данным ЭДС анализа по этой схеме получен голандитоподобный твердый раствор ПТК-Mn состава  $K_{1.43}Mn_{1.6}Al_{0.48}Ti_5O_{16}$ .

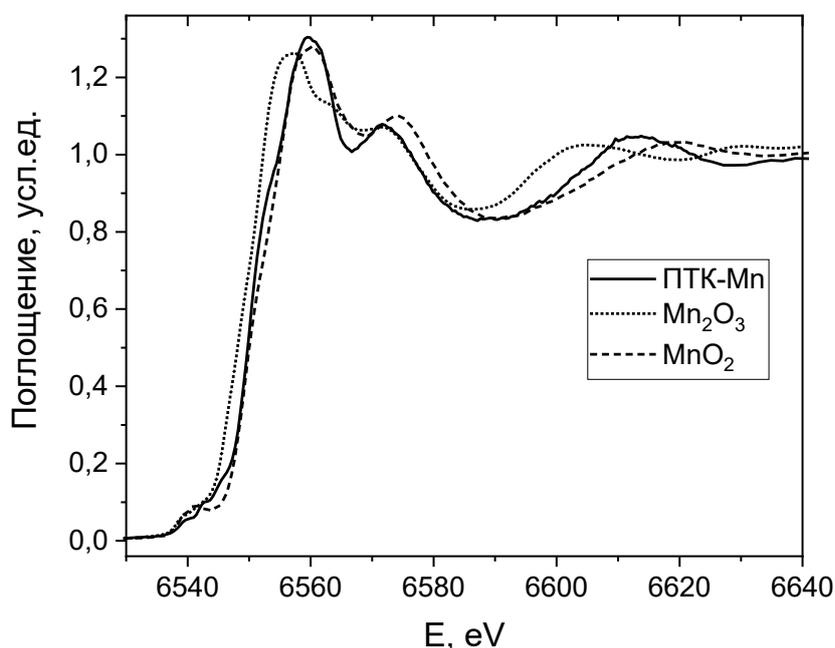
Рентгеновские фотоэлектронные 2p-спектры титана, марганца ПТК-Mn с внедренными ионами марганца были получены на многофункциональном рентгеновском микронде ESCALAB 250 с рентгеновской трубкой, использующей Al K $\alpha$ -излучение (1486,6 эВ). Спектры откалиброваны по линии 1s углерода (285 эВ), энергетическое разрешение спектров 0,6 эВ.

В исследованном модифицированном соединении ПТК с ионами марганца (ПТК-Mn), в 2p – спектрах титана, кроме 4-х валентного титана Ti(+4) проявляется примесь Ti(+3). А именно, количество Ti(+4) и Ti(+3) составило 90.6 ат.% и 9,4 ат.% соответственно, с ошибкой измерения около  $\pm 0.5\%$ .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры Mn2p по своей форме и энергетическому положению для ПТК-Mn указывают на тот факт, что атомы марганца в матрице полититаната калия находятся в состоянии окисления близкого к Mn(+3). Для этого состояния Mn(+3) характерно отсутствие сателлита переноса заряда между линиями 2p(3/2) и 2p(1/2) в Mn2p спектрах.

XANES спектры MnK-краёв поглощения получены на станции структурного материаловедения НИЦ «Курчатовский институт» г. Москва в режиме флуоресценции с энергией электронного пучка 2,5 ГэВ и токе до 130 мА.

Исследование XANES MnK-краев поглощения ПТК-Mn, полититаната калия интеркалированного ионами марганца, и стандартов  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  позволяет уточнить вывод о степени окисления атомов марганца в ПТК-Mn (рис. 1).



**Рис. 1.** Нормированные XANES MnK-края поглощения ПТК-Mn и стандартов  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ .

По положению рентгеновского края поглощения, смогли определить степень окисления атомов марганца для полититанатов калия ПТК-Mn. Степень окисления атомов марганца в ПТК-Mn находится между  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , тем самым занимая промежуточное положение степени окисления между Mn(+3) и Mn(+4).

Работа выполнена при финансовой поддержке ЮФУ (проект №ВнГр-07/2020-01-ИФ).

[1] Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied  $TiO_2/K_2O$  Molar Ratios *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (9) (2008) 3058-3065.

# Сольватно-анионообменный механизм жидкостной экстракции: увеличенная ёмкость по U(VI) тетрадентатными лигандами на основе фенантролина

Гуторова С.В.<sup>1</sup>, Матвеев П.И.<sup>1</sup>, Новичков Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru](mailto:svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru)

В настоящее время важной задачей атомной энергетики является переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) для извлечения извлекать уран и плутоний и использовать их вновь в ядерно-топливном цикле. Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. Диамиды 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (рис. 1) представляются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ[1-7]. Ранее было показано, что такие лиганды эффективно экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов  $10^{-7}$ - $10^{-3}$ М нитрата уранила с образованием органорастворимого комплекса 1:1 со структурой ионной пары  $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)^-\}$ . Однако, детальный механизм экстракции этими лигандами макроколичеств U(VI), близких к технологическим, слабо изучен. Поэтому целью данной работы было исследовать экстракцию макроколичеств U(VI) с использованием тетрадентатного лиганда на основе диамидов 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты.

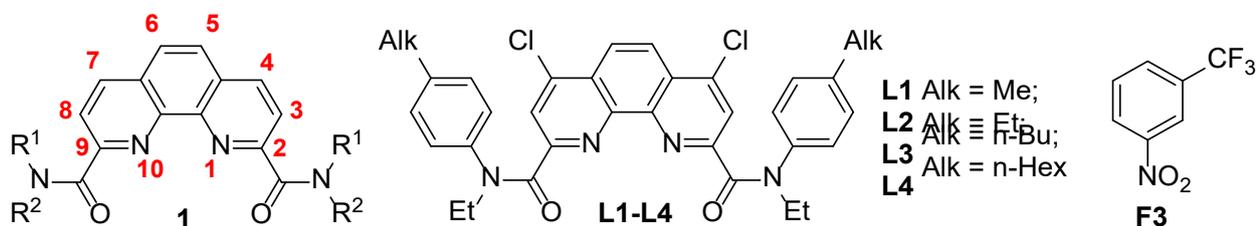
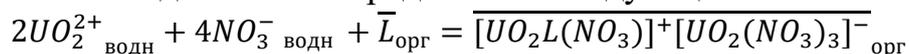


Рис. 1. Структурные формулы диамидов 1,10-фенантролин-дикарбоновых кислот (1), лигандов L1-L4 и F3.

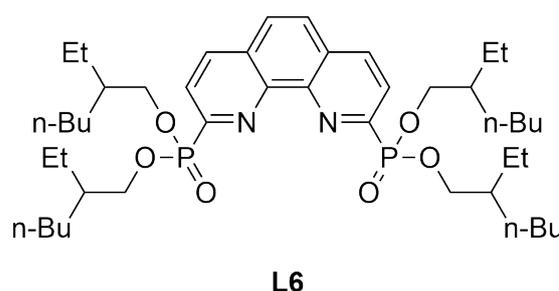
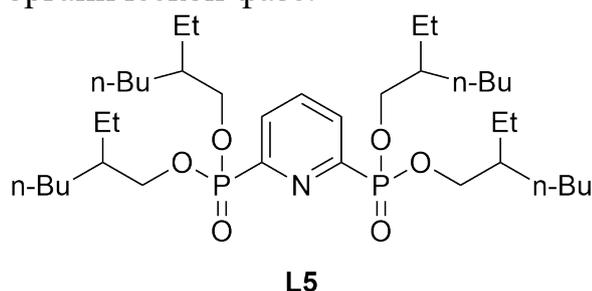
В первую очередь были изучены ёмкости по U(VI) для серии диамидов L1-L4. Была показана высокая ёмкость по U(VI) с соотношением U:L в органической фазе 2:1. Для лиганда L3, как наиболее растворимого в Ф3 из серии L1-L4, была построена изотерма насыщения по U(VI). Известно, что в твёрдой фазе нитрат уранила координируется с диамидами фенантролин дикарбоновой кислоты с образованием катиона во внутренней координационной сфере  $[UO_2L(NO_3)]^+$ [1,4,5]. Также известно, что  $UO_2(NO_3)_2$  в органических растворителях способен образовывать анионный комплекс  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ [8,9]. Основываясь на этих данных мы предложили следующий механизм экстракции:



Совокупностью спектроскопических методов: спектрофотометрии и спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения EXAFS – было подтверждено образование комплексов типа  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  непосредственно в органической фазе после экстракции. Кроме того, был осуществлен химический синтез и получены монокристаллы комплексных соединений  $\{[\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^- \}$  (**L1**, **L3**) для однозначного подтверждения структуры комплексов в твердой фазе.

Таким образом, мы показали, что экстракция уранил-катиона тетрадентантными лигандами на основе фенантролина происходит по новому механизму, который является комбинацией сольватного и анионообменного механизмов.

Было также выдвинуто предположение, что экстракция всех актиноил катионов объёмными полидентантными лигандами будет происходить по данному механизму. Для установления взаимосвязи «структура экстрагента – структура комплекса с f-элементом – экстракционные свойства» были выбраны три- и тетрадентантные лиганды на основе пиридина и фенантролина (рис. 2) и изучена их экстракция с катионами  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ . Были построены изотермы насыщения по U(VI) и Th(IV) для **L5** и **L6** и показано, что только для пары U(VI)-**L6** наблюдается образование комплексов со стехиометрией U:L 2:1 в органической фазе.



**L5) и**

**фенантролина (L6).**

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

- [1] Xiao C.-L., Wang, C.-Z., Yuan, L.-Y. et al. *Inorganic Chemistry* (2014) 1712–1720.
- [2] Alyapyshev M., Babain V., Tkachenko L. et al, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, 419–428.
- [3] Zhang X., Yuan L., Chai Z., Shi W. et al, *Sci. China Chem.* **2018**, 1285–1292.
- [4] Gutorova S. V., Matveev P. I., Lempfort P. S. et al, *Inorg. Chem.* **2022**, 384–398.
- [5] Wang H., Cui T., Sui J. et al, *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 120046.
- [6] Yang X.-F., Li F.-F., Ren P. et al, *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 119521.
- [7] Zhang X., Yuan L., Chai Z. et al, *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 232–237.
- [8] Ikeda A., Hennig C., Rossberg A., et al, *Anal. Chem.* **2008**, 1102–1110.
- [9] Servaes K., Hennig C., Billard I., et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5120–5126.

# Исследование кристаллической структуры твердых растворов $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$ методом дифракции нейтронов

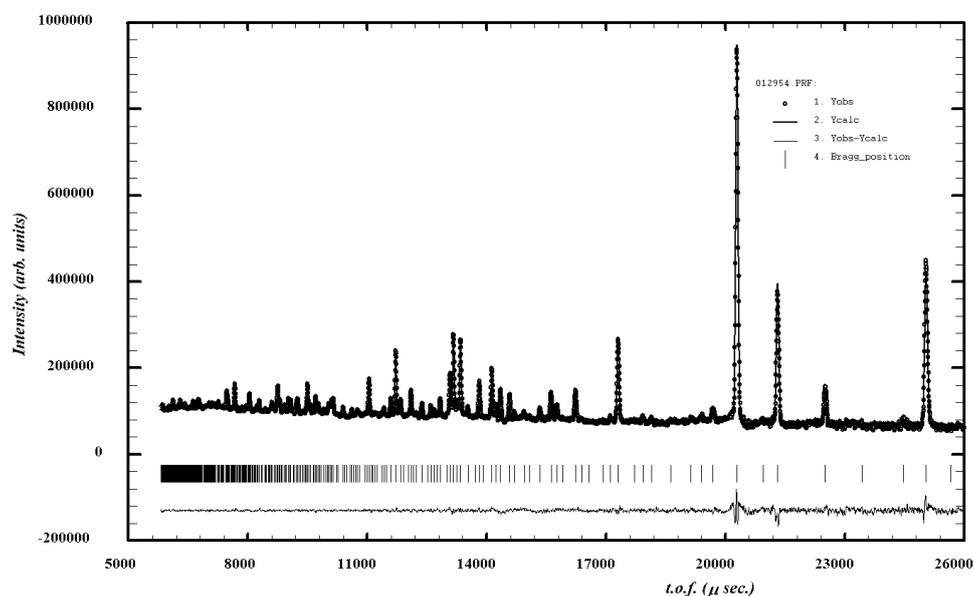
Заболотный А.А.<sup>1</sup>, Чебышев К.А.<sup>2</sup>, Бережная Т.С.<sup>1</sup>, Тер-Оганесян Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИИ Физики ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, Россия,

<sup>2</sup> Донецкий Национальный Университет, 283001, Донецк, Россия

[zabolotnyi@sfedu.ru](mailto:zabolotnyi@sfedu.ru)

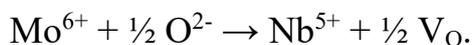
Материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью, устойчивые в восстановительных и окислительных условиях, являются необходимыми компонентами для симметричных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Наиболее часто применяемые материалы имеют структуру перовскита, однако молибдат празеодима  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  со структурой флюорита также может быть эффективным электродным материалом для симметричных ТОТЭ. Ранее нами синтезированы флюоритоподобные твердые растворы путем замещения молибдена на пятивалентные элементы [1], однако особенности кристаллической структуры данных фаз остаются неизученными. Вследствие чего целью данной работы было изучение кристаллической структуры твердых растворов на основе молибдата празеодима, модифицированного ниобием.



Твердофазным синтезом при  $1100^\circ\text{C}$  получены твердые растворы  $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$ , где  $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7$ . Исследования методом Фурье-дифракции высокого разрешения проводились на установке ФДВР реактора ИБР-2, ОИЯИ. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили в программе FullProf с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния. Для описания фона использовали точечную аппроксимацию, параметры теплового

атомного смещения уточнялись в изотропном приближении. Заселенности позиций были фиксированы, кроме кислорода в положении  $48i$ .

Введение ниобия в кристаллическую структуру молибдата празеодима приводит к уменьшению значения параметра элементарной ячейки (табл. 1), ввиду уменьшения содержания кислорода в структуре вследствие компенсации заряда при замещении по схеме:



Несмотря на то, что согласно схеме замещения количество кислорода уменьшается, по результатам уточнения наблюдается увеличение заселенности позиции кислорода  $48i$ , однако значения изотропных тепловых смещений для этой позиции уменьшаются.

**Табл. 1.** Кристаллографические параметры твердых растворов  $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$

Фаза	0	0,3	0,5	0,7
a, Å	11.0930(1)	11,0881	11,0839	11,0695
O <sub>cc</sub> (O1)	44.2(2)	45.6(2)	46.3(2)	47.0(2)
B <sub>iso</sub> (O1)	1.64(3)	1.30(3)	1.24(4)	1.10(3)
R (Pr1 – O1), Å	2.592(2)	2.578(2)	2.573(2)	2.576(2)
R (Pr1 – O2), Å	2.382(2)	2.385(2)	2.388(2)	2.382(2)
R (Pr2 – O1), Å	2.625(1)	2.622(1)	2.612(1)	2.600(1)
R (Pr2 – O2), Å	2.298(1)	2.299(1)	2.296(1)	2.298(1)
R (Mo – O1), Å	1.779(1)	1.791(1)	1.799(1)	1.804(1)

Введение ниобия вместо молибдена приводит к увеличению межатомных расстояний в тетраэдрах  $\text{Mo}(\text{Nb})\text{O}_4$ , что связано с большим ионным радиусом  $\text{Nb}^{5+}$  по сравнению с  $\text{Mo}^{6+}$  (0.48 Å и 0.41 Å соответственно). При этом наблюдается уменьшение межатомных расстояний празеодим – кислород в позиции O1( $48i$ ). Ионы молибдена и празеодима связаны через кислород в данном положении, и ослабление кулоновского взаимодействия между ионами в тетраэдре за счет замещения молибдена ниобием с меньшим зарядом приводит к усилению взаимодействия ионов кислорода с празеодимом, что и приводит к уменьшению расстояний Pr1 – O1 и Pr2 – O1.

[1] Изоморфное замещение молибдена на пентавалентные элементы в соединении  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  / А. А. Заболотный, К. А. Чебышев, Н. И. Селикова, Л. В. Пасечник // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 06–09 апреля 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «МЕСОЛ», 2021. – С. 158. – EDN JOBOXN.

# Синхротронные исследования электронного и атомного строения МОСVD оксидов олова на нитевидном кремнии

Чувенкова О.А.<sup>1</sup>, Турищев С.Ю.<sup>1</sup>, Какулия Ю.С.<sup>1</sup>, Пелагина А.К.<sup>1</sup>, Рябцев С.В.<sup>1</sup>,  
Паринова Е.В.<sup>1</sup>, Чумаков Р.Г.<sup>2</sup>, Лебедев А.М.<sup>2</sup>, Сиваков В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, Россия

<sup>3</sup> Лейбниц Институт Фотонных Технологий, Йена, Германия

[kakuliiia@phys.vsu.ru](mailto:kakuliiia@phys.vsu.ru)

Наноразмерные структуры на основе кремния и оксида олова являются перспективными для создания приборов опто- и наноэлектроники, а также сенсорики и солнечной энергетики. Физико-химические свойства развитой поверхности таких структур безусловно влияют на их функциональность. Исследования методами фотоэлектронной спектроскопии (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge fine structure), чувствительными к физико-химическому состоянию поверхностных слоев являются информативными, в том числе для определения фазового состава исследуемых объектов, для которых характерна существенная развитость поверхности.

Нитевидный кремний (НК) был получен металл-ассистированным жидкофазным химическим травлением пластин Si. Были получены образцы с различными характеристиками пор (например толщина нитей) в кремнии. Далее на нити кремния осаждали слои оксида олова методом металл-органического осаждения из газовой фазы (МОСVD). В качестве прекурсора использовался терт-бутоксид олова (Sn(OtBu)<sub>4</sub>). Слой оксида олова составил ~ 30 нм. Формирование образцов и исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводились в Лейбниц Институте Фотонных Технологий, Йена, Германия.

XPS и XANES исследования были выполнены на канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия) и канале НАНОФЭС синхротрона "Курчатов" НИЦ "Курчатовский институт" (Москва, Россия). Энергия налетающих фотонов составила 800 эВ (BESSY II) и(или) 1486.7 эВ (Al K $\alpha$ , Курчатов). Аппаратурное уширение составляло порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометров поддерживался на уровне 10<sup>-10</sup> Торр. Глубина анализа составляла ~ 2-3 нм для XPS и ~ 10 нм для XANES исследований. Полученные наноструктуры отжигались в аналитической камере спектрометра в сверхвысоком вакууме 10<sup>-10</sup> Торр при 500° С в течение 30 минут.

Данные РЭМ показывают, что поверхность нитевидных структур кремния НК полностью покрыта слоем МОСVD оксида олова. Механическое удаление "верхней" части слоя массива нитевидного кремния позволяет изучить

объемную, "глубокую" часть структуры НК-SnO<sub>2</sub>, граничащую с подложкой, методами чувствительными к нанослоям поверхности.

Анализ спектров XPS полученных от "верхних" и от "глубоких" областей обоих видов образцов показало, равномерное покрытие НК оксидом олова. В структурах с малыми порами в "верхней" и в "объемной" частях нитевидного массива присутствует оксид олова SnOx. В структурах с широкими порами в "верхней" части наноструктур присутствует SnO<sub>2</sub>, а в "глубокой" части присутствует SnOx. Вакуумный отжиг в структурах с малыми порами приводит к образованию SnO<sub>2</sub> в "верхней" части структур, в "объемной" части фазовый состав остается неизменным. В структурах с широкими порами отжиг не приводит к изменениям фазового состава. Следует отметить, что вакуумный отжиг приводит к заметному уменьшению сорбированных видов кислорода, углерода и их соединений на поверхности исследуемых образцов.

Анализ спектров XANES показал, что в структурах с обоими видами пор на поверхности в "верхней" и в "объемной" частях нитевидного массива присутствует диоксид олова с недостатком кислорода, что в большей степени проявляется в "объемной" части нитевидного массива. Вакуумный отжиг структур с обоими видами пор приводит к увеличению вклада недостатка по кислороду как в "верхней", так и в "объемной" частях нитевидного массива в одинаковой степени.

Таким образом, фазовый состав поверхностных слоев структур нитевидных кристаллов кремния, покрытых нанометровым слоем MOCVD оксида олова зависит от характеристик пор исходного массива кристаллов. Термическая модификация в сверхвысоком вакууме приводит к изменению состава, что позволяет, в перспективе, управлять свойствами формируемых структур.

Исследования выполнены в рамках проекта РФФИ № 21-53-12042 ННИО\_а. Методическая проработка синхротронных исследований выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

# **Синхротронные исследования наночастиц меди локализованных в пористом SiO<sub>2</sub> на кремнии для создания биосенсорных структур**

Какулия Ю.С.<sup>1</sup>, Паринова Е.В.<sup>1</sup>, Канюков Е.Ю.<sup>2</sup>, Сиваков В.<sup>3</sup>, Канныкин С.В.<sup>1</sup>,  
Овсянников Р.<sup>4</sup>, Ляйтнейр Т.<sup>4</sup>, Турищев С.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия,

<sup>2</sup> Московский институт стали и сплавов, 119049, Москва, Россия

<sup>3</sup> Берлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца, 14109, Берлин,  
Германия

<sup>4</sup> Институт фотонных технологий имени Лейбница, 07745, Йена, Германия

[kakuliiia@phys.vsu.ru](mailto:kakuliiia@phys.vsu.ru)

Кремниевые технологии являются хорошо отработанными и эффективно применяются для производства различных электронных устройств на их основе. В то же время функционализация кремниевых структур способствует созданию новых систем с уникальными свойствами. Так наночастицы меди, выращенные в пористой матрице диоксида кремния, являются перспективными структурами для использования в сенсорах, основанных на эффекте поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света. Данное явление позволяет проводить диагностику химических и биологических молекул в таких областях как биомедицина и экология. При этом, для эффективного использования таких структур в сенсорах, необходимо понимание физико-химических и структурных свойств, в том числе с точки зрения развитой поверхности и границ раздела. Поэтому необходимо детальное изучение морфологии, состава, структуры наряду с атомным и электронным строением материалов, образующихся при формировании наночастиц меди в матрицах пористого SiO<sub>2</sub> на Si.

Изученные структуры представляли собой массивы медных наночастиц, сформированные в порах диоксида кремния на кремниевой подложке. Пористый слой SiO<sub>2</sub> формировали облучением структур быстрыми тяжелыми ионами с последующим жидкофазным химическим травлением. Массивы медных наночастиц были получены химическим жидкофазным ростом из неорганических солей меди с использованием набора режимов, позволяющих варьировать степень заполнения пор SiO<sub>2</sub>. Таким образом было получено две серии образцов с различной степенью заполнения пор наночастицами, отличающихся средним размерами. В обоих случаях степень заполнения пор была: неполное покрытие дна поры, частичное заполнение поры, полное заполнение поры, переполнение объема поры с образованием глобул.

Исследования структуры были выполнены методом рентгеновской дифракции в геометрии Брэгга-Брентанно. Съёмку производили в режиме  $\Theta$ - $\Theta$ , образцы помещали на кремниевые подложки с «нулевым фоном». Атомное и электронное строение было исследовано синхротронным методом

спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure). Морфология поверхности изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy). Также, в программном пакете ImageJ, проводилась статистическая оценка размеров частиц, формирующих структуры.

Согласно данным растровой электронной микроскопии средний (преимущественный) размер наночастиц в первой группе составлял от ~30 до ~65 нм, а во второй от ~50 до ~100 нм, соответственно заполнению пор. Анализ Cu L<sub>2,3</sub>-спектров XANES для описанных выше образцов показывает, что для всех сформированных структур наблюдается изменение степени окисления, вплоть до формирования оксида, близкого к естественному, для случая второй серии образцов и полного заполнения поры или переполнения объема поры. Полученные результаты можно объяснить различием в размерах кристаллов двух серий образцов, поверхность которых взаимодействует с кислородом. Проведенная оценка размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), находится в хорошем соответствии с результатом статистической обработки электронно-микроскопических данных. Таким образом, предложенный подход в формировании кремниевых структур с наночастицами меди позволяет получать вариацию физико-химического состояния поверхности и границ раздела, что в перспективе дает возможность плавно, через состав и структуру управлять сенсорными свойствами таких объектов, основанными на проявлении поверхностно-усиленного (гигантского) комбинационного рассеяния света.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

# Структура комплексов U(VI), сорбированного на глинах группы смектита и смешаннослойных глинистых минералах

Крот А.Д.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Власова И.Э.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский Институт», 123182, Москва, Россия,

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[Anna.d.krot@gmail.com](mailto:Anna.d.krot@gmail.com)

Обеспечение надежной изоляции радиоактивных отходов (РАО) является одним из важнейших условий деятельности предприятий ядерной промышленности. Глины и глинистые минералы отвечают ряду свойств, необходимых для материалов барьеров безопасности: препятствие переносу радиоактивных веществ; защита упаковок РАО от возможных внешних воздействий; механическая, геохимическая и гидрогеологическая устойчивость. Кроме того, глины и глинистые минералы широко распространены в природе, что обеспечивает возможность масштабированного производства и одновременно с этим делает необходимыми исследования взаимодействия радионуклидов с ними в условиях окружающей среды. Особенное внимание уделяется техногенному урану как наиболее частому загрязнителю в результате человеческой деятельности в области ядерной промышленности.

Исследование структуры сорбированных комплексов классическими лабораторными методами затруднено а) низкими концентрациями радионуклида в материале; б) отсутствием дальнего порядка в случае сорбированных комплексов; в) высокими требованиями к чувствительности метода к радионуклиду в комплексной многофазной природной системе. Тем не менее, установление локальной структуры сорбированных комплексов урана достижимо с использованием синхротронных методов, чувствительных к низким концентрациям радионуклида и ближнему порядку. Анализ области протяженной тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure) позволяет определять типы атомов в локальном окружении урана и расстояния до них. Основываясь на этих данных и комбинируя экспериментальные результаты с расчетными, можно строить предположения о характере образуемых комплексов, их устойчивости и миграционных свойствах.

В данной работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения были определены параметры локального окружения урана в сорбированных комплексах на глинах группы смектита месторождений Зырянское, Таганское, Катч, Вайоминг и смешаннослойном минерале иллит-смектит, в разных условиях рН среды и концентраций урана. В пределах группы смектита, в

зависимости от происхождения глины, межатомные расстояния варьируются в пределах характерных диапазонов. Экваториальная координационная сфера расщеплена на две с расстояниями 2.24-2.31 Å и 2.40-2.46 Å. Координационные сферы атомов Si/Al поверхности глины расположены на расстояниях, изменяющихся в более широких пределах: ~3.15, 3.4 и 3.6 Å для бидентатной и монодентатной координации. Полученные параметры локального окружения хорошо согласуются со значениями, рассчитанными для наиболее устойчивых конфигураций краевых комплексов [1, 2]. В случае смешаннослойного минерала наблюдали отсутствие вклада U - Si/Al в EXAFS на характерных расстояниях, что говорит о преобладании сорбции на базальных поверхностях частиц глинистого минерала вследствие высокого структурного заряда и необменности межслоевого пространства.

Таким образом, было установлено, что тип образующихся поверхностных комплексов определяется зарядом слоя, pH среды оказывает влияние только при низких концентрациях урана. Параметры локального окружения U при сорбции на глинах в пределах группы смектита схожи и отвечают образованию комплексов с краевыми центрами на сколах TOT-слоев. В случае смешаннослойного минерала иллит-смектит, напротив, преобладающим взаимодействием является сорбция урана на базальной поверхности, что обусловлено её более высоким зарядом по сравнению с глинами группы смектита. Снижение концентрации урана  $[U]_0$  приводит к уменьшению расстояния между U и Si в бидентатном комплексе уранила с Si-краевым центром. Экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными параметрами для наиболее энергетически выгодных краевых комплексов.

Авторы выражают благодарность проф. К. Квашиной и к.х.н. Е. Базаркиной за помощь в измерениях в Европейском Центре Синхротронных Исследований (Гренобль, Франция).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-20051.

[1] Chi Zhang, Xiandong Liu, Ruth M. Tinnacher, Christophe Tournassat. *Environmental Science and Technology* 52 (2018) 8501–8509.

[2] Alena Kremleva, Sven Krüger, Notker Rösch. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 17 (2015) 13757–13768.

# Применение синхротронных методов для изучения окислительно-восстановительного поведения Pu(VI)

Кузенкова А.С.<sup>1</sup>, Романчук А.Ю.<sup>1</sup>, Светогоров Р.Д.<sup>2</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>,  
Калмыков С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия

*kuznastyu@mail.ru*

Плутоний – один из самых сложных для изучения элементов, так как он может присутствовать в растворе одновременно в нескольких степенях окисления, причём химическое поведение каждой из них отличается. В литературе большое внимание уделялось поведению Pu(IV) в разных средах и очень мало изучался плутоний в окисленных формах. Одна из работ, посвящённая поведению Pu(VI) - статья Квашниной с соавторами [1]. В ней рассматривался вопрос образования наночастиц PuO<sub>2</sub> из растворов Pu(VI) путём добавления аммиака в условиях присутствия карбонатов. Отмечалось, что при осаждении происходит формирование и последующее растворение метастабильной фазы пятивалентного плутония NH<sub>4</sub>PuO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Интересно отметить, что впервые аналогичная структура карбонатов Pu(V) была описана Эллинггером и Захариасеном в 1954 году [2] по результатам порошковой дифракции. Ницше с соавторами [3] даже наблюдал формирование фаз состава NaPuO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из Pu(V) и Pu(VI) в растворах, имитирующих природные подземные воды, что поднимает вопрос о возможном стабильном существовании подобных тройных карбонатов. Однако, несмотря на возможность образования представленных твёрдых фаз Pu(V) в условиях окружающей среды, в литературе до сих пор нет единого понимания о свойствах и термодинамической устойчивости данных соединений.

В рамках данной работы поведение Pu(VI) изучалось в водных растворах на воздухе в диапазоне рН от 2 до 12. Было приготовлено несколько растворов с начальной концентрацией Pu(VI) = 10<sup>-4</sup>М с использованием NaOH для корректировки рН. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз, а также изменение рН и Eh растворов. Кроме того, определение степеней окисления Pu в растворе проводилось методом жидкостной экстракции (Д2ЭГФК) и спектрофотометрии. Образовавшиеся твёрдые фазы были характеризованы рентгенофазовым анализом (РФА) и спектроскопией рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS) с применением синхротронных источников, а также просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМВР).

Из всех растворов Pu(VI) наблюдалось медленное восстановление и осаждение плутония из раствора. Однако, при рН = 6 – 10 в течение 10 – 30 дней наблюдалось последующее растворение и переформирование твёрдой фазы с

образованием наночастиц  $\text{PuO}_2$ , что было подтверждено при помощи РФА, ПЭМВР и спектроскопии рентгеновского поглощения.

Из растворов с высоким значением окислительно-восстановительного потенциала (0,6 – 0,8 В) при  $\text{pH}=8$  наблюдалось образование устойчивой твёрдой фазы, которая была охарактеризована при помощи РФА как карбонат плутония предположительного состава  $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ . Данная твёрдая фаза кристаллизуется в виде крупных гексагональных кристаллов размером  $\sim 1$  мкм. Карбонат  $\text{Pu(V)}$  был повторно получен различными методами при  $\text{pH}=8$  и  $\text{pH}=10$ , при этом в некоторых соединениях наблюдалась примесь  $\text{PuO}_2$ . Параметры решётки полученных твёрдых фаз уточнялись по порошковой дифракции по методу Ритвельда.

Благодаря спектроскопии рентгеновского поглощения с применением синхротронных источников удалось установить, что в твёрдой фазе плутоний присутствует преимущественно в пятивалентной форме (XANES спектроскопия). При моделировании полученных спектров EXAFS удалось описать локальное окружение плутония в структуре карбоната. Было обнаружено, что расстояние между плутонием и кислородом в аксиальной плоскости в структуре плутонила  $\text{PuO}_2^+$  равно  $1,81 \text{ \AA}$ , что значительно отличается от значений  $1,94 \text{ \AA}$ , рассчитанных по порошковой дифракции Эллингером и Захариасеном.

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

[1] Kristina O. Kvashnina et al. *Angewandte Chemie* 58(49) (2019) 17558 – 17562.

[2] F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen. *The Journal of Physical Chemistry* 58(5) (1954) 405-408.

[3] Heino Nitsche et al. *Radiochimica Acta* 66/67 (1994) 3 – 8.

# Исследование координации пертехнетат-аниона рецепторами на основе урамина

Лексина У.М.<sup>1</sup>, Лемпорт П.С.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Петров В.Г.<sup>1</sup>, Матвеев П.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИЦ Курчатовский Институт, 123182, Москва, Россия.

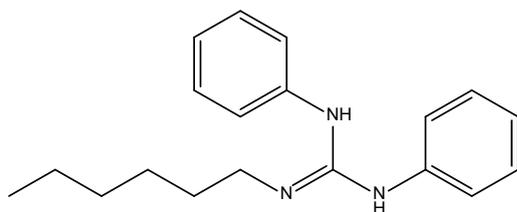
[uliana.m@leksina.ru](mailto:uliana.m@leksina.ru)

Для успешного замыкания ядерно-топливного цикла необходимо проводить глубокое фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) с выделением короткоживущих, обладающих способностью к миграции и имеющих потенциальное применение компонентов. Одним из таких компонентов является технеций-99, присутствующий в ВАО в виде пертехнетат-аниона, обладающего высокой миграционной подвижностью в окружающей среде [1]. Перспективным способом обращения с технецием-99 является его трансмутация в стабильный рутений, либо же использование самого Тс в качестве легирующего материала для сталей для подавления нарастания биомассы на стальных конструкциях (например, корпусах кораблей). Классическим методом фракционирования ВАО является жидкость-жидкостная экстракция компонентов.

В качестве рецепторов для экстракционного выделения пертехнетат-аниона из ВАО нами были выбраны соединения на основе урамина: известно, что урамины являются супер-основаниям с  $pK_a \approx 13.6$  [2], а также обладают повышенной устойчивостью за счет Y-сопряженной системы [3]. Данные свойства ураминов активно используются для связывания стабильных октаэдрических оксо-анионов (фосфат, сульфат и т.д.), однако их применение для выделения пертехнетат-аниона из ВАО изучено недостаточно.

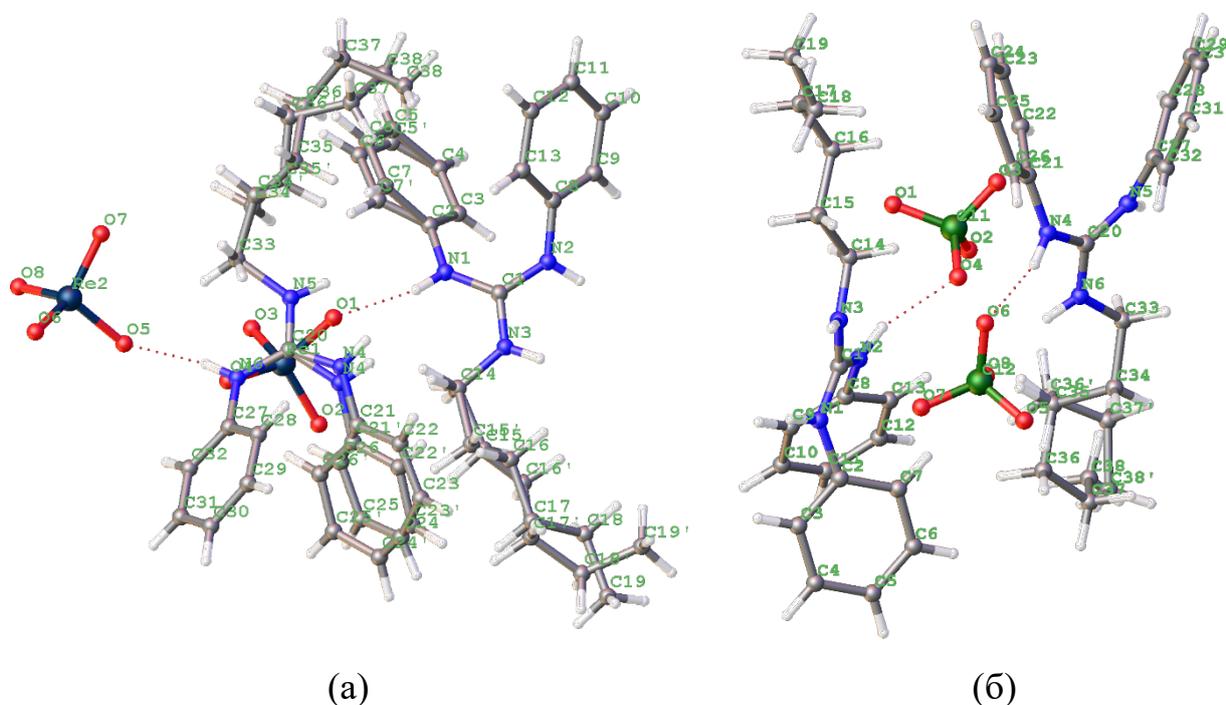
Изучена координация пертехнетат-аниона классом модифицированных ураминовых рецепторов: охарактеризованы свойства и экстракционная способность класса, изучена селективность лигандов по отношению к пертехнетат- и перренат-аниону, установлен состав комплексов при экстракции и найдены способы реэкстракции пертехнетата.

Выращены монокристаллы рецептора **1** с перренатом и перхлоратом, проведены структурные исследования комплексов методом рентгеноструктурного анализа (РСА), установлен тип координации в твердой фазе. Координация происходит за счет нестереоселективного образования водородных связей. В кристаллической структуре расстояния O-H: перренат  $d(O-H)_1 = 2.055(6) \text{ \AA}$ ,  $d(O-H)_2 = 2.027(8) \text{ \AA}$ ; перхлорат  $d(O-H)_3 = 2.114(3) \text{ \AA}$ ,  $d(O-H)_4 = 2.027(3) \text{ \AA}$ .



**Рис. 1.** Структурная формула рецептора 1.

Для установления типа координации в растворе проведены синхротронные исследования в НИЦ «Курчатовский институт»: зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения (XAS) на L3, L1-крае рения в составе комплексов с различными рецепторами: показано, что тонкая структура спектров EXAFS не изменяется от рецептора к рецептору, однако есть изменения в спектре XANES, что можно объяснить изменением электронной плотности на атоме рения.



**Рис. 2.** Кристаллические структуры комплексов рецептора 1 с перхлоратом (а) и толуолом (б).

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки № 075-15-2019-1891.

- [1] Н.Н. Попова, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный, Б.Ф. Мясоедов. *Успехи химии* 72 (2003) 115–137.
- [2] H. Thomas, N.D. Wirth. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4325–4329.
- [3] A. Gobbi, G. Frenking. *J. Am. Chem. Soc.* 4 (1993) 2362–2372.

# Синхротронное исследование процессов плавления и кристаллизации щёточных полимеров с кристаллизирующимися боковыми цепями

Никитина Е.А.<sup>1,2</sup>, Иванов Д.А.<sup>2</sup>, Шейко С.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

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

<sup>3</sup> *Университет Северной Каролины, Чапел Хилл, США*

[nikitina.ea@phystech.edu](mailto:nikitina.ea@phystech.edu)

Биологические ткани демонстрируют уникальное сочетание механических свойств, а именно низкий модуль упругости ( $E_0 \sim 102 - 105$  Па) в совокупности с высоким коэффициентом деформационного упрочнения и высоким пределом прочности [1]. В то время как эластичность и прочность живых тканей обеспечивается фибриллярным белком коллагеном, создание синтетических полимерных материалов, повторяющих механику биологических тканей является сложной задачей.

Воспроизведение столь низкого модуля упругости одновременно с высоким деформационным упрочнением стало возможным благодаря использованию в эластомерах щёточной архитектуры, которая значительно уменьшает запутывания цепей [2,3]. Чтобы сделать такие материалы пригодными для имплантологии, необходимо наличие фазового перехода боковых цепей, позволяющего хранить и вводить импланты как твёрдые тела во избежание травм при имплантации, а после имплантации обеспечивать механику окружающих тканей.

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследуются сшитые щёточные полимеры с кристаллизирующимися боковыми цепями на основе поликапролактона (ПКЛ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). На разных масштабах изучаются структурные особенности таких архитектур, отличающихся длиной боковых цепей, а также частотой сшивки основных цепей между собой.

Анализ SAXS кривых расплавов показал наличие в двух сериях образцов так называемого щёточного пика, соответствующего расстоянию между основными цепями. В случае боковых цепей из ПКЛ данный пик продолжал существовать и в частично-кристаллическом состоянии, но уже заметно менее интенсивный и сдвинутый в сторону больших волновых чисел. В то же время для серии образцов с боковыми цепями из ПЭГ щёточный пик исчезал в процессе охлаждения образца из расплава.

При анализе кривых WAXS было выяснено, что в отличие от образцов с боковыми цепями из ПКЛ, образцы с ПЭГ в частично-кристаллическом состоянии обладают вдвое большей кристалличностью (~ 60 – 70%). Это объясняет исчезновение щётчного пика для второй серии образцов, так как при такой высокой кристалличности доля аморфной фазы слишком мала.

Помимо анализа щётчного пика, с помощью корреляционной функции была произведена оценка толщины ламелей и аморфного слоя, обнаружено утолщение ламелей в процессе кристаллизации образцов первой серии и неизменность толщины ламелей второй.

Таким образом, используя метод синхротронной рентгеновской дифракции, удалось провести ряд *in situ* экспериментов по кристаллизации и плавлению образцов. Наличие корреляции между цепями в расплаве позволило изучить особенности аморфной фазы в ходе кристаллизации и плавления.

[1] F. H. Silver, P. B. Snowhill, D. J. Foran. *Ann Biomed Eng.* 31(7) (2003) 793-803.

[2] M. Vatankhah-Varnosfaderani et al. *Science* 359(4) (2018) 1509-1513.

[3] T. Pakula et al. *Polymer* 47(20) (2006) 7198–7206.

# Современная рентгеновская спектроскопия XAS в лаборатории

Новичков Д.А.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Калмыков С.Н.<sup>1</sup>, Квашнина К.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИЦ "Курчатовский институт", ККСНИ, Москва, Россия

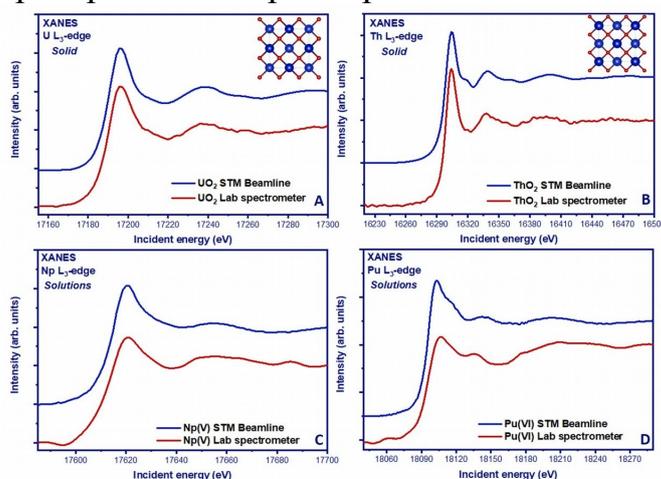
[danylo.novichkov@gmail.com](mailto:danylo.novichkov@gmail.com)

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) и эмиссионная спектроскопия (XES) в настоящее время являются передовыми методами исследования структуры веществ и электронного состояния [1-3].

Одним из преимуществ этих методов является выявление даже незначительных изменений в структурных и электронных свойствах исследуемых образцов.

Эксперименты обычно проводятся на синхротронах, однако ограниченный доступ к синхротронному времени существенно уменьшает возможность проведения исследований. Особенную сложность представляют исследования соединений актинидов, изучение которых на синхротронах могут быть произведены только на специально оборудованных измерительных станциях [4]. Кроме того, транспортировка радиоактивных образцов требует специальных мер безопасности.

В связи с этим лабораторные спектрометры [5] уже активно используются в области исследований различных материалов и показывают хорошие результаты. На кафедре радиохимии МГУ имени М.В. Ломоносова был собран рентгеновский лабораторный спектрометр.



**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных спектров XANES зарегистрированных на  $L_3$  краях на лабораторном спектрометре (красный) и на синхротроне (синий)

Сравнение спектров поглощения на  $L_3$  крае зарегистрированы для Th, U, Pu и Np на лабораторном спектрометре и на синхротроне (Национальном

Исследовательском Центре; Курчатовский Институт, станция СТМ) [6] показаны на рис. 1.

Полученные данные на спектрометре обладают таким же разрешением, что и на синхротроне. Лабораторный спектрометр имеет большой потенциал особенно в области актинидов, где требуются значительные усилия для безопасного проведения эксперимента. Спектрометр на кафедре Радиохимии будет использоваться в дальнейшем для изучения актинидных систем.

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

- [1] A. Bianconi, “Surface X-Ray Absorption Spectroscopy: Surface Exafs and Surface Xanes.” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 392–418, 1980, doi:10.1016/0378-5963(80)90024-0.
- [2] Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P. Chemical state of complex uranium oxides. *Phys. Rev. Lett.* 111, 253002 (2013).
- [3] Kvashnina, K. O. & De Groot, F. M. F. Invisible structures in the X- ray absorption spectra of actinides. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 194, 88–93 (2014).
- [4] Scheinost, A. C. et al. ROBL-II at ESRF: a synchrotron toolbox for actinide research. *J.Synchrotron Radiat.* 28, 333–349 (2021).
- [5] Honkanen, A. P. et al. Johann-type laboratory-scale x-ray absorption spectrometer with versatile detection modes. *Rev. Sci. Instrum.* 90, (2019).
- [6] A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, and Y. V. Zubavichus, “Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 603, no. 1–2, pp. 95–98, May 2009, doi: 10.1016/j.nima.2008.12.167.

# Состояние мышьяка в минералах и синтетических фазах, изученных методом рентгеновской спектроскопии поглощения

С.Е. Обысова<sup>1,2</sup>, Д.А. Чареев<sup>3</sup>, А.Л. Тригуб<sup>4</sup>, О.Н. Филимонова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кафедра Геохимии, Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup> ИГЕМ РАН, г. Москва,

<sup>3</sup> ИЭМ РАН, г. Черноголовка

<sup>4</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

[s.obysova00@mail.ru](mailto:s.obysova00@mail.ru)

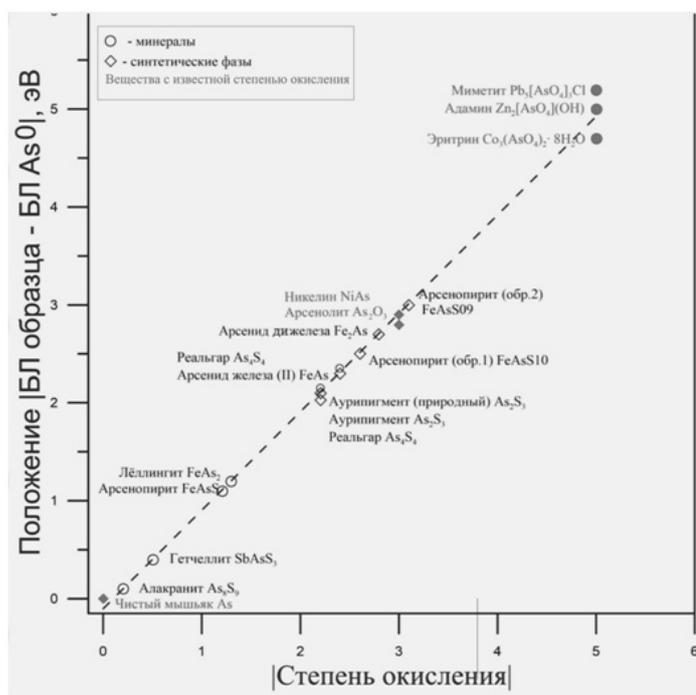
Рентгеновская спектроскопия поглощения (X-ray absorption spectroscopy, XAS) широко используется при изучении атомной структуры ближнего порядка различных соединений и зарядового состояния атомов. Информация, содержащаяся в ближней области спектра XAS – XANES (X-ray absorption near edge structure, околоразрывная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), отражает плотность незанятых электронных состояний поглощающего атома. В настоящее время многие работы посвящены определению зарядового состояния атомов комбинацией XAS и квантово-химических вычислений. Заряды, полученные расчетным путем, отличаются от «формальных» степеней окисления, которые приписываются атомам в предположении ионного характера связей.

Данная работа посвящена исследованию степеней окисления и локального атомного окружения As методом рентгеновской спектроскопии поглощения. В природе мышьяк входит в состав огромного числа минералов в основном на месторождениях гидротермального происхождения[1]. В этой работе изучено состояние As в природных минералах (адамин ( $Zn_2[AsO_4](OH)$ ), алакранит ( $As_8S_9$ ), аурипигмент ( $As_2S_3$ ), эритрин ( $Co_3(AsO_4)_2 \times 8H_2O$ ), гетчеллит ( $SbAsS_3$ ), лёллинит ( $FeAs_2$ ), миметит ( $Pb_5[AsO_4]_3Cl$ ), реальгар ( $As_4S_4$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ )) и синтетических фазах (арсенолит ( $As_2O_3$ ), аурипигмент ( $As_2S_3$ ), реальгар ( $As_4S_4$ ),  $FeAs$ ,  $Fe_2As$ , никелин ( $NiAs$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ )) с помощью XAS. Для продолжения исследования методом «сухого» синтеза было синтезировано ещё 55 мышьяковистых фаз.

Спектры записаны в режиме пропускания на As K-крае поглощения на станции «структурное материаловедение» СТМ на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (г. Москва).

Для спектров всех образцов определено положение края поглощения и белой линии (БЛ, первый интенсивный пик спектра). Анализ спектров XANES показал, что степень окисления As может отличаться от общепринятых значений (-3, 0, +3, +5). Для спектров никелина, элементарного мышьяка,

арсенолита, миметина, адамина и эритрина формальные степени окисления близки к -3, 0, +3 и +5 (для трех последних минералов). Разница положения белой линии, определенная для каждого образца за вычетом положения БЛ элементарного As, нанесена на график на Рис. 1 (закрашенные символы). По шести образцам получена калибровочная прямая, позволяющая рассчитать степень окисления в остальных соединениях (штриховая линия). Поскольку положение белой линии является характеристическим для конкретного соединения, полученная калибровочная прямая может быть использована для определения степени окисления As в других соединениях (незалитые символы на Рис. 1). Положение края поглощения также взаимосвязано со степенью окисления As в соединениях, однако коэффициент корреляции ниже.



**Рис. 1.** Модуль степени окисления As в зависимости от положения белой линии спектров образцов за вычетом положения белой линии элементарного As. Спектры записаны на As K-крае поглощения для As-содержащих синтетических фаз и минералов, их названия приведены на рисунке.

Также проведена аппроксимация дальних областей спектров (EXAFS) As, которая позволила выявить связь параметров локального атомного окружения поглощающих атомов As в разных соединениях (тип соседних атомов, их количество, расстояния до координационных сфер и параметры Дебая-Валлера) со степенью окисления As.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5

[1] A.L. Foster, C.S.Kim./Arsenic speciation in solids using X-ray absorption spectroscopy. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 79(1), 2014, стр. 257-369.

# Синтез, кристаллическая структура и свойства синтетических аналогов колюзита с ванадием и ниобием

Полевик А.О.<sup>1</sup>, Ефимова А.С.<sup>1,2</sup>, Guilmeau E.<sup>3</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>3</sup> Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, F-14050 CAEN Cedex 4, France

[a.o.polevik@mail.ru](mailto:a.o.polevik@mail.ru)

Актуальной задачей является поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов, работающих в диапазоне температур  $200 \div 500^\circ\text{C}$ , и при этом не содержащих в своём составе токсичных и дорогих элементов [1]. В качестве таких соединений рассматриваются синтетические аналоги сложных сульфидов меди, в том числе соединения на основе минерала колюзита  $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [2-3]. Колюзит кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр.  $P-43n$ ) и содержит пять независимых позиций атомов металла в тетраэдрическом окружении атомов серы, различающихся длинами связей металл-сера (рис. 1) [4].

В работе синтезированы и охарактеризованы Fe-замещённые синтетические аналоги на основе минерала колюзита общей формулы  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ;  $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}$ ). Поликристаллические образцы получены по методике высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ. Монокристаллы колюзитов были получены из поликристаллических образцов методом химического транспорта с иодом в качестве транспортного агента.

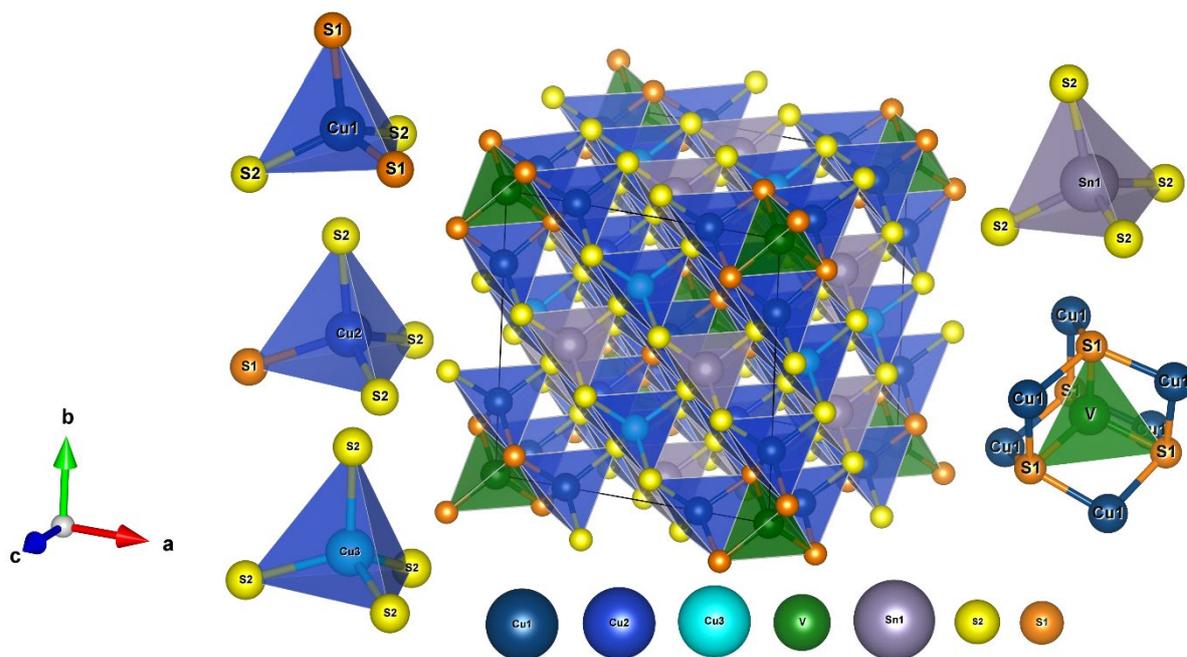
Кристаллическая структура колюзитов с ванадием была уточнена методом Ритвельда по данным рентгенодифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения на линии ID22 центра ESRF (Гренобль). Было показано, что правильная структура колюзита характерна только для соединений с  $x \geq 2$ . Для соединения  $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  было обнаружено, что олово смешивается с ванадием в позиции 2a, а также частично выходит из 6-кратной позиции в 24-кратную. Рентгеновская дифракция незамещённого колюзита с ванадием показала расщепление на две фазы. Основной является фаза со структурой колюзита, тогда как дополнительная обладает пространственной группой  $F-43m$  с параметрами элементарной ячейки, близкими для простых сульфидов SnS (тип NaCl) или  $\text{Cu}_{2-8}\text{S}$  (дигенит).

По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла незамещённого колюзита с ванадием было показано, что в этом соединении небольшое

количество олова содержится в позиции Cu3, а также наблюдается дефицит ванадия в позиции 2a (рис. 1).

Кристаллическая структура колюзитов с ниобием была уточнена по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Было показано, что железо замещает медь только в позиции Cu1, а позиция ниобия заселена на 73%.

Для колюзитов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 1.0; 2.0; 3.0; 4.0$ ) были проведены измерения термоэлектрических свойств в диапазоне температур  $T = 300 \div 700$  К. Наивысший коэффициент термоэлектрической добротности был обнаружен для соединения  $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $ZT_{\text{max}} = 0.8$  при 700 К).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура колюзита [4].

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

[1] Beretta D., Neophytou N., Hodges J.M., Kanatzidis M. G., Narducci D., Martin-Gonzalez M., Beekman M., Balke B., Cerretti G., Tremel W., Zevalkink A., Hofmann A.I., Muller C., Dorling B., Campoy-Quiles, Caironi M. *Materials Science and Engineering R: Reports* 138 (2019) 210 – 255.

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

[3] Guelou G., Lemoine P., Raveau B., Guilmeau E. *Journal of Materials Chemistry C* 9 (2021) 773 – 795.

[4] Bourges C., Gilmas M., Lemoine P., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Hug E., Nassif V., Malaman B., Daou R., Guilmeau E. *Journal of Materials Chemistry C* 4 (2016) 7455 – 7481.

# Оксиды урана как простейшие модели топливных урановых «горячих» частиц

Смирнова А.Д.,<sup>1</sup> Полякова Т.Р.,<sup>1</sup> Неволин Ю.М.,<sup>2</sup> Тригуб А.Л.,<sup>3</sup> Аверин А.А.,<sup>2</sup>  
Власова И.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия*

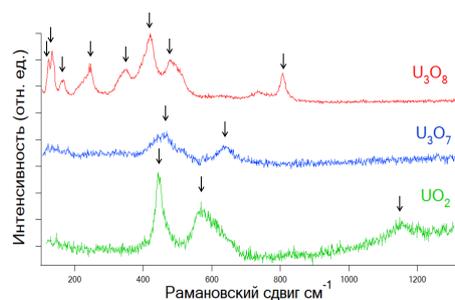
<sup>3</sup> *НИЦ Курчатовский институт, 123182, Москва, Россия*

[salex2807@mail.ru](mailto:salex2807@mail.ru)

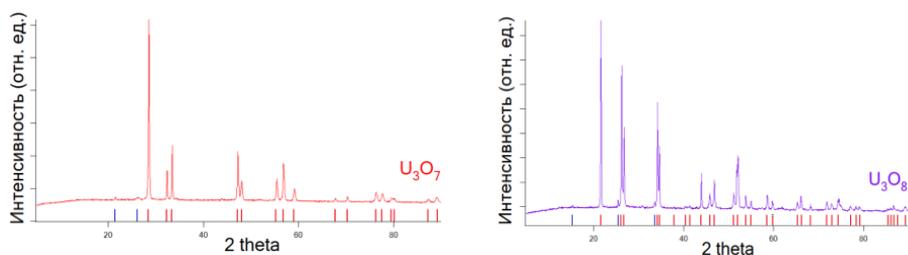
«Горячие» частицы, которые возникают в окружающей среде из-за атмосферных и наземных ядерных испытаний или в результате аварийных ситуаций на атомных электростанциях, представляют опасность для человека и окружающей среды. Эта опасность обуславливается содержанием высокоактивных радионуклидов, заключенных в «горячих» частицах, а также их способностью легко распространяться в форме аэрозоля с частицами микрометрового размера. «Горячие» частицы могут легко существовать в различных средах, переходить из почвы в аэрозоли, попадать в поверхностные и грунтовые воды. Топливные «горячие» частицы, которые возникают в результате аварий с разрушением активной зоны реактора, состоят, преимущественно, из оксидов урана. Важной научной задачей является исследование поведения урановых «горячих» частиц в различных средах для предсказания их миграционного поведения. Поскольку «горячие» частицы являются уникальными объектами, невозможно получить их широкую выборку для проведения модельных экспериментов. Поэтому необходимо синтезировать линейку оксидов урана с его различными степенями окисления как простейших моделей «горячих» частиц.

Синтезированы и охарактеризованы два оксида урана с промежуточными степенями окисления:  $U_3O_7$ ,  $U_3O_8$ . Дополнительно охарактеризован оксид  $UO_2$ . Оксиды были охарактеризованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, порошковой рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, XANES и EXAFS. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что спектры полученных оксидов соответствуют предыдущим исследованиям (рис. 1) [1].

С помощью растровой электронной микроскопии были установлены размеры и морфология полученных оксидов: частицы микрометрового размера. Рентгеновская дифракция была использована для доказательства соответствия фазового состава оксидов с литературными данными [2], [3] (рис.2 а, б).

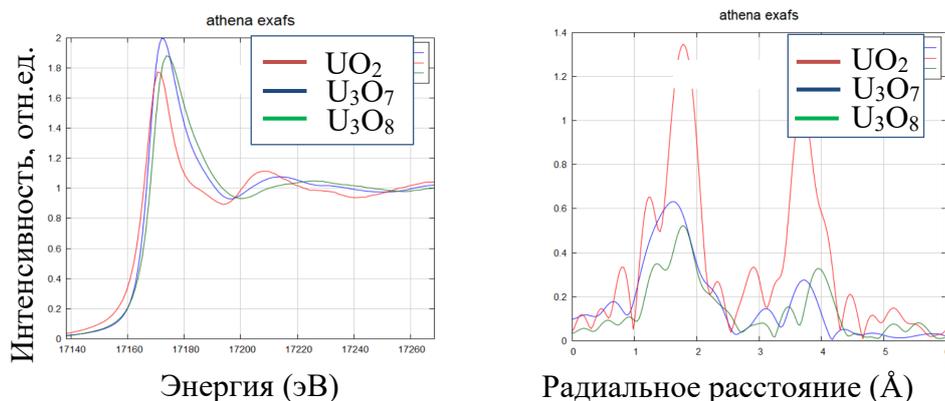


**Рис. 1.** Спектроскопия комбинационного рассеяния полученных оксидов.



**Рис. 2.** Рентгеновская дифракция синтезированных оксидов.

Результаты XANES спектроскопии показали, что оксиды вписываются в линейку стандартных оксидов (рис.3), что видно по сдвигу пиков  $U_3O_7$  и  $U_3O_8$  в область более высоких энергий по сравнению со стандартным образцом  $UO_2$ . При этом с увеличением степени окисления урана сдвиг пика увеличивается.



**Рис. 3.** XANES- и EXAFS-спектроскопии полученных оксидов урана.

EXAFS спектр диоксида урана показывают выраженный пик урановой сферы на расстоянии 3,8 Å. В других оксидах первая кислородная сфера заметно сдвигается в сторону больших расстояний, причем урановая сфера находится ближе у оксида  $U_3O_7$ , чем у оксида  $U_3O_8$ .

[1] L. J. Bonales, J. M. Elorrieta, Á. Lobato, J. Cobos. *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences* (2016) 86.

[2] G. Leinders, R. Delville, J. Pakarinen, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft. *Inorganic Chemistry* 55(19) (2016) 9923–9936.

[3] G. C. Allen, P. A. Tempest, J. W. Tyler. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 83(3) (1987) 925.

# Кристаллическая структура и магнитные свойства нового слоистого теллурида железа $\text{Fe}_5\text{AsTe}_2$

Степанова А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Богач А.В.<sup>1,2</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>,  
Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей физики им. А.Н. Прохорова Российской академии наук,  
119991, Москва, Россия*

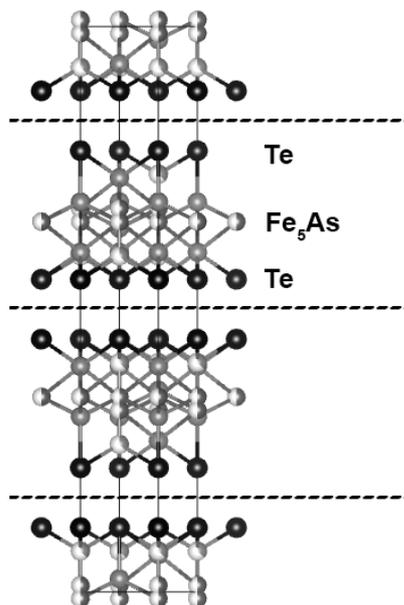
[ann.stepanova.2001@outlook.com](mailto:ann.stepanova.2001@outlook.com)

Одним из наиболее активно развивающихся направлений исследований в области неорганической химии и материаловедения является изучение слоистых Ван-дер-Ваальсовых ферромагнитных материалов. Это связано с открытием у таких структур множества нетривиальных физических свойств. Благодаря наличию между слоями лишь слабых дисперсионных взаимодействий, возможно путём простой механической эксфолиации получать двумерные материалы атомарной толщины, где ферромагнитное упорядочение будет сохраняться и в монослоях. Особое внимание исследователей привлекают тройные теллуриды железа, такие как  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{GeTe}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{AsTe}_2$  [1-3], так как они являются ферромагнетиками с высокими температурами Кюри, обладают металлическим типом проводимости, проявляют перпендикулярную анизотропию магнитных свойств и имеют высокую намагниченность насыщения. Это делает данные соединения перспективными кандидатами для создания на их основе устройств спинтроники нового поколения, а также для фундаментальных физических исследований и понимания природы 2D магнетизма.

В данной работе был синтезирован новый слоистый теллурид на основе железа –  $\text{Fe}_5\text{AsTe}_2$ , установлены его кристаллическая и реальная структура, а также изучены магнитные свойства [1]. Поликристаллический образец синтезирован при помощи стандартной ампульной методики высокотемпературным отжигом простых веществ. Пластинчатые монокристаллы  $\text{Fe}_5\text{AsTe}_2$  можно получить с помощью химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортного агента. Данные порошковой дифракции высокого разрешения говорят о том, что истинно однофазным образец является лишь при температурах выше 573 К, в то время как при охлаждении происходит спиновальный распад и расслоение на две изоморфные фазы, которые имеют несколько различающиеся параметры  $c$ .

Согласно уточнению кристаллической структуры при 973 К,  $\text{Fe}_5\text{AsTe}_2$  изоструктурен своему германиевому аналогу и кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{3}m$ ,  $a = 3,9937(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 28,858(4) \text{ \AA}$ .

Элементарная ячейка состоит из гексагональных слоёв, в составе которых тетраэдры и октаэдры, центрированные атомами железа, соединяются общими гранями. Слои, ограниченные атомами Te и расположенные вдоль оси  $c$ , соединены между собой только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями (рис. 1).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $Fe_5AsTe_2$ .

Измерения магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности монокристаллов  $Fe_5AsTe_2$  показали наличие ферромагнитного перехода при температуре Кюри  $T_c = 48$  К и выраженную перпендикулярную анизотропию магнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

[1] V. Yu. Verchenko, A. A. Tsirlin, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. V. Shevelkov. *Inorganic Chemistry* 54(17) (2015) 8598-8607.

[2] A. F. May, D. Ovchinnikov, Q. Zheng, R. Hermann, S. Calder, B. Huang, Z. Fei, Y. Liu, X. Xu, M. A. McGuire. *ACS Nano* 13(4) (2019) 4436-4442.

[3] V. Yu. Verchenko, A. A. Tsirlin, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, M. A. Bykov, M. A. Kirsanova, A. V. Shevelkov. *Dalton Transactions* 45 (2016) 16938-16947.

[4] V. Yu. Verchenko, A. V. Stepanova, A. V. Bogach, A. V. Mironov, A. V. Shevelkov. *Inorganic Chemistry* 61(24) (2022) 9224-9230.

# Исследование однодоменных частиц гексаферритов М-типа, легированных алюминием, хромом, галлием, марганцем по отдельности, методом резонансной рентгеновской дифракции

Султановская А.С.<sup>1</sup>, Горбачев Е.А.<sup>2</sup>, Бете С.<sup>3</sup>, Диннебир Р.<sup>3</sup>, Казин П.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

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

<sup>3</sup> Институт исследований твердого тела им. Макса Планка, 70569, Штутгарт, Германия

[sult\\_alex@mail.ru](mailto:sult_alex@mail.ru)

На сегодняшний день актуальной задачей в области материаловедения является поиск новых магнитотвердых материалов, которые могли бы стать альтернативой дорогостоящим материалам на основе сплавов редкоземельных элементов. Материалы должны обладать высокой коэрцитивной силой, содержать доступные и недорогие элементы в составе. Таким требованиям удовлетворяют гексаферриты М-типа. Это твёрдые оксидные соединения с общей формулой  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ ). Они изоморфны магнетоплюмбиту с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Ионы железа расположены в пяти различных кристаллографических позициях: трёх октаэдрических (2a, 4f<sub>2</sub>, 12k), одной тетраэдрической (4f<sub>1</sub>) и одной тригонально-бипирамидальной (2b). Каждая позиция вносит уникальный вклад в поле анизотропии и намагниченность материала, поэтому магнитные свойства гексаферритов можно существенно варьировать за счет изменения их химического состава. Частичное замещение ионов железа может приводить к увеличению или уменьшению коэрцитивной силы в зависимости от распределения заместителей в кристаллической структуре. На величину коэрцитивной силы так же влияет микроструктура образца: коэрцитивная сила однодоменных частиц существенно выше, чем многодоменных. Таким образом, особый интерес представляют однодоменные гексаферриты, с частичным замещением атомов железа на другие ионы. В нашей научной группе была разработана методика синтеза однодоменных гексаферритов, глубоко легированных различными трехвалентными ионами, с помощью цитратно-нитратного метода.

В представленной работе, синтезированные данным методом образцы гексаферритов, в которых ионы железа частично замещены ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  (с общими формулами соединений  $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ ,  $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ,  $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ) и образцы гексаферритов, полученных при одновременном частичном замещении Sr на Ca и железа на  $Al^{3+}$  (с общей формулой  $Sr_{0.66}Ca_{0.33}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ ), были исследованы с помощью метода резонансной рентгеновской дифракции

для прецизионного установления распределений легирующих ионов по позициям атомов железа. «Изюминка» данного метода заключается в том, что он позволяет надежно разрешить заселенности позиций атомами даже близких по факторам рассеяния. Для этого, помимо нейтральной длины волны, рентгеновские дифрактограммы были получены на длинах волн, соответствующих К-краям поглощения железа и соответствующих легирующих элементов.

Согласно уточнению кристаллической структуры по методу Ритвельда была получена следующая картина распределения ионов заместителей. Для соединений состава  $\text{Sr}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$  ионы алюминия преимущественно заполняют октаэдрические позиции 2a и 12k. Для соединений с общей формулой  $\text{SrFe}_6\text{M}_6\text{O}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) было установлено, что в случае легирования ионами галлия замещение железа происходит преимущественно в октаэдрических позициях 2a и 12k и в тетраэдрической позиции  $4f_1$ . При легировании ионами хрома заместители преимущественно заполняют октаэдрические позиции 2a и 12k. В случае легирования ионами марганца ионы железа замещаются преимущественно в октаэдрических позициях 2a и 12k и в тетраэдрической позицию  $4f_1$  (табл. 1).

**Табл. 1.** Процент замещения ионов железа в различных кристаллических позициях для степени замещения ионов железа  $x = 6$ .

Заместитель	Доля замещения в различных позициях				
	2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	12k
$\text{Al}^{3+}$	90%	21%	23%	26%	65%
$\text{Ga}^{3+}$	70%	42%	64%	25%	52%
$\text{Cr}^{3+}$	80%	9%	8%	56%	64%
$\text{Mn}^{3+}$	59%	35%	66%	18%	54%

Установление особенностей кристаллической структуры является важным этапом получения данных необходимых для моделирования магнитных свойств материалов. Теоретическое обоснование магнитных свойств существенно расширяет понимание природы магнетизма материалов и открывает путь к новым подходам улучшения их магнитных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта №21-53-12002.

# Исследование растворимости и механизмов перекристаллизации наночастиц ThO<sub>2</sub> в различных средах

Тетерин Ю.А.<sup>1,2</sup>, Плахова Т.В.<sup>1</sup>, Серегина И.Ф.<sup>1</sup>, Светогоров Р.Д.<sup>2</sup>,  
Тригуб А.Л.<sup>1,2</sup>, Романчук А.Ю.<sup>1</sup>, Калмыков С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, <sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

[iurii.teterin@chemistry.msu.ru](mailto:iurii.teterin@chemistry.msu.ru)

Диоксид тория (ThO<sub>2</sub>) является перспективным материалом для применения в разных отраслях промышленности ввиду своих уникальных свойств, в частности, высокой температуре плавления. С другой стороны, Th является простейшим, с химической точки зрения, представителем ряда актинидов. Этот элемент не образует нестехиометричных оксидов и не чувствителен к окислительно-восстановительным процессам. Диоксид тория может быть использован в качестве модельного соединения для изучения процессов миграции более радиотоксичных актинидов в окружающей среде. Существует множество исследований, посвященных изучению растворимости ThO<sub>2</sub>. Тем не менее разброс данных очень велик. Данный факт может быть связан с тем, что в большинстве работ при изучении растворимости ThO<sub>2</sub> не проводится детального анализа твердой фазы до и после эксперимента. В то же время процесс растворения очень чувствителен к размеру частиц, их морфологии, а также степени кристалличности. Таким образом, целью данной работы стало исследование растворимости ThO<sub>2</sub> и сопутствующих изменений в твердой фазе в водных средах.

В рамках работы были синтезированы образцы рентгеноаморфного ThO<sub>2</sub> (ThO<sub>2</sub>(p/ам)). Образец ThO<sub>2</sub>(p/ам) был синтезирован методом химического осаждения из раствора нитрата тория водным раствором аммиака. Исследование растворимости проводили методом недонасыщения в среде 0,01 М раствора NaClO<sub>4</sub> (рН 1-12) или 1М натрий-фосфатного буфера (рН 4-8). Концентрацию тория в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), после отделения твердой фазы центрифугированием. Физико-химические формы тория в растворе над осадком определяли методом спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS). Для фазовой характеристики до и после растворения ThO<sub>2</sub> был использован метод синхротронной рентгеновской дифракции (РФА), а также просвечивающей электронной микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР).

При исследовании растворимости ThO<sub>2</sub> методом ИСП-МС было обнаружено, что с ростом значения рН от 1 до 7 происходит снижение концентрации тория в растворе с 10<sup>-3</sup> М до 10<sup>-8</sup> М. По данным РФА в водных

растворах наблюдается кристаллизация  $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$  и формирование кристаллических наночастиц  $\text{ThO}_2$  размером порядка 5 нм с течением времени. Кинетика перекристаллизации также зависит от значения pH среды. В фосфатных буферах обнаружен рост концентрации тория в растворе с  $10^{-7}$  М до  $10^{-6}$  М при увеличении pH от 4 до 8. Через месяц эксперимента по растворению  $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$  в фосфатных буферах наблюдается перфорирование исходного образца в новую фазу, предположительно фосфата тория.

На основании данных РФА и ПЭМВР был предложен комбинированный механизм перекристаллизации  $\text{ThO}_2(\text{p/ам})$  в процессе старения. В случаях с растворами с низким значением pH 2-5, где концентрация тория высокая ввиду высокой растворимости, рост кристаллитов происходит по механизму растворения/перекристаллизации (строение по Оствальду). В диапазоне pH 5-10, где концентрация тория в растворе низкая, процесс формирования кристаллов идет преимущественно по механизму ориентированного сращивания.

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

# Синхротронные исследования наночастиц пористого кремния совмещенных с клетками млекопитающих

Титова С.С.<sup>1</sup>, Осминкина Л.А.<sup>2,3</sup>, Паринова Е.В.<sup>1</sup>, Кудрявцев А.А.<sup>3</sup>, Чумаков Р.Г.<sup>4</sup>, Лебедев А.М.<sup>4</sup>, Валеев Р.Г.<sup>5</sup>, Чукавин А.И.<sup>5</sup>, Бельтюков А.Н.<sup>5</sup>, Чувенкова О.А.<sup>1</sup>, Турищев С.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» 394018,  
Университетская пл.1, Воронеж, Россия

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

<sup>3</sup> Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Москва,  
Пушино, Россия

<sup>4</sup> Национальный Исследовательский Центр Курчатовский институт 123182,  
пл. Академика Курчатова, д. 1 Россия, Москва

<sup>5</sup> Удмуртский Федеральный исследовательский центр Уральского отделения  
РАН, Ижевск, Россия

[titova@phys.vsu.ru](mailto:titova@phys.vsu.ru)

Совмещение наночастиц кремния с биологическими клеточными культурами, как частный случай получения биогибридных систем, имеет огромный исследовательский потенциал. Возможность вариации методов получения делает кремниевые порошки удобным объектом с управляемыми свойствами, подходящим для подбора условий совместимости и деградации при интеграции с биологическими объектами. Высокоточная диагностика таких биогибридных материалов и структур является важной для их эффективного применения, в том числе в тераностике и биомедицине. Синхротронный метод XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) позволяет получать информацию о физико-химическом состоянии, составе, структуре, атомном и электронном строении не только наноразмерных объектов, но и биогибридных наноструктур, для которых характерна чрезвычайно развитая поверхность, сложный состав и структура. Изменения в физико-химическом состоянии поверхности, во многом определяющей свойства наночастиц кремния при интеграции с биологической структурой актуальны для изучения.

Пленки пористого кремния были получены методом электрохимического травления пластины кристаллического кремния c-Si (100) в течение часа в HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1 (плотность тока 50 mA/cm<sup>2</sup>). Далее, для получения суспензии наночастиц, пленки пористого кремния подвергались измельчению в планетарной мельнице в течение 50 минут. Наночастицы в полученной суспензии использовались в качестве интегрируемого в биологические объекты материала.

Клеточные культуры линии 3T3/N1H (фибробласты мышцы), как органическая часть биогибридной структуры, были выращены на поверхности золота в течение трёх суток. В результате интеграции наночастиц кремния в

клетки 3Т3/NIH был получен биогибридный образец со временем инкубации наночастиц кремния 72 часа.

Для получения спектров XANES (возбуждение основного  $L_{2,3}$  уровня атомов кремния или  $K$  уровня атомов кислорода) использовалось высокоинтенсивное излучение синхротронного источника – установки класса "мегасайенс" синхротрона «КИСИ-Курчатов» НИЦ "Курчатовский институт" (станция НАНОФЭС), что позволило варьировать энергию квантов рентгеновского излучения без потерь в интенсивности.

Проведены экспериментальные синхротронные и лабораторные исследования атомного и электронного строения, состава функциональных наночастиц пористого кремния интегрированных в клетки млекопитающих. Представленные в работе результаты исследования синхротронным методом спектроскопии XANES (совместно с электронной микроскопией) показали, что наночастицы пористого кремния совмещенные с биологическими объектами подвержены изменению состава, структуры и физико-химического состояния поверхности, что говорит о возможности их биodeградации. Характер изменений, изученных в работе, определяет направления дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ 19-72-20180. Методическая проработка синхротронных исследований выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

# **Влияние способа высушивания на состав и структуру поверхности нанопорошков пористого кремния, в том числе по данным синхротронных исследований**

Титова С.С.<sup>1</sup>, Осминкина Л.А.<sup>2</sup>, Цурикова У.А.<sup>2</sup>, Какулия Ю.С.<sup>1</sup>, Паринова Е.В.<sup>1</sup>, Канныкин С.В.<sup>1</sup>, Чумаков Р.Г.<sup>3</sup>, Лебедев А.М.<sup>3</sup>, Чувенкова О.А.<sup>1</sup>, Турищев С.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» 394018,  
Университетская пл.1, Воронеж, Россия

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

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский Центр Курчатовский институт 123182,  
пл. Академика Курчатова, д. 1 Россия, Москва

*[titova@phys.vsu.ru](mailto:titova@phys.vsu.ru)*

Наночастицы пористого кремния (PSi NPs) обладают рядом отличительных свойств, таких как биодоступность, биodeградируемость, биосовместимость, сенсбилизация и низкая цитотоксичность. Все эти свойства во многом зависят от характеристик исходного кристаллического кремния c-Si, параметров его электрохимического травления, методов и способов высушивания полученных в процессе измельчения пористого слоя PSi NPs, способов и режимов их совмещения с биологической средой. Более того, перечисленные свойства функциональных наночастиц кремния свидетельствуют о возможности их применения в биомедицине, в том числе тераностике различных заболеваний. В виду потенциальной возможности использовать PSi NPs в биомедицине актуально подобрать оптимальные условия и способы их получения. Использование прямых экспериментальных методов высокоточной диагностики, особенно чувствительных к поверхности таких материалов безусловно востребовано.

К традиционным методам лабораторных исследований, применяемым для материалов с развитой поверхностью, сложным составом и структурой следует отнести электронную микроскопию высокого разрешения (растровую или просвечивающую), а также рентгеновскую дифракцию. Информативным является и синхротронный метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) который позволяет получать информацию о физико-химическом состоянии, составе, структуре, атомном и электронном строении поверхности изучаемой системы.

Для получения пористого кремния использовался стандартный способ электрохимического травления c-Si(100) в течение часа в HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1 (плотность тока 50 mA/cm<sup>2</sup>). Далее пленки пористого кремния подвергались измельчению в планетарной мельнице в течение 50 минут в режиме водной суспензии. Высушивание суспензии происходило двумя методами: термическим

высушиванием в сушильном шкафу, порошок AD-PSi NPs (air drying); лиофильным способом, порошок FD-PSi NPs (freeze drying).

Полученные наночастицы были детально исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции. Для исследования специфики локального атомного окружения, электронного строения и состава нами использовался метод XANES. Для получения спектров XANES (возбуждения основных Si L<sub>2,3</sub> и O K уровней) используется высокоинтенсивное излучение синхротронных источников класса "мегасайенс", что позволяет варьировать энергию квантов рентгеновского излучения без потерь в интенсивности. В нашем случае использовалось излучение станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов» НИЦ "Курчатовский институт". Глубина информативного слоя составляла ~ 5 нм для Si L<sub>2,3</sub> спектров, и ~ 10 нм для O K спектров. Кроме порошковых экспериментальных образцов были получены данные для исходного образца пористой пленки на пластине кремния совместно с эталонными объектами: пластиной кристаллического кремния, пленками аморфного кремния и термически выращенного диоксида кремния.

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции показаны и проанализированы отличия в размере наночастиц, их агломерации и структуре. Данные синхротронных исследований говорят о следующем. Существенные различия тонкой структуры и распределения основных особенностей рентгеноспектральных линий (краев поглощения) наблюдаются в области края, относимого к элементарному кремнию. Спектральные особенности указывают на почти полное окисление в случае AD-PSi NPs. В случае FD-PSi NPs характер распределения тонкой структуры XANES Si L<sub>2,3</sub> спектров предполагает присутствие атомов кремния в наночастицах, не подверженных окислению. Спектры XANES K-краев кислорода в целом подтверждают сделанные наблюдения. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что высушивание лиофильного типа предотвращает окисление PSi NPs, по крайней мере в пределах глубины информативного слоя использованного метода. Такой результат говорит о влиянии способа высушивания на поверхностные свойства и их стабильность, в том числе при длительном хранении, а также на возможности дальнейшего взаимодействия PSi NPs с биологическими объектами.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ 19-72-20180. Методическая проработка синхротронных исследований выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

# Структура поликристалла сложного оксида $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Шептун И. Г.<sup>1</sup>, Смотряков В. Г.<sup>1</sup>, Чебышев К. А.<sup>2</sup>, Куприна Ю. А.<sup>1</sup>,  
Глазков В. П.<sup>3</sup>, Дюжева-Мальцева Е. В.<sup>3</sup>, Тер-Оганесян Н. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, 344006, г. Ростов-на-Дону, Россия.

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет, 283001, г. Донецк, Россия.

<sup>3</sup> НИЦ «Курчатовский институт», 123182 г. Москва, Россия.

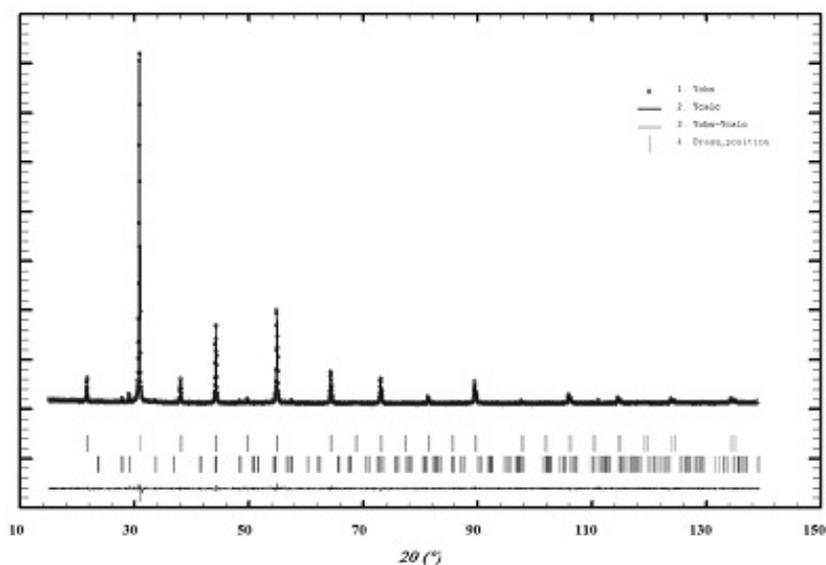
[sheptun@sfedu.ru](mailto:sheptun@sfedu.ru)

Перовскиты типа  $\text{Pb}B'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$  ( $B' = \text{Sc}, \text{In}$ ;  $B'' = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) демонстрируют различные диэлектрические свойства в зависимости от степени порядка катионов  $B'$  и  $B''$  – релаксороподобные с размытым фазовым переходом в состоянии полного разупорядочения или характеризующиеся более резким переходом в упорядоченном состоянии [1]. Рост комбинаторной энтропии посредством повышения количества разноразных атомов в системе должен способствовать увеличению значения температуры упорядочения. В данной работе описаны синтез и исследование структуры поликристалла сложного оксида  $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  со структурой перовскита.

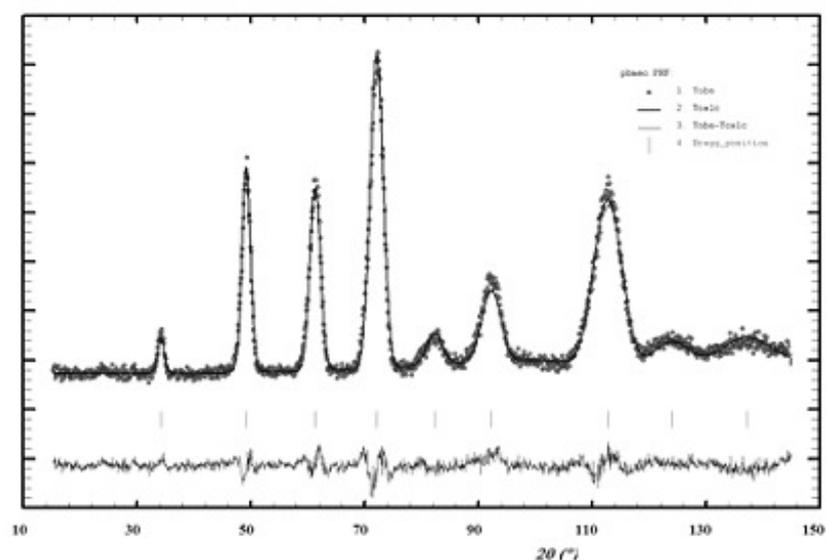
Керамические образцы синтезировали классическим твердофазным способом из оксидов соответствующих металлов. Смешение и помол исходных веществ проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения  $400 \text{ мин}^{-1}$ , время помола составляло 4 часа. Первый обжиг проводили при  $800^\circ\text{C}$  4 ч., второй при  $900^\circ\text{C}$  2 ч. с промежуточным помолом. Шихту для получения керамики измельчали до размера частиц  $\approx 1 \text{ мкм}$ , гомогенизировали с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта в количестве 5%; прессовали в диски  $d = 12 \text{ мм}$  и спекали при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Для проведения уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда (рис. 1) использовался массив данных полученных на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{Cu } \alpha$  излучении в дискретном режиме. В качестве исходной модели кристаллической структуры основной фазы использовалась неискаженная структура перовскита, в которой позиции  $A$  полностью заняты свинцом, а в позиции  $B$  находятся атомы  $\text{Sc}, \text{In}, \text{Nb}, \text{Ta}$ . Уточненная величина параметра элементарной ячейки составила  $4.09372(9) \text{ \AA}$ . Рефлексы примесной фазы со структурой пирохлора и долей до 3% описаны методом Ле-Бейла. Обращают на себя внимание большие значения параметров атомного смещения для атомов свинца, что может быть связано с расщеплением его позиции, однако, достоверно установить наличие дополнительных позиций с использованием метода рентгеновской дифракции не представляется возможным. Поэтому в НИЦ «Курчатовский институт» была получена экспериментальная нейтронограмма порошка поликристалла (рис. 2), которая

хорошо описывается моделью неискаженного перовскита. Дополнительных рефлексов или расщепления основных не наблюдается.



**Рис. 1.** Рентгенограмма порошка керамики.



**Рис. 2.** Экспериментальная нейтронограмма порошка керамики.

Аналогично рентгенографическому уточнению структуры по данным дифракции нейтронов наблюдается большая величина изотропного параметра теплового смещения атомов свинца, что может указывать на возможность расщепления данной позиции или образование сверхструктуры, и неполное заполнение положения  $B$  атомами индия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-22-00678.

[1] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev, J. Appl. Phys. 74, 5129 (1993).

**Секция 2**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

# **Меченные тритием мирамистин и ванкомицин в исследовании их адсорбции на наноалмазах детонационного синтеза**

Вотякова В.С., Шэнь Т., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

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

Наноалмазы детонационного синтеза выделяют из продуктов взрыва взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом. Биосовместимость и низкая токсичность позволяют рассматривать наноалмаз как потенциальную платформу-носитель лекарственных средств. Функционально развитая поверхность детонационных наноалмазов и наличие на ней преимущественно кислородсодержащих функциональных групп позволяет проводить их химическую модификацию, а также использовать их в качестве сорбентов.

В настоящей работе провели адсорбционную модификацию поверхности наноалмазов двумя препаратами, обладающими антимикробной активностью, и с принципиально разной структурой: мирамистин - катионный антисептик, проявляющий поверхностно-активные свойства и ванкомицин - антибиотик из группы трициклических гликопептидов. Исследовали наноалмазы, обладающие в водной суспензии положительным и отрицательным электрокинетическим потенциалом. Для определения адсорбции мирамистина и ванкомицина на поверхности наноалмазов использовали меченные тритием вещества, полученные с помощью метода термической активации трития. Использование меченных тритием веществ и жидкостной сцинтилляционной спектрометрии позволило определить количество сорбата непосредственно связанного с поверхностью наноалмаза.

Для описания изотерм адсорбции веществ на поверхности наноалмаза использовали модели адсорбции Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича выявления механизма адсорбции веществ на поверхности наноалмаза. Результаты обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00019).

# Увеличение яркости на 50% OLED на основе тербия благодаря введению наночастиц золота

Гладких А.Ю.<sup>1</sup>, Козлов М.И.<sup>1</sup>, Ващенко А.А.<sup>2</sup>, Уточникова В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,*

<sup>2</sup> *Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН,  
119333, Москва, Россия,*

<sup>3</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

[yugladkikh1246@gmail.com](mailto:yugladkikh1246@gmail.com)

Хорошо известно, что люминесценция лантанидов является узкополосной, что приводит к почти монохроматическому излучению и высокой чистоте цвета по сравнению с остальными классами эмиссионных материалов. Однако в данный момент эффективность и яркость OLED на основе КС лантанидов существенно уступает аналогам на основе КС иридия и материалам TADF. В нашей научной группе было выявлено, что определяющим фактором, ограничивающим максимальные характеристики в OLED, являются большие времена жизни возбуждённого состояния ионов лантанидов в КС [1].

Использование наночастиц в технологии OLED является перспективным подходом для получения производительных OLED-дисплеев, так как они могут повысить эффективность и стабильность OLED за счет улучшения инжекции и транспорта носителей заряда, повышения эффективности выхода света из устройства за счет улучшения рассеяния света и за счет эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR). В нескольких работах было продемонстрировано, что введение наночастиц золота в дырочно-инжектирующий слой PEDOT:PSS позволяет снизить время жизни и улучшить характеристики светодиода.

Целью данной работы стало изучение влияния эффекта плазмонного резонанса на время жизни возбуждённого состояния и электролюминесцентные свойства координационных соединений тербия. В качестве материалов эмиссионного слоя были выбраны координационные соединения Tb(czb)<sub>3</sub> и Tb(czb)<sub>3</sub>TDZP (рис. 1a). Анионный лиганд был выбран из-за содержания электрон-донорного атома азота с неподелённой электронной парой для увеличения дырочно-транспортных свойств, который ранее показал лучшие характеристики среди ароматических карбоксилатов. Нейтральный лиганд содержит электрон-акцепторный тиодиазольный фрагмент для увеличения электрон-транспортных свойств. Данный нейтральный лиганд показал рекордные характеристики для OLED на основе комплекса тербия [2].

Комплексы Tb(czb)<sub>3</sub> и Tb(czb)<sub>3</sub>TDZP были получены по обменной методике. Состав полученных соединений был подтвержден порошковой

рентгеновской дифракцией,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией и термическим анализом. На основании данных рентгеновской дифракции порошка было получено индивидуальное соединение, индексируемое в пространственной группе  $C2$ . Изучение фотолуминесцентных свойств показало, что оба полученных комплекса обладают эффективной фотолуминесценцией, характерной для иона тербия. Квантовый выход фотолуминесценции комплекса  $\text{Tb}(\text{czb})_3$  составил 37%, а время жизни – 0,73 мс, в то время как для  $\text{Tb}(\text{czb})_3\text{TDZP}$  – 16% и 0,49 мс соответственно.

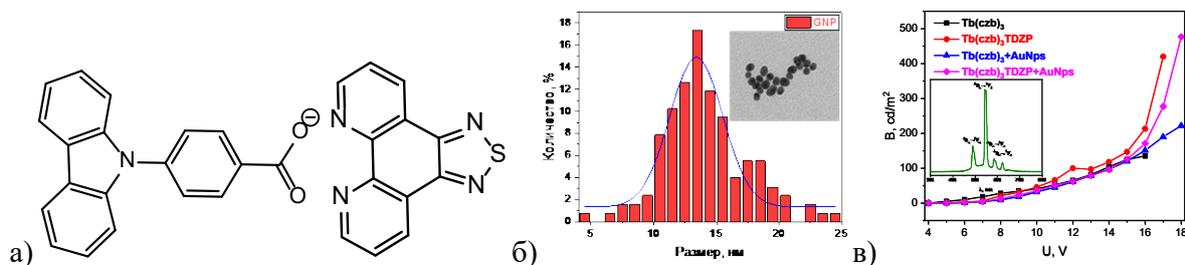


Рис. 1. а) Структурные формулы лигандов: czb- и TDZP; б) Распределение размера и ПЭМ изображение (во вкладке) наночастиц золота; в) ВЯХ и спектр электролюминесценции (во вкладке) полученных OLED.

Наночастицы золота (GNP) были синтезированы методом Френса. Был получен коллоидный раствор GNP с концентрацией  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Размер GNP оценивали по данным поглощения коллоидного раствора наночастиц, максимум поглощения которого имеет составляет 525 нм, что соответствует размеру 10-20 нм и удовлетворяет для использования их в OLED на основе комплексов тербия (максимум люминесценции 545 нм). Также GNP были охарактеризованы при помощи динамического рассеивания света (ДРС) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). По данным ПЭМ средний размер наночастиц составляет  $13,5 \pm 2$  нм (рис. 1б). Кроме того, на основе данных ПЭМ была определена морфология наночастиц: GNP, которые имеют сферическую форму и образуют цепные агрегаты (рис. 1б).

Полученные комплексы тербия были протестированы в качестве эмиссионного слоя в OLED. Максимальная яркость OLED на основе комплекса  $\text{Tb}(\text{czb})_3$  достигла  $140 \text{ кд/м}^2$ , а для  $\text{Tb}(\text{czb})_3\text{TDZP}$  –  $420 \text{ кд/м}^2$ . Для изучения влияния плазмонного резонанса синтезированные наночастицы золота вводили в слой PEDOT:PSS. Введение наночастиц золота позволяет увеличить максимальную яркость светодиода на основе  $\text{Tb}(\text{czb})_3$  до  $220 \text{ кд/м}^2$ , а на основе  $\text{Tb}(\text{czb})_3\text{TDZP}$  – до  $480 \text{ кд/м}^2$ . Комплекс  $\text{Tb}(\text{czb})_3\text{TDZP}$  с наночастицами золота в смеси с PEDOT:PSS продемонстрировал рекордную яркость для OLED на основе комплексов тербия, эмиссионный слой которого нанесён из раствора.

[1] Utochnikova V V, Aslandukov A N, Vashchenko A A, Goloveshkin A S, Alexandrov A A, Grzibovskis R and Bünzli J-C G 2021 Identifying lifetime as one of the key parameters responsible for the low brightness of lanthanide-based OLEDs *Dalt. Trans.* **50** 12806–13

# Синтез нанокристаллического $\text{BiOBr}$ и исследование его сенсорных свойств

Глазков Д.Р.<sup>1</sup>, Чижов А.С.<sup>1</sup>, Гулин А.А.<sup>2</sup>, Румянцева М.Н.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова Российской Академии Наук

*danila.glazkov0206@mail.ru*

В настоящее время очень важным является контроль состава атмосферы, например, на наличие в их составе токсичных или взрывоопасных газов. Для этого используют газовые сенсоры. Наиболее известный тип таких сенсоров – полупроводниковые сенсоры резистивного типа, которые отличаются простой конструкцией, высокой чувствительностью и невысокой стоимостью. Однако их главным недостатком является высокая температура активации газовой чувствительности (300—800°C), что требует больших энергозатрат. Наличие такого нагревательного элемента может быть небезопасным, а также делать устройства некомпактными. Поэтому основной целью является уменьшение рабочей температуры сенсоров такого типа. Один из способов - замена термической активации на световую. Для этого нужно сделать сенсор на основе вещества, проявляющего сенсорные свойства под действием света УФ или видимого диапазона.

В настоящей работе исследовано влияние облучения УФ светом на реакционную способность  $\text{BiOBr}$  при взаимодействии с газовой фазой. Нанокристаллический  $\text{BiOBr}$  был синтезирован методом гидролиза. При перемешивании на магнитной мешалке приготовили раствор  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaBr}$  в этиленгликоле, и затем в полученный раствор добавили воды в десятикратном избытке по отношению к этиленгликолю, полученный осадок отфильтровали и высушили на воздухе при 80°C. Определение фазового состава нанокристаллического  $\text{BiOBr}$  и оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли методом рентгеновской дифракции, морфология образцов была охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота, спектры оптического регистрировали с помощью спектрофотометра в режиме диффузного отражения в диапазоне 200-800 нм.

Согласно измерениям был получен однофазный образец  $\text{BiOBr}$ . Размер ОКР находится в диапазоне 6 - 30 нм. Удельная площадь поверхности составляет 21 м<sup>2</sup>/г. Полученное значение ширины оптической запрещенной зоны, вычисленной из предположения прямых разрешённых переходов, составило 2.77 эВ. Из полученных изображений СЭМ, видно, что пористые агрегаты имеют шарообразную форму с неровностями на поверхности (Рис. 1). Средний размер агрегатов составляет 750 нм.

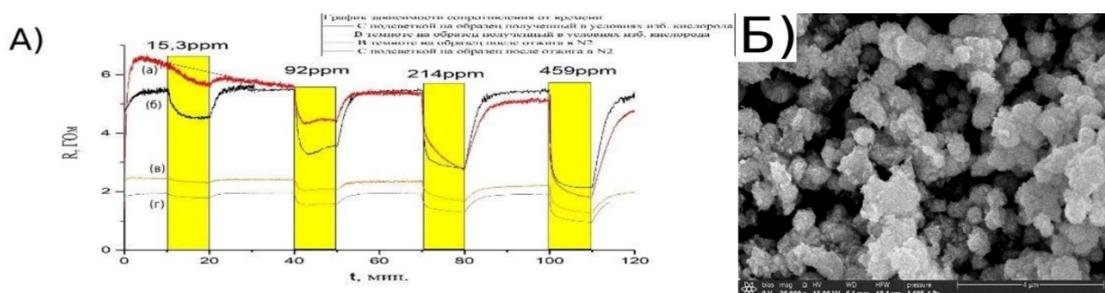
Сенсорные измерения проводили в ячейке проточного типа, концентрацию детектируемого газа задавали путём разбавления проверочной газовой смеси ( $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{N}_2$ ,  $1530 \pm 50$  ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) чистым воздухом. Суммарный поток газов, пропускаемых через ячейку с сенсорами, во всех измерениях составлял 50 мл/мин. Сенсорные измерения проводили в диапазоне 15,3-459 ppm  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Для подсветки использовали светодиод с максимумом длины волны излучения 370 нм., соответствующих УФ диапазону.

Измерения показали, что минимальная температура, при которой сопротивление сенсоров лежало в измеряемом диапазоне, составила  $300^\circ\text{C}$ . При  $300^\circ\text{C}$  в темновых условиях и с УФ подсветкой для образцов  $\text{BiOBr}$  полученного в условиях избытка кислорода ((б) и (а) соответственно (Рис. 1)) и отожженных при  $400^\circ\text{C}$  в азоте ((в) и (г) соответственно (Рис. 1)) по отношению к парам метанола наблюдается уменьшение сопротивления, пропорциональное концентрации газа.

Для образца  $\text{BiOBr}$ , полученного в условиях избытка кислорода, под действием УФ света сенсорный сигнал увеличивается при концентрации метанола  $>100$  ppm по сравнению с измерениями в темновых условиях. В темноте такой образец демонстрирует стабильную базовую линию, а при воздействии на него УФ излучения базовая линия постепенно снижается, что можно связать с возникающей фотопроводимостью.

Отжиг  $\text{BiOBr}$  в азоте при  $400^\circ\text{C}$  приводит к снижению его базового сопротивления, однако сенсорный отклик к метанолу не увеличивается значительно, как в темновых условиях, так и при УФ облучении.

Были проведены исследования фотоактивированных процессов на поверхности  $\text{BiOBr}$  методом масс-спектрометрии, которые показали, что при температуре  $150^\circ\text{C}$  наблюдается фотоадсорбция кислорода, что может быть причиной усиления сенсорных свойств  $\text{BiOBr}$  к ацетону при УФ облучении.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.

# Синтез атомарно-тонких двумерных наночастиц ZnSe и управление положением экситонных переходов при обмене лигандов

Графова В.П., Васильев Р.Б.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
[Lunichkinavp@bk.ru](mailto:Lunichkinavp@bk.ru)

Полупроводниковые двумерные наночастицы вызывают большой интерес исследователей, так как зарекомендовали себя как материалы, на основе которых изготавливаются лазеры, диоды, транзисторы, биомедицинские сенсоры, фотодетекторы и оптические накопители, а также возможно их применение в качестве 2D мембран для разделения углеводородных газов. Несмотря на множество преимуществ, таких как узкие полосы поглощения и люминесценции, высокий квантовый выход, высокая подвижность заряда в плоскости листа, большая удельная площадь поверхности, на данный момент большинство подобных материалов содержит токсичные тяжелые металлы. Таким образом, целью данной работы был синтез двумерных атомно-тонких наночастиц селенида цинка и управление их оптическими свойствами с помощью замены нативного лиганда.

В рамках данной работы были синтезированы две индивидуальные популяции нанопластинок ZnSe с экситонными переходами тяжелых дырок 293 нм и 347 нм соответственно (рис.1). Синтез проводился коллоидным методом с формированием ламеллярной системы из смеси коротко- и длинноцепочечного аминов. Постсинтетическая стабилизация наночастиц осуществлялась смесью лигандов с карбоксильной и аминогруппой, что обусловлено кристаллической структурой наночастиц – вюрцитом, установленной анализом методом рентгеновской дифракции.

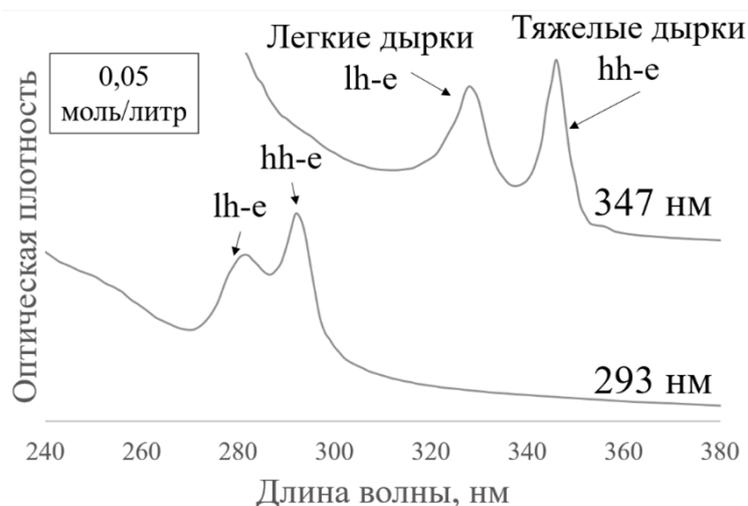


Рис. 1. Спектры поглощения популяций 293 нм и 347 нм

Такое положение экситонных переходов сообщает о разной толщине нанопластинок: 293 нм имеет толщину 0,6 нм, 347 нм 1,4 нм, что подтверждается снимками просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии отражения. Помимо разницы в толщине, представленные популяции имеют разную морфологию. Более тонкие наночастицы представляют собой треугольники с высотой около 200 нм, в то время как более толстые являются прямоугольниками с шириной 6-10 нм и длиной 35-45 нм, таким образом, площадь поверхности треугольных наночастиц приблизительно в 50 раз больше площади прямоугольных.

Были разработаны две методики замены нативного лиганда, позволяющие использовать наночастицы в полярных растворителях и смещать положение полос экситонных переходов в красную область. Первая методика заключалась в замещении заряженной аминогруппы на ион цинка, с последующим добавлением иона серы, что приводило к наращиванию оболочки ZnS на поверхности наночастицы. Обмен происходил в смеси толуола и н-метилформамида. Также для контроля полноты замены амина обмен был выполнен с использованием метанола вместо н-метилформамида. Батохромный сдвиг при присоединении  $Zn^{2+}$  составил 33 нм для н-метилформамида и 57 нм для метанола.

По второй методике обмена наночастицы покрывались хиральным лигандом, например, L-цистеином или L-ацетилцистеином, в смеси гексана и метанола. Батохромный сдвиг при стабилизации поверхности ацетил-цистеином был менее выраженным и составил около 20 нм. Для обеих методик для более эффективного прохождения обмена использовался ротатор, а очистка наночастиц производилась центрифугированием.

Полнота обмена и поверхность наночастиц были проанализированы с помощью FTIR. О сохранении морфологии наночастиц можно судить на основе снимков просвечивающей микроскопии и присутствующих двух экситонных переходов на спектрах поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00101.

# Комбинаторный подход к получению многофункциональных гибридных материалов на основе оксида графена и органических соединений

Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Александров А.Е.<sup>2</sup>, Аверин А.А.<sup>2</sup>, Тамеев А.Р.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>

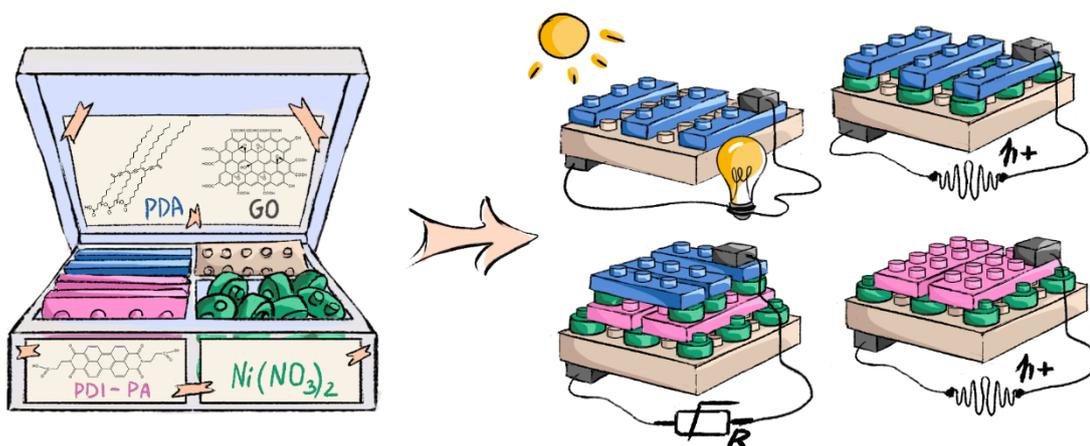
<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[liisagus@mail.ru](mailto:liisagus@mail.ru)

Ультратонкие гибридные материалы на основе графена в настоящее время активно разрабатываются в связи с перспективами применения в катализе, сенсорике, оптоэлектронике и фотовольтаике. В данной работе был разработан комбинаторный подход к получению функционально различных 2D гибридов с использованием одного и того же исходного набора компонентов, включающего оксид графена (ОГ), периленовый хромофор (PDI-PA), полидиацетиленовое поверхностно-активное вещество (PDA) и нитрат никеля в качестве источника двухвалентных ионов. Компоненты были собраны посредством водородных или координационных связей в слоистые нанопленки толщиной 8-20 нм. Полученные гибридные покрытия были интегрированы в электронные устройства с общей архитектурой ИТО/гибридный материал/2-TNATA/Al. В зависимости от состава, гибриды придают полученным устройствам различные эксплуатационные характеристики. Сочетание оксида графена со поглощающим полимером PDA привело к снижению контактного сопротивления в монослое ОГ за счет "залечивания" дефектов-пустот между нанолитами оксида графена. При этом нами было показано, что разделение электрон-дырочных пар на границе раздела ОГ/PDA под действием электрического поля приводит к увеличению поверхностной проводимости на 6 порядков до  $46,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  по сравнению с проводимостью индивидуальных компонентов [1].

Мы продемонстрировали, что сочетание оксида графена с полимером PDA в электронном устройстве обеспечивает появление фотоэлектрических свойств, в то время как добавление ионов никеля превращает гибрид в дырочно-транспортные слои. С другой стороны, сочетание двух хромофоров (PDA и PDI-PA) в одном материале приводит к получению многофункционального наноэлемента, который работает как нелинейный резистор, диод или фотодиод в зависимости от архитектуры устройства (рис. 1). Разработанный комбинаторный подход может быть применен к различным органическим молекулам широкого класса, что открывает перспективы тонкого настраивания свойств полученных электронных устройств.



**Рис. 1.** Схематичное изображение комбинаторной сборки электронных устройств из одного стартового набора компонентов: ОГ, PDI-PA, PDA и нитрата никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-13-00279.

[1] Gusarova, E.A.; Zvyagina, A.I.; Aleksandrov, A.E.; Kuzmina, N.V.; Shabatin, A.V.; Averin, A.A.; Tameev, A.R.; Kalinina, M.A. *Colloid and Interface Science Com.*, **2022**, 46, 100575.

# Сенсорные свойства нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, синтезированного пероксидным методом, при детектировании оксидов азота

Добровольский А.А.<sup>1</sup>, Приходченко П.В.<sup>2</sup>, Румянцева М.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

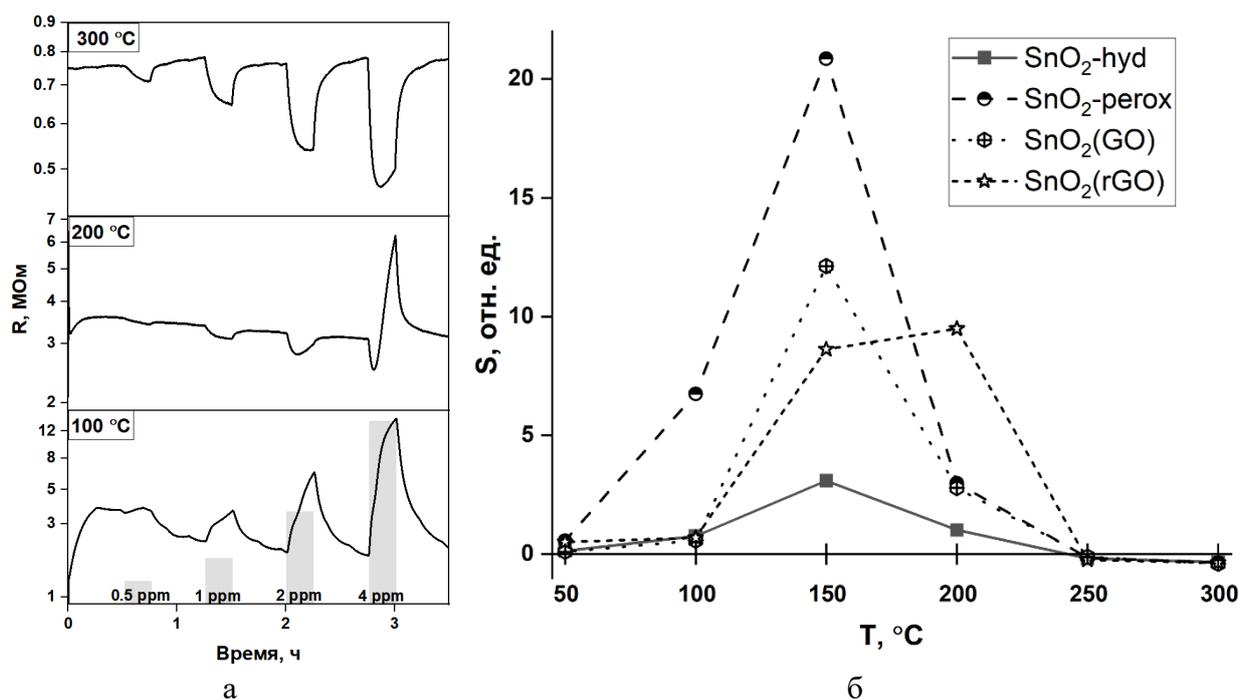
[andrالدobr@mail.ru](mailto:andrالدobr@mail.ru)

Пероксидный метод синтеза оксидов металлов - новый способ получения оксидных материалов с использованием водно-пероксидных растворов пероксокомплексов. В результате их осаждения и последующего разложения при термической обработке получают нанокристаллические оксиды с комплексом характеристик (высокая удельная площадь поверхности, малый средний размер кристаллитов, сопоставимый с удвоенной дебаевской длиной), оптимальных для использования в газовых сенсорах.

В настоящей работе в соответствии с ранее описанной методикой синтезировали пероксидный прекурсор на основе пероксостанната аммония [1]. Из прекурсора в результате осаждения под действием аммиака с последующим прокаливанием (400 °С, 2 часа) получили нанокристаллический SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>-perox). Осаждением золя прекурсора действием аммиака на поверхности оксида графена [1] с дальнейшим отжигом отдельных навесок полученного материала на воздухе и в атмосфере аргона (500 °С, 2 часа), синтезировали образцы двумерного SnO<sub>2</sub> с сохранением листовой структуры оксида графена (SnO<sub>2</sub>(GO) и SnO<sub>2</sub>(rGO)). Удельная площадь поверхности полученных материалов составила 70 - 80 м<sup>2</sup>/г. Полученные пероксидным методом образцы SnO<sub>2</sub> нанесли на поверхность чипов в виде пасты с α-терпенолом. Сенсоры выдерживали 24 часа при 80 °С, после чего еще 24 часа прокаливали при температуре 400 °С для удаления органического связующего. Для сравнительных измерений использовали SnO<sub>2</sub> с близкой удельной площадью поверхности (~ 100 м<sup>2</sup>/г), полученный прокаливанием при 300 °С в течение 24 часов α-оловянной кислоты, осажденной водным раствором аммиака из SnCl<sub>4</sub> (SnO<sub>2</sub>-hyd).

Сенсорные свойства полученных материалов изучены при воздействии малых концентраций NO (0.5 - 4 ppm) и NO<sub>2</sub> (0.1 - 1 ppm) в воздухе, в температурном диапазоне 50 - 300 °С методом *in situ* измерения электропроводности. При высоких температурах (300, 250 °С) сенсорный сигнал всех материалов на введение в атмосферу оксида азота соответствовал отклику по отношению к газам-восстановителям: электрическое сопротивление SnO<sub>2</sub> уменьшалось (рис. 1а). При 200 °С наблюдалась смена типа отклика при увеличении содержания оксидов азота в воздухе: на меньшие концентрации

материалы реагировали как на газы-восстановители, в то время, как большие концентрации (4 ppm NO и 1 ppm NO<sub>2</sub>) вызывали повышение электрического сопротивления, характерное для газов-окислителей. При более низких температурах сопротивление повышалось для любых концентраций оксидов азота, при которых наблюдались фиксируемые изменения сопротивления (1 ppm для NO и 0.4 ppm для NO<sub>2</sub> в случае повышения сопротивления при температурах ниже 200 °C). Максимальные значения отклика соответствовали 150 °C для NO и 100 °C для NO<sub>2</sub>. Сенсоры на основе материалов, полученных пероксидным методом, при этих температурах показывали значительно большие величины сенсорного сигнала по сравнению с образцом сравнения: 8.5 - 21 против 3 для 4 ppm NO (рис. 1б) и 4 - 8.5 против 2 для 1 ppm NO<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** а) Зависимость изменения электрического сопротивления под воздействием различных концентраций NO при различных температурах для образца SnO<sub>2</sub>-perox; б) Температурные зависимости сенсорного отклика образцов при детектировании 4 ppm NO

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

# Темплатное электроосаждение металлических нанонитей: влияние естественной конвекции

Калинин И.А.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,3</sup>, Бограчев Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Факультет химических наук Ариэльского университета, 40700, Ариэль, Израиль,

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[rus.ivan4@gmail.com](mailto:rus.ivan4@gmail.com)

Массивы одномерных наноструктур традиционно привлекают к себе большое внимание исследователей благодаря высокой анизотропии их физико-химических свойств. Эффективным методом получения массивов нанонитей является темплатное электроосаждение. К очевидным преимуществам этого метода относится простота реализации и возможность контроля длины и диаметра нанонитей. Острой проблемой темплатного электроосаждения является неравномерный рост металла в матрице. Главными причинами этого являются особенности массопереноса в растворе при электроосаждении, определяемые диффузией и конвекцией.

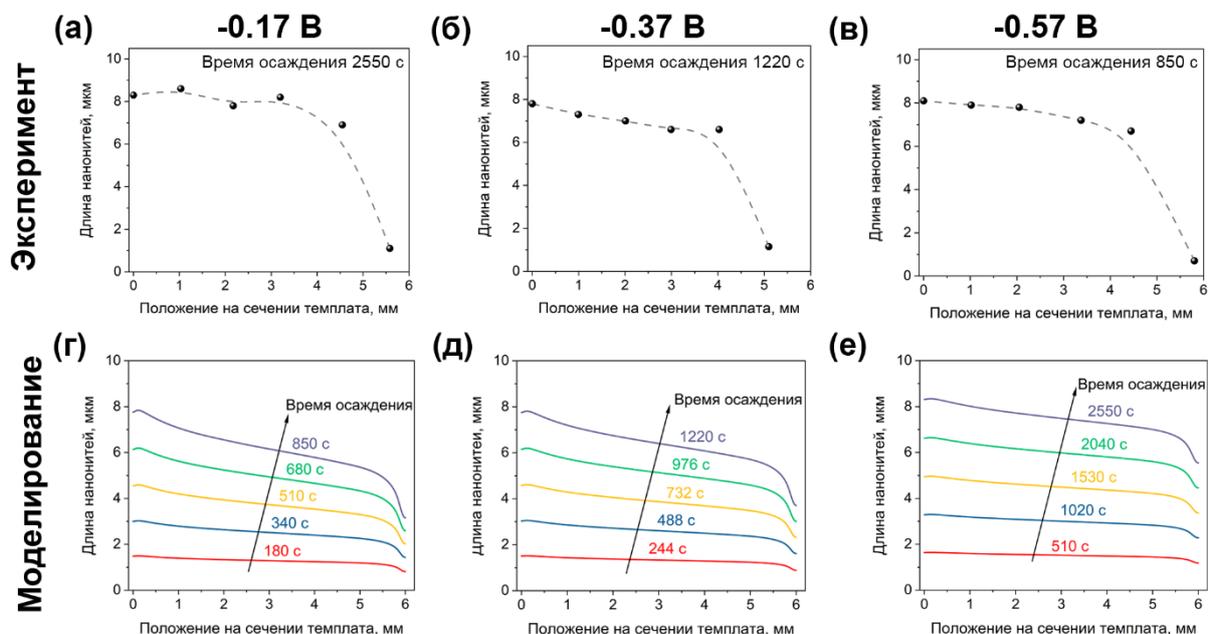
Целью данной работы стало исследование влияния естественной конвекции при темплатном электроосаждении на неоднородность фронта роста металлических нанонитей.

В качестве темплатов для электроосаждения использовали пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) толщиной 34 мкм, полученные путем двухстадийного анодирования алюминия (0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 40 В,  $1 \pm 1$  °С). Пористость темплатов составляла около 30%. На нижней стороне темплата методом магнетронного напыления была сформирована пленка 4 нм Cr / 200 нм Cu, выступающая в качестве токосъемника. Электроосаждение медных нанонитей на вертикально расположенный темплат проводили из раствора, 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН = 1,08), в потенциостатическом режиме в трехэлектродной электрохимической ячейке при различных потенциалах осаждения ( $-0,1 \div -0,5$  В относительно Ag/AgCl).

По данным ЦВА установлено, что медь осаждается в диффузионном режиме при потенциалах менее  $-0,4$  В. На полученных зависимостях тока от времени в процессе электроосаждения при различных перенапряжениях наблюдается характерный рост тока, что связано с заполнением пор темплата металлом и уменьшением общего диффузионного слоя. Анализ поперечных сечений темплатов после электроосаждения подтверждает, наличие неоднородного фронта нанонитей из-за влияния естественной конвекции. При этом наклон прямой, которой аппроксимировали фронт уменьшается с  $0,31 \pm$

0,05 при  $-0,5$  В до  $0,11 \pm 0,15$  при  $-0,1$  В. Следовательно, влияние естественной конвекции снижается с уменьшением перенапряжения.

Полученные зависимости неоднородности роста металлических нанонитей при электроосаждении в условиях естественной конвекции имеют большое значение для получения массивов однородных нанонитей, а также для контролируемого управления их неоднородностью, что особенно важно для ряда оптических и биомедицинских приложений.



**Рис. 1.** Экспериментальные распределения длин нанонитей определенные из РЭМ-изображений поперечных сечений нанокомпозитов Si/AOA, полученных при различных перенапряжениях, (а – в). Смоделированные распределения длин нанонитей на поперечных сечениях темплатов AOA после разного (20%, 40%, 60%, 80% и 100% от общего) времени осаждения для различных перенапряжений (г – е). Суммарный заряд составил 1 кулон для всех осаждений.

КСН и КИА благодарят за финансовую поддержку грант РФФ № 18-73-10151.

# Исследование рекристаллизации пленок Ta/Pt для создания микронагревателей: влияние адгезионного слоя Ta

Калинин И.А.<sup>1</sup>, Росляков И.В.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия,

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[rus.ivan4@gmail.com](mailto:rus.ivan4@gmail.com)

В настоящее время замена постепенно истощающегося углеводородного сырья на экологически чистые и возобновляемые источники энергии является особо актуальной проблемой. Использование водорода в качестве источника энергии имеет ряд очевидных преимуществ и перспектив. Однако недостатком использования водорода является его высокая взрыво- и пожароопасность. В связи с этим чрезвычайно важной задачей является мониторинг концентрации водорода в атмосфере для предотвращения его утечки и дальнейшего возгорания.

В настоящее время для анализа содержания водорода в атмосфере активно используют термокондуктометрические и термокаталитические газовые сенсоры. Неотъемлемым компонентом сенсоров обоих типов является резистивный нагревательный элемент, позволяющий разогревать активную зону до рабочих температур около 500 °С, что необходимо для получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. Тонкие пленки Pt, которые широко применяются для создания резистивных нагревателей, интенсивно деградируют при указанных рабочих температурах [1]. Одним из подходов, позволяющих повысить термическую устойчивость Pt, является использование тонкого адгезионного слоя между подложкой и токопроводящим слоем.

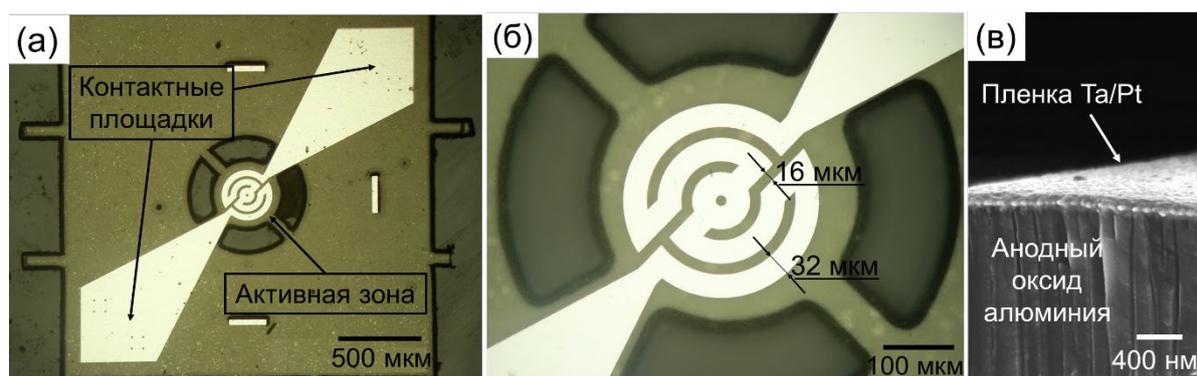
Целью данной работы является исследование процессов рекристаллизации в тонких пленках Pt с адгезионным слоем Ta (Ta/Pt) для создания на их основе микронагревателей для газовых сенсоров с низким энергопотреблением и продолжительным сроком службы.

Нанесение металлических пленок толщиной 100 нм проводили методом магнетронного напыления. Толщина адгезионного слоя Ta составляла 10 нм. В качестве подложки использован пористый анодный оксид алюминия (АОА), полученный анодированием Al в щавелевой кислоте при 120 В.

Установлено, что адгезионный слой Ta повышает устойчивость пленок Pt при высоких температурах. В частности, тонкопленочные материалы

состава Ta/Pt характеризуются меньшим размером зерна и менее выраженной текстурой в направлении  $\langle 111 \rangle$ , чем в случае чистой Pt после термической обработки при температурах 600, 730 и 810 °С. Данные просвечивающей электронной микроскопии с элементным картированием подтверждают отсутствие заметной диффузии Ta в токопроводящий слой Pt в процессе рекристаллизации при 730 °С. Большая часть материала адгезионного слоя находится на границе между платиной и пористой подложкой АОА в виде стехиометричного Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В нижней части слоя Pt показано наличие отдельных частиц металлического Ta размером около 10 нм, однако их объемная доля не превышает 3%. Для аттестации электрофизических характеристик пленок Ta/Pt были изготовлены прототипы микронагревателей в виде двумерной спирали с шириной дорожки 32 мкм и общей протяженностью около 1 мм (рис. 1). Установлено, что микронагреватели на основе пленок Ta/Pt, отожженных при 730 °С в течение 12 часов, демонстрируют наименьший дрейф сопротивления (менее 3% в месяц) при температуре активной зоны 500 °С.

Достигнутые в ходе выполнения работы характеристики микронагревателей подтверждают перспективность их использования в качестве универсальной платформы для создания термокондуктометрических и термокаталитических сенсоров водорода и других горючих газов.



**Рис. 1.** Общий вид металлической пленки, структурированной в виде двумерной спирали, на поверхности анодного оксида алюминия (а), увеличенное изображение активной зоны микронагревателя (б) и изображение поперечного сечения микронагревателя на поверхности пористой подложки из анодного оксида алюминия (в).

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

# Синтез и сорбционные свойства порошков и мембран на основе оксида графита

*Каплин А.В.<sup>1,2</sup>, Еремина Е.А.<sup>1</sup>, Коробов М.В.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н.  
Семенова, 119991, Москва, Россия,*

*alex1997kaplin@mail.ru*

Оксид графита – слоистый материал, получающийся окислением графита в кислой среде. В настоящее время выделяют два основных способа синтеза оксида графита – по методу Броди (BGO) и по методу Хаммерса (HGO). Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (карбокисильные, эпоксидные, гидроксильные, карбонильные), придающие гидрофильность оксиду графита, позволяют ему сорбировать в межплоскостное пространство полярные молекулы, например, ацетонитрил, воду, метанол и т.д. На основе оксида графита можно получать мембраны, способные селективно сорбировать, разделять и очищать многие полярные растворители [1].

Цель данной работы сравнение сорбционных свойств порошков и мембран на основе оксида графита с различными химическими предысториями. Получены порошки и мембраны на основе оксидов графита - HGO и BGO, проведено сравнительное исследование их сорбционных свойств. Образцы порошков и мембран охарактеризованы методами РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии.

Получены значения сорбции для ацетонитрила, воды, пиридина и октанола-1 порошками и мембранами (HGO, BGO) при прямом контакте с жидкой фазой (метод ДСК,  $T_{пл}$ ) и при сорбции через газовую фазу (изопиестический метод,  $T = 298$  К). Незначительные изменения каждой методики синтеза (соотношение кислот, проведение нескольких стадий окисления) не меняют физико-химических свойств получаемых порошков и мембран. Однако, наблюдаются существенные различия в физико-химических свойствах порошков и мембран при изменении предыстории: от HGO к BGO, что было подтверждено измерением сорбционных свойств, данными РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии.

Для обеих предысторий получения оксида графита наблюдается значительное изменение значений сорбции при переходе от порошка к мембране, в случае сорбции через газовую фазу. Порошки лучше сорбируют ацетонитрил, чем мембраны с аналогичной предысторией. При понижении температуры сорбционные свойства порошков мембран выравниваются. При

температуре плавления полярной жидкости порошок и мембрана НГО сорбирует ацетонитрил одинаково.

Сорбционные свойства воды заметно отличаются от свойств других полярных жидкостей. Сорбция воды через газовую фазу для порошков и мембран одинакова, что свидетельствует о возможности очистки воды от примесей других полярных жидкостей с помощью мембран на основе оксида графита.

**Табл. 1.** Результаты изопиестического эксперимента по сорбции

Образец	Сорбция при T = 25 °C	
	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
Порошок Н-GO	0,36 ± 0,03	0,39 ± 0,02
Мембрана Н-GO	0,16 ± 0,03	0,39 ± 0,03

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 22-29-00544*

[1] Talyzin A.V., et al. The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures. // *Nanoscale*. 2014. V.6. P. 272 - 281.

# Синтез тонких плёнок $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом MOCVD

Козлов Л.В., Маркелова М.Н.

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[lennnnny1508@gmail.com](mailto:lennnnny1508@gmail.com)

Мультиферроики – это материалы, обладающие одновременно двумя типами упорядочений (магнитное и сегнетоэлектрическое). Они находят применение во многих областях микроэлектроники в качестве датчиков переменного магнитного поля и материалов для магнитоэлектрических устройств. Последние десятилетия ведётся активный поиск новых однофазных мультиферроиков, одним из которых является недавно открытый метастабильный  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающий большим значением коэрцитивной силы. Синтез  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в объёмном виде затруднён, поскольку фаза существует в ограниченном диапазоне размеров частиц (от 10 до 200 нм). Поэтому его получают в виде наночастиц в оболочке SiO<sub>2</sub> или тонких плёнок, эпитаксиально стабилизированных на монокристаллической подложке.

Данная работа посвящена получению тонких плёнок  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (MOCVD). Все образцы были получены с использованием прекурсора Fe(dpm)<sub>3</sub> (трис-дипивалоилметаната железа (III)). В качестве параметров напылений в работе варьировались температура (800–970°C), время (10–30 минут), скорость подачи прекурсора в реактор (0,2–2 мг/мин) и парциальное давление кислорода (1–3 мбар). В качестве подложек использовались ориентированные монокристаллические подложки STO (111) ( $a = 3.905 \text{ \AA}$ ), YSZ (100) ( $a = 5.139 \text{ \AA}$ ) и c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a = 4.785 \text{ \AA}$ ). Всего было получено 19 различных образцов, каждый из которых был проанализирован методом рентгеновской дифракции тонких плёнок.

На каждой из выбранных в работе монокристаллических подложек были получены ориентированные тонкие плёнки  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что на STO (111) и YSZ (100) образование целевого продукта происходит при повышенных температурах, а на c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при пониженных, что связано с разным механизмом роста тонких плёнок на этих подложках. Сделан вывод о том, что наиболее подходящей монокристаллической подложкой для образования фазы  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является STO (111). Кроме этого, установлено, что в зависимости от выбранной подложки, температуры напыления и скорости подачи прекурсора можно получать ориентированные плёнки:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001). По итогу исследования фазового состава всех полученных плёнок в зависимости от температуры напыления и скорости подачи прекурсора были составлены карты образующихся полиморфов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для каждой из подложек.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) был проведён анализ микроморфологии плёнки  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) на подложке STO (111). Показано, что поверхность  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несплошная и имеет островковый характер, при этом

наблюдаются строго заданные направления роста, развернутые друг относительно друга на  $120^\circ$ . Размер микрокристаллитов плёнки составил 75-350 нм, что, с одной стороны, согласуется с литературным размерным диапазоном существования  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а, с другой стороны, превышает этот диапазон, что, видимо, связано с эпитаксиальным характером полученной плёнки.

# Влияние кристаллографической ориентации на скорость роста анодного оксида алюминия при анодировании в $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Кузнецов М.Е.<sup>1</sup>, Кушнир С.Е.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>2</sup>, Лысков Н.В.<sup>3</sup>,  
Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

<sup>3</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432, Московская обл., Россия

[kuznetsovme@my.msu.ru](mailto:kuznetsovme@my.msu.ru)

Анодный оксид алюминия (АОА) – наноматериал, получаемый анодированием, т.е. электрохимическим окислением алюминия. На основе анодного оксида алюминия можно получать фотонные кристаллы (ФК) – материалы с фотонной запрещённой зоной (ФЗЗ), областью энергий, в которой свет, не распространяется вглубь материала, практически полностью отражаясь от его поверхности. АОА может использоваться как декоративные и защитные покрытия, а ФК на его основе – как оптические сенсоры и фильтры. При сравнительной простоте и дешевизне метода, при получении ФК на основе АОА возникают проблемы: даже при анодировании отполированного высокочистого алюминия на разных его участках окраска материала отличается. Одной из причин таких отличий может служить влияние кристаллографической ориентации алюминия на протекание процесса анодирования.

Целью данной работы было изучить влияние напряжения и кристаллографической ориентации на скорость роста АОА и относительный сдвиг положения ФЗЗ ФК, полученных при анодировании в  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

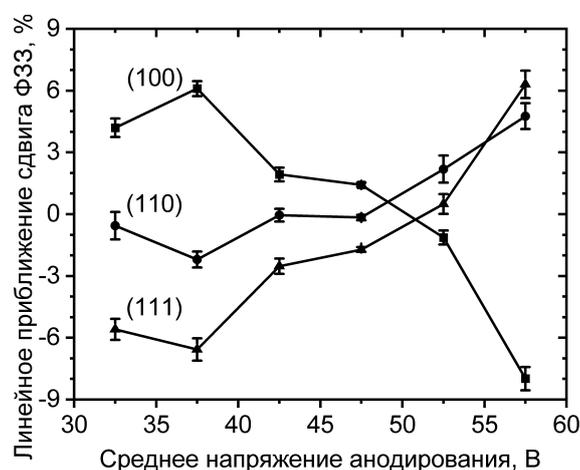
В качестве подложек использовали фольгу из высокочистого крупнозернистого алюминия толщиной 0,5 мм. Подложки механически полировали до достижения зеркальной поверхности. После измерения карты высот при помощи оптической профилометрии и карты кристаллографической ориентации методом дифракции отражённых электронов проводили анодирование в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при температуре 0 °С в режиме модуляции напряжения от протёкшего заряда [1]:

$$U(Q) = U_{cp} + 2.5 \sin\left(\frac{2\pi Q}{Q_0} + \frac{\pi}{2}\right) \quad (1)$$

где  $U_{cp}$  – среднее напряжения анодирования,  $Q_0 = 0,53$  Кл – заряд, затрачиваемый на один цикл анодирования. Были получены образцы с  $U_{cp}$  от 32,5 до 57,5 В. После анодирования селективно удаляли АОА в смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CrO}_3$  при 70 °С,

измеряли карту высот алюминиевой подложки, а затем анодировали её повторно в тех же условиях. После второго анодирования алюминий подложки селективно растворяли раствором брома в метаноле. Для каждого ФК были построены карты положения ФЗЗ (минимума пропускания) на воздухе и в воде. Данные были сопоставлены с картой кристаллографической ориентации и картами высот Al подложки до и после первого анодирования.

Экспериментально показано различие положения ФЗЗ в АОА, выращенном на поверхности зёрен Al с различной кристаллографической ориентацией. С ростом напряжения модуль относительного сдвига положения ФЗЗ уменьшается. При  $U_{cp} < 50$  В наиболее положительный сдвиг ФЗЗ наблюдается на гранях с ориентацией (100), наиболее отрицательный сдвиг – на гранях (111), что согласуется с литературными данными [2,3] для анодирования в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при 40 В. При  $U_{cp} > 50$  В эта зависимость меняется и наибольший сдвиг положения ФЗЗ наблюдается на гранях (111), а наименьший – на гранях (100).



**Рис. 2.** Зависимость линейного приближения положения ФЗЗ на гранях с ориентацией (100), (110) и (111) от значения среднего напряжения.

Анализ спектров пропускания, снятых при различных углах падения, показал, что сдвиг положения ФЗЗ обусловлен в основном изменением толщины, в то время как показатель преломления от зерна к зерну изменяется слабо. Минимальное влияние кристаллографической ориентации на скорость роста АОА при анодировании в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при температуре 0 °С наблюдается при  $U_{cp}$  в диапазоне 47,5 – 52,5 В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00973, <https://rscf.ru/project/22-23-00973/>.

- [1] S. E. Kushnir, N. A. Sapoletova, I. V. Roslyakov, K. S. Napolskii, *Nanomaterials*, 2022, 12, 1548.  
 [2] J. Evertsson, N. A. Vinogradov, G. S. Harlow, F. Carlà, S. R. McKibbin, L. Rullik, W. Linpé, R. Felici, E. Lundgren, *RSC Adv.*, 2018, 8, 18980–18991.  
 [3] I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, K. S. Napolskii, *Electrochimica Acta*, 2017, 241, 362–369.

# Реакционная способность и сенсорные свойства нанокристаллических оксидов ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> в условиях фотоактивации

Кутуков П.С.<sup>1</sup>, Румянцева М.Н.<sup>1</sup>, Чижов А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[pavel.kutukov@chemistry.msu.ru](mailto:pavel.kutukov@chemistry.msu.ru)

Оксиды цинка, олова и индия нашли широкое применение в области газовых сенсоров. Серьёзным недостатком этих материалов является необходимость нагрева чувствительного слоя до 200-500°C (термическая активация). Одним из альтернативных способов активации сенсоров является фотонная активация [1]. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности вышеуказанных оксидов при УФ облучении, методами in-situ масс-спектрометрии, in-situ ИК спектроскопии диффузионного отражения (DRIFTS) и in-situ измерения электропроводности. Рассмотрены процессы взаимодействия с диоксидом азота (~100ppm в гелии).

Для проведения in situ масс-спектрометрических измерений была изготовлена проточная ячейка [1], работающая в режиме реактора идеального смешения, позволяющая пропускать над нагретыми до заданной температуры образцами потоки различных газов и производить одновременное УФ облучение образца по заданной программе (рис. 1).

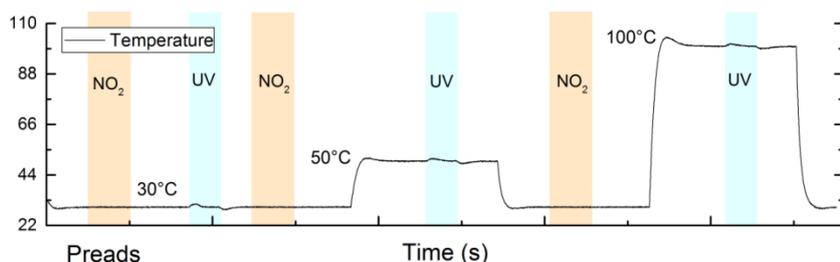
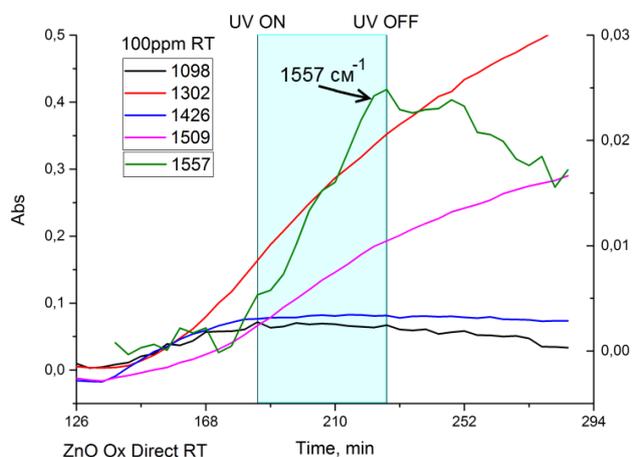


Рис. 1. Пример программы масс-спектрометрического эксперимента.

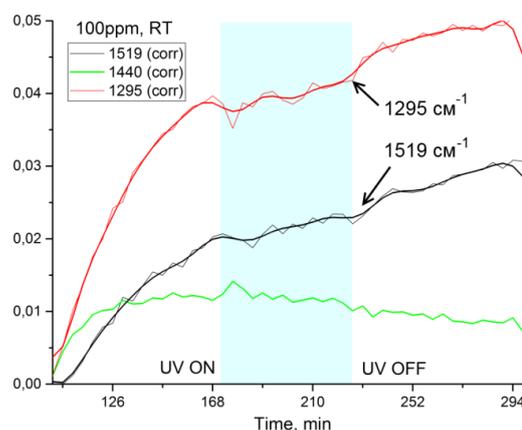
Нанокристаллические образцы оксидов цинка, индия и олова были синтезированы осаждением из растворов соответствующих солей с последующим отжигом на воздухе. С целью получения образцов с сопоставимым размером кристаллитов (10-15 нм) для ZnO была выбрана температура отжига 300°C, а для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> – 500°C.

Методами in-situ измерения электропроводности и in-situ DRIFTS установлено, что формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов n-типа ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> при детектировании NO<sub>2</sub> в виде уменьшения электропроводности обусловлено адсорбцией NO<sub>2</sub> в виде NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-групп.

Методом in-situ DRIFTS выявлено, что на поверхности ZnO под действием УФ-излучения увеличивается скорость адсорбции NO<sub>2</sub> с образованием бидентатных NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп (1557 см<sup>-1</sup>, рис. 2), в то время как на поверхности SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается скорость адсорбции NO<sub>2</sub> с образованием NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп (1519, 1295 см<sup>-1</sup>, рис. 3). Образование поверхностных нитратов является медленным процессом, предполагающим вовлечение кислорода кристаллической структуры оксидов и протекающим без переноса заряда.

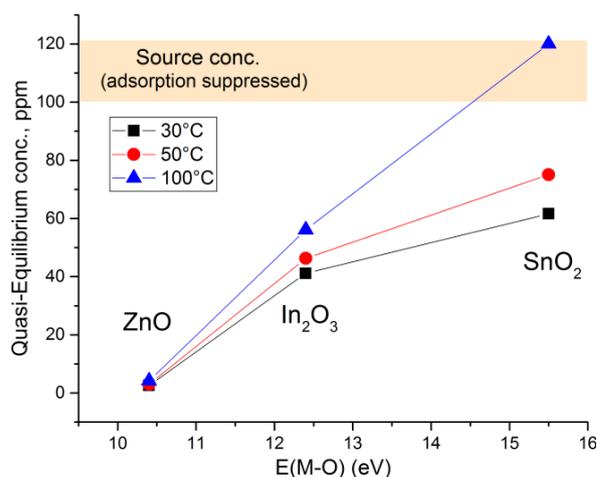


**Рис. 2.** Кинетические кривые для ZnO (по данным DRIFTS): изменение интенсивности полос поглощения (см<sup>-1</sup>) адсорбатов в ходе эксперимента.



**Рис. 3.** Кинетические кривые для SnO<sub>2</sub> (по данным DRIFTS): изменение интенсивности полос поглощения (см<sup>-1</sup>) адсорбатов в ходе эксперимента

Обнаружено, что на поверхности полупроводниковых оксидов n-типа ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> адсорбция NO<sub>2</sub> с образованием нитратов подавляется с ростом температуры, пороговая температура снижается в ряду ZnO > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SnO<sub>2</sub>, что соответствует увеличению энергии связи металл-кислород, а также уменьшению оптической основности оксидов (рис. 4). Характер влияния УФ-облучения на адсорбцию NO<sub>2</sub> с образованием NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп коррелирует с энергией связи экситона и/или шириной запрещённой зоны в рассматриваемом оксиде.



**Рис. 4.** Зависимость квазиравновесной концентрации NO<sub>2</sub> над исследуемыми оксидами (на выходе проточной ячейки) от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00157.

[1] Chizhov A, Kutukov P, Gulina A, Astafiev A, Romyantseva M. UV-Activated NO<sub>2</sub> Gas Sensing by Nanocrystalline ZnO: Mechanistic Insights from Mass Spectrometry Investigations. // Chemosensors, 2022, 10(4), P.147.

# Нанокompозит $\text{PbSnF}_4@OCYHT$ – новый материал в составе гибридного катода фтор-ионного аккумулятора

Левкевич Е.А.<sup>1,2</sup>, Закалюкин Р.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия

<sup>2</sup> РТУ МИРЭА, 119454, Москва, Россия

[levkevich.k@crys.ras.ru](mailto:levkevich.k@crys.ras.ru)

Развитие микроэлектроники и создание автономных электронных устройств требует использования широкого спектра компактных источников электрической энергии – одноразовых или перезаряжаемых гальванических элементов: литиевых, фторидных, натриевых, серных и других. В отличие от широко распространенных литий-ионных аккумуляторов (lithium-ion batteries, LIB) фтор-ионные аккумуляторы (fluoride-ion batteries, FIB) обладают рядом преимуществ: являются более экологичными и безопасными; элементы, используемые в FIB, более широко распространены на Земле, чем элементы LIB. Фтор-ионные аккумуляторы можно подразделить на аккумуляторы, работающие при комнатной температуре и при высоких температурах. Последние, твердотельные фтор-ионные аккумуляторы, являются более предпочтительными, особенно в плане безопасности их использования и стабильности твердого электролита по сравнению с жидким. Принцип действия FIB основан на следующем. В процессе разряда при переносе ионов фтора от катода к аноду происходит окисление металла анода с образованием его фторида, в ходе чего электроны с анода перемещаются к катоду, на котором происходит восстановление исходного фторида до металла.

Электроды, применяемые в FIB, по механизму накопления и передачи ионов делятся на два типа: конверсионные и интеркаляционные. Первый тип является классическим для твердотельных FIB и механизм реакции заключается в разрыве и восстановлении связей  $\text{Me-F}$  в процессе разряда-заряда аккумулятора. Наиболее распространенные катоды конверсионного типа:  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ ; аноды:  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Pb}$ . Легирование различными добавками электродов FIB позволяет добиться улучшения характеристик фтор-ионной ячейки в целом. В частности, такой добавкой могут служить однослойные углеродные нанотрубки (OCYHT). Кроме этого, предлагается использование нанокompозитов внедрения в OCYHT.

В работе проводили исследование твердотельных фтор-ионных гальванических элементов (ГЭ) с металлическим анодом (цирий электролитический, 99%) и фтор-проводящим электролитом (перетертый монокристаллический тисонит  $\text{LaF}_3$ , легированный 4.97% мол.  $\text{BaF}_2$ ) для трех различных составов композитного катода. ГЭ получали в виде многослойных таблеток диаметром 4 мм и толщиной 0.52 – 0.69 мм прессованием при 800 МПа. Состав слоев представлен в табл. 1. Нанокompозит внедрения  $\text{PbSnF}_4@OCYHT$

синтезировали и исследовали аналогично [1]. В качестве контактов нанесли платиновую пасту (SPI Supplies Brand Platinum Paint, SPI-Chem). Таблетки фиксировали в держателе образцов с подпружиненными медными контактами. Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) и измерения напряжения холостого хода (open-circuit voltage, OCV) проводили в температурном режиме от 15°C до 180°C в ячейке, продуваемой азотом, с использованием потенциостата P-8S (Элинс). Импедансной спектроскопией исследовали монокристаллический образец электролита в температурном и частотном диапазонах от 45°C до 200°C и от 14 МГц до 45 кГц на установке Alpha-A (Novocontrol Technologies). Ионная проводимость 95.03%LaF<sub>3</sub>+4.97%BaF<sub>2</sub> составила 3.04×10<sup>-3</sup> См/см при 200°C, E<sub>a</sub> = 0.33 эВ.

В ходе проведения ЦВА было отмечено, что плотность тока принимает приемлемые для практического применения значения выше 150°C. За оптимальную была выбрана температура 180°C, чтобы предотвратить плавление фторида олова (~212°C). Из полученных результатов (табл. 1) видно, что введение в состав катода углеродных нанотрубок и нанокompозита на их основе приводит к увеличению плотности тока. Напряжение холостого хода вышло максимальным в случае применения чистых ОСУНТ (образец №2). Возможно, это связано с взаимодействием атомов восстанавливающегося олова со стенками нанотрубок. При использовании в составе катода PbSnF<sub>4</sub>@ОСУНТ это взаимодействие блокируется, и потенциалы образцов №1 и №3 оказываются близкими по величине.

**Табл. 1.** Сравнение электрофизических характеристик таблеток.

№	Состав таблетки	OCV при t <sub>комн</sub> , В	Плотность тока при 180°C, А/м <sup>2</sup>
1	Ce/95.03%LaF <sub>3</sub> +4.97%BaF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub>	1.69	0.32
2	Ce/95.03%LaF <sub>3</sub> +4.97%BaF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> +ОСУНТ	1.88	0.48
3	Ce/95.03%LaF <sub>3</sub> +4.97%BaF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> /SnF <sub>2</sub> +PbSnF <sub>4</sub> @ОСУНТ	1.61	0.37

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

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

# Наноконпозиты ZnO/rGO для фотоактивируемого детектирования NO<sub>2</sub>

Малинин Н.М.<sup>1</sup>, Платонов В.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

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

*malinin2123@gmail.com, agnes1992@yandex.ru*

Тенденции по охране окружающей среды приводят к потребности в создании высокочувствительных и селективных датчиков на различные токсичные газы в воздухе, в том числе и на NO<sub>2</sub>, способных работать при комнатной температуре.

Использованию для этих целей чистых полупроводниковых оксидов препятствуют низкая селективность материалов и высокая рабочая температура, которая приводит к стремительной деградации микроструктуры и ухудшению сенсорных свойств датчика. Добавление в их состав восстановленного оксида графена (rGO) может способствовать улучшению электрофизических характеристик чувствительного материала за счёт перераспределения заряда между полупроводниками и создания дополнительных центров адсорбции-десорбции газов, возникающих из-за поверхностных дефектов.

Волокна ZnO были получены методом электроспиннинга (ЭС) из прекурсорсодержащего полимерного раствора с дальнейшим отжигом. Температура термообработки определялась на основе данных термического анализа. Преимуществом данной морфологии образцов является структура с бимодальным распределением пор, формирующая сложную систему каналов, что может способствовать облегчению процессов диффузии газов и ускорить процессы их адсорбции и десорбции на поверхности. Наноконпозиты ZnO/rGO (0,5, 1 и 2 масс.% rGO) были получены с помощью пропитки волокон ZnO раствором rGO в изопропиловом спирте.

Изучение фазового состава и состава поверхности ZnO, rGO и конпозитов на их основе проводилось методами рентгеновской дифракции и ИК-Фурье спектроскопии, микроструктура образцов исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии. Полученные дифрактограммы показали наличие в составе образцов фазы оксида цинка со структурой вюрцита и неупорядоченной графитоподобной структуры. Методом ИК-спектроскопии в составе ZnO были обнаружены полосы поглощения колебаний относящиеся к решётке ZnO и к различным молекулам, адсорбированным на поверхности. На поверхности rGO были обнаружены функциональные группы, которые могут свидетельствовать о недостаточной степени восстановленности материала. ИК-спектры конпозитов ZnO/rGO содержат характеристические частоты обоих конпозитов. Сканирующая электронная микроскопия показала, что полученный

методом ЭС ZnO имеет трёхмерную губчатую структуру, состоящую из волокон со средним диаметром 100 нм.

Электрофизические и сенсорные свойства материалов были исследованы методом *in situ* измерения электропроводности в присутствии как газов-восстановителей CO и NH<sub>3</sub> (20 ppm), H<sub>2</sub> (100 ppm), так и газов-окислителей NO<sub>2</sub> (1 ppm) и NO (4 ppm) в сухом воздухе (относительная влажность при 25 °C RH = 0%) в темновых условиях и при подсветке материалов УФ-излучением ( $\lambda=365$  нм) в диапазоне температур 25 - 150 °C.

В ходе исследования сенсорных свойств было обнаружено, что полученные композиты проявляют селективную чувствительность к NO<sub>2</sub> при комнатной температуре в условиях подсветки УФ-излучением. Наилучшие результаты продемонстрировал композит с 1 масс.% rGO. В свою очередь к газам-восстановителям композиты не проявляют сенсорной чувствительности во всем температурном диапазоне как в темновых условиях, так и при их облучении.

Чувствительность композитов к NO<sub>2</sub> можно объяснить разделением фотогенерированных в оксиде цинка электронно-дырочных пар на *p-n*-гетерогранице *n-ZnO/p-rGO*. Из-за большего сродства к электрону по сравнению с кислородом NO<sub>2</sub> необратимо адсорбируется на поверхности в темновых условиях [1]. Однако благодаря подсветке материалов УФ-излучением происходит смещение адсорбционного равновесия в сторону десорбции NO<sub>2</sub> с поверхности, что приводит к делокализации электронов и росту проводимости сенсорного материала.

Важнейшую роль при детектировании газов-восстановителей играет форма и активность хемосорбированного кислорода, которые сильно зависят от рабочей температуры сенсорного материала. Следовательно, можно предположить, что отсутствие чувствительности материалов к газам-восстановителям обусловлено низкой температурой детектирования.

Таким образом, модификация ZnO восстановленным оксидом графена позволяет получать композиты, обладающие селективной чувствительной на NO<sub>2</sub> при комнатной температуре в условиях подсветки, что обусловлено процессами перераспределения зарядов на *p-n*-гетеропереходе и созданием дополнительных активных центров адсорбции-десорбции газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-53-53018.

[1] Ilin, A.; Martyshov, M.; Forsh, E.; Forsh, P.; Rumyantseva, M.; Abakumov, A.; Gaskov, A.; Kashkarov, P. UV effect on NO<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Sens. Actuators B* 231 (2016) 491–496.

# Фоторезистивные планарные структуры на основе оксида графена и углеродных наночастиц

*Митюшев Н.Д.<sup>1</sup>, Панин Г.Н.<sup>2</sup>, Баранов А.Н.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, 142432, Московская область, Россия*

<sup>3</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*[nikita.mit55@gmail.com](mailto:nikita.mit55@gmail.com)*

Мемристоры-это устройства, проводимость которых может меняться при прохождении через них заряда. Двумерные (2D) материалы, такие как восстановленный оксид графена (GO) позволяют получить фоторезистивные структуры в планарном исполнении. 2D материалы, модифицированные с помощью углеродных наночастиц (УНЧ), позволяют контролировать резистивные состояния мемристивных структур с помощью света в видимом диапазоне.

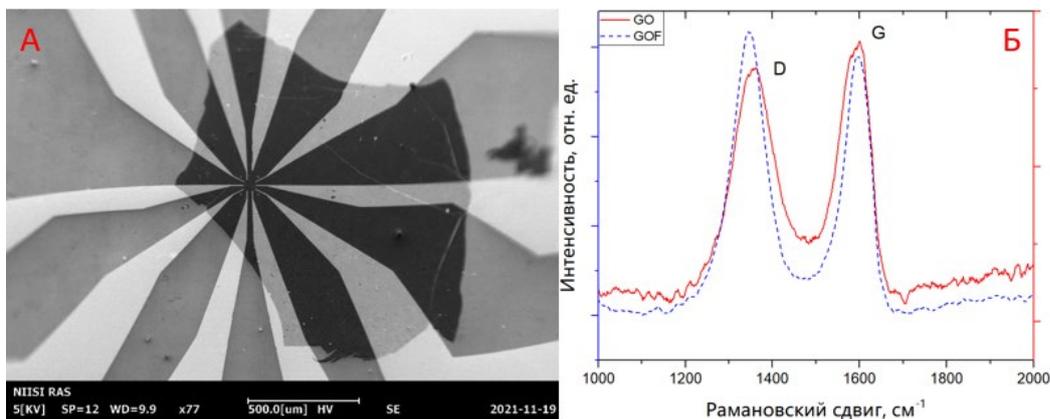
Целью нашей работы было определение возможных путей восстановления оксида графена для получения полупроводниковых свойств и их функционализации с помощью УНЧ и создания планарной фотомемристивной структуры, чувствительной к свету в видимом диапазоне. Подготовка такого рода наноструктур включала несколько этапов:

- 1) Накапывание на вращающуюся подложку коллоидных растворов GO.
- 2) Восстановление GO на подложке в автоклаве в присутствии плавиковой кислоты и гидразина при 90°C в течение 3 часов.
- 3) Перенос тонких пленок восстановленного GOF на измерительные резистивные микроструктуры с золотыми контактами, изготовленных методом фотолитографии (рисунок 1, А).
- 4) Синтез УНЧ из лимонной кислоты и спермина в гидротермальных условиях, диализ и их последующее нанесение на оксид графена

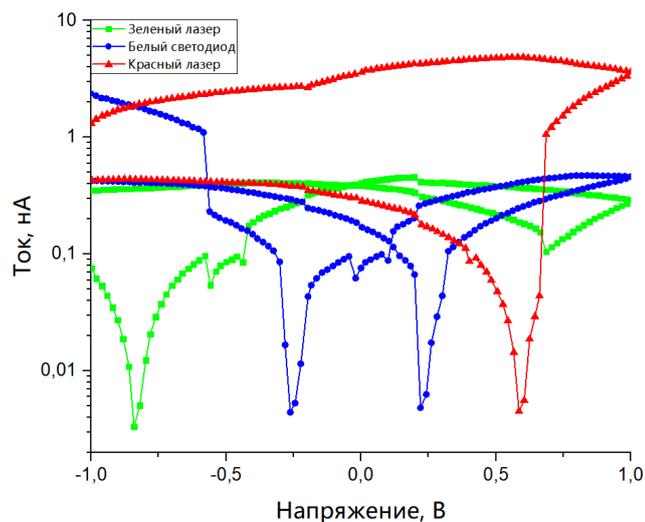
Проведенный EDX анализ полученных пленок GOF показал наличие фтора в атомарном содержании от 2.5 до 19%. ИК указал на наличие связи C-F, Рамановская спектроскопия демонстрирует возрастание пика D по сравнению с исходным GO (рисунок 1, Б). Спектры РФЭС показывают отсутствие кислорода, а также наличие фтора и азота в восстановленных образцах GOF.

На рис. 2 приведена ВАХ полученных структур при прямой и обратной развертке напряжения в диапазоне от -1 В до +1 В. Данная структура резистивно переключается при облучении светом, то есть напряжение переключения зависит от длины волны возбуждаемого света, что позволяет использовать ее как

универсальную ячейку памяти, переключаясь между различными состояниями проводимости с помощью света, а резистивная память позволяет сохранить полученные состояния даже после прекращения подачи напряжения. Это объясняется фотовозбуждением и накоплением заряда в УНЧ, которое возникает при превышении ширины запрещенной зоны поглощаемыми фотонами. Дальнейшие исследования данного эффекта позволят изготовить мемристоры с очень высокой степенью светочувствительности, превышающие известные на несколько порядков.



**Рис. 1.** А) Оптическое изображение полученной пленки GOF на измерительной структуре. Б) Рамановский спектр GO и GOF



**Рис. 2.** Вольтамперные характеристики структуры Au/GOF+УНЧ/Au при освещении структуры белым светом, а также зеленым и красным лазерным излучением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №19-29-03050.

# Исследование образования дендритов натрия на «твёрдом» углероде как анодном материале для натрий-ионных аккумуляторов

Муравьев Д.В.<sup>1</sup>, Бобылёва З.В.<sup>2</sup>, Дрожжин О.А.<sup>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

*denis2mur@gmail.com*

В настоящее время активно развиваются технологии натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Такие аккумуляторы могут стать перспективной заменой повсеместно использующимся литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря низкой себестоимости, что обусловлено широкой распространённостью натрия в природе. В качестве анода в ЛИА используется графит, однако в НИА его использование неэффективно, так как встраивание натрия в структуру графита термодинамически не выгодно, что приводит к низким значениям удельной ёмкости. Заменить привычный графит можно «твёрдым» или неграфитизируемым углеродом (англ. *hard carbon*). Твёрдый углерод – разновидность аморфного углерода, в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои, на стыке которых находятся закрытые микропоры. Такой материал отличается высокой ёмкостью (выше 250 мАч/г), высокой кулоновской эффективностью, простотой синтеза и возможностью использования большого количества прекурсоров [1].

Однако существенной проблемой при использовании неграфитизируемого углерода остаётся неравномерное осаждение натрия и образование натриевых дендритов на аноде, что приводит к замыканию и гибели ячейки, представляет серьёзную угрозу безопасности эксплуатации НИА и ограничивает их коммерческое применение. В различных исследованиях было показано, что состав электролита, морфология твёрдого углерода, а также тип используемых сепараторов влияют на стабильность межфазного слоя, образование дендритов и осаждение натрия на твёрдом углероде [2]. Варьирование данных параметров может позволить предотвратить рост дендритов или сделать осаждение равномерным и обратимым, повысив тем самым разрядную ёмкость и кулоновскую эффективность [3].

В настоящей работе изучается рост дендритов на твёрдом углероде различной морфологии и размеров с использованием разных электролитов и сепараторов, варьируя режимы работы. Электрохимические свойства были исследованы с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в полуячейке с металлическим натрием в качестве противоэлектрода. Морфологию образовавшихся дендритов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Было продемонстрировано частичное обратимое осаждение натрия на твёрдом углероде. Так, наилучшие

электрохимические свойства достигались на образцах с частицами углерода порядка сотен нанометров. При этом с увеличением плотности тока растёт обратимая ёмкость, тогда как с уменьшением – увеличивается кулоновская эффективность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-73-30006.

- [1] X. Dou *et al.*, “Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry,” *Materials Today*, vol. 23. Elsevier B.V., pp. 87–104, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
- [2] Z. Xu *et al.*, “Homogenous metallic deposition regulated by defect-rich skeletons for sodium metal batteries,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 12, pp. 6381–6393, Dec. 2021, doi: 10.1039/d1ee01346g.
- [3] D. H. Kim, B. Kang, and H. Lee, “Comparative study of fluoroethylene carbonate and succinic anhydride as electrolyte additive for hard carbon anodes of Na-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 423, pp. 137–143, May 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.047.

# Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких слоях органических хромофоров и наночастиц золота

Наумова А.Д.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31к4

[naumovaaaalena@gmail.com](mailto:naumovaaaalena@gmail.com)

Способность наночастиц золота (AuНЧ) усиливать электромагнитное поле вблизи своей поверхности за счет возбуждения плазмонного резонанса позволяет инициировать эффект резонансного усиления поглощения (РУП) в органических материалах. За счет более эффективного поглощения видимого света такие системы могут использоваться в солнечных элементах и фотокаталитических процессах. Главным условием возникновения РУП является совпадение максимумов поглощения AuНЧ и органических хромофоров. В то же время прямое измерение РУП-эффекта является сложной задачей, поскольку из-за быстрого затухания поля плазмона в направлении от частицы усиление реализуется только в ультратонком слое органического материала, непосредственно граничащем с НЧ и не превышающем сотни нанометров. Таким образом, разработка архитектуры ультратонкой системы, в которой возможно прямое наблюдение РУП, является важной задачей для рационального дизайна гибридных материалов с усиленными оптическими свойствами.

Работа направлена на изучение РУП в ультратонких системах на основе производных перилена и диацетиленов. Первая система представляет собой нанопроводы из дизамещенного пентакозадиинового диимид перилена, в которой периленовый и диацетиленовый фрагменты связаны ковалентно. Длина таких проводов составляет до 30 мкм, толщина – до 40 нм. Во второй системе органические фрагменты разделены в пространстве. Глутаминовый диимид перилена и 10,12-пентакозадииновая кислота (ПДК) собраны в ультратонкую пленку толщиной 5 нм за счет адсорбции на листах оксида графена (ОГ). AuНЧ диаметром 18 нм с максимумом поглощения при 520 нм синтезировали по методу Туркевича. Для сборки плазмонных ансамблей (ПА) с заданной длиной волны поглощения использовали метод субстрат-индуцированной конденсации катион-анионной смеси ПАВ на поверхности гидрозоль золота. AuНЧ выступают как затравочные центры кристаллизации ПАВ. Количество адсорбированных частиц на поверхности золя с течением времени растет, что сопровождается батохромным смещением полосы поглощения ПА. Метод позволяет настраивать оптические свойства ПА под свойства органической

пленки. Гибридные системы получали с помощью переноса ПА с заданными характеристиками поверх органической пленки и исследовали с помощью спектрофотометрии. Сравнение экспериментально полученного спектра гибридной системы с суммой спектров органической пленки и контрольного ПА показало, что РУП реализуется только в системе ОГ/перилена/ПДК на длине волны поглощения перилена. Настройка ПА на длину поглощения ПДК в обоих типах систем не инициирует РУП. Это может быть связано с разницей в геометрии контакта между AuНЧ и органической пленкой. При контакте с полимеризованным диацетиленом AuНЧ располагаются на поверхности агрегата, и поле плазмона не проникает в органический слой. В системах ОГ/перилена/ПДК площадь контакта между частицей и «мятой» пленкой ОГ с адсорбированным периленом увеличивается – плазмон распространяется в слое, что приводит к возникновению РУП.

Таким образом, наши результаты показали зависимость РУП-эффекта от площади контакта в гибридных ультратонких слоях, что может быть использовано для повышения эффективности органических солнечных элементов и гетерогенных фотокатализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-13-00279.

# Методы управления морфологией и функциональными характеристиками платиносодержащих катализаторов

Паперж К.О., Гутерман В.Е.

<sup>1</sup> *Химический факультет ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия*

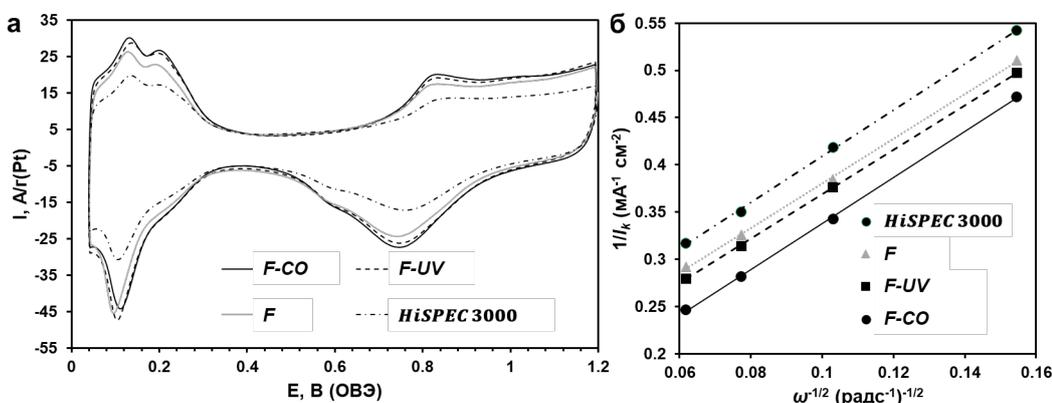
*[kraperzh@yandex.ru](mailto:kraperzh@yandex.ru)*

Электрокатализаторы являются одними из основных компонентов водородо-воздушных топливных элементов. Именно они обеспечивают реализацию токообразующих реакций: окисление  $H_2$  и восстановление  $O_2$  (РВК) [1]. Катализаторы – наночастицы (НЧ) платины, нанесенные и распределенные по поверхности высокодисперсного, как правило, углеродного носителя. Функциональными характеристиками катализаторов являются площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и устойчивость к деградации. Эти характеристики непосредственно зависят от формы, размера и особенностей распределения наночастиц по поверхности подложки [1, 2]. Поэтому разработка новых методов получения платиноуглеродных катализаторов с возможностью управления их структурой и способов исследования ее во время синтеза и тестирования являются актуальной задачей. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, рН, облучение и атмосфера реакционной среды, а также продолжительность их воздействия. Ультрафиолетовое излучение несет в себе энергетическую составляющую, способную активировать дополнительные центры сорбции/нуклеации наночастиц платины на поверхности частиц углеродного носителя [2], а молекулы монооксида углерода могут выступать в роли пассиватора в процессе роста наночастиц платины [3]. Оба фактора способны влиять на средний размер наночастиц платины и их размерное и пространственное распределения.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (F), под УФ облучением (F-UV) и в атмосфере СО (F-CO) были получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 1.8 до 2.4 нм. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 использовали в качестве образца сравнения.

Разработанными *in situ* методами были исследованы процессы нуклеации/роста частиц, а также их размер и массовая доля. Оказалось, что при продувке реакционной смеси монооксидом углерода нуклеация гомогенная, а при облучении УФ – гетерогенная. Оценка пространственного распределения НЧ по поверхности носителя показала, что наибольшим числом агломератов и, следовательно, наименее равномерным распределением частиц характеризуются материалы F и HiSPEC 3000.

Дополнительные воздействия (УФ облучение и продувка CO) ведут к существенному уменьшению среднего размера частиц и, как следствие, к повышению функциональных характеристик по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC 3000. Значения ЭХАП полученных материалов на 30 % больше таковых коммерческого аналога. А их активность в РВК в 1.5 раза выше по сравнению с катализаторами F и HiSPEC 3000.



**Рис. 1.** (а) Циклические вольтамперограммы Pt/C катализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO<sub>4</sub>, насыщенный аргоном при атмосферном давлении. (б) Зависимость Коутетского–Левича для Pt/C катализаторов при E = 0.9 В относительно ОВЭ.

Стресс-тестирование в течение 20000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В вызвало двухкратную деградацию материалов F и HiSPEC 3000. Остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов F-UV и F-CO на 40 % больше таковых катализаторов сравнения. Данный результат указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной. А равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя способна компенсировать малый размер частиц и даже повысить устойчивость катализатора к деградации.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

[1] Katsounaros I., Cherevko S., Zeradjanin A.R., Mayrhofer K.J.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 102-121.

[2] Paperzh K., Alekseenko A., Safronenko O., Nikulin A., Pankov I., Guterman V. *Colloids Interface Sci. Commun.* 45 (2022) 100517.

[3] Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V. *ACS Applied Energy Materials* 5 (2022) 9530-9541.

# Гетероструктуры с полупроводниковыми слоями p-типа хромита меди (I) и n-типа наностержнями оксида цинка

Перекина Е.А., Корсаков И.Е., Баранов А.Н.

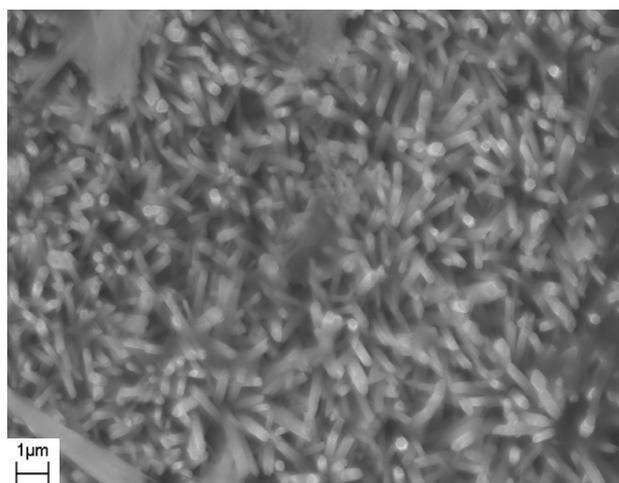
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,*

*119991, Москва, Россия*

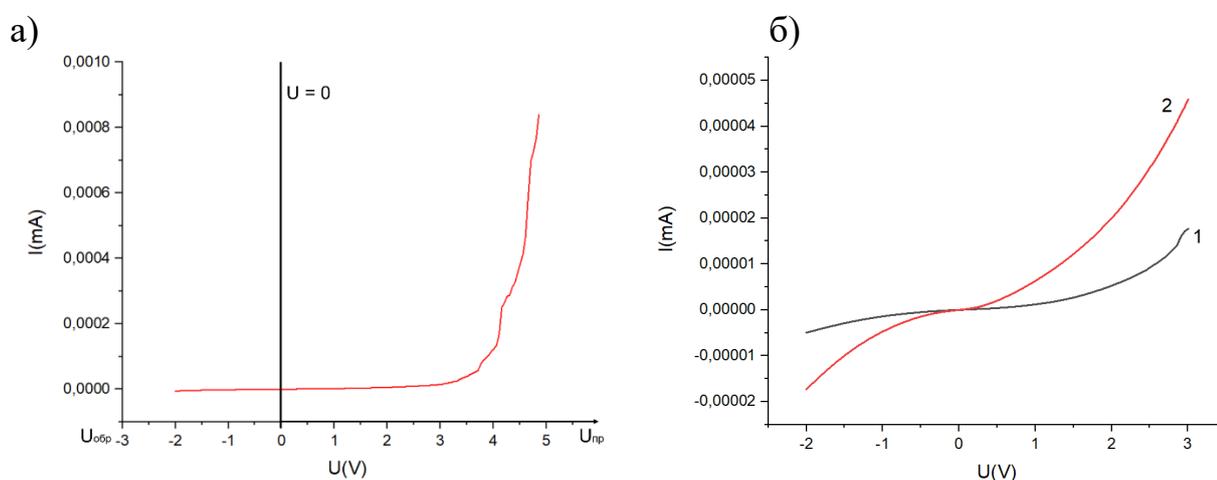
*[elena.perekina2015@yandex.ru](mailto:elena.perekina2015@yandex.ru)*

Гетерогенные наноструктуры широкозонных полупроводниковых оксидов на основе оксида цинка представляют интерес, связанный с их возможностью использования в качестве газочувствительных сенсоров, проявляющих сенсорную чувствительность к  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$  [1]. В работе [2] отмечена сенсорная чувствительность  $CuCrO_2$  к триэтиламину. Тем не менее создание такого рода структур с p-n-переходом является непростой задачей, а возможности получения сенсорного сигнала на определённый вид молекул ещё недостаточно изучены. В данной работе предлагается методика создания гетероструктуры из оксидных полупроводников n-ZnO/p-CuCrO<sub>2</sub>.

Для синтеза слоя  $CuCrO_2$  были выбраны подложки различной геометрии и химического состава - плоские подложки монокристаллического Si, металлическая фольга Hastalloy и Au, а также проволоки NiCr или Pt. Рост слоя хромита меди проводили методом CVD с использованием летучих ацетилацетонатов хрома и меди [3]. Рост наностержней ZnO проводили в гидротермальных условиях в смеси растворов ацетата цинка и этилендиамина при pH 8.6 и температуре 105°C в течение 1.5 ч [4]. Предварительно для получения слоя зародышей ZnO воздушнокапельным способом наносили раствор  $Zn(CH_3COO)_2$  и отжигали при 350°C. Для локализации участка роста на плоских подложках использовали шаблон. Выращенные наностержни оксида цинка имели диаметр 0,25 мкм с высотой 3-4 мкм (Рис.1). По результатам РФА полученная гетероструктура n-ZnO/p-CuCrO<sub>2</sub> не содержит посторонних фаз и указывает на преимущественно вертикальную ориентацию стержней в случае плоских подложек. Вольтамперная характеристика гетероструктуры n-ZnO/p-CuCrO<sub>2</sub> на подложке из монокристаллического кремния имеет прямую и обратную ветви, характерные для p-n перехода (Рис.2). При перемене состава газовой атмосферы (воздух,  $O_2$ ,  $N_2$ ) и введении паров ацетона структура демонстрирует изменение ВАХ (Рис.3), что говорит о ее сенсорной чувствительности к изменению газовой атмосферы.



**Рис.1.** SEM-изображение столбчатых нанокристаллов ZnO.



**Рис.2.** а) ВАХ р-п перехода; б) Диодные характеристики структуры n-ZnO/p-CuCrO<sub>2</sub>/Si(монокр.) в воздушной атмосфере (1) и в атмосфере кислорода (2).

[1] Р.Б.Васильев, Л.И.Рябова, М.Н.Румянцева, А.М.Гаськов. *Успехи химии* 73(100) (2004) 1019-1038

[2] Hai Liu, Xun Cao, Hao Wu, Bolong Li, Yi Li, Wenhuan Zhu, Zhi Yang, Yizhong Huang. *Sensors and Actuators: B. Chemical* 324(2020) 128743

[3] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, Д.Ю. Кондратьева, Е.А. Константинова, А.В.Павликов, А.Н.Григорьев, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *Low Temperature Physics* 45(2) (2019) 225-232

[4] Т.В.Плахова, М.В.Шестакова, А.Н.Баранов. *Неорганические материалы* 48(5) (2012) 549-556

# Рекристаллизация кремния в присутствии халькогенов

Попеленский В.М.<sup>1</sup>, Дорофеев С.Г.<sup>1</sup>, Винокуров А.А.<sup>1</sup>, Бубёнов С.С.<sup>1</sup>,  
Кононов Н.Н.<sup>2</sup>, Чередниченко К.А.<sup>3</sup>

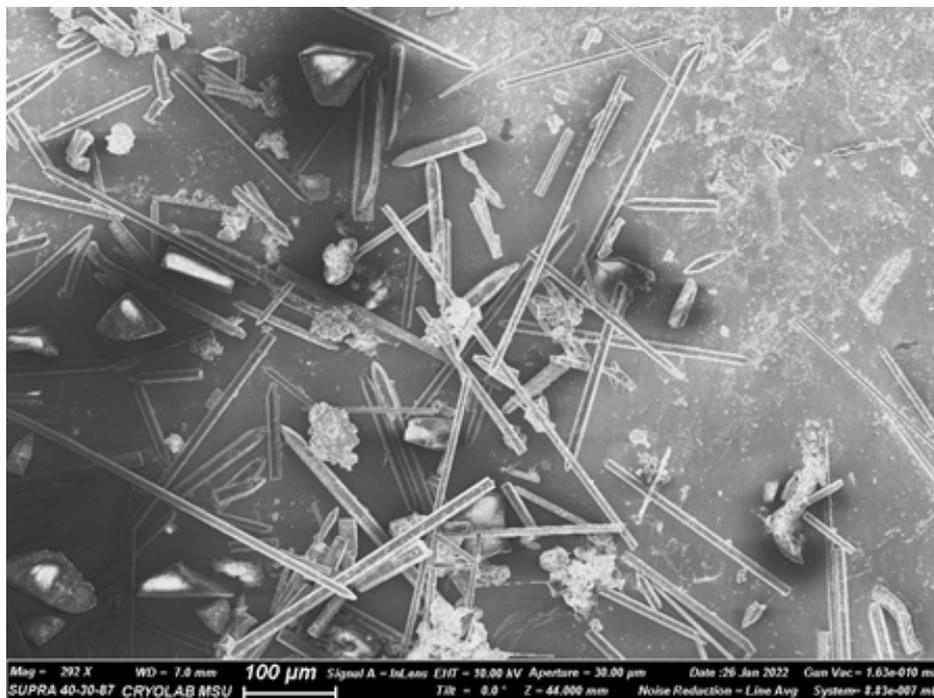
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва,  
Россия

<sup>3</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

[popelensky.vm@gmail.com](mailto:popelensky.vm@gmail.com)

Синтезированы и охарактеризованы образцы нанокремния, отожжённого в запаянных вакуумированных ампулах в присутствии халькогенов: серы, селена и теллура, а также их смесей. Изучена зависимость образования более крупных кристаллических частиц и стержней длиной до 300-400 мкм (рис. 1) в зависимости от выбора халькогена, температуры и времени синтеза. Морфологию образцов изучали методами СЭМ/ПЭМ, а также электронной дифракции. Методом РФЛА определили содержание и распространение халькогенов в частицах кремния. Также исследовали оптические и электрические свойства образцов и отдельных типов частиц.

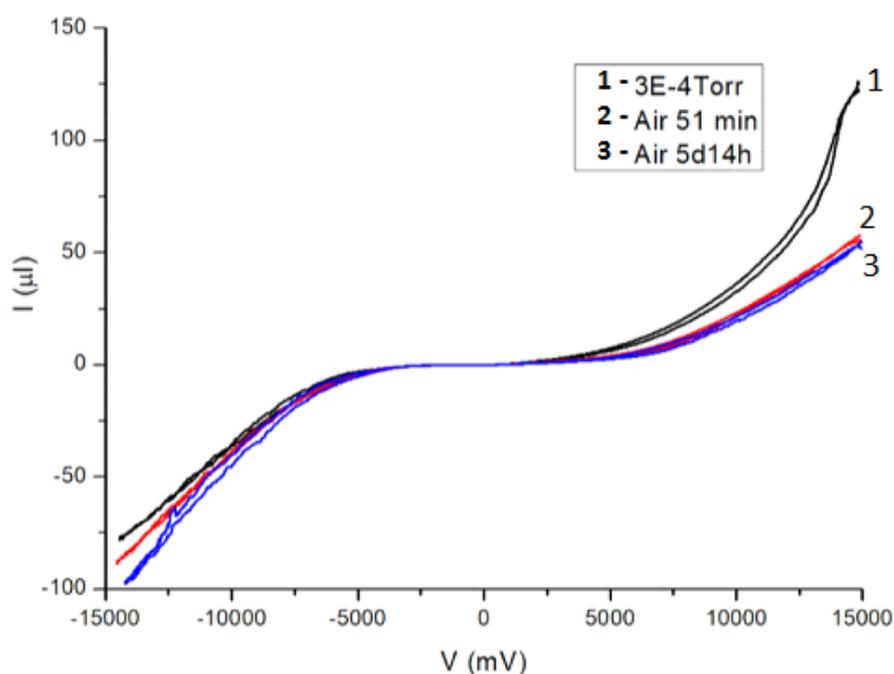


**Рис. 1.** SEM-изображение гексагональных стержней, образующихся в присутствии халькогенов. Стержни были отделены от других частиц в образце фильтрацией.

Образцы, полученные в присутствии S, были изучены и описаны в работе [1]. Аналогичные стержни, имеющие, однако, четырехгранное сечение, получаются в присутствии Te. В присутствии Se стержни не образуются, но в случае всех трёх халькогенов образуются более крупные ограненные кристаллы с осью симметрии 3, 6 и 4 порядка для S, Se и Te соответственно. По данным TXRF, 80% примеси находится в поверхностном слое частиц, и только 20% попадают в глубь частиц. Для всех халькогенов оптимальные условия для получения кристаллических стержней близки (850 850°C, 3 часа, 20% ат. халькогена).

По результатам электронной дифракции рефлексы, отвечающие только кубической модификации кремния, наблюдаются для образцов с Te, а для образцов с Se наблюдаются рефлексы, отвечающие вюрцитоподобному кремнию Si-IV. В присутствии S есть образцы, в которых как присутствуют, так и отсутствуют рефлексы гексагонального кремния.

Синтезированные образцы отличаются хорошими электрическими свойствами, в том числе высокую проводимость при комнатной температуре и стабильность на воздухе в течение времени (рис. 2). При проведении аналогичных испытаний на образце без стержней ток наблюдается только при 700°C.



**Рис. 2.** ВАХ микростержней кремния, отделенных от остальных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00540.

[1] Popelensky V.M., Chernysheva G.S., Kononov N.N., Bubenov S.S., Vinokurov A.A., Dorofeev S.G. Doping of nanocrystalline silicon with sulfur by gas-phase diffusion *Inorganic Chemistry Communications* 141 (2022) 109602.

# Газовая чувствительность и Red-Ox-активность нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, легированного гетеровалентными добавками Cr (III) и Nb (V)

Сагитова А.С.<sup>1</sup>, Кривецкий В.В.<sup>1</sup>, Константинова Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[cagitova.a@gmail.com](mailto:cagitova.a@gmail.com)

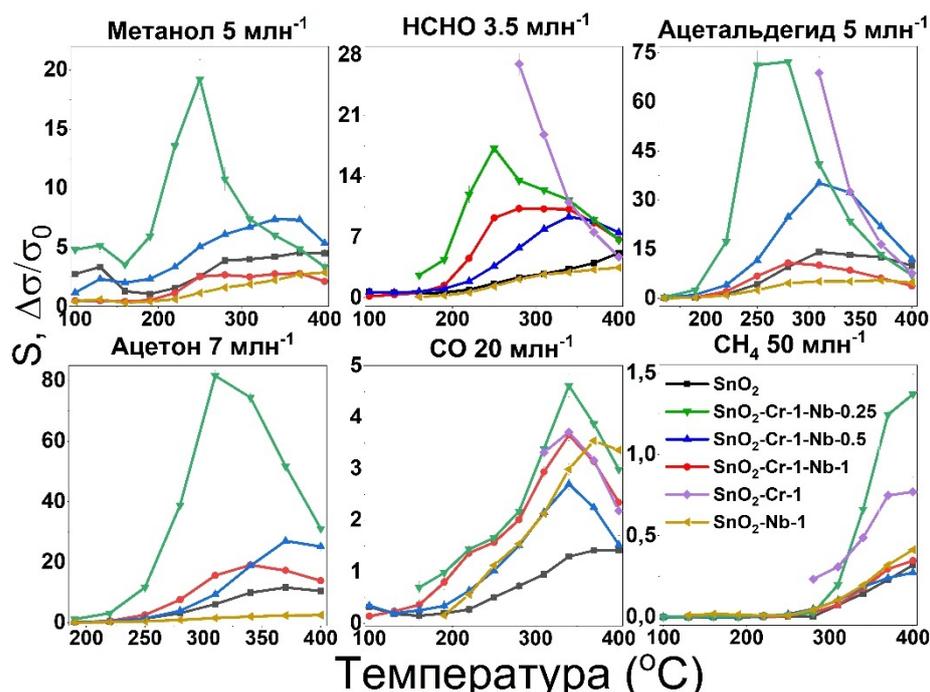
Обнаружение летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе – перспективный и эффективный инструмент для мониторинга состояния здоровья [1]. Для этого могут быть использованы недорогие, миниатюрные и высокочувствительные полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов, которые позволяют проводить ежедневный персональный анализ выдыхаемого воздуха [2].

В данной работе демонстрируется выраженная сенсорная чувствительность нанокристаллического SnO<sub>2</sub> по отношению к альдегидам, кетонам и спиртам за счет введения гетеровалентных примесей в структуру оксида. Ранее сообщалось, что модифицирование SnO<sub>2</sub> катионами Cr (III) приводит к образованию сильнокислотных центров на поверхности материалов [3]. Считается, что такие кислотные центры способствуют хемосорбции спиртов и карбонильных соединений за счет изомеризации енолов [4]. В то же время электроноакцепторная природа примеси Cr (III) резко снижает Red/Ox-активность материала за счет уменьшения числа свободных электронов и, следовательно, концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности материала, что приводит к уменьшению отклика на газы-восстановители и ЛОС [3]. В данной работе SnO<sub>2</sub>, модифицированный Cr (III), дополняется электронодонорной примесью Nb (V) и демонстрируется заметное усиление сенсорного отклика таких материалов при детектировании ЛОС.

Материалы были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (РД), низкотемпературной адсорбции азота с расчетами по модели БЭТ и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Датчики были изготовлены с использованием микронагревательных кристаллов МЭМС методом струйной микропечати.

Для всех тестовых газов наиболее заметный сенсорный отклик наблюдается в случае материала с наименьшей концентрацией Nb, что должно быть связано с сочетанием двух факторов (рис. 1). Во-первых, сильнокислотный Cr (VI) на поверхности материалов является сильным адсорбционным центром.

Во-вторых, наличие кислородных вакансий за счет модифицирования Nb (V) приводит к повышению концентраций свободных носителей заряда и, как следствие, к улучшению диссоциативной адсорбции кислорода [5], что способствует окислению хемосорбированных частиц. Наблюдаемый эффект особенно силен в случае ЛОС, адсорбция которых на центре Cr (VI) усиливается за счет таутомеризации енолов [4]. Уменьшение отклика в случае модифицированных материалов с более высоким содержанием Nb следует отнести к наблюдаемому уменьшению поверхностного состояния Cr (VI) из-за восстановления хрома за счет образовавшейся избыточной плотности свободных электронов.



**Рис. 1.** Температурная зависимость сенсорного сигнала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-19-00703, <https://rscf.ru/project/22-19-00703/>.

[1] Rondanelli M. et al. Volatile organic compounds as biomarkers of gastrointestinal diseases and nutritional status // J. Anal. Methods Chem. 2019. Vol. 2019.

[2] Yoon J.W., Lee J.H. Toward breath analysis on a chip for disease diagnosis using semiconductor-based chemiresistors: Recent progress and future perspectives // Lab Chip. 2017. Vol. 17, № 21. P. 3537–3557.

[3] Garshev A. V. et al. Enhancement of Lewis Acidity of Cr-Doped Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: Effect on Surface NH<sub>3</sub> Oxidation and Sensory Detection Pattern // ChemPhysChem. 2019. Vol. 20, № 15. P. 1985–1996.

[4] Iglesia E. et al. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases // Catal Today. 1997. Vol. 38, № 3. P. 339–360.

[5] Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors // J. Electroceramics. 2001. Vol. 7, № 3. P. 143–167.

# Синтез эффективного фотокатализатора на основе углерод-содержащих слоистых метаструктур $\text{TiO}_2$ с использованием ПЭГ 400

Татаренко А. Ю.<sup>1</sup>, Жукова И.Н.<sup>1</sup>, Бойцова О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

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

*tatarenko.artem.H2O@yandex.ru*

Мезокристаллы представляют собой упорядоченные макроскопические сборки кристаллографически организованных частиц монокристаллов, каждый из которых часто имеет критические размеры порядка нанометров. Данные порошковой рентгеновской дифракции материалов с подобной структурой указывают на образование поликристаллического вещества, в то время как точечная картина дифракции электронов свидетельствует об ориентированном росте наночастиц. Такие структуры можно встретить в природе (шпиги морских ежей, раковины моллюсков), при этом набор синтетических подходов получения высоко ориентированных структур ограничен. Для управления кристаллизацией и стабилизации наночастиц часто используются различные полимеры, влияющие также на форму, размер и морфологию мезокристаллов. Подобные высокоупорядоченные структуры могут быть найдены применение в фотокатализе, солнечных элементах, литий-ионных аккумуляторах и биоимплантах [1].

Фотокатализ - многообещающий метод решения проблем истощения энергии и загрязнения окружающей среды посредством фотокаталитического преобразования солнечного света в химическую энергию. Как правило, характеристики однокомпонентных фотокаталитических материалов могут быть улучшены за счет изменения морфологии и взаимной ориентации граней наночастиц. Например, мезокристаллы  $\text{TiO}_2$  могут проявлять более сильную фотоактивность вследствие своей высокоориентированной упорядоченной структуры, большой удельной площади поверхности с преобладанием граней (101) и (001), участвующих в переносе фотогенерированных электронов и дырок. Диоксид титана является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов благодаря высокой окислительно-восстановительной активности и химической стабильности, низкой токсичности и стоимости [2].

Целью данной работы является получение высокоориентированного эффективного фотокатализатора на основе  $\text{TiO}_2$  и неионогенных полимеров.

Синтез мезокристаллов  $\text{TiO}_2$  проводили в две стадии. Кристаллический прекурсор  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  получали медленным гидролизом  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  в присутствии  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 400 при  $38^\circ\text{C}$  в течение 20 часов. На второй стадии полученный порошок отжигали при  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Методами РФА, РЭМ, адсорбции азота, РФЭС, КР-спектроскопии были исследованы фазовый состав, морфология и свойства полученного материала.

В ходе работы впервые получены мезокристаллы диоксида титана, обладающие фотокаталитической активностью в видимой области спектра. Установлена высокая температура (более  $1000^\circ\text{C}$ ) фазового перехода анатаз-рутил в мезокристаллах диоксида титана. Все полученные порошки являются фотокатализаторами. Наибольшую фотоактивность в УФ области продемонстрировал образец, синтезированный с использованием ПЭГ 400 при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

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

[1] Boytsova O. V. et al. New insights into polymer mediated formation of anatase mesocrystals // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 24. P. 3281–3287.

[2] Zhang J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite  $\text{TiO}_2$  // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 38. P. 20382–20386.

# Структура и процессы восстановления сложных оксидов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$

Тимофеев Г.М., Малышев С.А., Шляхтин О.А.

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

*[timofeevg@inbox.ru](mailto:timofeevg@inbox.ru)*

Одним из перспективных методов синтеза композитных металлоксидных наноматериалов является процесс восстановительного разложения сложных оксидов. Данный процесс может быть реализован в вариантах полного и частичного восстановления. В первом случае восстановление происходит при температурах, превышающих температуру последнего пика на кривой термопрограммируемого восстановления (ТПВ), в результате чего происходит образование смеси переходного металла и индивидуальных оксидов. Процессы, протекающие на промежуточных стадиях восстановления, изучены значительно меньше. При этом может происходить выделение части переходного металла на поверхности оксидного соединения в виде металлических наночастиц, которое не сопровождается полным разрушением структуры исходного многокомпонентного оксидного прекурсора. Этот процесс в настоящее время известен под названием *exsolution*. В большинстве исследованных случаев процессы *exsolution* протекают в течение продолжительного времени при достаточно высоких температурах (800-900°C), что приводит к увеличению размера образующихся частиц. Для уменьшения размера частиц композиты обычно синтезируют при более низких температурах, однако попытки реализации процессов *exsolution* в таком варианте до настоящего времени реализованы не были.

В предыдущих работах нашей группы исследовались процессы восстановления сложных оксидов кобальта и никеля со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4 - (\text{R}, \text{Ca})_2(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ) [1,2]. Было установлено, что процессы восстановления данных соединений обычно являются многостадийными, при этом промежуточные продукты восстановления в некоторых случаях имели явные признаки сходства с описанными в литературе продуктами синтеза *exsolution*. Данные материалы были получены при существенно более низких температурах (400-500°C), поэтому процессы их образования требуют более детального исследования. В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны структурно схожие с предыдущими сложные оксиды состава  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ . Особенности строения и процессы фазообразования соединений этого ряда пока изучены недостаточно, а процессы их восстановительного разложения ранее не описаны.

Синтез соединений  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.2, 1.4, 1.6$ ) проводился с использованием криохимического метода. Термическое разложение солевых прекурсоров проводили на воздухе в течение 8 часов при

T = 1200 °C. Кристаллическую структуру продуктов разложения уточняли методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции (табл. 1). Обнаружено, что при  $x > 1.4$  продукты синтеза были неоднородными. Кристаллическая структура  $Nd_2NiO_{4\pm\delta}$  относится к ромбической сингонии (пр. гр. Fmmm), а остальных членов ряда – к тетрагональной (пр. гр. I4/mmm). С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что порошки полученных соединений состоят из агрегированных кристаллитов микронного размера.

Анализ процессов восстановительного разложения  $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$  проводили методом ТПВ в смеси Ar/10% $H_2$  с использованием ТГ-МС. Установлено, что характер процессов восстановления членов исследуемого ряда твердых растворов существенно зависит от их состава, однако во всех случаях сохраняется его двухступенчатый характер. Анализ фазового состава и микроструктуры промежуточных и конечных продуктов разложения  $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$  показал, что полученные композиты состоят из плотных оксидных кристаллитов, на поверхности которых располагаются частицы нанометрового размера, по-видимому, относящиеся к металлическому никелю.

**Табл. 1.** Кристаллографические параметры фаз  $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ , установленные по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Фаза	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$Nd_2NiO_{4\pm\delta}$	Fmmm	5,3789(3)	5,4514(3)	12,3724(8)	362,79(5)
$Nd_{1,5}Sr_{0,5}NiO_{4\pm\delta}$	I4/mmm	3,7755(19)	3,7755(19)	12,4823(7)	177,93(17)
$NdSrNiO_{4\pm\delta}$	I4/mmm	3,7886(2)	3,7886(2)	12,3202(9)	176,84(19)
$Nd_{0,8}Sr_{1,2}NiO_{4\pm\delta}$	I4/mmm	3,7978(19)	3,7978(19)	12,2613(7)	176,84(18)
$Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4\pm\delta}$	I4/mmm	3,8043(16)	3,8043(16)	12,252(6)	177,32(15)
$Nd_{0,4}Sr_{1,6}NiO_{4\pm\delta}$	I4/mmm	3,8027(3)	3,8027(3)	12,266(11)	177,38(3)

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

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

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

# Получение одномерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с высокими коэффициентами добротности

Черепанова Ю.М.<sup>1</sup>, Саполетова Н.А.<sup>1</sup>, Кушнир С.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[iuliia.cherepanova@chemistry.msu.ru](mailto:iuliia.cherepanova@chemistry.msu.ru)

Фотонный кристалл (ФК) на основе анодного оксида титана (АОТ) – это массив ориентированных перпендикулярно титановой подложке нанотрубок, диаметр которых периодически изменяется вдоль их длинной оси. Одной из основных характеристик ФК является положение фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ). ФЗЗ – это оптический диапазон спектра, в котором свет не проходит через ФК, а отражается от его поверхности. Актуальной проблемой современного материаловедения является получение ФК на основе АОТ с высокими значениями коэффициента добротности ФЗЗ (отношение положения спектрального максимума, соответствующего ФЗЗ, к его ширине на половине высоты). Такие материалы могут найти применение в оптике, сенсорике и фотокатализе. ФК на основе АОТ получают методом анодирования при периодическом изменении напряжения ( $U$ ) или плотности тока ( $j$ ) от времени или электрического заряда анодирования ( $Q$ ). Недавно для получения ФК на основе АОТ было предложено использовать профиль модуляции напряжения ( $U$ ) от длины оптического пути  $L$  (произведение эффективного показателя преломления на толщину периода) [1], что позволяет не только получать узкие ФЗЗ, но также задавать их положение. Целью данной работы является получение ФК на основе АОТ с высокими значениями коэффициента добротности и заданным спектральным положением ФЗЗ.

На первом этапе была проведена серия экспериментов по получению ФК анодированием титана с использованием прямоугольного профиля  $U(Q)$  при различных значениях верхнего ( $U_{\text{в}}$ ) и нижнего ( $U_{\text{н}}$ ) напряжения анодирования и времени электрохимического травления. Все образцы были получены при 30 °С в электролите на основе этиленгликоля, содержащем 0,09 М  $\text{NH}_4\text{F}$ , 0,09 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 1,2 М  $\text{H}_2\text{O}$ . Напряжение варьировали в интервале от 45 до 75 В со сменой напряжения каждые 0,15 Кл. После окончания процесса анодирования образец выдерживали при постоянном значении напряжения 60 В от 15 до 120 минут в электролите анодирования.

Наиболее узкие пики ФЗЗ на спектрах отражения наблюдались для ФК, полученных при напряжениях 60 - 70 В ( $U_{\text{н}} - U_{\text{в}}$ ) и 55 – 70 В и последующем электрохимическом травлении в течение часа. Коэффициенты добротности этих образцов составили 11,7 и 9,7, соответственно. Дальнейшее повышение

коэффициента добротности возможно при использовании метода  $U(L)$ , для реализации которого необходимо знать зависимость эффективного показателя преломления слоя АОТ от пропущенной плотности электрического заряда после завершения его формирования. Для этого во второй части работы были синтезированы фотонно-кристаллические гетероструктуры (ФКГ) на основе АОТ.

Для получения ФКГ на основе АОТ применяли прямоугольный профиль  $U(Q)$  с переключением напряжения между 50 и 70 В. Изменение напряжения происходило каждые 0,175 Кл, 0,23 Кл или 0,29 Кл в зависимости от этапа анодирования. Всего на каждом этапе проводили 20 циклов смены напряжения, а суммарный заряд по завершении анодирования составлял 13,9 Кл. Затем часть образцов ФКГ подвергали электрохимическому травлению в электролите анодирования при постоянном напряжении 60 В до итогового значения заряда 20 или 40 Кл.

Из спектров отражения были определены положения ФЗЗ для каждого ФК внутри ФКГ. Толщины периодов ФК были найдены из данных растровой электронной микроскопии. Эти данные позволили вычислить эффективный показатель преломления АОТ и его зависимость от пропущенной плотности электрического заряда. Согласно этой зависимости, при увеличении плотности электрического заряда от 1,4 до 39,5 Кл/см<sup>2</sup> эффективный показатель преломления АОТ уменьшается от 1,85 до 1,17, что связано с увеличением пористости образца вследствие его частичного растворения. Полученная зависимость найдёт своё применение для получения ФК на основе АОТ методом  $U(L)$ .

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

[1] Ermolaev G.A. и др., *Nanomaterials* 9, 651, 2019

# Оптимизация условий синтеза фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия с максимальным коэффициентом добротности

Шариков С.В.<sup>1</sup>, Кушнир С.Е.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

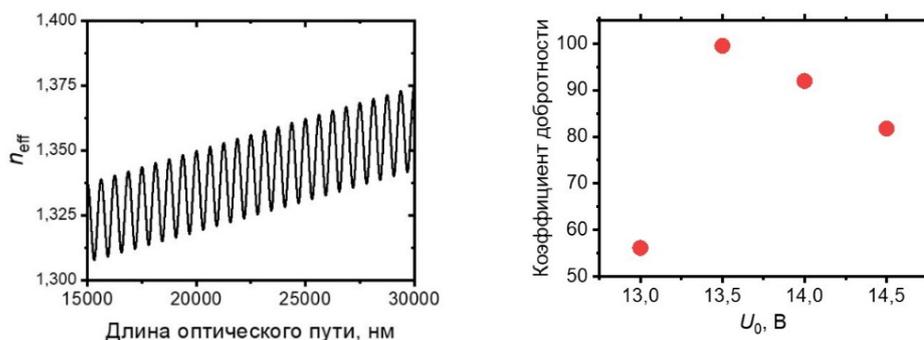
<sup>2</sup>*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия*

Фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида алюминия (АОА) представляют собой пространственно-упорядоченные структуры, в энергетическом спектре которых существуют фотонные запрещённые зоны (ФЗЗ). Наличие ФЗЗ проявляется в том, что свет определённой длины волны не может свободно распространяться через материал в результате интерференции на периодическом профиле эффективного показателя преломления АОА (рис. 1, слева). Одной из характеристик ФК является коэффициент добротности (КД) – отношение длины волны ФЗЗ к её полной ширине на полувысоте пика в спектрах пропускания или отражения. Своё применение ФК на основе АОА находят в сенсорике и других областях, где необходимо точно определять диапазон допустимых длин волн проходящего и недопустимого к прохождению света. Для уменьшения погрешности результатов исследований характеристический пик в спектре пропускания или поглощения должен быть интенсивным и узким, а значит, ФК должен обладать высоким значением коэффициента добротности.

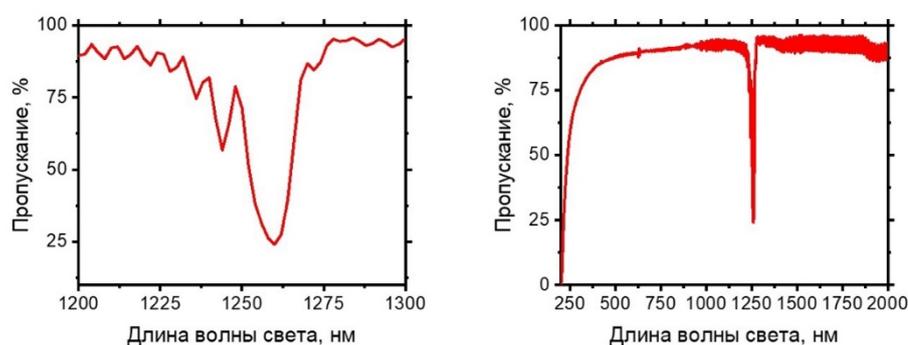
Целью данной работы являлось увеличение коэффициента добротности ФК на основе АОА при анодировании в 2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В задачи работы входили синтез серии ФК, исследование их морфологии, состава и оптических свойств, а также анализ полученных данных.

Пористые ФК были получены в результате электрохимического окисления алюминия при периодически изменяющемся напряжении в 2 М растворе Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре электролита 0 – 2 °С. Во время анодирования применяли метод модуляции напряжения от длины оптического пути  $U(L)$  [1] с синусоидальным изменением напряжения в диапазоне от 15 В до нижней границы напряжения. Понижение нижней границы напряжения происходило после каждого периода синусоиды на 0,025 В.

Серия образцов была получена при варьировании начального значения нижнего напряжения и количества циклов анодирования. На рисунке 1 (справа) представлена зависимость КД фотонных кристаллов от значения нижнего напряжения. Таким образом, при количестве циклов анодирования равном 185 и начальном значении нижнего напряжения равном 13,5 В достигается наибольшее значение КД в данной серии образцов – 99,5.



**Рис. 1.** График зависимости эффективного показателя преломления ( $n_{eff}$ ) от длины оптического пути (слева). Зависимость коэффициента добротности фотонного кристалла от начального значения нижней границы напряжения ( $U_0$ ) при количестве циклов 185 (справа)



**Рис. 2.** Спектр пропускания образца, полученного анодированием при значении нижнего напряжения 13,5 В и количестве циклов, равного 185, в диапазоне длин волн: 1200–1300 нм (слева) и 190–2000 нм (справа).

Наибольшие значения КД, продемонстрированные ранее для ФК на основе АОА, были равны 70 [1] и 88,5 [2]. Благодаря уменьшению амплитуды изменения эффективного показателя преломления (рис. 1, слева), постоянству этой амплитуды в образце и увеличению количества циклов анодирования до 185, удалось достичь увеличения коэффициента добротности с сохранением интенсивности пика ФЗЗ на спектре пропускания (рис. 2), что проявляется в виде узкого интенсивного пика при 1261 нм.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

[1] Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S. *Journal of Materials Chemistry C* 6(45) (2018) 12192–12199.

[2] Law C.S., Lim S.Y., Liu L., Abell A.D., Marsal L.F., Santos A. *Nanoscale* 12(17) 2020 9404–9415.

# Управление скоростью зарождения пор при анодировании алюминия в электролите на основе ортофосфорной кислоты

Ширин Н.А.<sup>1</sup>, Росляков И.В.<sup>2,3</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1,3</sup>

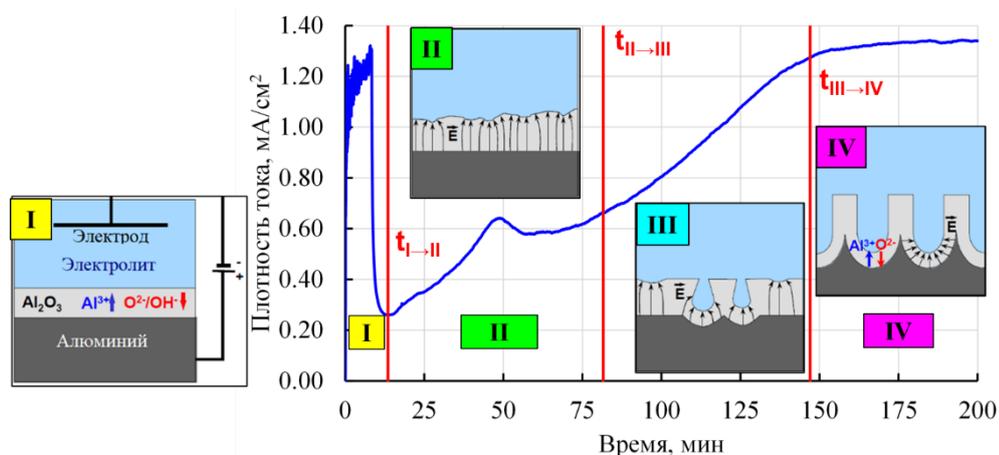
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Россия,

<sup>3</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

[shirin.nikita@mail.ru](mailto:shirin.nikita@mail.ru)

Анодирование алюминия в разбавленных растворах кислот ( $\text{pH} \approx 1-3$ ) приводит к образованию на поверхности металла пористых плёнок анодного оксида алюминия (АОА). На рисунке 1 представлена зависимость плотности тока ( $j$ ) от времени ( $t$ ), регистрируемая в ходе анодирования при постоянном напряжении. Схемы на вставках отображают морфологию границы алюминий/АОА на различных этапах анодирования. На начальном этапе (*стадия I*) наблюдается быстрое уменьшение плотности тока по мере увеличения толщины оксидного слоя барьерного типа. Локализация силовых линий напряженности электрического поля в области дефектов поверхности приводит к зарождению пор (*стадия II*). Рост  $j(t)$  на *стадии III* связан с формированием полусферического углубления в основании каждой поры. На *стадии IV* плотность тока стабилизируется, что свидетельствует о достижении равновесия процессов образования и растворения АОА.



**Рис. 1.** Зависимость плотности тока ( $j$ ) от времени ( $t$ ) при анодировании Al в 0.1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 195 В. Схемы на вставках заимствованы из [1].

АОА может быть селективно удалён с поверхности алюминия в смеси 0.2 М  $\text{CrO}_3$  и 0.6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В результате получают алюминиевые фольги с поверхностью в виде массива полусферических углублений. При проведении

повторного анодирования структурированного таким образом алюминия, зарождение пор происходит преимущественно в упомянутых углублениях. Это ускоряет кинетику зарождения системы пор по сравнению с анодированием алюминия после электрохимической полировки.

Сравним морфологию поверхности алюминия после анодирования в различных условиях и удаления сформированного АОО (табл. 1). Наименьшей шероховатостью обладает полированная алюминиевая фольга. С ростом напряжения анодирования шероховатость поверхности возрастает. Таким образом, показана возможность управления морфологией массива углублений путем изменения условий анодирования.

В табл. 1 представлены временные характеристики анодирования в 0.1 М ортофосфорной кислоте при 195 В полированного алюминия и подложек, полученных при разных условиях предварительного анодирования. Продолжительность формирования слоя оксида алюминия барьерного типа (*стадия I*) составляла 10-15 минут для всех случаев и не проявляла заметной зависимости от морфологии поверхности. Для остальных стадий наблюдали значительное ускорение при переходе к структурированным подложкам. При этом продолжительность стадий уменьшается с увеличением шероховатости поверхности алюминия. Общее время выхода на *стадию IV*, соответствующую росту пористой структуры в стационарных условиях, благодаря структурированию поверхности уменьшилось примерно от 2 до 5 раз.

**Табл. 1.** Шероховатость и временные характеристики (соответствуют рис. 1) анодного окисления в 0.1 М  $H_3PO_4$  при 195 В полированного алюминия и алюминия, поверхность которого структурирована путем предварительного анодирования.

Условия анодирования	Шероховатость, нм	$t_{I \rightarrow II}$ , мин	$t_{II \rightarrow III}$ , мин	$t_{III \rightarrow IV}$ , мин
0.1 М $H_3PO_4$ 195 В	$69.01 \pm 0.28$	$11.9 \pm 0.4$	$19.0 \pm 1.1$	$32.3 \pm 1.4$
0.3 М $H_2SeO_4$ 48 В	$10.21 \pm 0.23$	$11.8 \pm 1.3$	$40.2 \pm 2.2$	$70.3 \pm 5.0$
0.3 М $H_2C_2O_4$ 40 В	$4.98 \pm 0.03$	$14.8 \pm 0.8$	$48.9 \pm 2.0$	$76.4 \pm 2.6$
0.3 М $H_2SO_4$ 25 В	$3.13 \pm 0.11$	$12.1 \pm 1.2$	$44.2 \pm 3.6$	$65.4 \pm 4.2$
Полированный Al	$2.67 \pm 0.12$	$14.7 \pm 2.0$	$96 \pm 17$	$153 \pm 11$

Таким образом, использование алюминия, структурированного с помощью предварительного анодирования, существенно ускоряет кинетику зарождения пор в электролите на основе ортофосфорной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-903.2022.1.3.

[1] Nielsch K. Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung: *Dissertation des Dr. rer. nat. Halle, 2002. 105 s.*

# Синтез нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> для газовых сенсоров

Эшмаков Р.С.<sup>1</sup>, Константинова Е.А.<sup>2</sup>, Филатова Д.Г.<sup>1</sup>, Румянцева М.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru](mailto:rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru)

Диоксид олова является наиболее широко используемым чувствительным материалом для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Повышение чувствительности и селективности SnO<sub>2</sub> может быть достигнуто путем его химической модификации добавками переходных металлов и/или их оксидов, обладающих каталитической активностью в реакциях, происходящих с участием кислорода. Интерес представляет использование оксидов марганца в качестве модификаторов SnO<sub>2</sub> вследствие высокой каталитической активности соединений марганца в реакциях с участием кислорода и его соединений, однако сенсорные свойства композитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> изучены недостаточно.

В настоящей работе исследовано влияние марганца на сенсорные свойства композитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub>, синтезированных из различных прекурсоров (Mn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>/Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) методами пропитки с последующим отжигом или осаждения MnO<sub>x</sub> в суспензии SnO<sub>2</sub>. Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии определен фазовый состав и оценены размеры кристаллических зерен SnO<sub>2</sub>. Методом рентгенофлуоресцентного анализа полного внешнего отражения установлены соотношения Sn:Mn и распределение марганца в полученных композитах. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термопрограммируемого восстановления водородом выявлены различия в концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности чистого SnO<sub>2</sub> и композитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub>. Парамагнитные активные центры материалов исследованы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Показано, что в нанокompозитах SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> марганец распределен между поверхностью и объемом кристаллических зерен SnO<sub>2</sub>, причем в степени окисления +4 формирует поверхностную сегрегацию MnO<sub>x</sub>, а в форме Mn<sup>3+</sup> образует дефекты замещения в структуре SnO<sub>2</sub>. Поверхностная сегрегация MnO<sub>x</sub> приводит к увеличению количества хемосорбированного кислорода в форме супероксид-ионов.

Сенсорные свойства композитов исследованы по отношению к газам CO, NO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>S в концентрациях от единиц до десятков м.д. в сухом воздухе. Определены температурные зависимости сенсорного сигнала для указанных газов и концентрационные зависимости сигнала для CO, NO и H<sub>2</sub>S. Установлено, что модификация диоксида олова MnO<sub>x</sub> улучшает сенсорный отклик материала к газам-восстановителям, в случае NO также меняется

характер аналитического сигнала. Способ получения композита оказывает меньшее влияние на сенсорные свойства SnO<sub>2</sub>.

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

**Секция 3**

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА  
НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

# Применение машинного обучения для анализа ГКР-спектров каталазы

Астафуров М.О.<sup>1</sup>, Арабов Р.И.<sup>1</sup>, Ивченко А.В.<sup>2</sup>, Григорьева А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Россия.*

*astafurov.m@gmail.com*

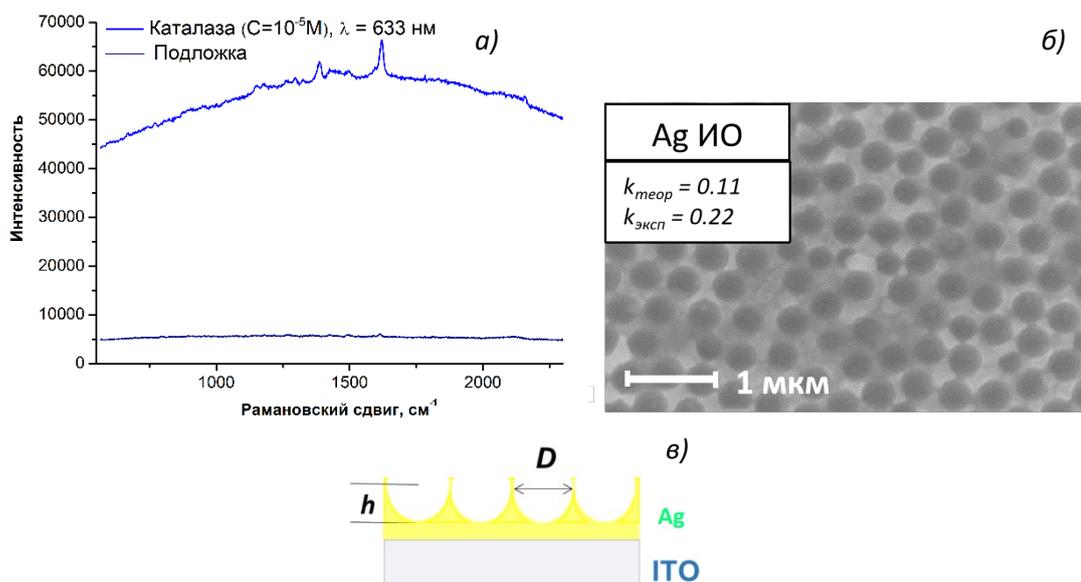
Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) позволяет анализировать очень маленькие концентрации веществ и оценивать изменения конформации макромолекул. При использовании металлических подложек для ГКР-спектроскопии анализируемое вещество, помещается на поверхность подложки, которая обеспечивает возникновение гигантского комбинационного рассеяния благодаря наличию шероховатых металлических наноструктур на ее поверхности (как правило, золота или серебра) [1].

Метод широко применяется в аналитической химии и в судебно-медицинской практике для определения следовых количеств веществ, для определения концентрации пестицидов, содержащихся в продуктах, а также при анализе состава пигментов и красок в предметах искусства и в биохимии при необходимости анализа конформации макромолекул, и в других областях [1-6].

На практике в ходе анализа ГКР-спектров различных веществ, в том числе биологически-активных макромолекул, нередко встает вопрос достоверности получаемых данных – относится ли полученный спектр к материалу подложки, к буферному раствору или же к самому аналиту? Кроме того, спектр белков или ДНК также может видоизменяться из-за перегрева образца под действием лазерного излучения и его денатурации, а также образования аморфного углерода.

Конечно, при должной сноровке исследователь способен избавиться от вышеупомянутых факторов и выбрать нужный ему спектр. Тем не менее, в свете достижений последних лет в области нейронных сетей представляется возможным оптимизировать данный процесс. Так, при достаточном количестве «информативных» и «неинформативных» спектров можно будет обучить нейронную сеть отличать нужные нам спектры от посторонних.

Ранее, в нашей лаборатории были получены ГКР-спектры каталазы с использованием в качестве подложек серебряных инвертированных опалов, полученных методом электрохимического осаждения в поры полистирольного опала, адсорбированного на поверхности ИТО, с последующим удалением полистирольной матрицы в толуоле (Рис. 1) [7].



**Рис. 1.** а) ГР-спектр каталазы в фосфатном буферном растворе ( $pH = 7.0$ ); б) в качестве подложки использован серебряный инвертированный опал ( $D_{\text{микрофер полистирола}} = 440 \text{ нм}$ ;  $k = h/D$ ,  $k_{\text{теор}} = 0,11$ ,  $k_{\text{эксп}} = 0.22$ ); в) схема Ag ИО

В рамках данной работы мы выбрали одну из нейронных сетей для анализа спектров комбинационного рассеяния из базы данных Kaggle (<https://www.kaggle.com/>) [8]. Данная сеть будет оптимизирована для анализа рамановских спектров каталазы с помощью Transfer learning.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00585 и при содействии некоммерческого фонда развития науки и образования «Интеллект».

- [1] Meikun Fan et al. *Analytica Chimica Acta*, 2011 V. 693 P. 7–25.
- [2] Shelby R. Khandasammy et al. *Forensic Chemistry*, 2018, V. 8, P. 111-113.
- [3] Meng-Lei Xu et al. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, 2023, V. 4, P. 456-470.
- [4] Meikun Fan et al. *Analytica Chimica Acta*, 2020, V. 1097, P. 1-29.
- [5] Anna Tonazzini et al. *Journal of Advanced Research*, 2019, V. 17, P. 31-42.
- [6] Nai-Teng Yu et al. *Critical Reviews in Biochem. and Mol. Biol.*, 1977.
- [7] М. О. Астафуров, Р. И. Арабов, М. С. Ашуров, А. В. Григорьева Синтез и оптические свойства опалоподобных плёнок Ag(ИО)/TiO<sub>2</sub>/Ag // «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022» (ICMSSTE 2022), УДК 620.22, eLIBRARY ID: 49246586.
- [8] Cells Raman Spectra - база данных рамановских спектров культуральной жидкости здоровых и больных раком клеток с открытым программным кодом на Python, позволяющим автоматически соотносить ГР-спектры с соответствующими им клетками. Адрес в сети Интернет: <https://www.kaggle.com/datasets/andriitrelin/cells-raman-spectra>.

# Повышение фотостабильности и улучшение оптоэлектронных свойств гибридных перовскитов за счёт модификации поверхности

Беликова Д.Е.<sup>1</sup>, Фатеев С.А.<sup>1</sup>, Лысенко А.К.<sup>2</sup>, Тарасов А.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы д.1

<sup>2</sup> Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы д.1

[belikova.daria123@gmail.com](mailto:belikova.daria123@gmail.com)

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидных перовскитов – самая быстроразвивающаяся область фотовольтаики. Так, рекордный КПД перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) вырос с 3,8% в 2009 году до 25,8% в 2022. Одним из преимуществ перовскитных солнечных элементов в сравнении с наиболее широко используемыми сегодня кремниевыми является производство растворными методами, а также малая необходимая толщина слоя перовскита, что дает возможность создания тонкопленочных и гибких солнечных элементов.

Одной из основных проблем данных материалов является их низкая операционная стабильность. Модификация поверхности (далее – пассивация) различными органическими молекулами является широко используемым подходом для компенсации поверхностных дефектов и повышения стабильности гибридных галогенидных перовскитов. Для обычно используемых катионных пассивирующих агентов образование низкоразмерных перовскитоподобных фаз и связанных с ними гетероструктур рассматривается как неотъемлемая часть процесса пассивации. Однако возникает принципиальный вопрос: можно ли добиться эффективной и стабильной пассивации максимально тонким слоем?

В данной работе в качестве пассивирующего агента для перовскита  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA}^+$  - катион метиламмония) мы применили иодидную соль нового объемного бифункционального 11-карбоксидециламмонийного катиона (далее  $\text{AUDA}^+$ ), который может не только пассивировать дефекты, но и образовывать на поверхности перовскита плотный стабильный «монослой», формирующийся за счет прочных водородных связей между концевыми карбоксильными группами и тем самым подавляющий миграцию пассивирующего агента в объем перовскита [1].

Чтобы выяснить возможные эффекты пассивации, было исследовано влияние различных условий нанесения  $\text{AUDA}^+\text{I}^-$  на тонкие пленки перовскита. Применяя широкий набор методов, таких как стационарная фотoluminesцентная спектроскопия (ФЛ) при комнатной температуре и при 77К, время-разрешенная фотoluminesцентная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия, мы выявили два различных

режима пассивации: (1) формирование 2D/3D-гетероструктур и (2) «монослойная» пассивация поверхности без образования дополнительных фаз.

Для данных режимов характерны выраженные отличия в оптических свойствах и долговременной фото- и термостабильности обработанных (пассивированных) тонких пленок перовскита. В частности, интенсивность ФЛ и среднего времени жизни носителей заряда  $\tau_{av}$  пассивированных в «монослойном» режиме пленок MAPbI<sub>3</sub> соответственно в 10 и 2,5 раза выше, чем у необработанных пленок. Кроме того, пленки с пассивацией в «монослойном» режиме демонстрируют значительно повышенную фотостабильность, сохраняя относительно высокие значения интенсивности ФЛ и  $\tau_{av}$  после 170 ч освещения синим светодиодом, тогда как необработанные образцы теряют все первоначальные свойства.

Помимо этого, синтезированы и структурно охарактеризованы иодид 11-карбокседециламмония (AUDAI) и три новых слоистых перовскитоподобных иодоплюмбата (AUDA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, AUDA<sub>2</sub>FAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> и AUDA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub>), образование которых возможно при реализации режима 2D/3D пассивации. Определены оптические свойства, включая оптическую ширину запрещенной зоны, положение экситонного пика в спектрах поглощения и фотолуминесценции как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, а также среднее время жизни носителей заряда ( $\tau_{av}$ ).

Данные результаты демонстрируют, что точный подбор условий пассивации может обеспечить значительное повышение стабильности даже без необходимости формирования толстого поверхностного слоя, собственная фотостабильность которого сомнительна. Таким образом, данное исследование обеспечивает прогресс в понимании природы и механизмов поверхностной пассивации перовскита и может быть полезным на пути к долговременно стабильным перовскитным солнечным элементам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках выполнения проекта №19-73-30022.

- [1] Fateev S.A. et al. Optical Properties and Photostability Improvement of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Treated by Iodide of Long H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH Bifunctional Cation in “2D/3D” and “Monolayer” Passivation Modes // Chemistry of Materials. 2022. Vol. 34, № 7. P. 2998–3005.

# Синтез и исследование пентафторпропионатов редкоземельных элементов и натрия в качестве прекурсоров для получения тонких плёнок $\text{NaREF}_4$ методом MOCSO

Блинникова Д.А.<sup>1</sup>, Шевченко А.А.<sup>1,2</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>.

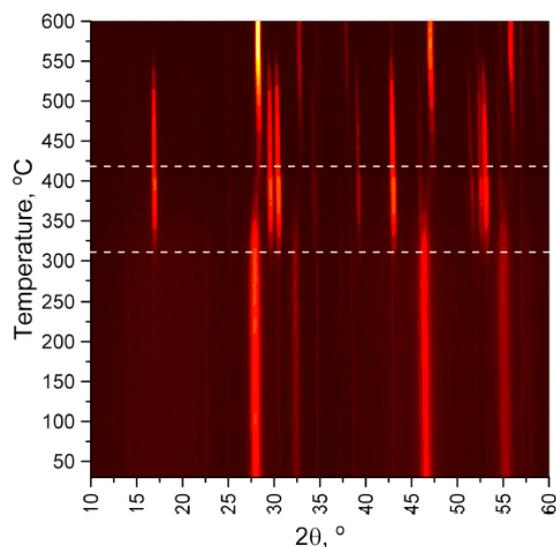
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Max Planck Institute for solid state research, 70569 Stuttgart, Germany

[d.blinnikova@gmail.com](mailto:d.blinnikova@gmail.com)

Создание ап-конверсионных материалов и изучение их свойств – перспективное направление современной науки, открывающее широкие возможности биовизуализации и микротермометрии<sup>[2]</sup>, защиты ценных бумаг и многих других областей применения. Ап-конверсия в тонких плёнках может применяться для увеличения эффективности фотоэлектрических модулей.

Для синтеза ап-конверсионных материалов  $\text{NaREF}_4$  методом химического осаждения из раствора были синтезированы пентафторпропионаты редкоземельных элементов и натрия вида  $[\text{RE}_2(\text{pfp})_6(\text{H}_2\text{O})_n]$ ,  $\text{NaRE}(\text{pfp})_4(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$ ). Полученные соединения исследованы методами термогравиметрического анализа и рентгеновской порошковой дифрактометрии. Термическое разложение индивидуальных  $\text{Na}(\text{pfp})$  и  $\text{RE}(\text{pfp})_3$  происходит при разных температурах, в то время как совместное разложение  $\text{NaRE}(\text{pfp})_4(\text{H}_2\text{O})_n$  происходит в одну стадию при температуре 280 °C. Кристаллизация совместного фторида  $\text{NaREF}_4$  при дальнейшем нагреве изучена с помощью терморентгенографии порошка. Установлено, что при 310 °C происходит формирование гексагонального  $\text{NaREF}_4$ , при 560 °C кристаллическая структура полностью возвращается к кубической.



**Рис. 1.** Порошковая терморентгенограмма  $\text{NaYF}_4$ , пунктиром отмечено начало образования гексагональной и кубической фазы при 310 °C и 420 °C соответственно.

Используя метод химического осаждения из растворов<sup>[1]</sup> с помощью техники дип-коатинга получены тонкие плёнки  $\text{NaREF}_4$ . В смеси прекурсоров изменялись соотношения  $\text{Na}:\text{RE} = 1:1, 2:1$ ; с использованием диглима или моноэтаноламина в качестве гелеобразователей, получены плёнки с легированием  $\text{Gd}^{3+}$  и без легирования. Был изучен их фазовый состав, получены спектры ап-конверсионной люминесценции, исследована морфология поверхности и её зависимость от состава прекурсоров. Морфология поверхности и фазовый состав слабо зависят от гелеобразователя; 30% легирование  $\text{Gd}^{3+}$  и увеличение соотношения  $\text{Na}:\text{RE}$  приводит к подавляющему образованию  $\beta\text{-NaREF}_4$ .

[1] Dimitry Grebenyuk, Nikolay Ryzhkov, Dmitry Tsybarenko. *Journal of Fluorine Chemistry* 202 (2017) 82-90.

[2] Lili Huo, Jiajia Zhou, Ruozhen Wu, Junfei Ren. *Optical Materials Express* 6(4) (2016) 1056.

# Получение пористых плёнок анодного оксида алюминия, устойчивых при высоких температурах

Витковский В.В.,<sup>1</sup> Гордеева Е.О.,<sup>1</sup> Росляков И.В.,<sup>1</sup> Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

[vitalyvitkovsky2003@mail.ru](mailto:vitalyvitkovsky2003@mail.ru)

При анодном окислении алюминия в растворах кислых электролитов образуются пористые пленки, структуру которых можно представить как массив гексагональных ячеек из оксида алюминия в центре которых располагается пора цилиндрической формы. Основные геометрические параметры пленок анодного оксида алюминия (АОА) включают диаметр пор ( $D_p$ ), расстояние между центрами пор ( $D_{int}$ ), пористость ( $P$ ) и толщину ( $h$ ). Значения  $D_p$ ,  $D_{int}$ , и  $P$  зависят от электролита анодирования и приложенного напряжения, а  $h$  пропорциональна протекающему в процессе анодирования заряду. Условия анодного окисления подбираются экспериментально. Для каждого электролита оказывается возможным получение однородной пористой структуры лишь в узком диапазоне напряжений анодирования.

Пористые плёнки АОА активно применяются в качестве темплатов для получения одномерных наноструктур, фотонных кристаллов, калибровочных решеток. Термическая обработка позволяет увеличить термическую и химическую стабильность АОА, за счёт чего диапазон возможных применений существенно расширяется. Для наиболее часто используемых электролитов, таких как серная, щавелевая и фосфорная кислоты, поведение АОА при отжиге уже изучено [1,2]. Интересным объектом для исследования являются плёнки, полученные в фосфористой кислоте. По геометрическим параметрам они занимают промежуточное положение между АОА, полученным в щавелевой и фосфорной кислотах. При этом в этом электролите наблюдается высокая скорость формирования пористой структуры [3].

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

Алюминиевую фольгу подвергали анодному окислению в 1 М растворе фосфористой кислоты при напряжениях 100–190 В. Эксперименты в интервале температур от 0 до 10 °С позволили установить, что в данном электролите энергия активации процессов, протекающих на дне пор, составляет ~ 80 кДж/моль. В дальнейшем, получение АОА проводили при  $U = 150$  В и  $T = 5$  °С. Скорость формирования пористой структуры в этом случае составляет 13,8 мкм/ч. Статистическая обработка данных растровой электронной микроскопии

(РЭМ), в том числе с применением алгоритма Вороного, позволила рассчитать геометрические параметры пленок. На верхней стороне –  $D_p = 273 \pm 54$  нм,  $D_{int} = 386 \pm 95$  нм,  $P = 45\%$ ; на нижней стороне –  $D_p = 268 \pm 36$  нм,  $D_{int} = 387 \pm 49$  нм,  $P = 44\%$ . С помощью термического анализа было установлено, что при нагревании амфорного АОА со скоростью  $2$  °С/мин происходят три фазовых перехода, начало которых наблюдается при температурах  $\sim 850, 1000$  и  $1350$  °С. Согласно рентгенофазовому анализу, сначала образуется  $\gamma$  фаза оксида алюминия, затем  $\Theta$  и  $\delta$ , и потом  $\alpha$ . На основании этого была предложена программа отжига с максимальной температурой  $1400$  °С, аналогичная ранее описанной для АОА, полученного в фосфорной кислоте. Использование гнета  $\sim 1$  г/см<sup>2</sup> позволило получить плёнки без трещин и изгиба. Согласно РЭМ, пористая структура после термической обработки сохранилась, геометрические параметры изменяются незначительно. Таким образом, анодное окисление алюминия в  $1$  М растворе фосфористой кислоты позволяет с высокой скоростью формировать пористые структуры, устойчивые при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики». РФФ № 19-73-10176.

[1] Росляков И.В. и др. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия. 2013. Том. 4, № 1. Стр. 65-79.

[2] Masuda T. et al. Fabrication and characterization of single phase  $\alpha$ -alumina membranes with tunable pore diameters // Materials. MDPI AG, 2015. Vol. 8, № 3. P. 1350–1368.

[3] Akiya S. et al. Self-ordered Porous Alumina Fabricated via Phosphonic Acid Anodizing // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 190. P. 471–479.

# Микропористые керамические композиты в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Григорьев Г.С.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1,2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>2,3</sup>, Платонов В.Б.<sup>1</sup>, Хайрутдинова Д.Р.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,  
119991, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова,  
119991, Москва, Россия

e-mail: [grigorevgs@my.msu.ru](mailto:grigorevgs@my.msu.ru)

Регенеративное лечение костных дефектов требует использования резорбируемых материалов. Из-за схожести химического состава фосфаты кальция являются наиболее подходящими материалами для создания костных имплантатов. Способность фосфатов кальция к резорбции возрастает при снижении соотношения Са/Р, поэтому материалы, содержащие трикальцийфосфат, представляют практический интерес.

Керамика для костных имплантатов должна быть пористой как минимум с двумя уровнями пористости, чтобы иметь возможность имитировать естественную кость. Размер макропор должен быть не менее 100 мкм, а размер микропор должен быть около 10 мкм. Микропористость керамики, придающая шероховатость ее поверхности, улучшает биоинтеграцию и остеокондуктивность материала, обеспечивает эффективную фиксацию и воспроизводство клеток костной ткани, а также срастание имплантата с нативной костной тканью.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в создании микропористых керамических композитов в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с заданным фазовым составом на основе порошковых смесей, включающих брусит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и тетрагидрат цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (далее СаСит), для использования в регенеративной медицине.

Для расчёта состава порошковой смеси использовали следующие реакции:



Порошок брусита синтезировали из фосфорной кислоты и карбоната кальция по реакции (5).

Было установлено, что частицы синтезированного брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имели форму, характерную для моноклинной модификации с размером до 2 мкм при выдерживании в маточном растворе в течение часа и до 1 мкм – в течение 1 недели.

В таблице 1 представлены целевой фазовый состав керамики и составы порошковых смесей использованных для получения керамики в системе

**Табл. 1.** Составы порошковых смесей

	Целевой фазовый состав керамики, мольн %		Состав порошковой смеси, масс %	
	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1	100	0	100	0
2	75	25	87,9	12,1
3	50	50	78,4	21,6
4	25	75	70,7	29,3
5	0	100	64,4	35,6

Насыпная плотность порошковых смесей и изменение массы образцов при термообработке зависели от состава: насыпная плотность тем выше, чем больше в смеси брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и составила 0,33 – 0,49 г/см<sup>3</sup>, а изменение массы (15 – 41%) образцов в обжиге тем меньше, чем больше в смеси цитрата кальция.

Формирование фазового состава образцов керамики, представленного  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и/или  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , происходило при гетерогенном взаимодействии продуктов термического разложения компонентов порошковых смесей, а именно пирофосфата кальция и оксида кальция.

Микропористые керамические композиты, включающие резорбируемые фазы  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , с плотностью 1,22 – 2,09 г/см<sup>3</sup> (40-67%), обладающие достаточной прочностью были получены после обжига при 1100°C из порошковых смесей синтетического брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и тетрагидрат цитрата кальция.

Полученные микропористые керамические композиты могут быть рекомендованы для создания костных имплантатов, а также в качестве субстратов для культивации клеток или носителей лекарственных средств.

# **Ph<sub>3</sub>MeBr<sub>2</sub> (Me=Bi, Sb) — бифункциональные медиаторы разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов**

Дернов Г.В.<sup>1</sup>, Захарченко Т.К.<sup>2,3</sup>, Исаев В.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

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

<sup>3</sup> *ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, 119991, Москва, Россия*

[glebdernov@mail.ru](mailto:glebdernov@mail.ru)

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) в связи с их высокой удельной энергией могут использоваться в электромобилях с сохранением того же пробега, что и у автомобилей, работающих на ДВС [1]. Однако на данном этапе разработки таких ХИТ в ходе разряда и заряда ЛКА возникают существенные трудности, связанные с основным продуктом разряда пероксидом лития. В процессе разряда ЛКА происходит пассивация электрода Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а в процессе заряда ЛКА становится затруднённым его окисление, которое объясняется его низкой электронной проводимостью и его малой растворимостью в электролите. Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является введение в систему бифункциональных медиаторов, способствующих образованию пероксида лития в объеме раствора, а не на поверхности электрода в ходе разряда, и его разложению в ходе заряда [2].

В ходе данной работы в качестве бифункциональных медиаторов разряда/заряда были исследованы следующие соединения: Ph<sub>3</sub>MeHal<sub>2</sub> (Me=Bi, Sb; Hal=Cl, Br) и Ph<sub>3</sub>MeCl (Me=Sn, Pb, Ge). Для каждого соединения были проведены исследования механизма реакции восстановления/выделения кислорода, в том числе в присутствии ионов лития, в электролите на основе диметилсульфоксида на стеклоуглеродном рабочем электроде, а также исследованы кривые разряда и заряда литий-кислородной ячейки в электролите на основе диметилового эфира тетраэтиленгликоля с положительным электродом из углеродной бумаги.

Было установлено, что в условиях работы литий-кислородного аккумулятора Ph<sub>3</sub>PbCl электрохимически неустойчив, поэтому в дальнейшем данное соединение не исследовалось. Отсутствие анодных пиков на ЦВА для Ph<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub> в насыщенном кислородом растворе свидетельствует о том, что сила связывания Sb с O<sub>2</sub><sup>-</sup> настолько большая, что это препятствует образованию Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, поэтому данное соединение не проявляет свойств медиатора разряда. Разряд ячеек с использованием металлоорганических соединений на основе Bi, Sn и Ge приводит к увеличению разрядной ёмкости, причём в первом случае она оказывается наибольшей. Следовательно, данные соединения являются медиаторами разряда. Сравнение разрядных кривых хлоридных и бромидных

металлоорганических соединений показывает, что тип галогенид-иона не влияет на разрядную ёмкость. При этом использование бромидных соединений приводит к уменьшению напряжения заряда на 0,4 В по сравнению с хлоридными, поскольку образующееся при окислении  $\text{Br}^-$  соединение является медиатором заряда [2].

Таким образом, наиболее перспективным в качестве бифункционального медиатора разряда/заряда литий-кислородного аккумулятора из всех вышеперечисленных металлоорганических соединений является  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$ , так как его добавление в ячейку приводит к значительному увеличению ёмкости разряда и к существенному снижению напряжения заряда.

[1] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., Wilcke, W. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193–2203.

[2] Park, J.-B., Lee, S. H., Jung, H.-G., Aurbach, D., & Sun, Y.-K. *Advanced Materials* 1 (2017) 30.

# Реакционно-связанные материалы на основе биогенного сырья и дигидрофосфатов аммония, калия и натрия

Иброхимов М.М.<sup>1</sup>, Муродова Ш.Ш.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1,2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

[ibrohimov-00@bk.ru](mailto:ibrohimov-00@bk.ru)

Целью данной работы было изучение свойств реакционно-связанных материалов на основе биогенного сырья (FS), содержащего наноразмерный гидроксиапатит кальция, и дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В качестве биогенного сырья использовали измельченный порошок рыбьей чешуи, обогащенный неорганическим компонентом. Массовое соотношение  $\text{FS}/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FS}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{FS}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  было задано равным 9/1. Для получения массы, пригодной для формования образцов, к порошковым смесям биогенного сырья и дигидрофосфатов добавляли 0,5М водный раствор сахарозы. При этом между водным раствором дигидрофосфата и наноразмерным гидроксиапатитом, расположенным в матрице коллагена, протекала реакция (1).



где (A =  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , Na)

Образование брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обеспечивало достаточную прочность образцов для их дальнейшего использования. Плотность после формования была примерно одинаковой для всех образцов и составляла 0.8-0.9 г/см<sup>3</sup>.

Поскольку реакционно-связанные материалы на основе биогенного сырья (FS), содержащего наноразмерный гидроксиапатит кальция, и дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , планировали в дальнейшем использовать для получения керамики необходимо было исследовать процессы протекающие при нагревании.

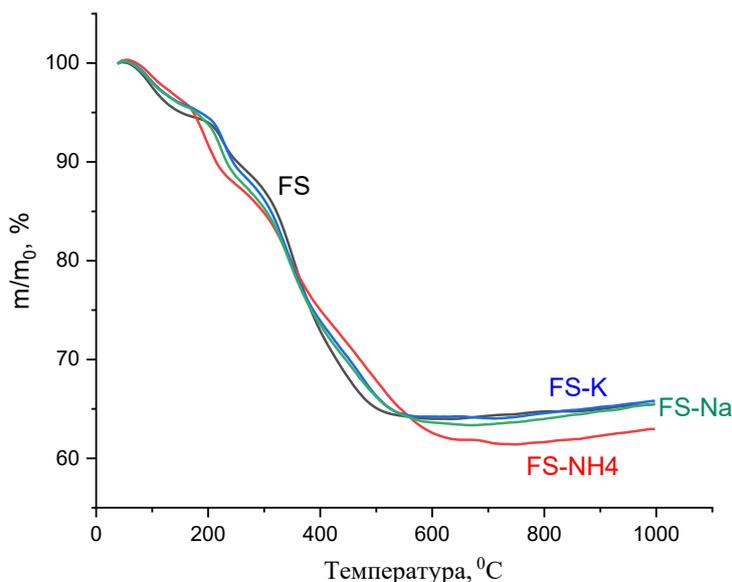
Общая потеря массы составила для образца  $\text{FS}/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  - 38,03%, для  $\text{FS}/\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 35,66% и для  $\text{FS}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  - 36,43%.

По данным масс-спектрометрии уменьшение массы образцов при нагревании было обусловлено с удалением физически связанной воды  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/Z=18$ ) при температуры ближе к 100<sup>0</sup>С и разложением органической составляющей (коллагена) порошка биогенного компонента. Выбор таких значений  $m/Z$  для определения масс-спектров связан с элементным составом коллагена, включающим С, Н, О и N как было подчеркнуто в статье [1], при нагревании в коллагене могут протекать многие химические реакции. Все записанные графики масс-спектрометрии (особенно для  $m/Z=18$ ,  $m/Z=44$ ) имели

последовательности из нескольких пиков. Полученные таким образом графики масс-спектрометрии отражают совокупность сложных процессов, происходящих в органической части порошка рыбьей чешуи, обогащенной неорганическим компонентом, при нагревании. Кроме того, уменьшение массы образцов было связано и с разложением брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (реакция (2)), образовавшегося при формовании.



Анализ скорости изменения массы при нагревании позволяет выделить три этапа.



**Рис. 1.** Данные термического анализа для реакционно-связанных материалов на основе биогенного сырья (FS), содержащего наноразмерный гидроксиапатит кальция, и дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (FS-NH<sub>4</sub>), калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (FS-K) и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (FS-Na).

Данные термического анализа позволяют рекомендовать для получения керамики использование термообработки при температурах выше 700 °C, поскольку выше этой температуры заметной потери массы не происходит.

Полученные образцы реакционно-связанных материалов на основе биогенного сырья (FS), содержащего наноразмерный гидроксиапатит кальция, и дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  могут быть использованы для получения кальций-фосфатной керамики, поскольку имеют достаточную прочность после формования и не смотря на значительную потерю массы сохраняют форму после термообработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00550.

[1] Cucos A., Budrugaec P., Simultaneous TG/DTG–DSC–FTIR characterization of collagen in inert and oxidative atmospheres. *J Therm Anal Calorim.* 2014, 115 (3), 2079-2087.

# Исследование свойств композиционных керамических материалов, полученных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Каймонов М.Р.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1</sup>, Тихомирова И.Н.<sup>2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Россия

*M.R.Kaimonov@yandex.ru*

Современные тенденции требуют разработки новых подходов к получению отечественных биокерамических материалов, направленных на восстановление дефектов костной ткани, с возможностью их масштабирования. Биоактивные материалы, полученные в системе биостекло – фосфат кальция, демонстрируют превосходные результаты в испытаниях *in vitro* и *in vivo*, однако подходы получения таких композиционных материалов экономически затратны и многостадийны. Применение водного раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$  (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) позволяет соответствовать как основным требованиям, так и современным тенденциям.

В данной работе были исследованы свойства композиционных керамических материалов, полученных в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ .

Композиционные керамические материалы были получены в результате обжига отвержденных высококонцентрированных суспензий на основе ВРСН, с силикатным модулем  $n$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 2.87, и синтетических ФК, а именно: гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (состав  $\text{CH}_{\text{aq}}/\text{ГАП}$ ) и трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (состав  $\text{CH}_{\text{aq}}/\text{ТКФ}$ ). ВРСН выступал в роли связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия.

Керамические материалы после термической обработки в диапазоне температур 500–1100°C включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе (табл. 1).

С увеличением температуры происходит увеличение средних размеров зерен за счет перераспределения частиц по размерам в результате взаимодействия расплава с частицами твердой фазы, и к 1100°C формируются агломераты, состоящие в свою очередь из более мелких частиц, размерами 1.5 – 5 мкм и 2.5 – 6.5 мкм для составов  $\text{CH}_{\text{aq}}/\text{ГАП}$  и  $\text{CH}_{\text{aq}}/\text{ТКФ}$  соответственно.

**Табл. 1.** Формирование фазового состава керамических образцов при различных температурах обжига

Состав	Температура обжига			
	500°C	700°C	900°C	1100°C
$CH_{aq}/ГАП$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$ $\beta-NaCaPO_4$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$ $\beta-NaCaPO_4$	$\beta-NaCaPO_4$ $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ $\beta-CaSiO_3$ $SiO_2$	$\beta-NaCaPO_4$ $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ $\beta-CaSiO_3$ $SiO_2$
$CH_{aq}/ТКФ$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$ $\beta-NaCaPO_4$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$ $\beta-NaCaPO_4$ $SiO_2$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$ $\beta-NaCaPO_4$ $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ $SiO_2$	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$ $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ $\beta-CaSiO_3$ $SiO_2$

Установлено, что увеличение температуры с 500°C до 1100°C приводит к увеличению прочности на сжатие керамических образцов с 7.2 МПа до 31.6 МПа и с 31.1 МПа до 43.5 МПа для составов  $CH_{aq}/ГАП$  и  $CH_{aq}/ТКФ$  соответственно, что связано с процессами фазообразования, которые заканчиваются при 1100°C. При этом геометрическая плотность для состава  $CH_{aq}/ГАП$  уменьшалась с 1,71 г/см<sup>3</sup> до 1,15 г/см<sup>3</sup> с увеличением температуры, а для состава  $CH_{aq}/ТКФ$  находилась в диапазоне 1,44–1,46 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (ГАП, ТКФ), состоит из биосовместимых фаз, демонстрирует высокую прочность на сжатие и перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00550.

# Магнитные 2D-материалы $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ и $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$

Каниболоцкий А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>

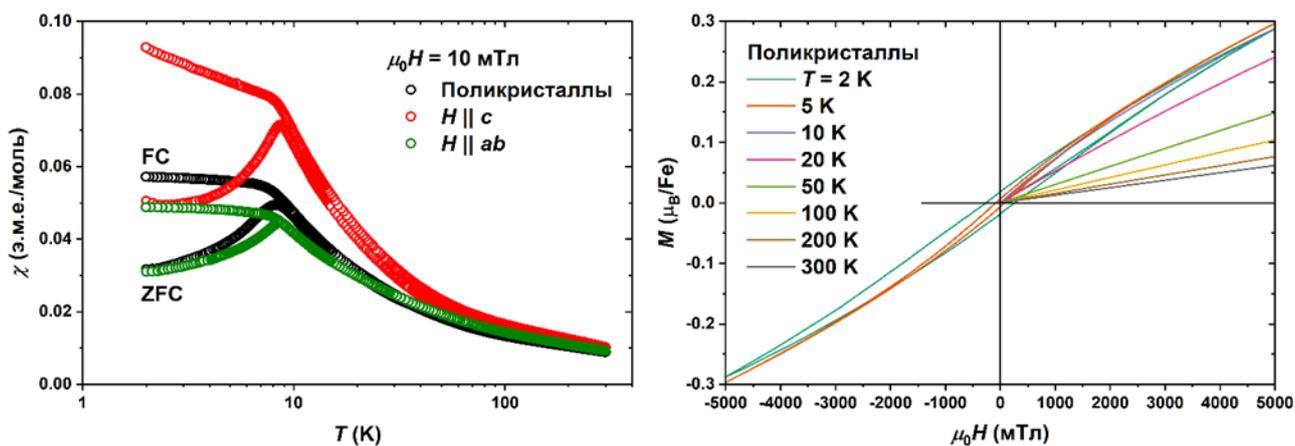
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия  
[kanibolotskiya@list.ru](mailto:kanibolotskiya@list.ru)

2D-материал – кристаллическое вещество, состоящее из одного слоя атомарной толщины. Если взять любой материал, обладающий магнитными свойствами, и сделать из него пластинку толщиной в одну кристаллическую решётку, то при комнатной температуре магнитные свойства вероятнее всего исчезнут. Это происходит из-за тепловых флуктуаций, которые легко разрушают магнитный порядок. В 2017 году впервые был получен 2D-материал [1], у которого сохраняются магнитные свойства в слое атомарной толщины. Однако большинство соединений данного класса оказываются неустойчивыми на воздухе, что мешает их практическому применению. 2D-ферромагнитные материалы демонстрируют новые магнитоэлектрические и магнитооптические свойства, которые крайне важны для спинтроники.

Целью настоящей работы является синтез новых слоистых магнитных соединений  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ , исследование их строения и свойств. Объёмные кристаллы целевых соединений можно использовать для получения 2D-материалов с помощью механического отслаивания, поскольку структурные слои, ограниченные атомами серы, связаны между собой только слабыми вандер-Ваальсовыми взаимодействиями. После двухстадийного твёрдофазного ампульного синтеза из простых веществ при  $900^\circ\text{C}$  была получена новая фаза, предположительно  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ , что подтвердил рентгенофазовый анализ. Индексирование позволило определить параметры кристаллической решётки.  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  кристаллизуется в пространственной группе  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$  с параметрами:  $a = 3.65492(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.05815(15) \text{ \AA}$ . Синтезировать  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$  удалось при тех же условия. Индексирование показало, что вещество также кристаллизуется в пространственной группе  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$  с параметрами:  $a = 3.8325(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7340(6) \text{ \AA}$ .

В ходе химической транспортной реакции были получены тонкие гексагональные кристаллы  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ , полупрозрачные с коричневым оттенком. Локальный рентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение элементов по поверхности и подтвердил предполагаемый состав. Таким же методом были выращены тонкие пластинчатые кристаллы  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ , которое также имели равномерное распределение элементов по поверхности и соответствовали теоретическому составу.

Были изучены магнитные свойства монокристалла и порошка  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ . Температура Кюри составляет 8.6 К. Была обнаружена линия магнитного гистерезиса (рис. 1) при температурах ниже 10 К, что подтверждает ферромагнитное поведение образца в этом диапазоне. Высокотемпературный парамагнетизм Кюри-Вейса обусловлен магнитными катионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Температура Вейса равняется -187 К. Для объяснения такого сильного различия в температурах Вейса и Кюри требуются дальнейшие исследования.



**Рис. 5.** Слева: магнитная восприимчивость поликристаллического и монокристаллического  $FeAl_2S_4$ , измеренная в магнитном поле 10 мТл. Внизу: намагниченность поликристалла  $FeAl_2S_4$ , измеренная при разных температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

[1] B. Huang, G. Clark, E. N. Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero and X. Xu, *Nature*. **2017**, 546, 270–273

# Влияние кристаллографической ориентации алюминиевой подложки на особенности формирования анодного оксида алюминия в серной кислоте

Капелюшников А.С.<sup>1,2</sup>, Кушнир С.Е.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>3</sup>,  
Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

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

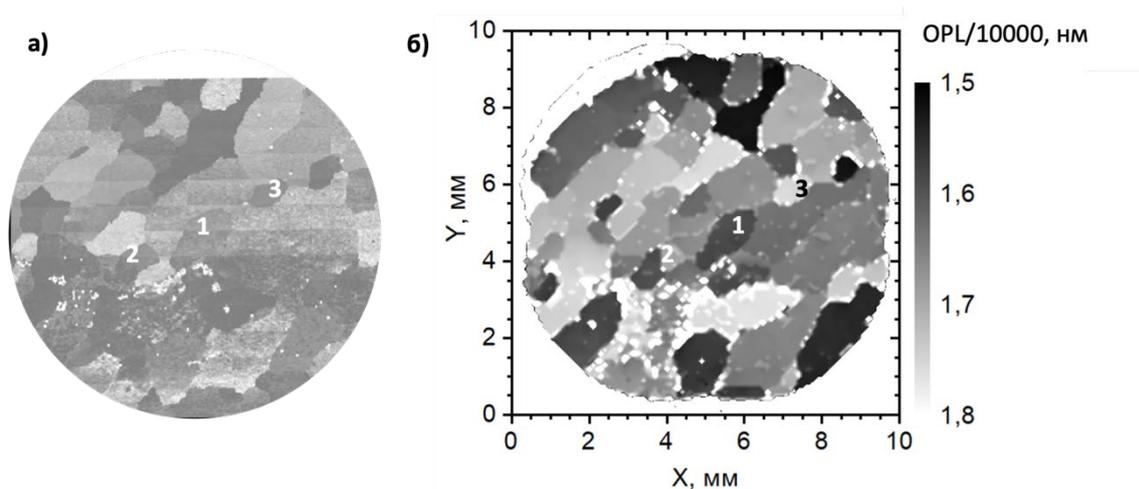
<sup>3</sup> ФИЦ ПХФ и МХРАН, 142432, г. Черноголовка, Московская область, Россия

[kapelushnikov@gmail.com](mailto:kapelushnikov@gmail.com)

Анодный оксид алюминия (АОА) – материал в виде плёнки, получающийся при электрохимическом окислении алюминия (анодировании). Этот метод не требует сложного оборудования, дорогостоящих реактивов и, что немаловажно, масштабируем. Кроме очевидных преимуществ метод имеет некоторые недостатки, в частности скорость формирования АОА зависит от кристаллографической ориентации алюминия [1], что приводит к различию толщины плёнки АОА на различных зёрнах и, следовательно, к отклонению положения фотонной запрещённой зоны на различных участках образца и значительному снижению коэффициента добротности пиков при съёмке спектров с области, включающей несколько зёрен.

Поэтому для изготовления качественных оптических фильтров и высокоточных сенсоров на основе АОА необходим либо поиск условий анодирования, которые приводят к минимальной вариации скорости формирования АОА в зависимости от кристаллографической ориентации алюминия, либо использование значительно более дорогих монокристаллических подложек. Поэтому целью данной работы было определение зависимости скорости роста оксидной плёнки АОА от кристаллографической ориентации зёрен подложки при анодировании в 2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

С предварительно подготовленных алюминиевых фольг, подвергнутых отжигу, механической и электрохимической полировке, измеряли высотный профиль и карту кристаллографической ориентации зёрен (рис. 1а). Затем пластины Al анодировали при постоянных напряжениях (10, 15, 20 В) в 2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Плёнку АОА селективно растворяли, а с полученной подложки снова снимали профилометрию, а затем анодировали при таком же напряжении. После анодирования удаляли алюминиевую подложку и снимали карту длины оптического пути (произведение толщины на эффективный показатель преломления) АОА на пропускание (рис. 1б).



**Рис. 1.** Карта кристаллографической ориентации (а), карта длины оптического пути (OPL) (б). Цифрами на картах обозначены зёрна с кристаллографической ориентацией: 1 – (100), 2 – (110), 3 – (111).

На картах кристаллографической ориентации и длины оптического пути видны зёрна. При этом рисунок зёрен на картах одного образца практически совпадает, что позволяет определить длины оптического пути для каждого зерна с известной кристаллографической ориентацией. Из этих данных было определено влияние кристаллографической ориентации на длины оптического пути. Полученные данные свидетельствуют, что изменение длины оптического пути в основном вызвано изменением толщины плёнки. Учитывая одинаковое время формирования плёнки АОА на каждом зерне, получаем, что скорость роста АОА прямо пропорциональна длине оптического пути.

В результате исследований установлено, что длина оптического пути убывает в ряду кристаллографических ориентаций (111), (110), (100), что согласуется с литературными данными [1]. Отношение длины оптического пути плёнки, образованной на зёрнах с кристаллографической ориентацией (111), к длине оптического пути на зёрнах с ориентацией (100) составляет 1,15 для 20 В и 1,03 для 15 В.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00973, <https://rscf.ru/project/22-23-00973/>.

[1] Roslyakov I.V. et al. Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 49. P. 27511–27520.

# Пульсиметр на основе разнолигандных комплексов европия-иттербия

Корников А.И.<sup>1</sup>, Козлов М.И.<sup>2</sup>, Уточникова В.В.<sup>1</sup>

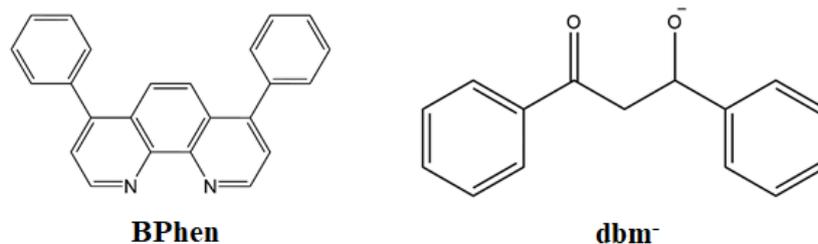
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail [andrey.kornikov@mail.ru](mailto:andrey.kornikov@mail.ru)

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

[andrey.i.kornikov@gmail.com](mailto:andrey.i.kornikov@gmail.com)

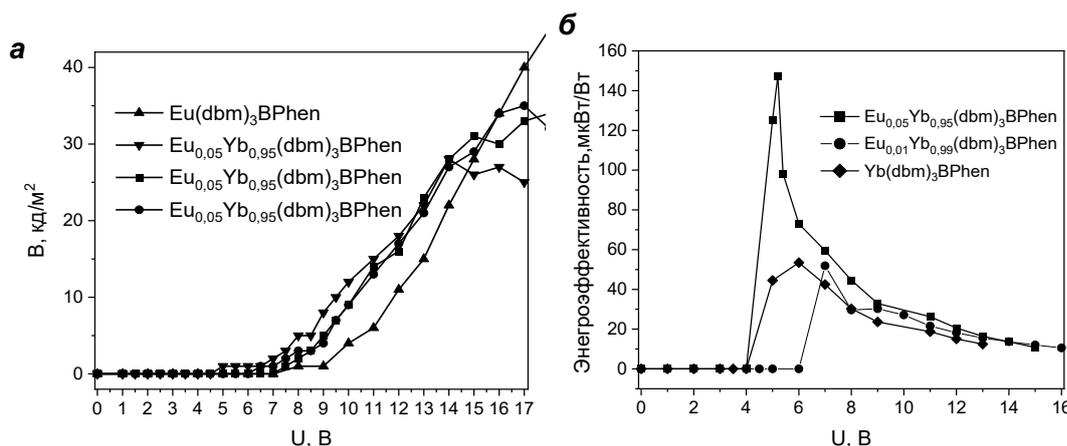
Благодаря особому электронному строению, ионы лантанидов обладают рядом уникальным оптических свойств, что делает координационные соединения (КС) лантанидов перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED). Одним из перспективных применений OLED устройств является пульсоксиметрия – неинвазивный спектрофотометрический метод определения степени насыщения крови кислородом. Пульсоксиметрия требует создания OLED с эмиссией в видимом и в ближнем ИК диапазонах, и ионы европия и иттербия являются идеальными потенциальными кандидатами для использования в таких светодиодах, так как они обладают узкими полосами люминесценции с подходящими для пульсоксиметрии длинами волн. Кроме того, использование твёрдых растворов КС европия и иттербия, а не индивидуальных монометаллических КС, позволит создать устройство с одним светодиодом вместо двух, что упростит структуру пульсоксиметра. Для измерения оксиметрии нужны две пульсовые кривые на разных длинах волн, поэтому изначальной задачей является получение пульсиметра. Таким образом целью данной работы стало изучение люминесцентных свойств твёрдых растворов комплексов европия и иттербия, создание OLED на их основе и тестирование светодиодов в пульсиметрах.

В качестве нейтрального лиганда был выбран батофенантролин (BPhen), способный сенсibilизировать люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  и обеспечить высокую электронную подвижность [1]. В качестве анионного лиганда был выбран дибензоилметанат-анион ( $\text{dbm}^-$ ) (Рис. 1), КС европия с которым обладают эффективной люминесценцией, в том числе в OLED. Таким образом, объектами исследования стали разнолигандные комплексы европия и иттербия  $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$  (0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 1). Целью данной работы также стало исследование возможности сенсibilизации люминесценции иттербия за счёт иона европия в биметаллических КС.



**Рис. 1.** Структурные формулы лигандов

Состав полученных КС был определён методами ТГА, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных индивидуальных КС достигли 1,2% и 65% соответственно, что является высокими значениями для КС этих ионов. Уменьшение наблюдаемых времен жизни европия при увеличении доли иттербия говорит о наличии переноса энергии с иона европия на ион иттербия в полученных КС. Полученные КС  $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$  ( $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 1$ ) были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию как в видимой, так и в ближней ИК-области, а также высокие значения яркости и энергоэффективности (Рис. 2). Энергоэффективность КС  $\text{Eu}_{0,05}\text{Yb}_{0,95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$ , достигла 147 мкВт/Вт, что является одним из самых высоких значений для OLED на основе иттербия, превосходя энергоэффективность OLED на основе монометаллических КС иттербия. Кроме того, на основе данного OLED удалось создать прототип пульсметра и измерить пульсовые кривые. Таким образом, КС  $\text{Eu}_{0,05}\text{Yb}_{0,95}(\text{dbm})_3\text{BPhen}$  является перспективным соединением для применений в оксиметрии.



**Рис. 2.** а) Яркость и б) энергоэффективность OLED с гетероструктурой ИТО/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}(\text{dbm})_3(\text{BPhen})$ :CBP/TPBi/LiF/Al

[1] Kozlov M.I. et al. On the development of a new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs // Dalton Trans., 2019, 48(46), 17298–17309.

# Влияние гидрофобности ионогелей на основе Aliquat 336 на их экстракционные свойства

Котцов С.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ им М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

[sergey12-17@yandex.ru](mailto:sergey12-17@yandex.ru)

Ионные жидкости (ИЖ) – расплавы органических солей с температурой плавления ниже 100°C – являются перспективными экстрагентами благодаря своим уникальным свойствам: пренебрежимо низкому давлению насыщенного пара, широкому диапазону существования в жидком состоянии (300-400°C), широкому электрохимическому окну (>4В), а также способности образовывать устойчивые комплексы с катионами различных металлов. Чтобы упростить технологические процессы, связанные с жидкофазной экстракцией (прежде всего переход часто токсичных ИЖ в рафинат), ионные жидкости могут быть иммобилизованы в твердой пористой матрице с образованием ионогелей, имеющих постоянный объем и форму. Несмотря на существование довольно широкого спектра работ, посвященных экстракции на ионогелях, в них практически не затронут аспект влияния свойств твердой матрицы ионогеля на экстракционные свойства этих материалов.

Целью работы является характеристика процесса экстракции железа (III) ионогелями диоксида кремния на основе ИЖ Aliquat 336 (хлорид трис-(октил/децил)метиламмония) при варьирования гидрофобности и состава их матрицы.

Ионогели получали путем гелирования алкоксидов кремния (тетраметоксисилана (ТМОС) и метилтриметоксисилана (МТМС), гидрофобизирующего твердую матрицу ионогеля путем внедрения в её состав слабополярных  $\text{CH}_3\text{-Si}$  групп) в присутствии ионной жидкости Aliquat 336. Количество ионной жидкости было постоянно (0.5г), варьировались её доля в ионогеле (20, 50, 80 % мольн.) и состав алкоксидных прекурсоров (0, 50, 100% мольн. МТМС/(МТМС+ТМОС)). В результате были получены цилиндрические монолиты постоянной формы.

В ходе первичного скрининга было установлено, что эффективность экстракции железа (III) из раствора ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}] = 0.05\text{M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 3.316\text{M}$ ) практически не зависит от состава матрицы ионогеля, однако эффективность реэкстракции в 2М р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$  существенно увеличивается (с 10 до 43%) с ростом доли ионной жидкости в образец и гидрофильностью матрицы. Далее исследовались ионогели с  $\chi(\text{ИЖ}) = 80\%$ , показавшие наибольшую эффективность экстракции и реэкстракции.

Было установлено, что гидрофобность матрицы ионогеля практически не влияет на эффективность экстракции железа (71-73%), однако оказывает существенное влияние на кинетику и эффективность реэкстракции: реэкстракция железа из наиболее гидрофильного образца протекала достоверно медленнее, но с большей эффективностью ( $62 \pm 1\%$  против 54-56%). Анализ механизма экстракции методом КР-спектроскопии показал, что в случае гидрофильной матрицы экстракция железа (III) происходит как за счет связывания железа ИЖ в комплекс  $A336-FeCl_4$ , так и за счет сорбции железа  $SiO_2$ -матрицей ионогеля. В случае гидрофобных матриц экстракция происходит только за счет формирования комплекса ИЖ с железом без участия матрицы, что позволило обеспечить большую стабильность ионогеля к при циклировании экстракции-реэкстракции.

Таким образом, впервые была показано влияние гидрофобности матрицы ионогеля на механизм экстракции катиона железа (III) за счет участия матрицы ионогеля  $SiO_2$  в экстракции в случае гидрофильных образцов.

# Порошковая смесь для получения материалов в системе CaO-K<sub>2</sub>O-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Кузнецов А.И.<sup>1</sup>, Ваймугин Л.А.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1</sup>, Филлипов Я.Ю.<sup>2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Лиханов М.С.<sup>1</sup>, Филлипова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[kuznetsovai@my.msu.ru](mailto:kuznetsovai@my.msu.ru)

В современной медицине востребованы биорезорбируемые материалы, для создания матриц, способствующих и поддерживающих регенерацию костной ткани, которые позволят отказаться от “золотого стандарта”- использования костного материала самого человека. Способностью резорбироваться обладают материалы на основе фосфатов кальция с мольным соотношением  $0,5 < Ca/P < 1,67$ , на основе карбоната кальция и на основе сульфатов кальция.

Целью работы было создание и исследования свойств порошковых смесей, при гидратации которых получают образцы цементного камня в системе CaO-K<sub>2</sub>O-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, включающих в различном соотношении фазы сульфата кальция дигидрата CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O и сингенита K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O.

В качестве исходных компонентов порошковой смеси использовали предварительно синтезированные порошки кальциолангбейнита K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и сульфата кальция ангидрита CaSO<sub>4</sub>.

Порошок кальциолангбейнита K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> получали по реакции 1.



Порошок сульфата кальция ангидрита CaSO<sub>4</sub> получали по реакции 2.



Синтез исходных компонентов по реакциям (1) и (2) проводили, используя термообработку при 900 °С.

Целевой фазовый состав цементного камня и состав использованных цементных порошков представлен в таблице 1. Для расчета состава цементных порошков использовали реакции (3), (4) и (5).



В качестве жидкости затворения при получении образцов цементного камня в системе CaO-K<sub>2</sub>O-SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O использовали дистиллированную воду. В связи с тем, что реакции химического связывания (3) - (5) протекали

стремительно, образцы цементного камня получали, добавляя жидкость затворения к цементным порошкам, уложенным в латексную форму с размером 10x10x30 мм. Реакции протекали с выделением тепла.

**Табл 1.** Заданный фазовый состав образцов цемента и цементных смесей

	Целевой фазовый состав образцов цементного камня, моль %		Состав цементных порошков, моль %		
	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	$K_2Ca_2(SO_4)_3$	$K_2SO_4$
1	25	75	50	50	0
2	50	50	0	100	0
3	75	25	0	66	33
4	100	0	0	50	50

Данные РФА свидетельствуют о том, что образцы цементного камня с заданным соотношением фаз (Табл. 1) были получены. После гидратации фазовый состав цементного камня представлен минералами в системе  $CaO-K_2O-SO_3-H_2O$ , а именно сульфатом кальция дигидратом  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и сингенимом  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . При добавлении воды происходило формирование фаз цементного камня для 1-го состава соответствии с реакциями (3), (4), для 2-го состава протекала реакция (4), для 3-го состава – реакции (4), (5), а для 4-го – реакция (5).

Микроструктура образцов цементного камня с различным заданным содержанием сингенима  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  в значительной степени зависела от состава исходной порошковой смеси. Преобладание одного из минералов в составе образца цементного камня оказывало влияние на равновесие процесса их перекристаллизации в воде, присутствующей в составе образца цементного камня до его высыхания.

Использование исследованных цементных смесей позволяет получить образцы цементного камня с заданным фазовым составом в системе  $CaO-K_2O-SO_3-H_2O$ . Полученные образцы цементного камня включают минералы способные растворяться в среде организма с выделением биосовместимых катионов и анионов. По этой причине материалы в системе  $CaO-K_2O-SO_3-H_2O$ , полученные в результате реакций химического связывания, могут быть рекомендованы для поведения тестов *in vitro* для оценки их биосовместимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00550.

# Исследование влияния структуры носителя на активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием CO<sub>2</sub>

Куприкова Е.М., Тедеева М.А., Машкин М.Ю., Прибытков П.В.

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

*[maritedeeva@mail.ru](mailto:maritedeeva@mail.ru)*

Утилизация CO<sub>2</sub> является одной из актуальных задач химической промышленности и может достигаться в том числе путем конверсии его в ценные продукты. Одним из таких путей является его применение в качестве мягкого окислителя в процессах дегидрирования легких алканов. Активность катализатора в этой реакции зависит от природы носителя и активной фазы. Наиболее высокую активность в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO<sub>2</sub> показали нанесенные хромоксидные катализаторы на основе SiO<sub>2</sub>, что обусловлено высокой дисперсностью частиц CrO<sub>x</sub>, которая может быть достигнута только на носителе с высокой площадью поверхности. Более детальное изучение влияния текстурных характеристик носителя на активность хромоксидных катализаторов, а также разработка подходов к синтезу носителей с желаемыми текстурными характеристиками является актуальной задачей.

В работе синтезировали серию силикагелей по методике [1]. Текстурные характеристики варьировали за счет включения в состав темплата, представляющего собой мицеллы CTMABr, молекул расширителей: гексана, циклогексана и толуола. На полученные носители наносили оксид хрома пропиткой по влагоемкости раствором Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, содержание хрома в образце составило 5 масс. %. Серия носителей и катализаторов характеризовали рядом физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, РФА, УФ-ВИД спектроскопией диффузного отражения, СЭМ-РСМА; каталитические испытания.

Наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO<sub>2</sub> обладал образец, приготовленный с использованием гексана в качестве расширителя, на поверхности которого сосуществуют частицы Cr(III) и Cr(VI) согласно УФ-ВИД спектроскопии. Достигнута конверсия пропана 60% при селективности по пропилену 56%. (750 °C).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10106.

[1] Kota Fujimoto, Kanako Watanabe, Shunho Ishikawa, Haruyuki Ishii, Keishi Suga, Daisuke Nagao // *Colloids and Surfaces A* 609 (2021) 125647.

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

Лопатин М.Ю.<sup>1</sup>, Фёдорова А.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>, Фёдорова Ю.Е.<sup>2</sup>,  
Смаль Е.А.<sup>2</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Петухов Д.И.<sup>1</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Рогов В.А.<sup>2</sup>,  
Еремеев Н.Ф.<sup>2</sup>, Садовская Е.М.<sup>2</sup>, Садыков В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия,

<sup>2</sup> Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,  
Россия

[maksim.lopatin@chemistry.msu.ru](mailto:maksim.lopatin@chemistry.msu.ru)

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

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0,1 М HNO<sub>3</sub> тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата и нитрата лантана(III) или празеодима(III) (m(H<sub>2</sub>O):m(SiO<sub>2</sub>)=10). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочеви́на (U), количество которых было рассчитано по формуле  $\omega = \frac{m_{\beta-CD} + m_U}{m_{\beta-CD} + m_U + m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\%$ , где m(β-CD):m(U)=3:1, а также в ряде случаев использовали добавку неионогенного ПАВ Brij 58. На высушенные и отожжённые при 600 °С образцы пропиткой по влагеёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600 °С. В работе изучалось влияние неионогенного ПАВ, добавленного при синтезе, а также замены лантана на празеодим на свойства полученных катализаторов. Образцы были исследованы методами термического анализа, РФА, РСМА, низкотемпературной сорбции N<sub>2</sub>, температурно-программированного восстановления водородом и изотопного обмена кислорода, а также была изучена их каталитическая активность в реакции паровой конверсии этанола.

Были получены образцы состава NiO/X<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (ω(NiO)=6.3 вес. %, X = La, Pr), которые обозначены шифрами вида X-Y, где X отражает металл, входящий в структуру апатита (La или Pr), Y – концентрацию Brij 58 (в мМ) в исходном растворе. В работе было получено и исследовано четыре образца: P-V0, P-V10, L-V0, L-V10.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что образцы силикатов одного и того же элемента

имели сходный характер разложения: при 60-200 °С наблюдалось выделение воды, при 180-400 °С разлагались органические вещества и начиналось разложение нитратов лантана и празеодима, при 420-460 °С шло основное разложение нитратов металлов.

По результатам РФА показано, что после отжига при 600 °С образцы были рентгеноаморфными. При увеличении температуры прокаливания до 800 °С наблюдалось появление кристаллической структуры; степень кристалличности увеличивалась при увеличении температуры отжига до 1000 °С. На рентгенограммах всех образцов наблюдалось характерное гало в области 14-35° по шкале 2 $\theta$ , а также рефлексы фаз NiO, La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> для образцов L-B0 и L-B10 и Pr<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> для образцов P-B0 и P-B10.

Метод температурно-программированного восстановления водородом (H<sub>2</sub>-ТПВ) для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 показал, что в случае образцов P-B0 и P-B10 в интервале температур 100-900 °С наблюдались три перекрывающиеся пика. Количество поглощённого в ходе восстановления водорода составляло 1,15-1,17 ммоль/г. Для образца L-B10 наблюдался ещё один пик ТПВ с максимумом при 580 °С. Интересно отметить, что количество поглощённого в ходе восстановления образца L-B10 водорода было выше и составляло 1,69 ммоль/г.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> показал, что L-B0 обладал наивысшей объёмной подвижностью кислорода: для него доля замещенного до 600 °С кислорода составила 62 %, а для образцов L-B10, P-B0 и P-B10 – 43-47%. В области низких температур обмен протекал быстро с участием оксидных фрагментов с катионами никеля, в области средних температур – на смешанном никелате лантана/празеодима, в области высоких температур – с кислородом в силикате лантана/празеодима со структурой апатита. Проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов.

Образцы L-B10, P-B0 и P-B10 были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH +8 об. % H<sub>2</sub>O в He и времени контакта 10 мс. Как было показано, оптимальными условиями для стабильной работы катализатора являлись его восстановление и проведение реакции при 600 °С. При более низких температурах происходило снижение активности вследствие зауглероживания, а при более высоких – спекание образцов. Образцы работали стабильно с конверсией EtOH от 84% до 100% и выходом водорода от 40% до 70%. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H<sub>2</sub>/CO (7÷4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1% CH<sub>4</sub>. Показано, что все изученные образцы способны работать стабильно в течение 5 часов, при этом наибольший выход водорода наблюдался для образца L-B10 (~65%).

Авторы работы выражают благодарность Спиридонову Ф.М. за проведение РФА.

# Получение биосовместимой резорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция с заданной макропористостью

Мурашко А.М.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*

<sup>2</sup> *НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*[murashkoam@my.msu.ru](mailto:murashkoam@my.msu.ru)*

Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция относится к перспективным материалам для остеопластики, поскольку обладает остеокондуктивностью, хорошей биосовместимостью, биоактивностью и оптимальной скоростью биорезорбции. Одной из основных характеристик материалов, претендующих на роль имплантатов, является остеокондуктивность, которая определяется наличием макропор. В рамках исследования для создания пористого материала используется метод стереолитографической 3D печати, поскольку традиционные методы не позволяют прогнозировать конечную структуру получаемого каркаса.

Плотную керамику изготавливали путем формования пасты, содержащей ацетон и порошковую смесь гидроксиапатита и монокальциевого фосфата моногидрата в расчёте на конечный состав, содержащий пирофосфат кальция, с последующей термообработкой при различных температурах. Наилучшие результаты были получены при температуре 1000°C. Мы предполагаем, что эффективность процесса спекания при такой температуре связана с нестехиометричностью реактивов, вследствие чего в составе смеси после помола присутствует избыток монетита и часть метафосфата кальция, который по данным предыдущих исследований [1] в процессе термообработки переходит в пирофосфат кальция. Таким образом метафосфат кальция может выступать в качестве спекающей добавки. В результате прочность при сжатии плотной керамики составила  $154 \pm 17$  МПа, модуль Юнга –  $8,5 \pm 2,0$  ГПа. Плотность керамики достигает до 99%, относительно кристаллографической плотности  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , что свидетельствует об эффективности процесса спекания при выбранной температуре.

РН водного раствора в контакте с изготовленной пирофосфатной керамикой составляет от 6 до 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала. После выдержки в течение 7 дней в растворе  $5 \times \text{SBF}$  при 37°C на поверхности керамических образцов образовался слой нанокристаллического гидроксиапатита, что свидетельствует о высокой биоактивности материала. Для исследования роста и адгезии клеток на поверхности керамики мы использовали культуру первичных клеток человека, полученную из зачатка зуба третьего моляра. Все предложенные керамические

материалы являются биосовместимыми и не оказывают токсического воздействия на клетки. Количество погибших клеток при культивировании на поверхности всех материалов составило менее 1 – 3%, что согласуется с данными контрольного образца. Помимо этого, на поверхности керамики наблюдается адгезия и распластывание клеток, что также подтверждает высокую биосовместимость.

Макропористую керамику изготавливали методом стереолитографической печати с последующей термообработкой, в ходе которой происходит удаление полимерной составляющей материала и спекание керамики. Для осуществления такого подхода порошковую смесь просеивали через сито для уменьшения размера частиц, смешивали с коммерческой смесью акриловых мономеров и олигомеров и поверхностно-активного вещества в различном массовом соотношении. Для выбора режима печати проводилась аппроксимация зависимости глубины полимеризации от дозы облучения с использованием уравнения Джейкобса. В результате печати были изготовлены структуры Кельвина с заданной пористостью 60, 70%. Режим дальнейшей термообработки выбирали в соответствии с дифференциальной кривой термического анализа, с целью предотвратить растрескивание при разложении полимера. Полученная макропористая керамика имеет прочность при сжатии до 5 МПа при пористости 60% и до 1 МПа при пористости 70%, что достаточно для проведения хирургических операций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-19-00219.

[1] Filippov Y. Y. et al. Colloidal forming of macroporous calcium pyrophosphate bioceramics in 3D-printed molds //Bioactive Materials. – 2020. – Т. 5. – №. 2. – С. 309-317.

# Керамические материалы на основе биогенного сырья обогащенного фосфатом кальция

Муродова Ш.Ш.<sup>1</sup>, Иброхимов М.М.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1,2</sup>, Платонов В.Б.<sup>2</sup>,  
Шаталова Т.Б.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>1,3</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>1,4</sup>, Воробьев В.И.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова  
119991, Москва, Россия,

<sup>4</sup> Институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

<sup>5</sup> Химический факультет КГТУ,  
236022, Калининград, Россия

[shohparimurodova@mail.ru](mailto:shohparimurodova@mail.ru)

Поиск возможностей использования биогенного сырья, содержащегося в отходах или побочных продуктах различных перерабатывающих производств, является актуальной задачей. Примером такого в значительной степени не востребованного сырья является чешуя рыб. Чешуя рыб в своем составе содержит значительное количество гидроксиапатита кальция, и поэтому может быть использована для получения керамики на основе фосфатов кальция. Целью данной работы было получение керамических материалов на основе биогенного сырья – порошка измельченной рыбьей чешуи (FS) [1], обогащенного неорганическим компонентом, и дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в качестве спекающих добавок.

Керамические материалы на основе порошковых смесей, включающих FS и дигидрофосфаты аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  были получены из формовочных масс набивкой в латексные формы с последующим обжигом в интервале 700-1200 °С. Схема получения керамики представлена на рис. 1. В табл. 1 представлено описание исходных порошковых смесей и масс, использованных для получения керамики.

**Табл. 1.** Состав порошковых смесей (масс. %) и масс для формования.

Состав	Маркировка	Состав массы для формования				
		Компоненты порошковых смесей, масс. %				Раствор сахарозы
		FS	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	
1.	FS	100	---	---	---	80 мл
2.	FS-NH4	92,28	7,72	---	---	80 мл
3.	FS-K	92,48	---	7,52	---	80 мл
4.	FS-Na	92,34	---	---	7,66	80 мл



**Рис. 1.** Схема получения образцов керамики.

По данным РФА фазовый состав образцов после формования включал гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (карточка PDF 9-432) и брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (карточка PDF 9-77).

По данным РФА фазовый состав керамических образцов, полученных с использованием в качестве спекающих добавок дигидрофосфатов аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , после обжига в интервале 700-1200 °С соответствовал карточкам PDF 70-682 ( $\text{Ca}_{2,81}\text{Mg}_{0,19}(\text{PO}_4)_2$ ), PDF 45-137 ( $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$ ) и PDF 45-136 ( $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ ). Фазовый состав образцов керамики, полученных без использования спекающих добавок, после обжига в 700-1200° был представлен гидроксиапатитом кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  и Mg-замещенным трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_{2,81}\text{Mg}_{0,19}(\text{PO}_4)_2$ . Формирование фазового состава керамики происходило в результате гетерофазного взаимодействия минералов, присутствующих в составе FS и продуктов термической конверсии гидрофосфатов, образовавшихся на стадии формования прекерамических образцов, а именно брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гидрофосфатов аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , калия  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Установлено, что использование в качестве спекающей добавки  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  позволяет получить керамику с плотностью 2,2 г/см<sup>3</sup> после обжига при 1100 °С, а при использовании в качестве спекающей добавки  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  после обжига при 1200 °С получена керамика с плотностью 1,9 г/см<sup>3</sup>. Минимальную плотность 1,0 г/см<sup>3</sup> при отсутствии какой-либо прочности после обжига при 1200 °С имели образцы FS.

Полученные керамические материалы, включающие биосовместимые резорбируемые фазы, и могут быть рекомендованы для изготовления костных имплантантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00550.

[1] T. Safronova, V. Vorobyov, N.Kildeeva, ... & Lyssenko, K. *Ceramics* 5 (2022) 484-498.

## Цементы на основе $\beta$ , $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ армированные базальтовым волокном

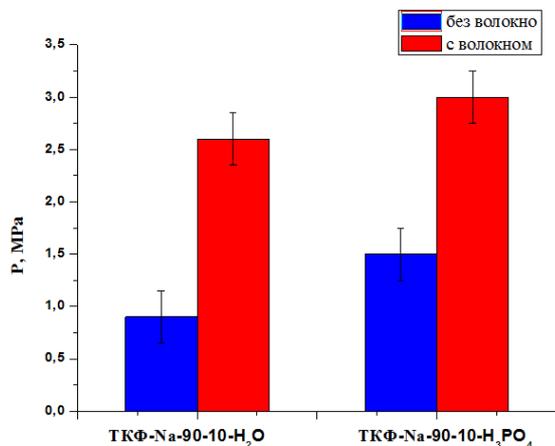
Мусоев Ш.А., Кнотько А.В.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,  
e-mail: [sharif.musoev.17@bk.ru](mailto:sharif.musoev.17@bk.ru)*

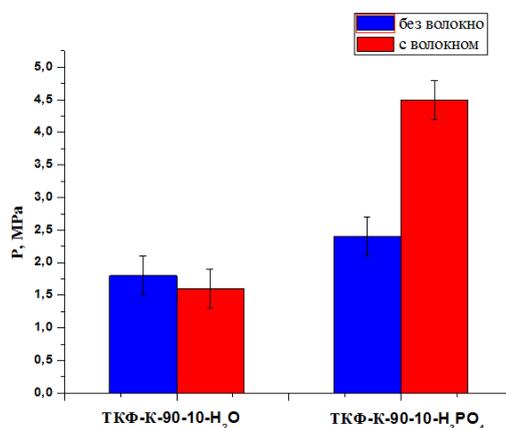
Фосфатные материалы представляют интерес в медицине в качестве костных имплантатов, заменяющих поврежденные участки костных дефектов в организме человека. Одним из таких материалов для биоприменений является трикальциевый фосфат (альфа и бета ТКФ), который в последние годы широко исследуется. Трикальциевый фосфат (ТКФ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), является более изученным материалом для костной регенерации наряду с гидроксипатитом (ГАП;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) и представляет собой фосфат кальция с отношением Ca/P, равным 1,5. ТКФ имеет  $\alpha$ ,  $\alpha'$  и  $\beta$ -фазу, а в медицине используют только фазы  $\alpha$  и  $\beta$ -ТКФ.  $\alpha$ -ТКФ имеет моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой  $R21/n$  (14), а  $\beta$ -ТКФ имеет кристаллическую структуру ромбоэдрической пространственной группы  $R3c$  (161).  $\beta$ -ТКФ имеет более стабильную структуру и более высокую скорость биоразложения, чем  $\alpha$ -ТСП. Поэтому  $\beta$ -ТКФ обычно используется для замены поврежденных костей.  $\beta$ -ТКФ менее стабилен, чем ГАП, но имеет более высокую скорость разложения и более высокую растворимость. Кроме того, он обладает высокой скоростью резорбции и широко используется для повышения биосовместимости.  $\beta$ -ТКФ способствует пролиферации клеток-предшественников остеогенеза, таких как остеобласты и стромальные клетки костного мозга. Эти свойства обусловлены превосходной биоминерализацией и адгезией клеток благодаря нанопористой структуре  $\beta$ -ТКФ.

В работе рассмотрены получения фосфатных материалов для костных имплантатов на основе трикальциевого фосфата ( $\beta$  и  $\alpha$  -ТКФ) с изоморфными замещениями ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , со стекловолокном. Образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, также были проведены механические испытания, измерения pH-среды и время схватывания. Образцы  $\beta$  и  $\alpha$ -ТКФ, замещенные ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , и армированные стекловолокном формировали брушит/монетитные цементы разного соотношения при затворении с кислотой и водой. По микроструктурному анализу выяснилось, что при взаимодействии волокна с цементной матрицей происходит частичное ее разрушение и на поверхности ее формируются цементные микрочастицы. Методом ионометрии было выявлено, что образцы при длительном времени контакта с водой, не сильно изменяют значения pH среды, при этом всегда находятся в нейтральном диапазоне от 5 до 7,5, что

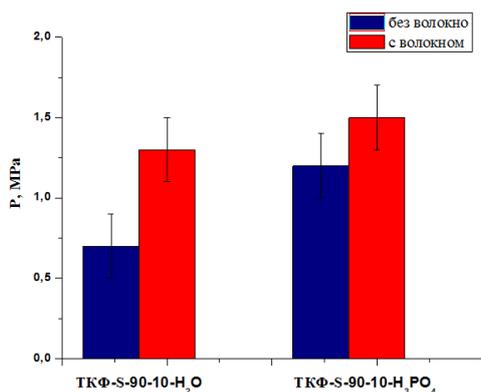
является важным для дальнейших биологических испытаний. Для полученных образцов, затворенных кислотой, прочность на сжатие намного выше (3,5 МПа) чем для тех, которые были затворены водой (1,5 МПа) (рис. 1).



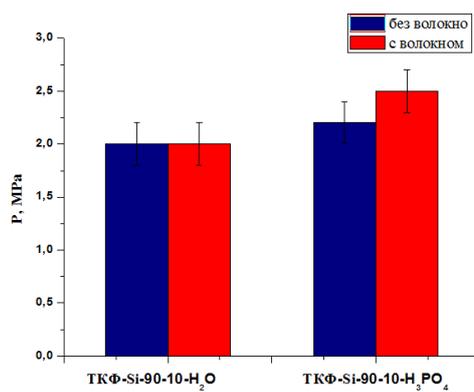
(1)



(2)



(3)



(4)

**Рис. 1.** Механические испытания на сжатии цементов  $\beta$ -ТКФ с замещением катионов и анионов:  $Na^+$  (1),  $K^+$  (2),  $SO_4^{2-}$  (3),  $SiO_4^{4-}$  (4).

# Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с апротонным электролитом

Назаров М.А.<sup>1</sup>, Захарченко Т.К.<sup>2</sup>, Иноземцева А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, 119991, Москва, Россия

*Mikhail.Nazarov@student.msu.ru*

На данный момент активно ведутся разработки металл-воздушных химических источников тока, в том числе на основе Mg, которые обладают высоким значением теоретического напряжения и емкостными характеристиками, используют безопасные и недорогие компоненты, а также способны обеспечить плотность энергии, в несколько раз превышающую таковую для наиболее энергоёмких сейчас литий-ионных аккумуляторов.

В перезаряжаемой Mg-O<sub>2</sub> ячейке с апротонным электролитом в процессе разряда происходит растворение Mg анода, а на катоде протекает восстановление молекулярного кислорода с образованием нерастворимых соединений магния: Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, MgO<sub>2</sub> или Mg(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [1, 2]. Точный состав продукта разряда окончательно не установлен. Осаждение этих соединений на электроде блокирует дальнейшее протекание электрохимических процессов в ячейке, а также существенно затрудняет процесс заряда. Для решения этой проблемы было предложено вводить в состав электролита йодный медиатор, который, согласно литературным данным [3], способен растворять продукт разряда, однако этот эффект малоизучен и требует дополнительных исследований.

Таким образом, целью работы являлось установление химического состава и механизма образования продуктов разряда Mg-O<sub>2</sub> ячейки с электролитом на основе диметилсульфоксида (ДМСО), а также исследование влияния на продукты разряда йодного медиатора. Задачи включали в себя исследование элементарных стадий восстановления кислорода, в том числе в присутствии йодного медиатора, в электролите 0.1М Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в ДМСО; исследование растворимости предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO<sub>2</sub>) в системах I<sub>2</sub>/ДМСО при комнатной температуре и определение порядка и кинетических констант соответствующих реакций; а также определение состава продуктов разряда на положительном электроде Mg-O<sub>2</sub> ячейки.

Для изучения механизма восстановления кислорода в присутствии ионов магния использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Состав продукта разряда был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии.

Кинетику растворения оксида и пероксида магния в йодных растворах в ДМСО изучали при помощи спектрофотометрии.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что продуктом разряда Mg-O<sub>2</sub> ячейки является MgO<sub>2</sub>, при этом среди продуктов отсутствуют MgO и Mg(OH)<sub>2</sub>. Кроме того, методы РФЭС и ЦВА указывают на возможное присутствие супероксидной компоненты (MgO<sub>2</sub><sup>+</sup>) среди продуктов разряда. По результатам циклической вольтамперометрии предложены элементарные стадии восстановления O<sub>2</sub> в электролите 0.1 М Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в ДМСО: образование ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup>, а также MgO<sub>2</sub><sup>+</sup> с дальнейшим химическим разложением до MgO<sub>2</sub>. Методом спектрофотометрии установлен факт растворения предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO<sub>2</sub>) в растворах I<sub>2</sub> в ДМСО при комнатной температуре. Причём по обоим реакциям, со сходимостью 96% к оксиду и 97% к пероксиду, был установлен первый порядок. Также для них были рассчитаны константы скорости реакций, составившие 1.2\*10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> для MgO и 1.45\*10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> для MgO<sub>2</sub>.

Таким образом, в данной работе был предложен механизм образования и установлен состав продукта разряда Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора с электролитом на основе ДМСО, а также была показана эффективность йодного медиатора для растворения оксида и пероксида магния при комнатной температуре.

[1] Reinsberg, P.; Bondue, C.; Baltruschat, H. *Electrochimica Acta* (2016) 214-221.

[2] Bhauriyal, P.; Rawat, K. S.; Bhattacharyya, G.; Garg, P.; Pathak, B. *Chemistry - An Asian Journal* 13(21) (2018) 3198-3203.

[3] Shiga, T.; Hase, Y.; Kato, Y.; Inoue, M.; Takechi, K. *Chem. Commun.* 49 (2013) 9152.

# Повышение термической стабильности плёнок сплава Pt-Rh путём внедрения ZrO<sub>2</sub>

Плешаков Г.А.<sup>1</sup>, Калинин И.А.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>1,3</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия

[georgij.pleshakov.03@mail.ru](mailto:georgij.pleshakov.03@mail.ru)

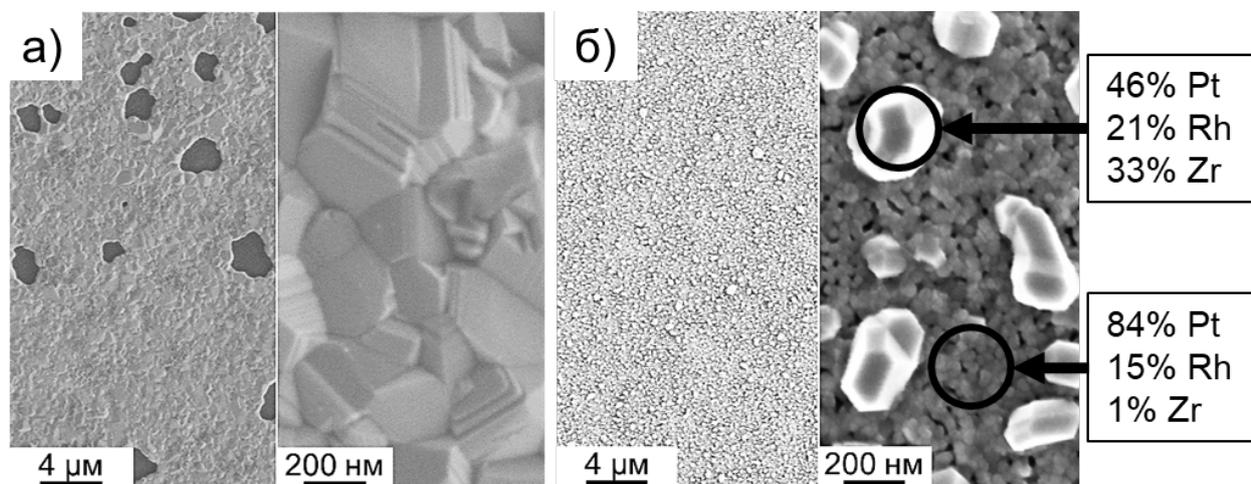
Планарные полупроводниковые и термокаталитические сенсоры горючих и ядовитых газов в наше время имеют огромное значение. Важной частью таких сенсоров является тонкоплёночный нагревательный элемент резистивного типа, работающий при температуре 400-600 °С. Материалом такого элемента служит платина, преимуществами которой являются высокая температура плавления (1768 °С), высокое удельное сопротивление ( $10,6 \times 10^{-8}$  Ом×м), высокий температурный коэффициент сопротивления (ТКС,  $3,9 \times 10^{-3}$  1/°С при 0 – 700 °С) и химическая стабильность. Однако тонкие плёнки платины заметно деградируют при температурах работы сенсоров в результате рекристаллизации – укрупнения одних зёрен поликристаллической пленки за счёт других той же фазы. Среди путей повышения термической стабильности плёнок платины наибольшую эффективность показали легирование тугоплавкими металлами и внедрение в плёнку тугоплавких оксидов. В качестве легирующей добавки широко используется Rh (10-20 ат.%), который образует с платиной твёрдые растворы с температурой плавления выше, чем у чистой Pt. Тугоплавкие оксиды металлов (в частности, циркония) располагаются на границах зёрен платины, вследствие чего рекристаллизация протекает менее интенсивно, однако недостатком такого подхода является уменьшение электропроводности нагревательного элемента.

Целью работы стало исследование термической устойчивости тонких плёнок сплава платины с 19 ат.% родия (Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>) и многослойных тонкоплёночных структур, состоящих из слоёв Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub> и ZrO<sub>2</sub> (Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/ZrO<sub>2</sub>) для создания на их основе микронагревателей, устойчивых при высокой температуре и имеющих большой срок эксплуатации.

В качестве подложек для тонких плёнок использовали пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА) толщиной 30 мкм, полученные анодным окислением алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 100 В при температуре 1±1 °С. Далее на АОА методом магнетронного напыления при рабочем давлении Ar ~10<sup>-2</sup> мбар послойно наносили сплав Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub> и Zr. Для получения плёнок Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/ZrO<sub>2</sub> (25 ат.% Zr) поочерёдно наносили Zr и сплав

Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub> при соотношении толщин слоёв 7:13. Общая толщина плёнок составила 200 нм, что соответствует 10 слоям каждого из используемых материалов в обоих случаях.

Толщина плёнок уточнялась методом атомно-силовой микроскопии и составила для каждого случая  $200 \pm 15$  нм. Данные РЭМ подтверждают слоистую структуру нанесённых плёнок, при этом наблюдается значительная анизотропия формы зёрен. Кристаллиты материала плёнки имеют столбчатую структуру, высота кристаллита совпадает с толщиной плёнки (200 нм), а средний диаметр поперечного сечения столбчатого зерна составил 15 нм. После отжига полученных плёнок при 900 °С в течение 12 часов средний диаметр поперечного сечения зёрен для состава Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub> составил  $496 \pm 120$  нм, для Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/ZrO<sub>2</sub> (25 ат.% Zr) –  $198 \pm 69$  нм (рис. 1).



**Рис. 1.** РЭМ-изображения, иллюстрирующие морфологию тонких плёнок составов Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub> (а) и Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/ZrO<sub>2</sub> (25 ат.% Zr) (б) после отжига при 900 °С в течение 12 часов (скорость нагрева 2 °С/мин). Для состава Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/ZrO<sub>2</sub> указаны данные рентгеноспектрального микроанализа.

Рекристаллизация плёнок, содержащих ZrO<sub>2</sub>, приводит к формированию двух слоев с различной морфологией: поверхностный слой, представляющий собой островковую непроводящую структуру, и нижний мелкокристаллический сплошной слой. По данным РСМА крупные кристаллиты на поверхности пленки значительно обогащены платиной, а сплошной мелкокристаллический слой цирконием. Данные РФА указывают на то, что отжиг плёнок Pt<sub>81</sub>Rh<sub>19</sub>/Zr (25% ат. Zr) при 900 °С приводит к образованию кристаллической фазы ZrO<sub>2</sub> тетрагональной сингонии, а при 1000 °С – моноклинной, что объясняется возникновением механических напряжений при отжиге слоистых тонких плёнок.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1353). Авторы благодарят за поддержку междисциплинарную научно-образовательную школу Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

# Синтез и исследование $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ как катодного материала натрий-ионного аккумулятора

Погиба А.А.<sup>1</sup>, Захарченко Т.К.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова,  
119991, Москва, Россия

[pogibaaa@my.msu.ru](mailto:pogibaaa@my.msu.ru)

Для развития альтернативных источников энергии необходимы стационарные безопасные, недорогие и высокоёмкие накопители энергии. Наиболее распространенные на сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы не подходят для этих целей из-за высокой стоимости их производства, поэтому в качестве альтернативы рассматриваются ячейки с более распространённым и простым в добыче натрием [1]. В связи с этим становится актуальным вопрос поиска материалов для натрий-ионных аккумуляторов. В качестве перспективного катодного материала рассматривается фаза  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , демонстрирующая высокие показатели удельной электроёмкости, достигающие 173 мАч/г. Однако, в процессе циклирования ёмкость фазы значительно снижается из-за окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода, способствующих деградации структуры. Одним из предложенных методов решения проблемы является частичное замещение никеля на магний, который позволил бы стабилизировать данную структуру [2].

В ходе данной работы был проведён твердофазный синтез образцов  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  с  $x=(0; 1/9; 1/6; 2/9)$  из соответствующих оксидов и карбоната натрия. Были оптимизированы условия механической гомогенизации, которые позволили получить однофазные образцы. На основе полученных веществ были изготовлены электроды путем нанесения катодной пасты, полученной в результате смешивания оксидной фазы с сажей и поливинилиденфторида при растворении в N-метилпирролидоне. Для проведения электрохимических испытаний были собраны полужайчки с анодом из металлического натрия и раствором  $\text{NaPF}_6$  в 0.5М пропиленкарбонате в качестве электролита.

Составы фаз были подтверждены методом рентгенофазового анализа, при этом с увеличением содержания магния увеличивались параметры кристаллических решёток. Все образцы были закристаллизованы в пространственной группе  $R\bar{6}_3/mmc$ . Согласно данным гальваностатического циклирования, максимальное значение удельной ёмкости при среднем значении удельного тока 0,053 А/г составило 142 мАч/г.

1. Kubota K. и др. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion” // Chem. Rec. 2018. Т. 18, № 4. С. 459–479.
2. Tapia-Ruiz N. и др. High voltage structural evolution and enhanced Na-ion diffusion in P2-Na  $\frac{2}{3}$  Ni  $\frac{1}{3-x}$  Mg  $x$  Mn  $\frac{2}{3}$  O  $2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) cathodes from diffraction, electrochemical and ab initio studies // Energy Environ. Sci. 2018. Т. 11, № 6. С. 1470–1479.

# Фазовые равновесия и область гомогенности двойных фосфатов магния-натрия

Преображенский И.И.<sup>1</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1,2</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>

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

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

[preo.ilya@yandex.ru](mailto:preo.ilya@yandex.ru)

В настоящее время активно разрабатывают биоматериалы на основе фосфатов кальция, что объясняется схожестью их состава с натуральной костной тканью [1, 2], но они характеризуются малой скоростью резорбции в биологической среде. Магний является четвертым по распространенности элементом в организме человека и играет важную роль в процессе остеогенеза [3]. Биоматериалы на основе магния характеризуются механическими свойствами, близкими к кортикальной костной ткани, и ускоряют процесс формирования костной ткани и заживления переломов. Биокерамические материалы на основе магния способны постепенно разрушаться и заменяться новой костной тканью из-за их высокой скорости деструкции в биологической среде [4].

Целью данной работы явились исследование фазовых отношений двойных фосфатов магния-натрия в бинарной системе  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$  и установление области гомогенности в исследуемой системе.

В работе проводили синтез исследуемых соединений системы  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ . Первой стадией являлось получение пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$  при термической обработке при  $1100^\circ C$  струвита  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ . Ортофосфат магния  $Mg_3(PO_4)_2$  получали методом механоактивации из оксида магния  $MgO$  и пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$  при термической обработке при  $1100^\circ C$  в течение 10 часов. Ранее в работе были найдены условия синтеза двойных фосфатов магния-натрия [5]: для получения двойного фосфата магния-натрия  $MgNaPO_4$  проводили двухстадийный обжиг при  $900^\circ C$  и  $600^\circ C$  с выдержкой в течение 10 часов смеси из стехиометрически взятых пирофосфата магния и карбоната натрия. Двойной ортофосфат магния-натрия  $Mg_4Na(PO_4)_3$  получали при обжиге при  $1100^\circ C$  в течение 10 часов синтезированных двойного фосфата магния-натрия и ортофосфата магния. Для исследования фазовых равновесий использовали смеси из  $Mg_4Na(PO_4)_3$  и  $Mg_3(PO_4)_2$ , для чего готовили таблетки на основе полученных образцов и проводили обжиг при температуре  $800^\circ C$  с выдержкой в течение 48 часов. Исследования фазовых равновесий проводили с использованием термического анализа и РФА, область гомогенности исследуемой системы определяли с

использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов керамики.

В результате термического анализа было показано, что для всех образцов наблюдается от одного до двух термических эффектов, и при температурах более 1000°C наблюдается образование ортофосфата магния. С использованием РСМА были определены области гомогенности соединений системы, а также область нестехиометрии двойного фосфата магния-натрия, термообработанного при режиме, при котором наблюдается наибольшее образование примесной фазы другой полиморфной модификации  $MgNaPO_4$ . Полученные данные о фазовых превращениях двойных фосфатов магния-натрия в системе  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$  могут быть в дальнейшем использованы при получении биокерамических материалов.

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

- [1] Наталья В. Булина, Александр И. Титков, Денис Д. Исаев, Светлана В. Макарова, Сергей Г. Баев, Александр М. Воробьев и др. *Известия Академии наук. Серия химическая* 9 (2021) 1682-1689.
- [2] Илья И. Преображенский, Андрей А. Тихонов, Елена С. Климашина, Павел В. Евдокимов, Валерий И. Путляев. *Известия Академии наук. Серия химическая* 8 (2020) 1601-1603.
- [3] Uwe Gröber, Joachim Schmidt, Klaus Kisters. *Nutrients* 7(9) (2015) 8199-8226.
- [4] Jia L. Wang, Jian K. Xu, Chelsea Hopkins, Ho K. Chow, Ling Qin. *Advanced Science* 7(8) (2020) 1902443.
- [5] Илья И. Преображенский, Валерий И. Путляев. *Неорганические материалы* 58(4) (2022) 367-373.

# Биорезорбируемые реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата

Рассолова Ю.Р.<sup>1</sup>, Мурашко А.М.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119234, Москва, Россия

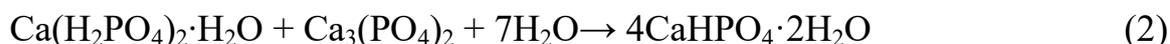
<sup>2</sup>НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова  
[rassolovayr@my.msu.ru](mailto:rassolovayr@my.msu.ru)

Наиболее перспективным направлением для исследований в регенеративной медицине является разработка биорезорбируемых материалов, способных с течением времени растворяться в среде организма, постепенно замещаясь природной костной тканью. По литературным данным, реакционно-связанные материалы обладают оптимальным соотношением прочности и скорости биорезорбции. В качестве основы для реакционно-связанных материалов могут быть выбраны различные фосфаты кальция, однако, особого внимания заслуживает октакальциевый фосфат (ОКФ), который обладает высокой скоростью биорезорбции и оказывает стимулирующее воздействие на остеогенез. Таким образом, данная работа направлена на исследование реакционно-связанных материалов на основе ОКФ.

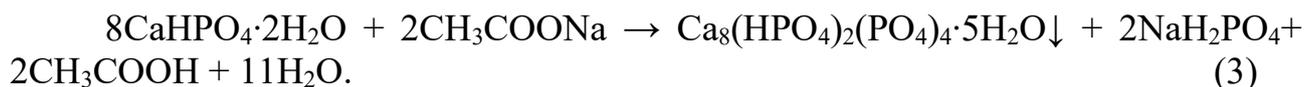
Для синтеза ОКФ использовали двухстадийный подход, который заключается в получении материала на основе брушита с дальнейшим образованием ОКФ в ацетатном буфере. При осуществлении такого подхода использовали два способа получения брушитового материала. Первый способ: образуется цемент за счет гидролиза  $\beta$ -ТКФ в растворе фосфорной кислоты (1).



Второй способ: образуется РСМ на основе брушита за счет гидролиза  $\beta$ -ТКФ и МКФМ в водном растворе (2).



Затем для получения ОКФ брушит в обоих способах подвергли гидролизу на протяжении 24 часов в ацетатном буфере при pH = 6.5 и температуре 60°C (3).



РСМ на основе ОКФ, полученный с помощью кислоты, содержит монетит и непрореагировавшие остатки  $\beta$ -ТКФ – менее растворимый фосфат по сравнению с брушитом и монетитом, из-за чего его дальнейший гидролиз в ОКФ затруднен. При использовании МКФМ с  $\beta$ -ТКФ в материале присутствуют брушит и монетит, которые можно перевести в ОКФ, подобрав подходящие условия. Следовательно, для дальнейшего исследования был выбран второй подход. При изучении зависимости содержания ОКФ, монетита и брушита от

времени синтеза (1 час, 6 часов, 12 часов, 24 часа) установили, что уже с первых часов брушит переходит в монетит, который затем с течением времени переходит в ОКФ, содержание которого достигает 65% в случае синтеза в течение 24 часов.

По данным растровой электронной микроскопии, образовавшиеся кристаллиты брушита и ОКФ обладают пластинчатой морфологией. Однако для брушита размер частиц достигает 5 мкм, в то время как для ОКФ представлен частицами субмикронного размера.

Предел прочности для брушитового материала и материала на основе ОКФ составил  $10.7 \pm 2.6$  МПа и  $6.3 \pm 1.0$  МПа соответственно, что достаточно для медицинского применения. Модуль Юнга:  $1.1 \pm 0,3$  ГПа и  $0.7 \pm 0.1$  ГПа, что не превышает жесткость костной ткани – 1-20 ГПа, следовательно, материалы не будут экранировать механическую нагрузку.

Значения рН, формируемого обоими материалами в растворе лежит в допустимом для биологического применения диапазоне, который приблизительно составляет от 6 до 8.5. Исследование растворимости в трибуфере при рН=7.4 показало меньшее значение рСа для брушитового образца, что согласуется с его большей растворимостью. Данные растровой электронной микроскопии подтверждают высокую биоактивность РСМ на основе брушита и РСМ на основе ОКФ, так как после 72-х часовой выдержки в растворе  $5 \times \text{SBF}$  при 37.7 происходит выпадение на поверхности мелких кристаллов гидроксиапатита.

Определение цитотоксичности полученных образцов было проведено с помощью сокультивирования первичной культуры стромальных клеток. При окраске на РІ-маркер уже после 24-х часов после посева клеток было обнаружено, что количество живых клеток на поверхности ОКФ больше, чем на поверхности брушита, что свидетельствует о меньшей токсичности данного материала.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-79-10210 “Градиентные макропористые скаффолды нового поколения, созданные с использованием аддитивных технологий, для тканеинженерной реконструкции комплекса различных по жесткости тканей”.

# Генерация второй гармоники и магнитооптические свойства мультиферроидных тонких пленок $h\text{-LuFeO}_3$ и $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , полученных методом МOCVD

Ратовский В.Ю.<sup>1</sup>, Нигаард Р.Р.<sup>1,2</sup>, Кауль А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия

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

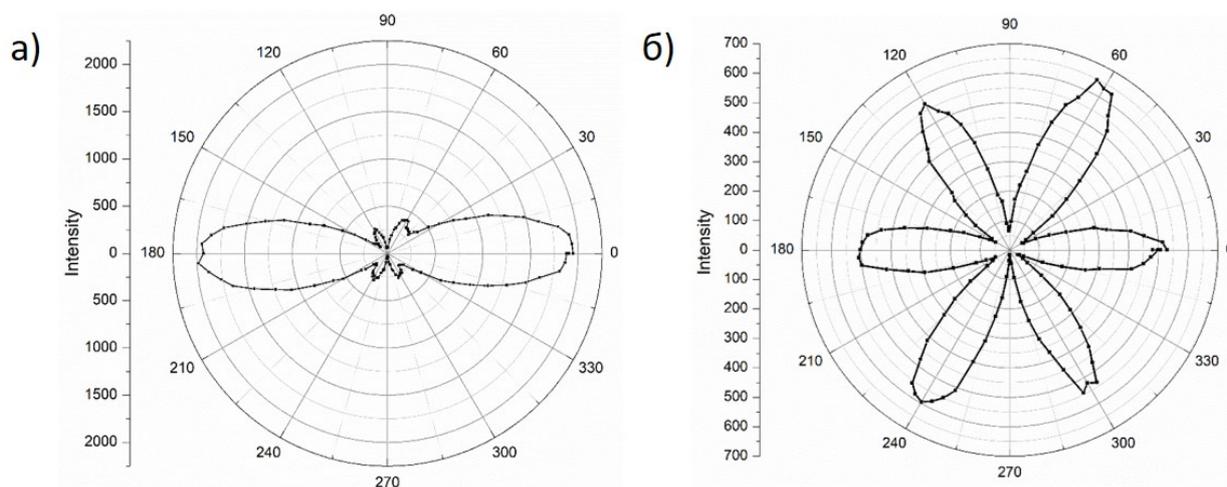
[vratovskiy@bk.ru](mailto:vratovskiy@bk.ru)

Гексагональный феррит лютеция ( $h\text{-LuFeO}_3$ ) – фаза, термодинамически неустойчивая в автономном виде, но доступная в форме тонких пленок, благодаря явлению эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках. Это соединение вызывает большой интерес за счет своих магнитоэлектрических свойств – одновременного наличия связанных между собой антиферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проблема заключается в том, что магнитный момент  $h\text{-LuFeO}_3$  очень мал и проявляется лишь при низкой температуре, однако недавно показано, что способность  $h\text{-LuFeO}_3$  образовывать слоистые эпитаксиальные гетероструктуры с ферромагнитными фазами может послужить основой для создания композитных мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Осаждение тонких пленок  $h\text{-LuFeO}_3$  с соотношением  $\text{Lu/Fe}=1$  (контроль стехиометрии осуществлялся методами РСМА и РФА) проводили при  $900^\circ\text{C}$  методом МOCVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством. Последнее основано на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсоров и дальнейшем испарении впитанного нитью раствора в двух зонах: холодной зоне испарения растворителя и нагретой зоне испарения прекурсоров, откуда пары переносились потоком горячего  $\text{Ar}$  в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы  $\text{Lu}$  и  $\text{Fe}$  с дививалоилметаном, растворителем служил толуол, кислород подавался в реактор отдельно. В качестве подложек использовали монокристаллические  $\text{YSZ}(111)$ .

Тонкие пленки фазы  $h\text{-LuFeO}_3$  толщиной от 17 до 220 нм были исследованы методами рентгеновской дифракции и генерации второй гармоники (ГВГ). На фигурах вращательной анизотропии пленок  $h\text{-LuFeO}_3$  наблюдается наличие характерной для гексагональных ферритов двухлепестковой структуры при ненулевом угле падения света (рис. 1а). При нормальном падении излучения наблюдается наличие шестилепестковой структуры (рис. 1б), запрещенной для пространственной группы  $\text{R}\bar{6}_3\text{cm}$  фазы  $h\text{-LuFeO}_3$ . Такой сигнал при нормальном

падении излучения может быть объяснен образованием на границе пленка/подложка тонкого промежуточного слоя, имеющего предположительно состав  $\text{LuFe}_2\text{O}_{4,5}$ . Малоинтенсивные рефлексии фазы такого состава наблюдаются также на рентгеновской дифракции самого тонкого образца. Таким образом, в работе впервые с помощью метода ГВГ обнаружено образование промежуточного стабилизирующего подслоя на границе раздела пленок  $h\text{-LuFeO}_3$  с подложкой  $\text{YSZ}(111)$ .



**Рис. 1.** Вращательная анизотропия ГВГ пленки  $h\text{-LuFeO}_3$  при падении излучения под углами а)  $30^\circ$  и б)  $90^\circ$ .

Для получения гетероструктур с мультиферроидными свойствами на первом этапе было проведено осаждение гетероструктур с чередующимися слоями  $h\text{-LuFeO}_3$  и оксида железа, при этом впервые продемонстрирован эпитаксиальный рост фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{LuFeO}_3$ . Полученные гетероструктуры  $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  затем отжигали при  $900^\circ\text{C}$  и  $p\text{O}_2 = 10^{-13}$  бар, которое обеспечивалось геттером  $\text{Fe}/\text{FeO}$ , находящимся при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . При этом одновременно с восстановлением слоя  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которое приводило к образованию включений  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ , происходило твердофазное взаимодействие вюстита с  $h\text{-LuFeO}_3$ : ионы  $\text{Fe}^{2+}$  диффундируют в толщу пленки  $h\text{-LuFeO}_3$  и образуют фазу  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Методами рентгеновской дифракции и ПЭМ доказано эпитаксиальное срастание образующихся слоев  $h\text{-LuFeO}_3$  и  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Полученные в работе восстановленные гетероструктуры обладают ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, что было продемонстрировано с использованием магнитооптического эффекта Керра.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Физико-технического института им.Иоффе (Санкт-Петербург) д.ф.-м.н., г.н.с. - зав.лаб. В.В.Павлову и к.ф.-м.н., с.н.с. П.А. Усачеву и к.ф.-м.н., м.н.с. В.Н. Кацу за большую помощь в изучении нелинейных и магнитооптических свойств пленок.

# Высокотемпературное электрохимическое исследование стабильности фазы диоксида ванадия

Судариков Д.А., Кауль А.Р.

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

[sудариков-денис@yandex.ru](mailto:sудариков-денис@yandex.ru)

Диоксид ванадия – перспективный материал электронной техники с фазовым переходом диэлектрик-металл. Возможность существования оксидов ванадия со всеми степенями окисления от +2 до +5, включая промежуточные, создает трудности в получении однофазного диоксида ванадия, обладающего узкой областью гомогенности. Одной из возможностей обеспечения однофазности - изопиестический отжиг пленок в равновесных  $pO_2$ -Т условиях существования. Таким образом, цель нашей работы – экспериментальное исследование температурных зависимостей равновесных давлений кислорода, ограничивающих область существования фазы  $VO_2$  как со стороны окисления и восстановления.

Сконструирована электрохимическая ячейка для измерения равновесного давления кислорода в замкнутой системе методом ЭДС с твердым кислород-проводящим электролитом - диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия (YSZ). Корректность работы ячейки подтверждена при исследовании равновесия Fe/FeO.

Проведены измерения равновесного давления кислорода для геттерных смесей  $V_8O_{15}/V_9O_{17}$ ,  $V_9O_{17}/VO_2$  и  $VO_2/V_6O_{13}$ . Полученные результаты представлены в виде зависимостей  $E=f(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ=f(T)$  и  $\lg(pO_2)=f(1/T)$ . Проведено сравнение с литературными данными о равновесиях на высоко- и низкокислородных границах существования фазы диоксида ванадия. Сделан вывод о существовании фазы  $V_9O_{17}$  в равновесии с  $VO_2$  на основе данных ЭДС.

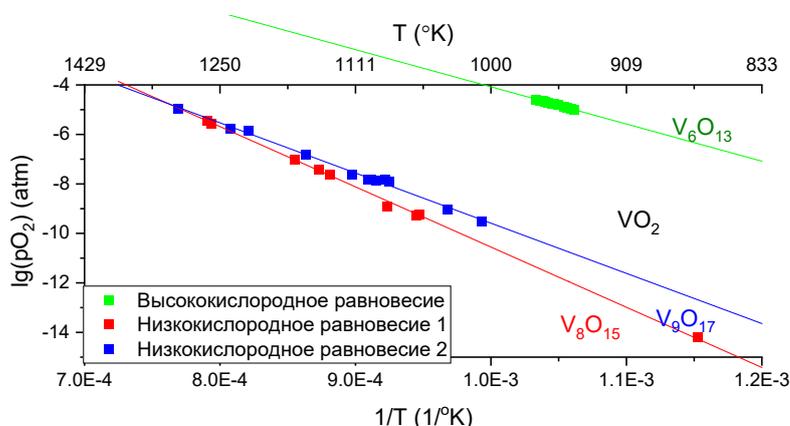


Рис. 6. Область равновесного существования  $VO_2$ , согласно полученным данным

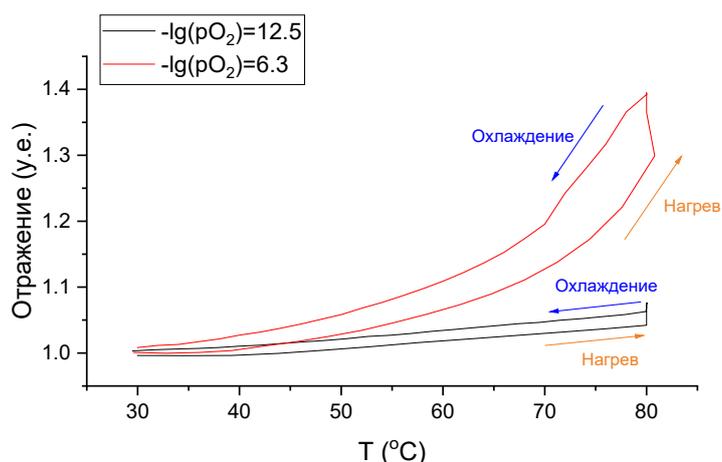
Получены значения энтальпий и энтропий для фаз  $V_8O_{15}$ ,  $V_9O_{17}$  и  $V_6O_{13}$  (таблица 1). Наблюдается хорошая корреляция с предсказанными в расчетных статьях параметрами для фаз Магнели, но значительное отклонение для  $V_6O_{13}$ ,

что находит интерпретацию с учетом структурных различий фаз Магнели и Водсли. При этом полученные нами данные для  $V_6O_{13}$  находятся в согласии с литературными данными, также полученными методом ЭДС. Представленные на рисунке 1 данные свидетельствуют о перитектоидном распаде фазы  $V_9O_{17}$  при 1053 °С. Соответствующие изменения внесены в фазовую диаграмму V-O.

**Табл. 1.** Термодинамические параметры фаз Магнели ( $V_8O_{15}$ ,  $V_9O_{17}$ ) и Водсли ( $V_6O_{13}$ )

Формула	$H^0$ [кДж/моль]	$S^0$ [Дж/моль * K]	Температурный интервал [K]
$V_8O_{15}$	$-4987.7 \pm 0.3$	$1235.1 \pm 0.3$	850-1300
$V_9O_{17}$	$-5640 \pm 9$	$1387 \pm 8$	1000-1300
$V_6O_{13}$	$-4102 \pm 2$	$901 \pm 2$	940-970

Изопиестическим отжигом пленок металлического ванадия при давлениях кислорода, соответствующих геттерным равновесиям  $V_9O_{17}/VO_2$  и  $VO_2/V_6O_{13}$  синтезированы пленки  $VO_{2-x}$  с различной кислородной нестехиометрией. Для пленки, полученной в условиях, отвечающих низкокислородной границе  $VO_2$ , отмечена значительно меньшая амплитуда изменения отражательной способности пленки в ИК диапазоне при переходе диэлектрик-металл по сравнению с пленкой, приведенной в равновесие на высококислородной границе (рис. 2).



**Рис. 7.** Зависимость отражения излучения пленкой от температуры для длины волны 10 мкм

Предложен способ и режим изопиестического отжига пленок, в ходе которого может достигаться максимальная амплитуда изменений свойств при переходе диэлектрик-металл. Контроль давления кислорода рекомендуется осуществлять геттерной смесью  $Cu/Cu_2O$ .

# Керамические материалы в системе $\text{CaNaPO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученные обжигом цементно-солевого камня

Тошев О.У.<sup>1</sup>, Стегалин Г.Л.<sup>2</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1,2</sup>.

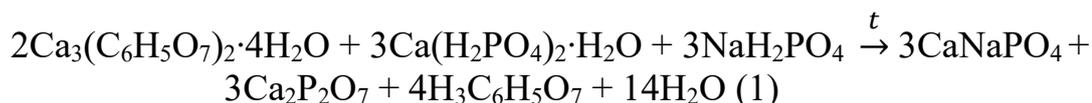
<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail: [otabektoshev0995@mail.ru](mailto:otabektoshev0995@mail.ru)

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

При регенеративном подходе лечения дефектов костной ткани в состав материалов для костных имплантатов вводят фазы, которые по сравнению с гидроксипатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  обладают большей способностью к резорбции: трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ca/P} = 1,5$ ); пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ca/P} = 1$ ); тромелит  $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$  ( $\text{Ca/P} = 0,66$ ); полифосфат кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ( $\text{Ca/P} = 0,5$ ); Na-замещенный трикальцийфосфат  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ , K-замещенный трикальцийфосфат  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ , натриевый ренанит  $\text{CaNaPO}_4$ , калиевый ренанит  $\text{CaKPO}_4$ . Необходимым элементом стратегии улучшения растворимости соединения с ионным характером химической связи является понижение энергии кристаллической решетки. Последовательная реализация этого подхода приводит к двум направлениям повышения резорбции кальцийфосфатных материалов: 1) переход к фосфатам кальция с меньшим, чем у гидроксипатита, отношением  $\text{Ca/P}$ ; 2) модификация химического состава, связанная с заменой катиона  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре фосфата, на однозарядный катион щелочного металла.

Таким образом, целью данной работы являлось получение биосовместимых керамических материалов в системе  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с заданным фазовым составом, включающим  $\beta$ -пирофосфат кальция  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , и натриевый ренанит  $\text{CaNaPO}_4$ , полученных обжигом цементно-солевого камня, изготовленного из порошковой смеси, включающей цитрат кальция тетрагидрат  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , монокальцийфосфат моногидрат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и дигидрофосфат натрия  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$ .

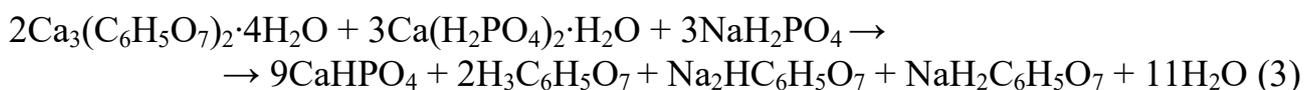
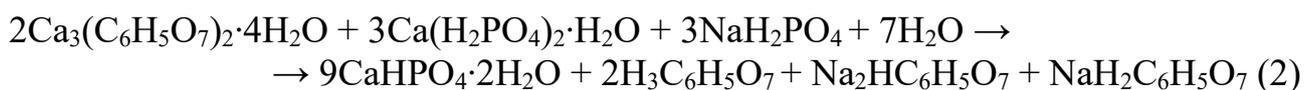
Для расчёта состава порошковой смеси использовали реакцию:



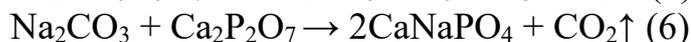
В качестве исходной смеси использовали порошки цитрата кальция тетрагидрата  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , монокальцийфосфата моногидрата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и дигидрофосфата натрия  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$  в мольном соотношении, соответствующем уравнению реакции (1). Порошковая смесь была предварительно гомогенизирована в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 минут. Для получения твердеющей пасты порошковая смесь была

смешена с водой при водо-твёрдом 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  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  был представлен брушитом  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 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 течение 1 суток до высыхания образца. Образование брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и монетита  $\text{CaHPO}_4$  происходило в результате кислотно-основного взаимодействия (реакции 2, 3):



Для получения керамики образцы цементно-солевого камня обжигали в печи при 500 – 900 °С с выдержкой 2 ч. В процессе термообработки компоненты в составе цементно-солевого камня подвергались термической деструкции, а образующиеся компоненты взаимодействовали между собой. При формировании фазового состава керамики возможно протекание следующих реакций:



Термообработка цементно-солевого камня при температуре 500 °С приводила к формированию фазового состава образца, который включал фазы  $\beta$ - $\text{CaNaPO}_4$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . После обжига при 700 °С кроме  $\beta$ - $\text{CaNaPO}_4$  были обнаружены фазы  $\beta$ - $\text{CaP}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ . После обжига при 900 °С в керамике кроме фаз  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\beta$ - $\text{CaNaPO}_4$  были обнаружены фазы  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ .

Полученные материалы в системе  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , включающие биосовместимые и резорбируемые фазы, могут быть рекомендованы для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00550.

# Поиск новых галогенидов индия в тройной системе CsI-In-I для фотовольтаики и оптоэлектроники

Умедов Ш.Т.<sup>1</sup>, Григорьева А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[shodruzumedov@gmail.com](mailto:shodruzumedov@gmail.com)

Галогенидные материалы со структурой перовскита  $ABX_3$  (где  $A^+$  и  $B^{2+}$  катионы металлов, а  $X^-$  галогенид анион) с наличием  $ns^2$  валентных электронов, обуславливающих их особые оптоэлектронные свойства, все больше привлекают интерес научного сообщества. Это вызывает интерес к синтезу и исследованию новых составов, таких как  $A_2BX_6$ ,  $A_3B_2X_9$ ,  $AB_2X_3$ ,  $A_3BX_6$ ,  $A_2B^IVX_6$ , которые могут обладать аналогичными функциональными свойствами и потенциалом применения.

В настоящее время особое внимание уделяется структурам на основе I и III валентных катионов в позициях B, которые образуют широкий спектр соединений. Однако недавние исследования показали, что только немногие пары катионов  $B^+/B^{3+}$  для  $A_2B^IVX_6$  или катион  $B^{3+}$  для  $A_3B_2X_9$  устойчивы в октаэдрическом окружении и образуют устойчивые трехмерные структуры с энергией запрещенной зоны менее 3 эВ. Идеальными кандидатами на роль катионов для структур двойных перовскитов являются  $In^+$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ , поскольку остальные катионы, согласно литературным данным, образуют неустойчивые фазы, не прямозонные или широкозонные полупроводники. Большинство соединений типов  $A_3B_2X_9$  и  $A_2B^IVX_6$  на основе  $Sb^{3+}$  или  $Bi^{3+}$  были получены экспериментально ранее, практическая значимость некоторых из них подтверждена на практике. Однако неизученными остаются соединения  $A_3B_2X_9$  и  $A_2B^IVX_6$  на основе индия [1]. Ранее были синтезированы только сложные хлориды и бромиды общего состава  $Cs_2In^+In^{3+}X_6$  [2]. Кроме того, ранее сообщалось, что согласно теоретическим расчетам, состав  $Cs_2In^+In^{3+}I_6$  ( $CsInI_3$ ) с кубической структурой показывает инверсию зон выше уровня Ферми, что означает для этого соединения свойства топологического изолятора [3]. В данной работе нами были исследованы фазовые равновесия в тройной системе CsI-In-I с целью уточнения фазовых равновесий и синтеза новых составов галогенидов индия, ранее не известных или изученных поверхностно.

Твердофазным методом был проведен ряд синтезов с различными соотношениями компонентов CsI-In-I при температурах 300 °C, 450 °C и 620 °C с предполагаемыми составами:  $Cs_3InI_6$ ,  $Cs_2InI_5$ ,  $Cs_3In_2I_9$ ,  $Cs_2In^+In^{3+}I_6$  и  $CsInI_4$ . Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии,

сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным микроанализом, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно результатам фазового анализа получено соединение  $\text{Cs}_2\text{In}^+\text{In}^{3+}\text{I}_6$  ( $\text{CsInI}_3$ ), которое, как мы предполагаем, изоструктурно хлоридным и бромидным аналогам. Оптическая ширина запрещенной зоны данного галогенида, рассчитанная из спектров оптического поглощения по прямозонной модели 1,82 эВ, а по не прямозонной модели 1.95 эВ. Для соединения характерна высокая интенсивность флуоресценции при ~600 нм (энергия возбуждения 312 нм). При исследовании оптических свойств ранее известного соединения  $\text{CsInI}_4$ , являющегося ионной жидкостью, наблюдается люминесценция в ИК области при ~1150 нм благодаря наличию дефектных уровней в запрещенной зоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00585).

- [1] Wen-hui Guo, Jun-jie Shi, Yao-hui Zhu, Meng Wu, Juan Du, Yu-lang Cen, Shi-ming Liu, and Shu-peng Han. *Physical Review Applied*, 2020, 13, 024031.
- [2] Kyle M. McCall, Daniel Friedrich, Daniel G. Chica, Weizhao Cai, Constantinos C. Stoumpos, Grant C. B. Alexander, Shanti Deemyad, Bruce W. Wessels, and Mercuri G. Kanatzidis. *Chemistry of Materials*, 2019, 31, 22, 9554–9566.
- [3] Chang-Jong Kang and Gabriel Kotliar, *Bulletin of the American Physical Society*, 2020, M43.00005.

# Синтез и люминесцентные свойства легированного гидроксолактата иттрия

Цзя Ч.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

*great.nlncka@yandex.com*

Гели, образованные сеткой нановолокон, очень редки для неорганических соединений. К настоящему времени в литературе известны только гели на основе волокон оксигидроксида ванадия, фосфата церия (IV) и гидроксолактата иттрия. Механизм образования таких гелей малоизучен, предполагается, что важную роль в нем играет полимеризация соответствующих комплексов металлов. Получаемые волокнистые структуры перспективны для создания сорбционных, каталитических, мембранных и сенсорных материалов. Из гелей, образованных сеткой волокон, получают ксерогели и аэрогели с рекордно низкими значениями плотности (до 1 мг/см<sup>3</sup>) и рекордно высокими значениями пористости (>99 %) материала.

Гидроксо соединения иттрия интересны возможностью легирования другими лантанидами для получения сенсорных материалов. Так, легирование слоистого гидроксида иттрия катионами тербия приводит к люминесценции в видимой области спектра, что используют как аналитический сигнал для определения соединений Cr(IV) в водных растворах с пределом обнаружения до 10<sup>-6</sup> М. Легирование слоистого гидроксида иттрия катионами Се<sup>3+</sup> позволило создать на основе полученного соединения датчик окислительно-восстановительного потенциала [1].

Целью данной работы стала разработка методик синтеза и исследование люминесцентных свойств гидроксолактата иттрия, легированного катионами Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и Се<sup>3+</sup>. Для достижения цели были выполнены следующие задачи: 1. Проведение гомогенного гидролиза катионов Y<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и Се<sup>3+</sup> в присутствии L-молочной кислоты. 2. Сушка продуктов гидролиза на воздухе и в сверхкритическом СО<sub>2</sub>. 3. Проведение взаимодействия полученных ксерогелей и аэрогелей с водными растворами и парами бензолкарбоновых кислот и их солей. 4. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов методами РФА, РСМА, РЭМ, БЭТ и люминесцентной спектроскопии.

Гидролиз хлорида иттрия в присутствии L-молочной кислоты и катионов Eu<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> приводит к образованию смеси трилактата и гидроксолактата иттрия. В случае гидролиза в присутствии катионов Се<sup>3+</sup> образования кристаллического лактата не наблюдается, однако наблюдается завышение реального содержания Се<sup>3+</sup> в гидроксолактате иттрия по отношению к

номинальному. Показано, что водные растворы солей карбоновых кислот (бензоат калия, терефталат калия, фталат калия и изофталат калия) сенсibiliзируют люминесценцию ксерогелей гидроксолактатов иттрия, легированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  возрастает с концентрацией соли, показывая максимальную чувствительность по отношению к изменению содержания терефталат-аниона в растворе. Сенсibiliзации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в составе гидроксолактата иттрия парами фталевой кислоты при 80 °C не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00041.

1. Xiang, Y., Yu, X. F., He, D. F., Sun, Z., Cao, Z., & Wang, Q. Q. (2011). Synthesis of Highly Luminescent and Anion-Exchangeable Cerium-Doped Layered Yttrium Hydroxides for Sensing and Photofunctional Applications. *Advanced Functional Materials*, 21(22), 4388-4396.

# Изучение структуры и люминесцентных характеристик тербий-европиевых терефталатных металл-органических каркасов

Шаульская М.Д.<sup>1</sup>, Гребенюк Д.И.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[maria.shaulskaia@chemistry.msu.ru](mailto:maria.shaulskaia@chemistry.msu.ru)

К настоящему моменту предложено множество различных термочувствительных материалов для использования в качестве датчиков температуры. Тем не менее большинство предложенных систем имеет ряд недостатков: необходимость физического контакта с измеряемым объектом, наличие электрических модулей связи и большие размеры – все это не удовлетворяет современному уровню техники, особенно когда речь идёт о дистанционном измерении, микро- или наномасштабах объекта, измерениях в магнитном поле. Термолюминесцентные датчики способны не только преодолеть эти проблемы, но и привнести ряд важных уникальных качеств – высокие точность и чувствительность, быстрый отклик и независимость от концентрации датчика в случае использования логометрических систем, где измеряемый параметр – отношение интенсивностей различных полос люминесценции.

В качестве потенциальных люминесцентных термометров в работе рассматриваются смешанно-лантанидные металл-органические каркасы двух структурных типов -  $\text{Ln}_5(\text{bdc})_{7,5}(\text{DMF})_4$  и  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ ),  $\text{H}_2\text{bdc}$  – терефталевая кислота,  $\text{DMF}$  – диметилформамид.

В рамках работы успешно синтезированы и подробно охарактеризованы новые изоструктурные каркасы. Для  $\text{Tb}_5(\text{bdc})_{7,5}(\text{DMF})_4$  уточнена структура по порошковым данным, для  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Tb}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – получены монокристаллы и решена структура из данных рентгеноструктурного анализа.

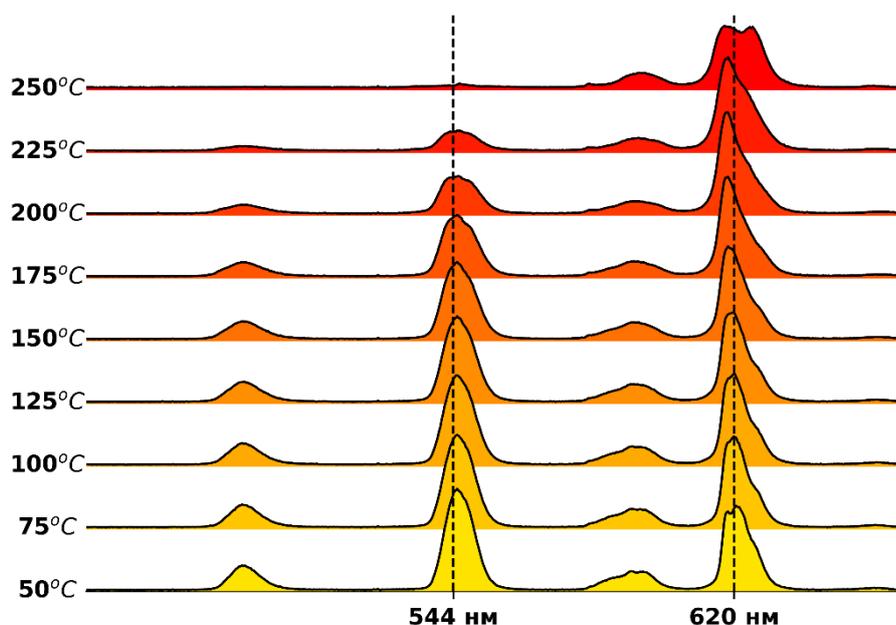
Установлено, что структура  $\text{Tb}_5(\text{bdc})_{7,5}(\text{DMF})_4$  построена из полимерных цепочек атомов тербия, связанных линейно через атомы кислорода  $\text{BDC}^{2-}$ . Цепочки объединены в каркас также через анионы  $\text{BDC}^{2-}$ , образуя регулярную гексагональную упаковку цепей. Молекулы  $\text{DMF}$  находятся в пустотах.

Кристаллическая структура  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Tb}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образована биядерными кластерами тербия, связанными между собой карбоксильными группами от 4  $\text{BDC}^{2-}$ . Биядерные фрагменты  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_4]^{2-}$  связаны между собой анионами  $\text{BDC}^{2-}$  в трёхмерный анионный каркас. Поры содержат  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  для компенсации заряда и 2 некоординированные молекулы воды, образующие систему водородных связей с атомами кислорода

терефталатных лигандов. Также, в пустотах находятся координированные молекулы DMF.

Методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function) исследованы структурные превращения каркаса  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Tb}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при последовательном удалении молекул гостей  $\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ\text{C}$ ), DMF ( $250^\circ\text{C}$ ) и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  ( $400^\circ\text{C}$ ). Полученные данные указывают на сохранение основного структурного мотива каркаса вплоть до  $400^\circ\text{C}$ .

Исследования температурно-зависимой люминесценции в условиях динамического вакуума в интервале  $50\text{-}250^\circ\text{C}$  для каркасов  $\text{Ln}_5(\text{bdc})_{7,5}(\text{DMF})_4$ ,  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ ) выявили значительные изменения в спектрах эмиссии при удалении молекул гостей (рис. 1). В результате, зависимости отношения интенсивностей сигналов линий европия и тербия ( $I_{620\text{ нм}}/I_{544\text{ нм}}$ ) от температуры показывают резкий излом в области отщепления молекул гостя, что позволяет использовать отношение  $I_{620\text{ нм}}/I_{544\text{ нм}}$  в качестве аналитического сигнала.



**Рис. 1.** Спектры люминесценции в температурном интервале  $50\text{-}250^\circ\text{C}$  с шагом  $25^\circ\text{C}$  для  $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[(\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9})_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

# Интеркаляция в слоистый гидроксид иттрия фосфорилпорфирина и малонатов переходных металлов

Шейченко Е.Д.<sup>1,2</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>1</sup>, Волостных М.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991  
Москва, Ленинский пр-т*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
101000, Москва, ул. Мясницкая, 20*

<sup>3</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, 119071 Москва,  
Ленинский пр-т  
[kseterina@yandex.ru](mailto:kseterina@yandex.ru)*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических) и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Особый интерес вызывает возможность интеркаляции в СГ РЗЭ анионных макромолекул и комплексов переходных металлов, поскольку так удастся избежать агрегации и повысить термическую и химическую устойчивость интеркалатов, а также исследовать их магнитные и электромагнитные взаимодействия с катионами РЗЭ.

Порфирины – макроциклические соединения, обладающие широким спектром фотохимических и фотофизических свойств, перспективные для создания материалов для фотодинамической терапии рака (ФДТ), сенсорики, катализа и солнечных батарей. Для получения анионных форм порфиринов синтезируют их производные с функциональными терминальными группами. К настоящему времени в СГ РЗЭ интеркалированы только сульфотированные производные порфиринов. Особой интерес вызывает интеркаляция фосфорильных производных порфиринов в СГ РЗЭ, поскольку они обладают большим зарядом и сродством к катионам РЗЭ чем сульфотированные производные порфиринов.

Одним из простейших примеров анионных комплексов переходных металлов являются комплексы переходных металлов с малоновой кислотой и её производными, которые могут использоваться для получения сверхпроводников, как компоненты селективных сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии, катализаторов или прекурсоров для сложных оксидов с РЗЭ.

Целью данной работы стала интеркаляция в слоистый гидроксид иттрия малонатов меди и хрома, а также 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(этоксифосфорил)фенил]порфирина (ТРРР). Для реализации поставленной задачи был выполнен ряд задач, включая проведение анионообменных реакций слоистого гидроксонитрата иттрия с водными растворами малонатов

меди и хрома; проведение гидролиза хлорида иттрия в присутствии 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(этоксифосфорил)фенил]порфирина в гидротермальных условиях при 110 °С; анализ полученных соединений методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии РЭМ, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Впервые в слоистый гидроксид иттрия были интеркалированы анионные комплексы малонатов переходных металлов (бутилмалонат и дималонат меди [1] и циклобутилмалонат хрома [2]), а также впервые полученный 5,10,15,20-тетраakis [n-(этоксифосфорил)фенил]порфирин. Показано, что малонаты переходных металлов интеркалируются в слоистый гидроксид иттрия уже при комнатной температуре. Согласно данным РФА, размер межслоевого расстояния слоистого гидроксида иттрия коррелирует со стехиометрией и размером заместителя малоната интеркалируемого комплекса. Показано, что TRPP люминесцирует в матрице слоистого гидроксида иттрия.

[1] E. S. Bazhina, M. A. Shmelev, A. A. Korlyukov, M. A. Kiskin, and I. L. Eremenko, *Russian J. of Coord. Chem.*, 2021, Vol. 47, No. 2, p. 105–116

[2] N. V. Gogoleva, E. N. Zorina-Tikhonova, A. S. Bogomyakov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, p. 547–562

## **Секция 4**

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

# Новый селенит-хлорид стронция марганца $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ : синтез и магнитные свойства

Астахов Н.В.<sup>1</sup>, Моськин А.В.<sup>1,4</sup>, Козлякова Е.С.<sup>3,4</sup>, Бердоносков П.С.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>4</sup> НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

[nickavit@yandex.ru](mailto:nickavit@yandex.ru)

Среди объектов изучения лаборатории направленного неорганического синтеза особое место занимают вещества, обладающие низкоразмерным магнетизмом. Благодаря экзотическому строению их кристаллической решетки, в таких материалах проявляются магнитные корреляции ближнего порядка. Анизотропия магнитных свойств потенциально позволяет использовать такие вещества, например, для управления теплопереносом [1] и в качестве материала для квантовых компьютеров.

Примером таких соединений могут выступать изоструктурные фазы состава  $\text{Sr}_2\text{Me}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  (Me=Co, Ni, Cu), с реализующимися в них одномерными цепочками Me-O-Se-O-Me. Поэтому особый интерес представляет состав  $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  в котором магнитные ионы имеют большое значение спина  $S = 5/2$ , что поможет расширить и обобщить фундаментальные знания, а также вывести новые закономерности магнитного взаимодействия сложных магнитных систем.

В данной работе представлен метод синтеза новой фазы  $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ , ее характеристика методами структурного анализа, ДТА, ИК спектроскопии и получение ее магнитных характеристик.

Целевая фаза получена твердофазным синтезом в вакуумированной кварцевой ампуле из селенита стронция и безводного хлорида марганца (II). Структура нового соединения уточнена методом Ритвельда.  $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/n$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.45700(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.40651(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.56244(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.8829(4)^\circ$ , объем ячейки  $438.37(9) \text{ \AA}^3$ . Указанная фаза устойчива на воздухе до  $500^\circ\text{C}$  и в атмосфере аргона до  $550^\circ\text{C}$ . Механизм разложения сложный, ступенчатый.

Новая фаза изоструктурна другим представителям семейства  $\text{Sr}_2\text{Me}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  (Me = Co, Ni, Cu). Катион марганца находится в октаэдре  $\text{MnO}_4\text{Cl}_2$ , где атомы хлора находятся в аксиальных позициях. Окружение стронция представляет собой восьмивершинную антипризму  $\text{SrO}_6\text{Cl}_2$ . Атомы

селена образуют селенитные группировки, которые дополнительно связывают полиэдры стронция. При этом наблюдаются ажурные слои из антипризм  $\text{SrO}_6\text{Cl}_2$ , а октаэдры  $\text{MnO}_4\text{Cl}_2$  между этими слоями образуют цепочки.

Измеренные зависимости магнитной восприимчивости от температуры показывают, что вещество проявляет антиферромагнитные свойства, при температуре  $T_N = 2,81$  К происходит фазовый переход второго рода. Этот переход подтверждается и на графике зависимости теплоемкости от температуры, где есть четко выраженный излом при той же температуре.

Также в докладе проводится сравнение новой фазы  $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  с другими представителями этого семейства.

Работа выполнена при поддержке программы Р220 Правительства России по проекту № 075-15-2021-604.

[1] Hess, C. Heat conduction in low-dimensional quantum magnets. Eur. Phys. J. Spec. Top. 2007, 151, 73–83.

# Настройка анионной подструктуры иодовисмутатов предельных циклических диаминов

Быков А.В.<sup>1</sup>, Шестимерова Т.А.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[bykov.andrey.sw@gmail.com](mailto:bykov.andrey.sw@gmail.com)

Иодидные комплексы висмута с органическими катионами рассматриваются как потенциальные нетоксичные и стабильные светопоглощающие материалы для перовскитной фотовольтаики. [1] Более того, для представителей этого класса соединений обнаружены сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, нелинейно-оптическая активность, привлекательная широкополосная люминесценция, фото-, термо- и сольватохромизм, благодаря чему на основе гибридных иодовисмутатов рассматривается возможность разработки более прогрессивных светодиодов, фотосенсоров, рентгеновских детекторов, различных устройств памяти. [1-4]

Гибридные иодовисмутаты обладают огромным разнообразием анионных подструктур за счет сочленения элементарных строительных блоков – октаэдров  $\text{BiI}_6$  различными способами. При этом в зависимости от природы органического катиона и условий синтеза формируются как 0D комплексные анионы с нуклеарностью от 1 до 8, так и 1D или 2D анионы. [2] В настоящий момент нерешенной проблемой остается невозможность для большинства объектов предсказать строение комплексного аниона в зависимости от выбора органического катиона и условий синтеза. Однако на отдельных примерах было показано, что использование схожих по природе катионов разного размера позволяет получать соединения, с различной степенью искажения одинаковых анионных подструктур, которые определяют значение ширины запрещенной зоны и ряд других характеристик соединений. [5] Сочетание широкого круга функциональных свойств и «гибкости» структуры позволяет предполагать возможность направленного синтеза иодидных комплексов висмута с заданными свойствами, разработке подходов к которому посвящена данная работа.

Проблема непредсказуемости строения аниона связана с эпизодическим характером ранних исследований. В данной работе мы систематически подошли к изучению систем, в которых катионами выступают сильные азотистые основания – гомопиперазиний ( $\text{HpipeH}_2^{2+}$ ) и пиперазиний ( $\text{PipeH}_2^{2+}$ ), образующие водородные связи  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  и выступающие в роли «структуронаправляющих агентов». Установлено, что при кристаллизации из водных растворов  $\text{HpipeH}_2^{2+}$  и  $\text{PipeH}_2^{2+}$  выступают в качестве темплатов, промотируя образование дискретных моноядерных анионов  $[\text{BiI}_6]^{3-}$  и биядерных  $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ , а также 1D-полимерных  $\{\text{BiI}_4\}^-$ . Детальное исследование влияния условий синтеза на состав и строение иодовисмутатов показало, что уменьшение стехиометрического соотношения органический катион/ $\text{BiI}_3$  и/или снижение

концентрации водного раствора HI приводит к увеличению степени конденсации октаэдров  $\text{BiI}_6$  в комплексных анионах.

Использование полииодида гомопиперазина  $(\text{HpipeH}_2)\text{I}(\text{I}_3)$  при синтезе в ацетонитриле позволяет направленно вводить в структуру полииодидные фрагменты. В избытке  $(\text{HpipeH}_2)\text{I}(\text{I}_3)$  формируется анионная подструктура, состоящая из дискретных октаэдров  $[\text{BiI}_6]^{3-}$  и изолированных  $\text{I}_3^-$ . При эквимольном соотношении реагентов наблюдается связывание характерных дискретных анионов  $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$  мостиковыми молекулами  $\text{I}_2$  в псевдоцепи  $\{[\text{Bi}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)\}^{4-}$  за счет образования слабых связей  $\text{I}\cdots\text{I}$ , что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Кроме того, уменьшение соотношения  $\text{HpipeH}_2^{2+}/\text{BiI}_3$  в неводной среде позволяет формироваться дискретному гексаядерному аниону  $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ , вместо 1D цепей.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00280.

[1] S. Attique, N. Ali, S. Ali, R. Khatoun, N. Li, A. Khesro, S. Rauf, S. Yang, H. Wu. *Advanced Science* 7(13) (2020) 1903143.

[2] S.A. Adonin, M.N. Sokolov, V.P. Fedin. *Coordination Chemistry Reviews* 312 (2016) 1-21.

[3] R. Jakubas, M. Rok, K. Mencil, G. Bator, A. Piecha-Bisiorek. *Inorganic Chemistry Frontiers* 7(10) (2020) 2107-2128.

[4] K.M. McCall, V. Morad, B.M. Benin, M.V. Kovalenko. *ACS Materials Letters* 2(9) (2020) 1218–1232.

[5] A.J. Dennington, M.T. Weller. *Dalton Transactions* 47(10) (2018) 3469-3484.

## Иодидные и полииодидные комплексы Sb(III) и Bi(III) с гидроксипиперидинами

Васильев А.А.<sup>1</sup>, Быков А.В.<sup>1</sup>, Шестимерова Т.А.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия, e-mail

[ArsAV2003@yandex.ru](mailto:ArsAV2003@yandex.ru)

В последнее время активно разрабатываются новые светопоглощающие материалы на основе гибридных галогенметаллатов. На данный момент эффективность солнечных элементов такого типа может достигать 25,7%. В основном используются соединения на основе свинца, обладающие высокой токсичностью и низкой устойчивостью. Решением этих проблем может быть замена Pb(II) электронными аналогами – Sb(III) и Bi(III). Иодидные соединения сурьмы и висмута с органическими катионами, помимо светопоглощающих и полупроводниковых свойств, могут проявлять нелинейно-оптическую активность или люминесцентные свойства [1].

Основным требованием к материалам-кандидатам является небольшая ширина запрещенной зоны, которая уменьшается при увеличении размерности структуры аниона. Этого добиваются, варьируя условия синтеза и подбирая катионы, например, организующие структуру за счет темплатного эффекта. Использование аминоспиртов в синтезе галогенметаллатов позволяет задействовать в формировании системы слабых взаимодействий две функциональные группы, не увеличивая заряд катиона. В данной работе в качестве катионов были выбраны 3- и 4-гидроксипиперидины (3- и 4-Piperidinol).

Синтез иодантимонатов и иодовисмутатов проводился кристаллизацией из растворов HI, при этом варьировалось соотношение  $MI_3$  ( $M = Sb, Bi$ ) и  $x$ -Piperidinol ( $x = 3, 4$ ) и концентрация кислоты. Было показано, что для катионов гидроксипиперидиния из растворов иодоводородной кислоты образуются тетраядерные галогенметаллаты  $(x\text{-PiperidinolH})_4[M_4I_{16}] \cdot nH_2O$  с одинаковыми анионными подструктурами из дискретных  $[M_4I_{16}^{4-}]$ , состоящих из четырёх октаэдров  $MI_6$ , соединённых между собой общими рёбрами, но с различными катионными подструктурами, представленными в виде ансамблей из четырех молекул катиона. В случае соединений Sb, структура также включает в себя координационно связанную воду.

Также увеличения размерности структуры и уменьшения ширины запрещенной зоны добиваются введением полииодидных фрагментов, связывающих дискретные кластеры галогенметаллатов. Для получения полииодидов, в раствор добавлялось стехиометрическое количество  $I_2$ .

Введением мостиковых молекул галогена были получены соединения с общей формулой  $(3\text{-PiperidinolH})_3\{[M_2I_9](I_2)\}$ , в которых дискретные биядерные

анионы  $[M_2I_9]^{3-}$  связаны галогенной связью с мостиковыми молекулами  $I_2$ , образуя бесконечные цепи. Сравнением с литературными данными для аналогичных соединений было подтверждено, что введение мостикового иода уменьшает ширину запрещенной зоны.

Рост концентрации кислоты и увеличение количества  $I_2$  в растворе, в зависимости от условий, может приводить как к кристаллизации комплексов, сочетающих моноядерные  $[MI_6]^{3-}$  и  $I_3^-$ , так и к формированию полиядерных анионов различного строения, а также 1D-анионов  $\{MI_5\}^{2-}$ .

Были получены соединения, отвечающие формуле  $(x\text{-PiperidinolH})_4(H_3O)\{SbI_5\}_2(I_3)$ , анионная подструктура которых состоит из цепей  $\{SbI_5\}^{2-}$  и дискретных фрагментов  $I_3^-$ . Также, для 4-гидроксипиперидина были получены еще 2 соединения:  $(4\text{-PiperidinolH})_6(H_3O)_2[SbI_6]_2(I_3)(I)(I_2)_2 \cdot H_2O$ , в котором анион состоит из дискретных октаэдров  $[SbI_6]^{3-}$ , попарно связанных полииодидными фрагментами;  $[(4\text{-PiperidinolH})_2(SbI_5)][(4\text{-PiperidinolH})_3H_3O][SbI_5(I_3)](I_3)$ , структура которого включает как цепи  $\{SbI_5\}^{2-}$ , так и дискретные октаэдры  $[SbI_5(I_3)]^{3-}$ , в которых один из иодов заменен на  $I_3^-$ .

Полученные соединения охарактеризованы структурно, причем часть из них при помощи синхротронного излучения, исследована их термическая устойчивость, для некоторых соединений получены спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено данными КР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280

[1] Dennington A.J., Weller M.T., *Dalt. Trans.*, **2018**. 47, 10, 3469-3484.

# Новый алюмофосфат $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ и его структурное родство с минералом тинслейитом

Верченко П.А., Якубович О.В., Кирюхина Г.В.

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

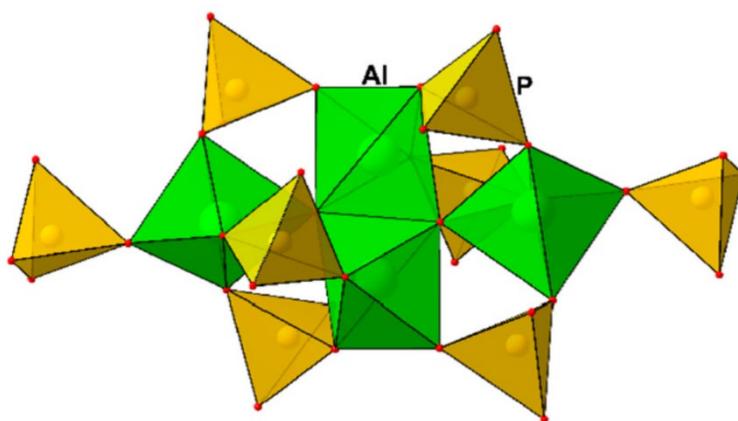
[yapoletta@mail.ru](mailto:yapoletta@mail.ru)

Природные фазы состава Al-P-O-(H) в большинстве являются гипергенными минералами осадочных пород; они также встречаются в зонах выветривания и в поздних гидротермальных формациях. Несмотря на то, что такие минералы содержат воду в различных формах, они часто имеют довольно плотные кристаллические постройки. Например, в структурах аугелита,  $\text{Al}_2(\text{OH})_3[\text{PO}_4]$  и сенегалита,  $\text{Al}_2(\text{OH})_3[\text{PO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  полиэдры алюминия связаны по граням, в структуре троллеита,  $\text{Al}_4(\text{OH})_3[\text{PO}_4]_3$  – по граням и вершинам с образованием катионных фрагментов различной размерности: слоев или колонок. Фосфатные тетраэдры объединяют катионные фрагменты в каркас. Богатые водой алюмофосфаты характеризуются микропористой архитектурой с пустотами и каналами, содержащими молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (вавеллит,  $\text{Al}_3(\text{OH})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , кингит,  $\text{Al}_3(\text{OH})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и др.). В кристаллических структурах минералов с соотношением Al:P = 1 (варисцит и метаварисцит,  $\text{Al}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , берлинит  $\text{Al}[\text{PO}_4]$ ), все вершины алюминиевых полиэдров поделены с фосфатными тетраэдрами [1].

Монокристаллы нового алюмофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$  были получены в условиях гидротермального синтеза и изучены методом дифракции рентгеновских лучей (Xcalibur-S-CCD, Mo-K $\alpha$ -излучение):  $a = 9.9927(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8811(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7005(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.155(4)^\circ$ ,  $P2_1/c$ ,  $R = 0.022$ . Отличительной особенностью их кристаллической структуры являются центросимметричные тетрамеры (рис. 1), сложенные полиэдрами  $\text{AlO}_5$ , связанными по общему ребру и вершинам. Бипирамиды  $\text{AlO}_5$  делят остальные вершины с тетраэдрами  $\text{PO}_4$  и образуют двупериодичные блоки, перемежающиеся со слоями из катионов  $\text{Na}^+$  с примесью молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Отметим, что многообразие структурных топологий алюмофосфатов связано как с различным способом сочленения тетраэдров  $\text{PO}_4$  и полиэдров Al, так и с разнообразием координационных полиэдров алюминия – тетраэдров, октаэдров, тригональных бипирамид или тетрагональных пирамид. Пятивершинные полиэдры из атомов кислорода, окружающих катион Al, встречаются реже, чем тетраэдры  $\text{AlO}_4$  или октаэдры  $\text{AlO}_6$  [2].

Слоистая кристаллическая структура алюмофосфата  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$  близка каркасной структуре минерала тинслейита,  $\text{KAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Основное различие между ними заключается в типе координации алюминия кислородными атомами. Как было описано выше,



**Рис. 1.** Тетрамер, образованный бипирамидами  $AlO_5$ , соединенными по общему ребру и вершинам, в окружении тетраэдров  $PO_4$ .

кластеры бипирамид  $AlO_5$  (рис. 1) являются основными строительными единицами соединения  $Na_2Al_2O(PO_4)_2 \cdot 0.12H_2O$ . Схожие кластеры, но сконструированные из октаэдров  $AlO_4(OH)_2$  и  $AlO_4(OH)(H_2O)$ , образуют кристаллическую структуру тинслейита. Топологии обеих алюмофосфатных подрешеток идентичны в пределах слоев  $bc$ ; количество и распределение щелочных катионов  $Na^+$  или  $K^+$  и молекул воды различны. Значительно отличающиеся размеры ионных радиусов  $Na^+$  и  $K^+$  определяют здесь не только тип координации Al атомами O с целью обеспечить необходимое окружение того или иного щелочного металла. Они также определяют периодичность анионной постройки алюмофосфатов: это чередующиеся вдоль направления  $[100]$  алюмофосфатные слои, переложенные ионами  $Na^+$  в структуре новой фазы, или каркас с каналами, заполненными в два раза меньшим количеством катионов  $K^+$  в случае тинслейита.

Синтез алюмофосфата натрия в мягких гидротермальных условиях, а также топологическое сходство его структуры со структурой минерала тинслейита и ряда его структурных, в том числе природных, аналогов позволяют предположить высокую вероятность существования минерального эквивалента фазы  $Na_2Al_2O(PO_4)_2 \cdot 0.12H_2O$  [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-1613.2021.1.5.

[1] Strunz, H.; Nickel, E.H. *Strunz Mineralogical Tables*; E. Schweizerbart'sche: Stuttgart, Germany, 2001

[2] Yakubovich, O.V.; Kiriukhina, G.V.; Volkov, A.S.; Dimitrova, O.V.; Borovikova, E.Y. Novel aluminophosphate  $Na_6[Al_3P_5O_{20}]$  with the original microporous crystal structure established in the study of a pseudomerohedric microtwin. *Acta Cryst.* 2021, 77, 232–240.

[3] Yakubovich, O.; Kiriukhina, G.; Verchenko, P.; Simonov, S.; Volkov, A.; Dimitrova, O. Na-alternative to tinsleyite obtained under hydrothermal conditions: crystal structure and comparative crystal chemistry. *Minerals* 2022, 12, 542.

# Новые сложные витлокитоподобные ванадаты стронция-индия-бария

Галлямов Э.М., Барышникова О.В., Марагаева В.Н., Лазорьяк Б.И.

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

[e.m.gallyamov@gmail.com](mailto:e.m.gallyamov@gmail.com)

Синтезированы, охарактеризованы и исследованы различные свойства твердых растворов  $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (табл. 1). Эта система была получена стандартным методом высокотемпературного твердофазного синтеза с промежуточным увеличением площади контакта твердофазных частиц путем гомогенизации смеси в агатовой ступке. Параметры ячейки были определены по данным порошковой дифракции методом Ле Бейля с использованием программы JANA2006.

Полученные твердые растворы проявляют нелинейно-оптические свойства, значительно превосходящие кварцевый эталон. Также отмечено изменение температуры фазового перехода параэлектрическая  $\rightarrow$  сегнетоэлектрическая фаза по сравнению с уже известным ванадатом стронция-индия [1]. Проведён СЭМ анализ с ЭДРС детектированием, образцы показали хорошую дисперсность и соответствие рассчитанного состава полученному в пределах погрешности.

Таким образом, расширена область знаний о твердых растворах ванадатов стронция и определены для них некоторые корреляции состав-структура-свойства; сделан вывод о возможности получения материалов на основе этих твердых растворов.

**Табл. 1.** Интенсивность сигнала генерации второй оптической гармоники и объем элементарной ячейки для некоторых образцов твердых растворов.

	$\text{Sr}_{8.5}\text{Ba}_{0.5}\text{In}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Sr}_8\text{BaIn}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Sr}_{7.5}\text{Ba}_{1.5}\text{In}(\text{VO}_4)_7$
$I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$	10	11	10
Объем элементарной ячейки	$4309.67(5) \text{ \AA}^3$	$4337.0(2) \text{ \AA}^3$	$4367.0(2) \text{ \AA}^3$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00929 и в рамках государственного задания "Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности" № АААА-А21-121011590086-0.

[1] Alexei A. Belik, Dina V. Deyneko, Oksana V. Baryshnikova, Sergey Yu. Stefanovich, Bogdan I. Lazoryak. *RSC Advances* 10 (2020) 10867-10872.

# Синтез, кристаллическое строение и свойства смешанных арсенидов семейства 122 $Ba(T'T'')_2As_2$

Гиппиус А.А.<sup>1</sup>, Богач А.В.<sup>2</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 ГСП-1, Москва, Россия

[alexeygippius@yandex.ru](mailto:alexeygippius@yandex.ru)

Пниктиды семейства 122, кристаллизующиеся в структурном типе  $ThCr_2Si_2$  (рис. 1), известны относительно давно, однако стали особенно интересны научному мировому сообществу с 2008 года в связи с их магнитными свойствами и открытием в данном семействе высокотемпературных сверхпроводников, а также возможности варьирования данных свойств за счёт замещения в позиции щелочноземельного и переходного металлов [1]. В настоящий момент в литературе широко представлены работы по синтезу и исследованию данных соединений с разными d-металлами, например, [2], однако отсутствуют работы, посвящённые замене железа на смесь ( $T'T''$ ), где  $T'$  – d-металл с числом валентных электронов меньше, чем у железа,  $T''$  – d-металл с числом валентных электронов больше, чем у железа.

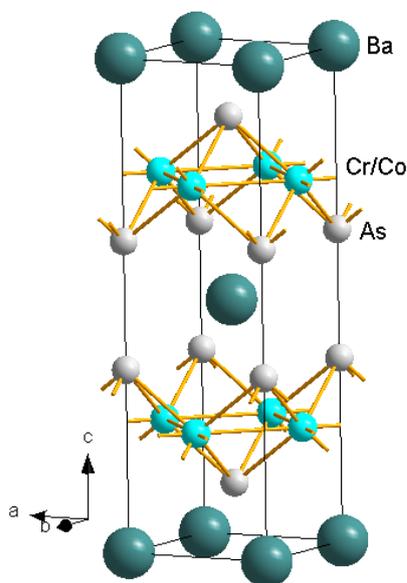


Рис. 1. Кристаллическое строение  $Ba(Cr_{0.23}Co_{0.77})_2As_2$ .

В представленной работе были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы состава  $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ . Согласно данным рентгеновской дифракции и результатам рентгеноспектрального микроанализа

(РСМА), полученные поликристаллические образцы кристаллизуются в структурном типе  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ), при этом содержание кобальта (x) составляет 0.62, 0.69, 0.77. Исследование магнитной восприимчивости образца с содержанием кобальта 69 моль.% показали, что он является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.04К. Установлено, что с повышением содержания кобальта параметр элементарной ячейки с уменьшается. Рентгеноструктурный анализ монокристаллического образца с содержанием кобальта 77 моль.% показал статистический характер замещения Cr/Co, а также хорошее соответствие уровня замещения d-металла результату, полученному методом РСМА. Монокристаллические образцы исследуются в настоящее время, также продолжаются работы по синтезу образцов состава  $\text{Ba}(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{As}_2$ , результаты будут представлены на конференции.

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

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

[2] N.S. Sangeetha, L.-L. Wang, A.V. Smirnov, V. Smetana, A.-V. Mudring, D.D. Johnson, M.A. Tanatar, R. Prozorov, D.C. Johnston. *Physical Review B* 100 (9) (2019) 094447-1 - 094447-28.

# Поиск новых иодатов РЗЭ (Yb, Er) и Bi как перспективных нелинейно оптических материалов

Григорьева О.П.<sup>1</sup>, Долгих В. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[oksankagrigorevaa@mail.ru](mailto:oksankagrigorevaa@mail.ru)

Интенсивное развитие современной лазерной техники и оптических коммуникационных систем обуславливает острую потребность в создании новых нелинейно оптических материалов, прозрачных в широком оптическом диапазоне и способных генерировать сигнал второй оптической гармоники (ГВГ) высокой интенсивности. В этой связи перспективным классом для поиска таких материалов выступает семейство иодатов металлов, поскольку характерные для них анионные группировки  $(\text{IO}_3)^-$  и  $(\text{IO}_4)^{3-}$  под влиянием неподеленной электронной пары  $\text{I}^{5+}$  приобретают асимметричную конфигурацию, благоприятствующую формированию ацентричной кристаллической структуры. Более того, группы  $(\text{IO}_3)^-$  или  $(\text{IO}_4)^{3-}$  могут конденсироваться в полииодатные анионы, вследствие чего возрастает плотность активных ГВГ единиц на элементарную ячейку, что содействует усилению сигнала ГВГ.

Раздел неорганической химии, связанный с синтезом и диагностикой полииодатов, в настоящее время находится в начальной стадии своего становления и пока не сформировались общие представления о кристаллохимических особенностях и методах синтеза этих фаз.

Данная работа ставила своей целью поиск и ГВГ тестирование новых (поли)иодатов РЗЭ (Yb, Er) и висмута. Синтез осуществляли гидротермальным способом в автоклавах объемом 18 мл с тефлоновым или пара-полифеноловым вкладышем. В качестве исходных веществ служили  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$ ) или  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . В указанную шихту вводили также в качестве минерализатора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Использование в нашем синтезе  $\text{H}_5\text{IO}_6$  как иоднесущего компонента, а также фосфатных минерализаторов обусловлено замеченной в литературе [1] тенденцией о благоприятности этих факторов для формирования полииодатных производных. Процесс проводили при температуре 220 °С в течение 3 суток с медленным охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры. Итоговые осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили. Извлеченные из конечных продуктов кристаллы подвергали РСА и первичной диагностике методом ГВГ. В результате установлено, что в условиях наших экспериментов произошло образование монокристаллов новой фазы  $\text{ErNa}(\text{IO}_3)_4$  (пр.гр. *Cc*,  $a=31.034(6) \text{ \AA}$   $b=5.5129(11) \text{ \AA}$   $c=12.466(3) \text{ \AA}$   $\beta=91.02(3)^\circ$ ), полииодата  $\text{NaI}_3\text{O}_{16}$ , получаемого ранее только из растворов методом испарения растворителя [2], новой модификации  $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$ . Кристаллы всех полученных фаз генерировали сигналы второй оптической гармоники значительной интенсивности (60 – 140

отн. ед. по кварцу), что свидетельствует об их пригодности в качестве потенциальных нелинейно оптических материалов. В настоящее время продолжается работа по уточнению кристаллохимических и функциональных особенностей обнаруженных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 20-03-00702.

Выражаем благодарность профессорам *Лысенко К.А. и Стефановичу С. Ю* за помощь в проведении диагностики образцов.

[1] Jin Chen, Chun-Li Hu, Fei-Fei Mao, Bing-Ping Yang, Xiao-Han Zhang and Jiang-Gao Mao. *Angew. Chem. Int. Ed.* 131(34) (2019) 11792.

[2] D. Phanon and Is. Gautier-Luneau. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8488.

# Синтез и высокотемпературные свойства $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ со структурой $\text{K}_2\text{NiF}_4$

Досаев В.А., Истомин С.Я.

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

*vladikosins@gmail.com*

В настоящее время актуальна задача совершенствования методов электрохимической генерации энергии. Одним из решений данной проблемы стали топливные элементы, в частности, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время все больший интерес вызывают так называемые протонные ТОТЭ, в которых в качестве электролита выступает твердый оксид с высокотемпературной протонной проводимостью. К таким материалам относятся допированные оксиды на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а также их аналоги [1]. Преимущество таких ТОТЭ заключается в их более низкой рабочей температуре (600 – 800 °С против 800 – 1000 °С), а также в том, что вода в них образуется на стороне катода, благодаря чему водородное топливо не разбавляется парами воды. В качестве объекта нашего исследования был выбран новый сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$  со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , а также твердые растворы на его основе  $\text{Sr}_2(\text{In},\text{Nb},\text{M})\text{O}_{4-y}(\text{OH})_y$ , где  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ .

Синтез образцов проводили при высокой температуре 1250-1300°С, 36-48 часов с использованием в качестве исходных веществ оксидов соответствующих металлов и карбоната стронция, с промежуточным отжигом при 900°С, 24 часа. В качестве методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), и измерение высокотемпературной электропроводности в сухой и влажной атмосфере, термогравиметрический анализ.

Из данных рентгенофазового анализа образца  $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ , следует, что нами была получена новая фаза со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр.  $\text{Pmcb}$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=5.7558(1)$  Å,  $b=5.7679(1)$  Å,  $c=12.6064(2)$  Å. Показано, что в данной фазе происходит упорядочение катионов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  по В-позициям в кристаллической структуре. Кроме того, с целью создания материалов с высокотемпературной протонной проводимостью на основе этой фазы, нами были получены твердые растворы замещения  $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{4-x}(\text{OH})_x$ ,  $x=0.05$  и  $0.1$ , а также  $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-x}(\text{OH})_x$ ,  $x=0.05$  и  $0.1$ . В работе обсуждается высокотемпературная проводимость данных фаз.

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

# Синтез, локальная и протяженная структура синтетических аналогов колюзита с танталом

Ефимова А.С.<sup>1,2</sup>, Полевик А.О.<sup>1</sup>, Глазкова Я.С.<sup>1</sup>, Соболев А.В.<sup>1</sup>, Пресняков И.А.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[a.s.efimova808@gmail.com](mailto:a.s.efimova808@gmail.com)

В недавних работах было показано, что синтетические аналоги минерала колюзита  $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике [1-2]. Сосуществование катионов меди  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллической структуре колюзита определяет эффективный зарядовый транспорт по прыжковому механизму, и оптимальные термоэлектрические свойства могут быть достигнуты за счет варьирования катионного состава колюзитов [3-4].

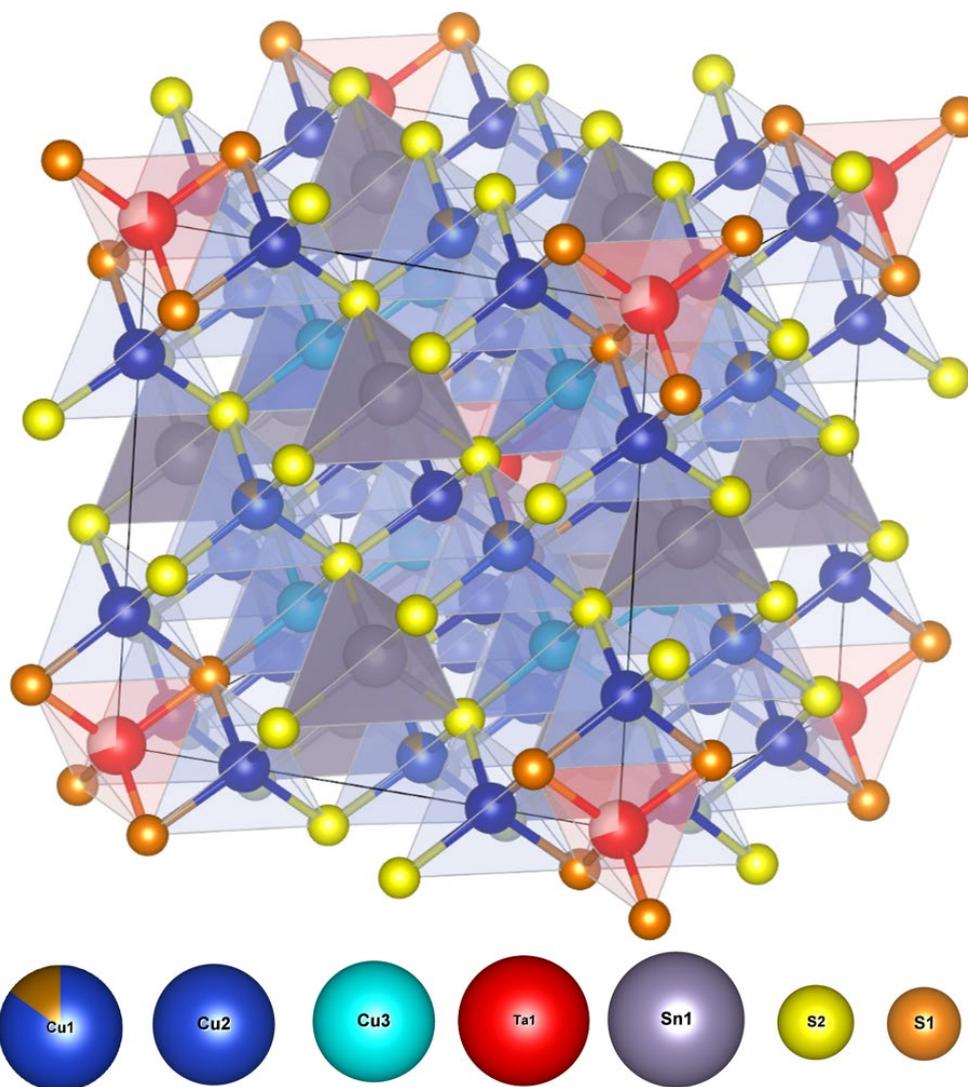
В данной работе были получены однофазные образцы составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $0 \leq x \leq 3.5$ ), чистота образцов была подтверждена методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа. Колюзиты были получены по методике высокотемпературного ампульного синтеза в две стадии. Температура отжига на первой стадии составила  $T_1 = 1373$  К, на второй  $T_2 = 973$  К.

Для определения протяженной структуры был проведён рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных методом химического транспорта (транспортный агент -  $\text{I}_2$ ) из образцов составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 0, 2, 3$ ). По результатам рентгеноструктурного анализа во всех образцах обнаружен дефицит тантала в его позиции, а в железосодержащих образцах железо смешивается с медью только в позиции  $\text{Cu}1$  (рис. 1). При этом в образце номинального состава  $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  тантал также частично замещает позицию олова.

Определение локальной структуры проводили методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , при этом мёссбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проводилась при двух температурах:  $T = 77$  К и  $T = 300$  К. Для образцов составов  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  ( $x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$ ) было показано, что образцы с низким содержанием железа ( $x < 2$ ) содержат в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, тогда как в образцах с высоким содержанием железа ( $x \geq 2$ ) сосуществуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом при увеличении общей концентрации железа относительная доля двухвалентного железа растёт. Предполагается, что между ближайшими катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  происходит быстрый электронный обмен, сопровождающийся появлением релаксационной составляющей в

мессбауэровских спектрах  $^{57}\text{Fe}$  составов с  $x \geq 2$ . В то же время, установлено, что во всех образцах колюзитов олово находится в высокосимметричных тетраэдрах  $\text{Sn}^{4+}\text{S}_4$ , а его структурное и зарядовое состояния практически не зависят от концентрации  $x$ .

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



**Рис. 1.** Кристаллическая структура монокристалла колюзита номинального состава  $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ .

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

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

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

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

# Синтез и кристаллическая структура нового тройного сульфата гуанидиния – железа(II,III)

Чаркин Д.О.<sup>1</sup>, Иванов С.А.<sup>1</sup>, Позгалова Ю.С.<sup>2</sup>, Сийдра О.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия

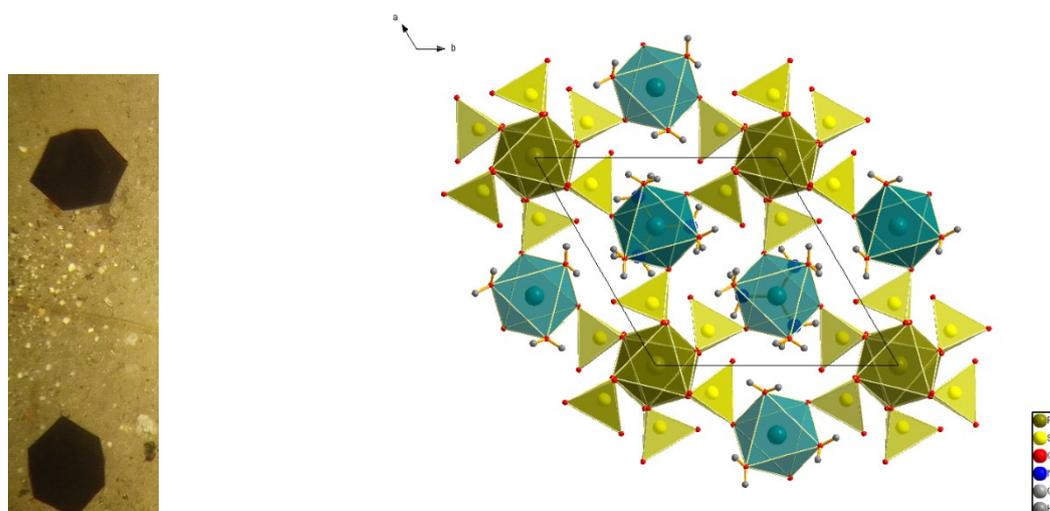
<sup>2</sup> Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, Россия

*simonivanov585@gmail.com*

Катионы гуанидиния нередко являются образующим элементов нецентросимметричных структур, в частности среди сложных сульфатов, часть из которых обладает высокой нелинейно-оптической активностью. Поэтому поиск новых представителей этого пока еще немногочисленного семейства является актуальным.

В настоящей работе получен и структурно охарактеризован новый тройной сульфат гуанидиния – железа состава  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Черные гексагональные пластинки размером до 1 мм выросли при изотермическом испарении раствора, содержащего сульфаты гуанидиния и железа (II) в 20% растворе серной кислоты. По всей видимости, имеет место частичное окисление Fe(II) до Fe(III) кислородом воздуха.

Кристаллическая структура  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представлена на Рис. 1. Вещество кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе  $P6_3$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 9.1976(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.1060(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 667.13(8) \text{ \AA}^3$ . Структура уточнена до  $R_1 = 0.029$ ,  $wR_2 = 0.058$  ( $R_{\text{int}} = 0.043$ ).

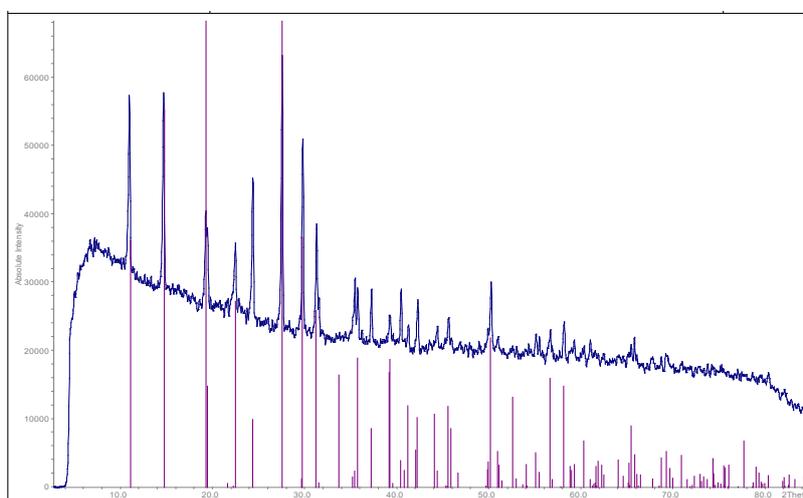


**Рис. 1.** Внешний вид кристаллов и структура нового тройного сульфата  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

В кристаллической структуре  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  атомы железа занимают две кристаллографически независимые позиции. Обе позиции характеризуются октаэдрическим окружением из атомов кислорода, но характер этого окружения различен. Атомы железа в позиции  $2a$  окружены только атомами кислорода, входящими в состав сульфатных анионов. Расстояния Fe–O составляют  $1.974(3)\text{Å}$  ( $\times 3$ ) и  $2.016\text{Å}$  ( $\times 3$ ), что хорошо соответствует Fe(III). Атомы железа в позиции  $2b$  окружены тремя атомами кислорода молекул воды и тремя – сульфатных групп. Расстояния Fe – O составляют  $2.118(2)\text{Å}$  ( $\times 3$ ) и  $2.156(3)\text{Å}$  ( $\times 3$ ), что хорошо соответствует Fe(II). Таким образом, в структуре полученного соединения имеется упорядочение катионов железа в разных степенях окисления, однако их присутствие в одной структуре может привести к обмену через сульфатную группу и частичному переносу заряда, чем мы объясняем интенсивную окраску нового соединения.

Объемный образец в виде мелкокристаллического почти черного порошка получен в тех же условиях из 20% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащего  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в мольном соотношении 1:2:1 соответственно; полученный препарат является однофазным (Рис. 2). Кристаллы  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  неустойчивы к гидролизу в разбавленных растворах (концентрация серной кислоты ниже 10%). При растворении кристаллов окраска необратимо исчезает.

Попытки получения изоструктурных аналогов путем замены Fe(II) на Co, Zn, Mn, Mg и Fe(III) на Al и Ga не привели к успеху.



**Рис. 2.** Экспериментальная рентгенограмма  $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и штрихдиаграмма, рассчитанная по данным рентгеноструктурного эксперимента.

# Синтез серии твердых растворов $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$

Киреев В.Е.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия,

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

[Kvad2000@yandex.ru](mailto:Kvad2000@yandex.ru)

Высокая поляризуемость и наличие стереохимически неподеленной пары электронов у катиона свинца способствует проявлению различных перспективных свойств, в том числе: нелинейно-оптической активности [1,2], прозрачности в широком спектральном диапазоне (особенно в ИК-области [3]) и т.д. Помимо этого, стереохимическая активность неподеленных электронных пар катиона  $Pb^{2+}$  способствует образованию низкоразмерных структур [4], что приводит к понижению размерности проявляемых свойств.

В рамках изучения системы  $PbO-PbI_2$  нами было обнаружено и идентифицировано не описанное ранее соединение состава  $Pb_8O_7I_2$  [5] с уникальной кристаллической структурой. Как и другие оксоиодиды свинца, оно обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 550 до 2000 нм. Оксоиодид  $Pb_8O_7I_2$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $\approx 2.6$  эВ, что соответствует его интенсивной желтой окраске. Можно ожидать, что частичная замена иодид-аниона в структуре данного соединения на другие галогенид-анионы (например бромиды) может привести к контролируемому изменению его свойств, в частности, увеличению диапазона оптической прозрачности и ширины запрещенной зоны.

Синтезирована серия образцов твердых растворов  $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$  ( $x = 0.4, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6$ ). Рентгенограммы образцов с низким содержанием бромида свинца похожи между собой и напоминают рентгенограмму порошка  $Pb_8O_7I_2$ , что указывает на образование искомого твердого раствора  $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$  по крайней мере до  $x = 1.2$ , что соответствует замещению по крайней мере 60% иодид-аниона на бромид. Параметры элементарных ячеек исследованных составов оказались меньше, чем для исходного  $Pb_8O_7I_2$ , что соответствует соотношению ионных радиусов иода и брома. В то же время, поскольку мольный процент галогенида свинца в составе исследуемого твердого раствора невелик, относительные изменения параметров ячеек весьма незначительны, равно как и смещения положений ярких пиков на рентгенограммах. На рентгенограмме состава с  $x = 1.6$  линии исследуемого твердого раствора отсутствовали, также как и линии известных соединений в системе  $PbO - PbBr_2$ . Можно предположить, что в этом случае образуется новый псевдотройной оксогалогенид свинца  $xPbO \cdot yPbBr_2 \cdot (1-x-y)PbI_2$ .

- [1] Y.-Z. Huang, L.-M. Wu, X.-T. Wu, L.-H. Li, L. Chen, Y.-F. Zhang  $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ : an iodide borate with strong second harmonic generation. // *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), pp. 12788-12789
- [2] H. Yu, N.Z. Koocher, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani  $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$ : a borate iodide with the largest second-harmonic generation (SHG) response in the  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) family of nonlinear optical (NLO) materials // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), pp. 6100-6103
- [3] X. Chen, Q. Jing, K.M. Ok  $\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$ : a polar lead mixed oxyhalide with unprecedented architecture and excellent infrared nonlinear optical properties // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59 (2020), pp. 20323-20327
- [4] N.V. Chukanov, O.I. Siidra, YuS. Polekhovsky, I.V. Pekov, D.A. Varlamov, V.N. Ermolaeva, A.A. Virus Erikjonssonite,  $(\text{Pb}_{32}\text{O}_{21})[(\text{V},\text{Si},\text{Mo},\text{As})\text{O}_4]_4\text{Cl}_9$ , a new mineral from the Kombat mine and structural classification of layered lead oxychlorides related to litharge // *Eur. J. Mineral*, 31 (2019), pp. 619-628
- [5] Charkin D.O., Borisov A.S., Kireev V.E., Kuznetsov A.N., Siidra O.I. Highly transparent  $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{I}_2$ , a novel lead oxyiodide // *J. Solid State Chem.*, 2022 V. 312. No. 123277.

# Гидротермально-микроволновый синтез сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

Корнеева Е.Ю.<sup>1</sup>, Кустов А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

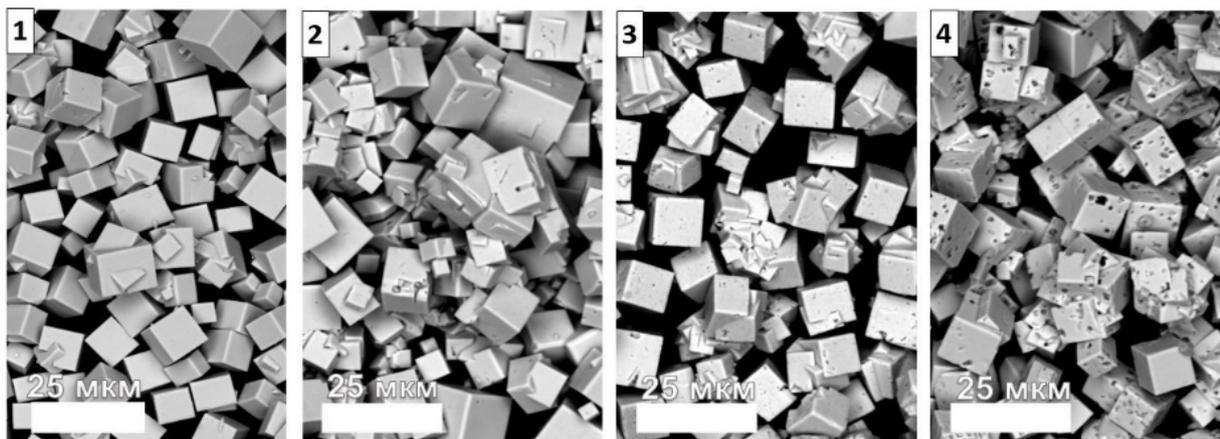
[catherina.korneeva@student.msu.ru](mailto:catherina.korneeva@student.msu.ru)

Использование микроволнового излучения при синтезе открывает ряд возможностей, позволяя увеличить эффективность нагрева за счет прямого и объемного действия микроволн на вещество. Благодаря этому снижаются время- и энергозатраты на синтез, что делает микроволновый синтез более экологичным. Также этот метод синтеза приводит к более однородному распределению размеров частиц продукта.

Мягкость гидротермальных условий в сочетании с преимуществами микроволнового синтеза образуют подходящий метод для синтеза перовскитоподобных оксидов. Эти вещества находят широкое применение в гетерогенном катализе, в котором актуальна реакция разложения закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ) как парникового газа и озоноразрушающего вещества. Ранее было показано, что использование микроволнового нагрева в гидротермальном синтезе  $\text{LaFeO}_3$  позволяет получить более каталитически активные образцы [1]. Несмотря на возможность повышения каталитической активности катионным допированием [2], нет литературных данных о синтезе образцов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  микроволново-гидротермальным методом. В связи с этим главной задачей этой работы стала адаптация имеющейся методики синтеза [1] для получения допированных образцов.

В ходе данной работы были синтезированы образцы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x_{\text{теор}}=0.00-0.50$ ) гидротермально-микроволновым методом по упомянутой выше методике [1]. При этом понижение рабочей мощности СВЧ-установки с 900 до 300 Вт решило проблему температурных перепадов в исходной методике получения  $\text{LaFeO}_3$ . Также был повышен выход продукта путем двукратного увеличения степени заполнения гидротермальной ячейки.

По окончании синтеза образцы подвергались ультразвуковой очистке в растворе 0.5 М  $\text{HNO}_3$ , затем – в дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Отдельно исследована серия образцов, промытая после синтеза только с  $\text{H}_2\text{O}$  (дист.): в этом случае с помощью рентгенофазового анализа (РФА) установлено присутствие примесных фаз ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaCO}_3\text{OH}$  и  $\text{SrCO}_3$ ), образование которых мешает получению допированных образцов рассчитанной стехиометрии. Так, согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), степень допирования во всех образцах не превышает 0.1.



**Рис. 1.** Микрофотографии СЭМ промытых с 0.5 М  $\text{HNO}_3$  образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  при  $x=0.00$  (1),  $x=0.05$  (2),  $x=0.20$  (3),  $x=0.50$  (4)

Уменьшение количества мочевины в реакционной среде привело к значительному снижению выхода и, по данным сканирующей электронной микроскопии и ЭРС, неоднородному распределению ионов металлов в образцах. С повышением концентрации минерализатора КОН наблюдается рост размера кристаллитов.

Проведено сравнение каталитических свойств полученных образцов в реакции разложения закиси азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-591.

[1] Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Kustov L.M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  catalyst for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104, № 1. P. 492–503.

[2] Margellou A.G. et al. Catalytic  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over  $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$  perovskites // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. Vol. 127, № 2. P. 825–838.

# Структурные и магнитные характеристики $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ и $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Кульчу А.Н., Халания Р. А., Верченко В. Ю., Шевельков А.В.

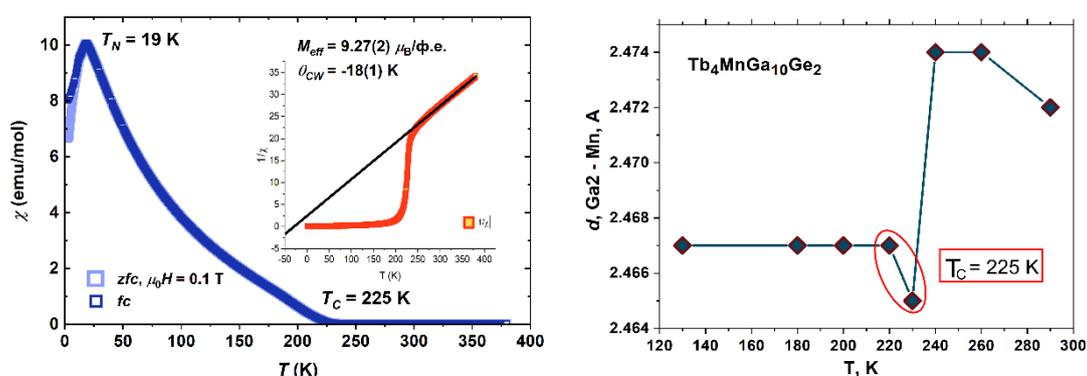
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
alexanderkulchu@gmail.com

В системах R-Ga ( $\text{R} = \text{РЗМ}$ ) известно большое число фаз  $\text{RGa}_3$ , кристаллизующихся в структурном типе  $\text{AuCu}_3$  [1]. Октаэдрические пустоты  $\text{Ga}_6$  в кристаллической структуре этого типа способны заполняться гостевыми атомами переходного металла (Т). Внедрение атомов возможно за счет смещения атомов галлия из исходного положения  $(0, 1/2, 1/2)$ , тем самым увеличивается объем полости внутри элементарной ячейки. Одновременно образуются и пустоты меньшие по объему, чем исходные, а максимальная степень заполнения исходных пустот не может превышать 50%. Заполнение пустот может происходить неупорядоченно или приводить к образованию сверхструктур. При малом содержании переходного металла образуются, как правило, неупорядоченные фазы  $\text{RT}_x\text{Ga}_3$  ( $x < 0,25$ ), при  $x = 0,25$  возможно образование сверхструктуры  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$ , а при  $x = 0.5$  – фазы типа  $\text{R}_2\text{TGa}_6$  [2] (рис.1). Хотя в таких фазах подрешетка d-металла часто не является магнитоактивной, известны фазы с Mn, такие как  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12}$ , в которых атомы этого элемента упорядочиваются ферромагнитно при достаточно высокой температуре порядка 160 К [3], что представляет возможность исследования взаимного влияния двух магнитных подсистем. В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства.

Монокристаллы  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Синтез проводили по стандартной ампульной методике. Ампулы отжигали при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением до  $600^\circ\text{C}$ , выдержкой при  $600^\circ\text{C}$  и закаляли в воде. Для Tb и Dy были получены фазы  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$ , которые можно описать в рамках структурного типа  $\text{CaTiO}_3$  ( $Pm-3m$ ,  $a = 4,2694 \text{ \AA}$  для  $\text{TbMn}_{0,16}\text{Ga}_3$  и  $a = 4,2616 \text{ \AA}$  для  $\text{DyMn}_{0,15}\text{Ga}_3$  соответственно). Частичное замещение Ga на Ge привело к получению фаз  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $y \approx 0,4-4$ ) структурного типа  $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$  с большим содержанием Mn ( $Im-3m$ ,  $a = 8,582(3) \text{ \AA}$  для  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{8,8}\text{Ge}_{3,2}$  и  $a = 8,559(1) \text{ \AA}$  для  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{9,6}\text{Ge}_{2,4}$ ).

Для Sm кристаллов типа  $\text{SmMn}_x\text{Ga}_3$  получено не было; все кристаллы представляли собой двойные фазы  $\text{SmGa}_{2+x}$ . Добавление Ge в исходную смесь способствовало получения кристаллов  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $y \approx 3,2-3,4$ ) и  $\text{Sm}_2\text{MnGa}_{6-y}\text{Ge}_y$  ( $y \approx 0,6-1$ ). PCA подтвердил, что  $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{8,7}\text{Ge}_{3,3}$  кристаллизуется в структурном типе  $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$  ( $Im-3m$ ,  $a = 8,654(3) \text{ \AA}$ ), а  $\text{Sm}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Ga}_5\text{Ge}_1$  – в структурном типе  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ( $Fm-3m$ ,  $a = 8.712(6) \text{ \AA}$ ).

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости полученных соединений для Tb и Dy показало, что подрешетки РЗМ упорядочиваются антиферромагнитно при  $T_N$  порядка 15-20 К. При более высокой температуре (110-225 К) в данных фазах также наблюдается еще один фазовый переход, который имеет ферромагнитную природу и предположительно связан с упорядочением подрешетки атомов марганца. Стоит отметить, что температура этого перехода значительно зависит от состава и наибольшая в случае фаз  $R_4MnGa_{12-y}Ge_y$  ( $T_C \approx 225$  К) (рис.1). Для монокристалла  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$  был проведен РСА в диапазоне температур 120-300 К с шагом 20 К, который показал, что при температурах ниже 230 К межатомные расстояния Mn-Ga2 резко сокращаются и с дальнейшим понижением температуры не меняются (рис.1). Такое резкое сокращение в расстоянии Mn-Ga2 может и служить причиной ферромагнитного упорядочения подрешетки Mn.



**Рис. 1** Температурная зависимость магнитной восприимчивости и межатомных расстояний Mn-Ga2 в  $Tb_4MnGa_{10}Ge_2$ .

[1] Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. *Journal of the Less Common Metals* 64 (1979) 185-199.

[2] Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A. *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 409-415.

[3] Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B. *Journal of American Chemistry Society* 132 (2010) 8998-9006.

## Новые галлиды титана-никеля

Лукачева С.М.<sup>1</sup>, Маханёва А.Ю.<sup>1</sup>, Захарова Е.Ю.<sup>1</sup>, Казаков С.М.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Кузнецов А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru](mailto:sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru)

В системе Ti-Ni-Ga методом высокотемпературного ампульного синтеза из избытка галлия получены кристаллы двух новых богатых галлием интерметаллидов:  $Ti_2Ni_3Ga_9$  и  $Ti_{0.276(13)}Ni_{0.724(13)}Ga_3$ . Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение  $MoK_{\alpha}$ ) показал, что  $Ti_2Ni_3Ga_9$  кристаллизуется в пр. гр.  $Cmmm$  с параметрами  $a = 8.1338(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3552(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.0535(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  ( $R_1 = 0.038$ ,  $wR_2 = 0.092$ ,  $GoF = 1.112$ ), а  $Ti_{0.276(13)}Ni_{0.724(13)}Ga_3$  - в пр. гр.  $P4_2/mnm$  с параметрами  $a = 6.2471(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5172(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$  ( $R_1 = 0.0199$ ,  $wR_2 = 0.0467$ ,  $GoF = 1.070$ ). Составы соединений также подтверждены методом локального рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490 LV).

Синтезом из простых веществ был получен поликристаллический образец с заложенной стехиометрией  $Ti_2Ni_3Ga_9$ . По данным уточнения полнопрофильным методом Ритвельда основной фазой, 92,73%, в образце является новое соединение  $Ti_2Ni_3Ga_9$ , а остальные 7,27% –  $TiGa_3$  ( $R_{exp} = 0.0356$ ,  $R_p = 0.0384$ ).

Структура  $Ti_2Ni_3Ga_9$  содержит 3 типа полиэдров: двухшапочные призмы из атомов Ga, центрированные атомами Ti, и два вида квадратных призм из атомов Ga, в центре которых находятся атомы Ni (рис. 1).

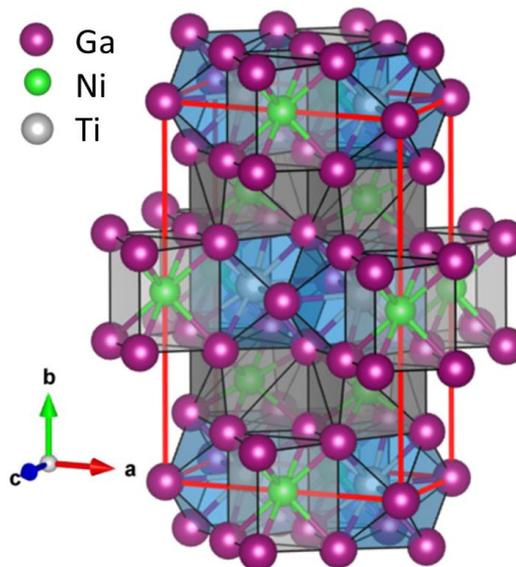
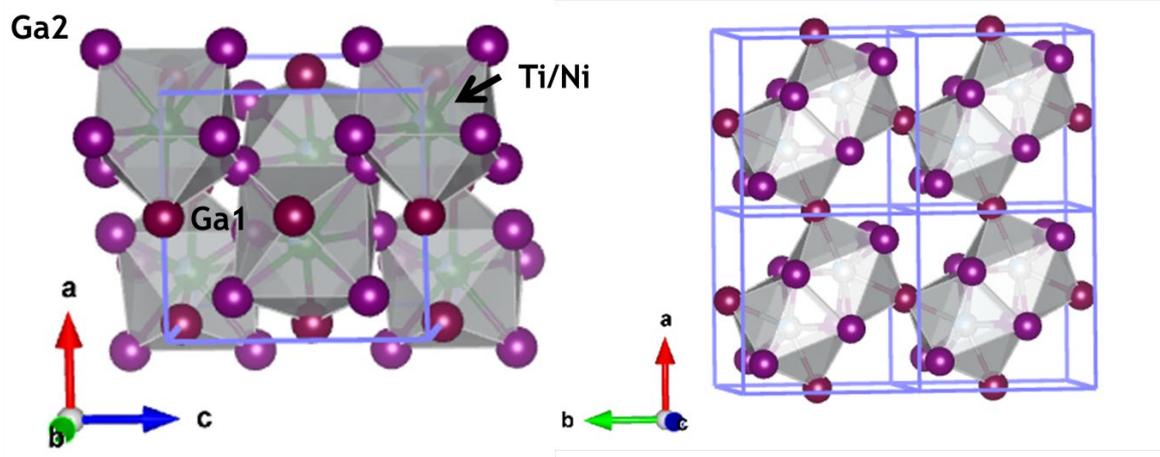


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Ti_2Ni_3Ga_9$ .

Структура  $Ti_{0.276(13)}Ni_{0.724(13)}Ga_3$  состоит из удвоенных соединенных посредством общей грани двухшапочных тригональных призм из атомов Ga, в

центре которых совместно занимают позицию атомы Ni и Ti (рис. 2). Такие фрагменты соединяются между собой посредством общих вершин через атомы Ga1, образуя слои вдоль плоскости *ab*. Каждый второй слой повернут относительно первого на 90°. Между собой вдоль оси *c* слои соединены посредством общих атомов Ga1.



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $Ti_{0.276(13)}Ni_{0.724(13)}Ga_3$  (элементарная ячейка – слева, отдельный слой из удвоенных двухшапочных тригональных призм – справа).

В данной работе также охарактеризовано электронное строение полученных соединений и химическая связь в них. Квантовохимические расчёты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Проведённый анализ литературных данных показывает, что  $Ti_{0.276(13)}Ni_{0.724(13)}Ga_3$  кристаллизуется в структурном типе  $IrIn_3$  [1], а  $Ti_2Ni_3Ga_9$  не имеет аналогов в системах Ti-X-Ga (X = Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Mn).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО\_a).

[1] M. Ellner and S. Bhan. *Journal of the Less Common Metals* 1981 79 (1), P1-P9.

# Синтез нового семейства борат-галогенидов серебра состава $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ .

Манелис Л.С.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр, 184209, Апатиты, Россия

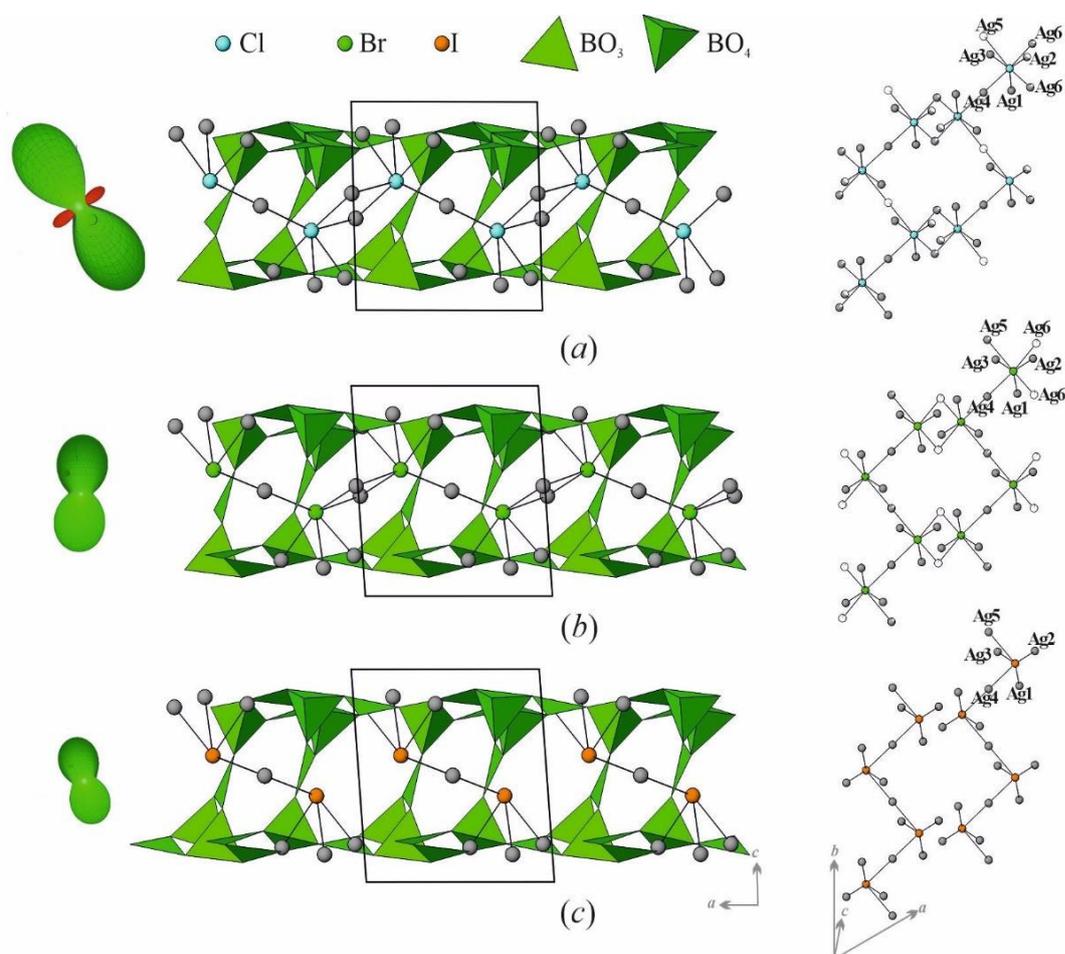
[l.manelis@mail.ru](mailto:l.manelis@mail.ru)

Исключительные свойства боратов (нелинейно-оптическая активность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, включая УФ-область), высокая термическая и химическая стойкость и многие другие характеристики делают бораты одним из самых перспективных материалов для нелинейно-оптических приложений. Введение в состав дополнительных анионов, в частности галогенов, существенно расширяет возможности поиска новых материалов. Наиболее подробно изучены соединения элементов 1 группы, как показывают данные недавних исследований, не менее перспективны и галогенид-бораты серебра [1].

В настоящей работе получены новые слоистые борат-галогениды серебра состава  $[\text{Ag}_4\text{X}][\text{B}_7\text{O}_{12}]$ . Наиболее качественные монокристаллы получены кристаллизацией стекла состава  $\text{AgX} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ . Однофазный образец получен двухэтапным синтезом. На первом этапе нитрат серебра и борную кислоту, взятые в мольном соотношении 1:3, тщательно перетирали, помещали в платиновые тигли и нагревали до удаления воды и следов нитратов. Полученный прекурсор брутто-состава  $\text{AgB}_3\text{O}_5$  смешивали с бромидом серебра в соотношении 1:2 и отжигали в запаянных кварцевых ампулах при 400 – 450 °С. При более высоких температурах наблюдается образование стеклообразных продуктов, кристаллизующихся с большим трудом.

**Табл. 1.** Кристаллографические параметры  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ , установленные по данным структурной рентгеновской дифракции

Соединение	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	Z
$\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$	P-1	8.7394(3)	8.7881(2)	9.1381(2)	2
$\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$	P-1	8.8024(2)	8.8636(2)	8.8024(2)	2
$\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$	P-1	8.8567(2)	8.9041(2)	9.4020(2)	2



**Рис. 1.** Структуры  $Ag_4B_7O_{12}X$ ,  $X$ :  $a - Cl$ ,  $b - Br$ ,  $c - I$ .

Структуры соединений могут быть представлены как чередование слоев  $[B_7O_{12}]^{3-}$ , в пустотах которых располагается катионная подрешетка  $[Ag_4X]^{3+}$ , или как «структура с солевым включением» («salt-inclusion structure»). Состав кристаллов подтвержден методом энергодисперсионной спектроскопии. Объемные образцы были охарактеризованы методами высокотемпературной рентгенографии, ДТА/ТГА и оптической спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00216.

[1] Volkov S.N., Charkin D.O., Arsent'ev M.Y., Povolotskiy A.V., Stefanovich S.Y., Ugolkov V. L., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Bubnova R.S., Bridging the saltinclusion and openframework structures: the case of acentric  $Ag_4B_4O_7X_2$  ( $X = Br, I$ ) borate halides. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59. P. (2020) 2655–2658.

# Гидротермальный синтез и кристаллохимия синтетического аналога ашбуртонита

Манохина Е.А., Шванская Л.В., Лысенко К.А.  
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия  
[li.manohina@yandex.ru](mailto:li.manohina@yandex.ru)

В поисках новых низкоразмерных магнетиков наше внимание привлекла кристаллическая структура минерала ашбуртонита  $\text{HPb}_4\text{Cu}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{HCO}_3)_4(\text{OH})_4\text{Cl}$  [1] из класса силикатов. В его кристаллической структуре искаженные медь-кислородные октаэдры связываются ребрами и образуют цепочки, вытянутые вдоль оси  $c$ . Такие структурные фрагменты могут быть источником нетривиального магнитного поведения. В природе ашбуртонит,  $\text{HPb}_4\text{Cu}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{HCO}_3)_4(\text{OH})_4\text{Cl}$ , кристаллизуется в гидротермальных условиях; сопутствующими минералами являются сульфаты и карбонаты. С использованием данных о минеральных ассоциациях, был поставлен ряд экспериментов по гидротермальному синтезу с целью получения синтетического аналога ашбуртонита для уточнения его кристаллической структуры и изучения магнитных свойств.

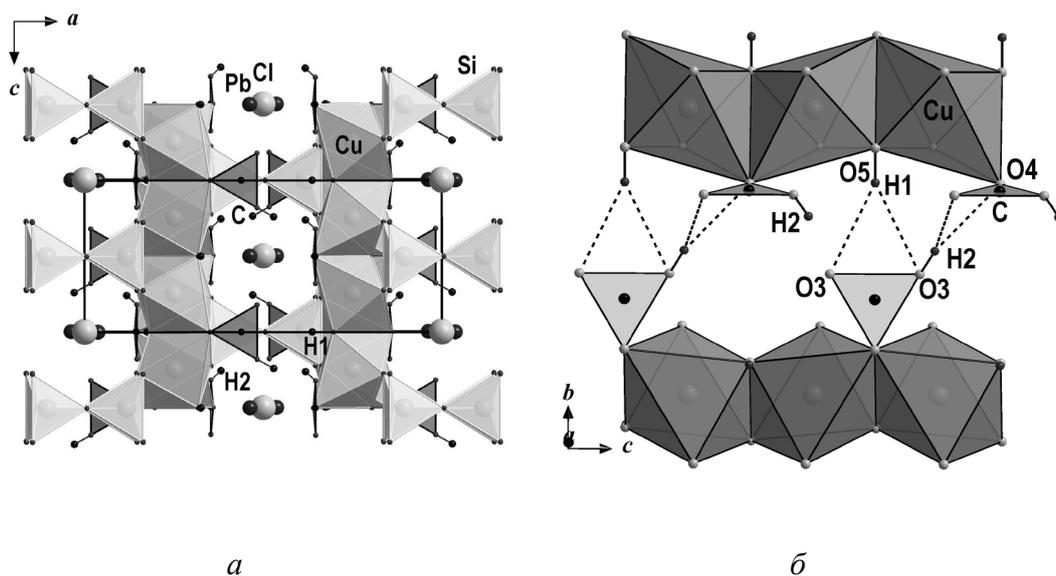
Удлиненно-призматические бирюзово-голубые кристаллы синтетического аналога ашбуртонита были получены при температуре  $210^\circ\text{C}$  из смеси химически чистых реактивов: 2.43 гр.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , 0.5 гр.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.3 гр.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.1 гр.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Смесь тщательно перетирала, засыпали в тефлоновый стакан и заливали дистиллированной водой, с последующей герметизацией в стальном автоклаве. Продолжительность синтеза - 14 дней.

Для монокристалльных исследований был отобран кристалл размером  $0.11 \times 0.08 \times 0.03$  мм. Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре Bruker D8 Quest с детектором Photon III (MoK $\alpha$  излучение,  $\lambda = 0.71073$ ) при температуре 100 К. Кристаллическая структура уточнена ( $R_1 = 3.3$ ) с помощью программного комплекса SHELX. По данным уточнения синтетический аналог характеризуется чуть меньшими параметрами тетрагональной элементарной ячейки  $a = b = 14.1594(7)$  Å,  $c = 6.0504(4)$  Å,  $V = 1213(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  по сравнению с природной фазой  $a = b = 14.234(7)$  Å,  $c = 6.103(4)$  Å,  $V = 1236(1)$  Å<sup>3</sup> [1]. Авторы последней работы не исключали возможность кристаллизации ашбуртонита в ацентричной пространственной группе  $I\bar{4}$

Основной структурный фрагмент синтетического аналога ашбуртонита – четырехчленное кольцо из кремний–кислородных тетраэдров, со средним расстоянием  $1.611(5)$  Å. Атомы меди в сильно искаженной октаэдрической

координации имеют четыре ближайших атома кислорода на расстояниях в интервале от 1.920(5) до 1.945(5) Å. Два атома кислорода удалены на расстояние 2.597(5) Å. CuO<sub>6</sub> октаэдры связываются по ребру и образуют цепочки, вытянутые вдоль оси *c* кристаллической структуры (рис. 1). Такие медь-кислородные цепочки связываются вершинами с силикатными тетраэдрическими кольцами, образуя трехмерную постройку.

Атомы Pb<sup>2+</sup> окружены восемью атомами кислорода, формируя пять связей Pb–O, варьирующих от 2.383(5) до 2.413(8) Å по одну сторону от центрального атома, а также три более длинные связи 3.178(5) – 3.292(5) Å и дополнительную Pb–Cl связь, равную 3.074(5) Å по другую сторону. Ион Cl<sup>-</sup> располагается на оси четвертого порядка между центрами силикатных колец и в центре плоскости из четырех атомов свинца. Карбонатные треугольники локализируются в каналах каркаса и делят одну кислородную вершину с медными октаэдрами цепочек и две вершины с полиэдром свинца. Одна из кислородных вершин, O3, карбонатного треугольника протонирована с образованием бикарбонатной группы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (рис.1). Ее гидроксильная группа O3–H2 играет роль донора и образует бифуркированные водородные связи с атомами кислорода O3 и O4 соседней бикарбонатной группы (рис. 1б). Бифуркированная водородная связь O5–H1···O3 фиксирует бикарбонатные группы в полостях каркаса. По данным кристаллохимического анализа и расчета баланса валентных усилий, наиболее вероятным видится наличие дополнительных атомов водорода, так что ¼ часть гидроксогрупп O5–H1 замещается на молекулы воды. На основании этого кристаллохимическая формула синтетического ашбуртонита записывается, как Pb<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура ашбуртонита: (а) проекция вдоль оси *c*, (б) фрагмент структуры со схемой водородных связей.

[1] J. Grice, H.E. Nickel, A.R. Gault. *American Mineralogist* 76 (1991) 1701-1707.

# Интерметаллические фрагменты со структурой AuCu<sub>3</sub> в четверных фазах: синтез, кристаллическая и электронная структура новых фосфидо-платинидов Ca<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>XP<sub>4-δ</sub> (X = Al, Ti, Zn)

Маханёва А.Ю.<sup>1</sup>, Захарова Е.Ю.<sup>1</sup>, Нестеренко С.Н.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>,  
Кузнецов А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия,

[nastya.makhaneva@mail.ru](mailto:nastya.makhaneva@mail.ru)

Структурный дизайн новых соединений с заданными фрагментами является одной из актуальных задач современной неорганической химии. Так, данная работа посвящена разработке принципов конструирования и направленному синтезу новых соединений на основе интерметаллических фрагментов типа AuCu<sub>3</sub>. На сегодняшний день известно, что такие фрагменты или их близкие вариации выступают в качестве строительных блоков в большом числе упорядоченных тройных интерметаллических соединений и производных от них, причём блоки типа AuCu<sub>3</sub> могут сочетаться с бинарными блоками с совершенно разнообразными типами структуры, как интерметаллическими, так и металл-неметаллическими.

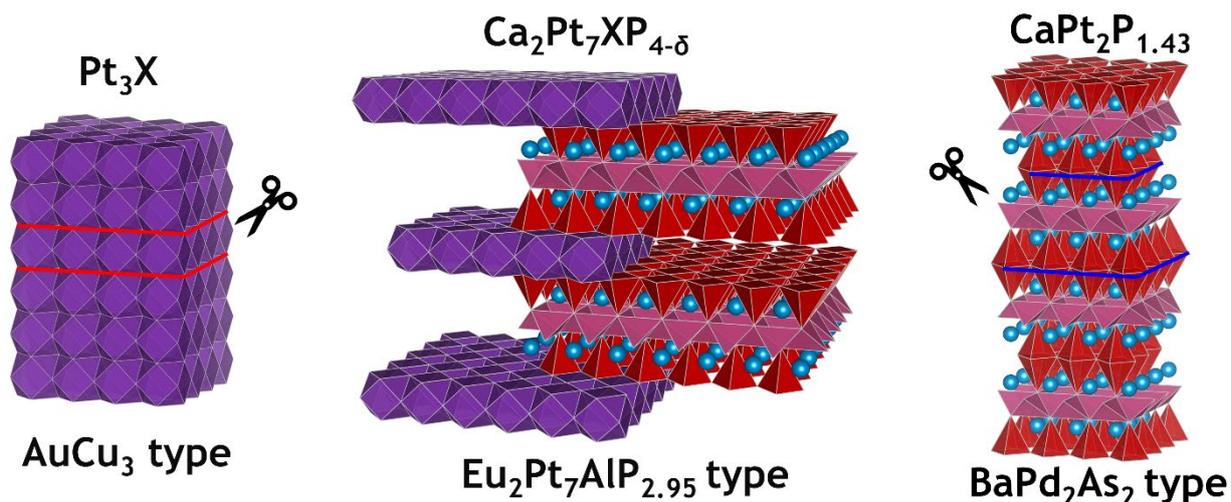
Формально нет никаких причин, почему фрагменты типа AuCu<sub>3</sub> не могли бы срастаться с более сложными блоками, например, с тройными. И действительно, согласно литературным данным, существуют соединения, где в качестве тройного блока выступает блок типа CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, структура которого является производной от структуры BaAl<sub>4</sub>. На данный момент известно всего два подобных структурных типа: U<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> [1] и Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>2.95</sub> [2]. Однако если рассматривать только те соединения, в которых кубооктаэдр типа AuCu<sub>3</sub> образован атомами платины, то структурно охарактеризованы только Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>2.95</sub> (родоначальник структурного типа) и его аналог, содержащий в качестве центрирующего кубооктаэдр элемента магний вместо алюминия, Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>P<sub>3.3</sub>.

В данной работе был осуществлен направленный поиск и синтез соединений со структурой срастания блоков типа CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> и AuCu<sub>3</sub> в системах Ca-Pt-X-P (X = Al, Ti, Zn), в результате чего было структурно охарактеризовано три новых фосфидо-платинида: Ca<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>3.00(4)</sub>, Ca<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>TiP<sub>3.24(4)</sub> и Ca<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>ZnP<sub>2.78(2)</sub>.

Кристаллы соединений были выращены методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ с использованием свинца в качестве флюса при температуре 1050°C. Образцы, полученные в системах Ca-Pt-X-P (X = Ti, Al, Zn), были исследованы на сканирующем микроскопе JSM JEOL 6490 LV. Усредненный состав кристаллов, рассчитанный по данным локального

рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), качественно подтверждает образование фаз искомого состава. Соотношение элементов близко к закладываемому 2:7:1:3 и может быть приведено к следующим средним формулам:  $\text{Ca}_{2.0(2)}\text{Pt}_{7.0(2)}\text{Al}_{1.2(1)}\text{P}_{1.8(3)}$ ,  $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.2(2)}\text{Ti}_{1.0(1)}\text{P}_{1.7(2)}$  и  $\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.2(1)}\text{Zn}_{1.0(1)}\text{P}_{1.9(1)}$ .

Проведённый рентгеноструктурный анализ на полученных монокристаллах (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение  $\text{MoK}_\alpha$ ) показывает, что все новые четверные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) и являются новыми представителями структурного типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ .



**Рис. 1.** Кристаллические структуры (слева направо)  $\text{Pt}_3\text{X}$  (типа  $\text{AuCu}_3$ ),  $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{XP}_{4-\delta}$  (типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ ) и  $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.43}$  ( $\text{BaPd}_2\text{As}_2$ ) в полиэдрическом представлении.

Квантовохимические расчеты зонной структуры периодических кристаллов проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW). Для всех соединений они предсказывают металлический тип проводимости и немагнитное состояние. Анализ связей, основанный на распределении плотности заряда, рассчитанной по схеме Бейдера, и топологии функции электронной локализации (ELF), демонстрирует комбинацию локализованных ковалентных и ионных взаимодействий в тройных фрагментах и сложную картину парных, многоцентровых и ионных взаимодействий во фрагментах типа  $\text{AuCu}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО\_a).

[1] R. Pöttgen, B. Chevalier, P. Gravereau, B. Darriet, W. Jeitschko, J. Etourneau. *Journal of Solid State Chemistry* 115 (1995) 247-254.

[2] C. Lux, G. Wenski, A. Mewis. *Zeitschrift für Naturforschung* 46 (1991) 1035-1038.

# Синтез и исследование мультиферроика $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$

Моськин А.В.<sup>1,2</sup>, Козлякова Е.С.<sup>1,2</sup>.

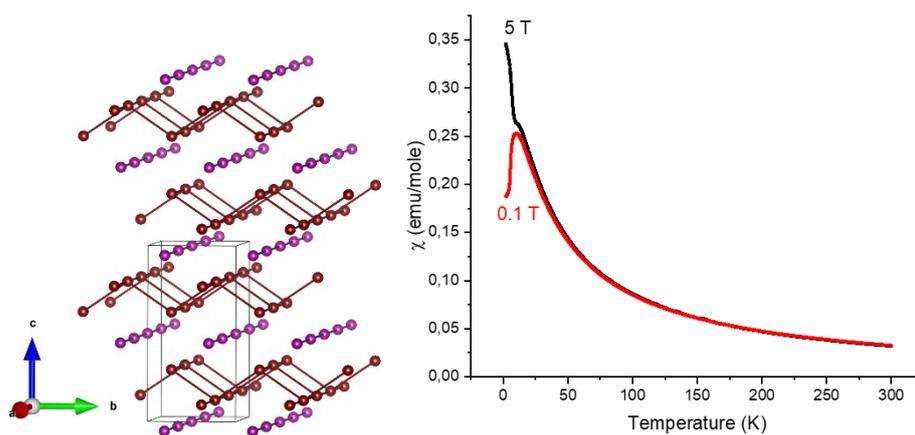
<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС» НИЛ «Функциональные квантовые материалы»,  
Москва, Россия

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

[quanterstaffer@gmail.com](mailto:quanterstaffer@gmail.com)

Низкоразмерные магнитные материалы привлекают внимание и теоретиков, и экспериментаторов. Теория Гуденафа-Канамори-Андерсона хорошо описывает суперобмен в простых системах, в которых магнитные катионы связаны между собой всего через один атом, при этом взаимодействиями через 2 или 3 промежуточных атома обычно пренебрегают при рассмотрении топологии магнитных взаимодействий. Однако существуют примеры значительного дальнего суперобмена через фосфатные [1] или селенитные [2] группировки, по значению сравнимые с суперобменом через кислород. Поэтому существует актуальная задача поиска подобных соединений для обобщения правил суперобмена.

Указанное соединение  $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$  [3] состоит из октаэдров  $\text{MnO}_6$  связанных селенитными группами. Данное соединение кристаллизуется в группе  $P2_1/c$  с двумя степенями окисления марганца (II) и (III) в соотношении 1:2. В структуре наблюдаются отдельные цепочки из октаэдров  $\text{Mn(II)O}_6 - \text{SeO}_3 - \text{Mn(II)O}_6$  и зиг-загообразные плоскости.



**Рис. 8.** (слева) представление магнитной подсистемы (цепочки  $\text{Mn(II)}$  и слои  $\text{Mn(III)}$ ), (справа) температурные зависимости восприимчивости при поле в 0.1 Тл и 5 Тл

Порошок  $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$  был получен в ходе гидротермального синтеза в автоклаве при температуре в  $220^\circ\text{C}$  в течение 7 дней. Для этого были смешаны порошки  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  в пропорции 2:1:2. Чтобы pH был равен

1, была использована 1 М азотная кислота. Степень заполнения автоклава составила 50%. После проведения реакции в автоклаве был обнаружен темно-коричневый порошок, который был дополнительно промыт и охарактеризован с помощью метода РФА.

В высокотемпературной области магнитной восприимчивости выполняется закон Кюри-Вейсса с  $\theta = -27.3$  К, что говорит о преимущественно антиферромагнитном характере обменных взаимодействий. Параметр Кюри  $C$  соответствует эффективному магнитному моменту в  $5.25\mu_B$ . При понижении температуры на кривой восприимчивости наблюдается корреляционный максимум при 10 К, который свидетельствует о явно выраженной низкоразмерной топологии магнитной подсистемы. При температуре  $T_N = 5.6$  К наблюдается переход в антиферромагнитное состояние. Эта температура была подтверждена с помощью измерения теплоемкости. Также на кривой теплоемкости заметна гладкая аномалия при 10 К, что может свидетельствовать о дополнительном фазовом переходе, не связанном с магнитной подсистемой.

На данных полевой зависимости намагниченности наблюдается метамагнитный переход при поле в 3.6 Т. На данный момент установлено, что в данном соединении проявляются низкоразмерные свойства, в дальнейшем планируется уточнение сложной магнитной подсистемы с помощью расчетов.

Работа поддержана средствами гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук по соглашению № 075-15-2022-579.

- [1] R. Nath, et al. // Phys Rev B 2008, 77, 134451
- [2] P. Berdonosov et al. // Dalton Trans., 2013,42, 9547-9554
- [3] Johnston M.G. et al // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177, № 12. P. 4680–4686.
- [4] Geng L. // Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct. 2021. Vol. 236, № 4. P. 771–772.

# Синтез и исследование медного ферритмагнетика с плато $1/3 \text{ Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Моськин А.В.<sup>1,2</sup>, Козлякова Е.С.<sup>1,2</sup>, Шванская Л.В.<sup>1,2</sup>, Чареев Д.А.<sup>2,3</sup>,  
Ку Х.-Дж.<sup>4</sup>; Вангбо М.-Х.<sup>4,5</sup>, Васильев А.Н.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> НИТУ МИСИС, НИЛ «Функциональные квантовые материалы», 119049,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> ИЭМ РАН, 142432, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup> Университет Кёнхи, 02447, Сеул, Республика Корея

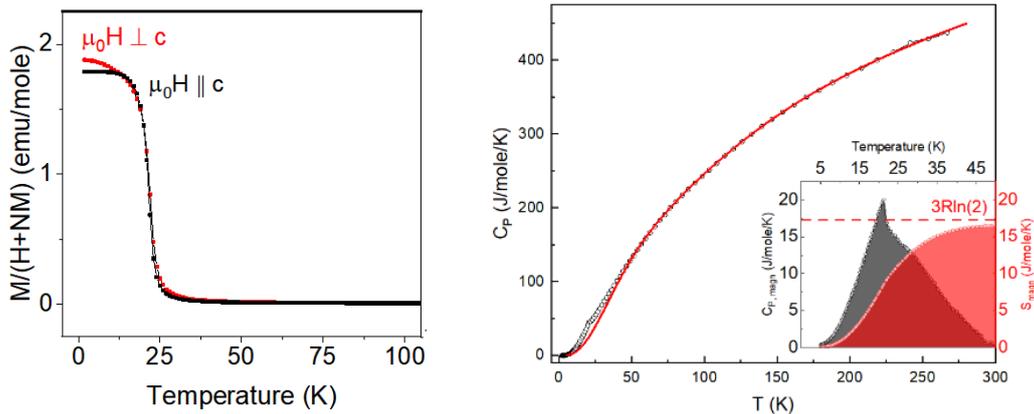
<sup>5</sup> Университет штата Северная Каролина, NC 27695, Рэле, Северная  
Каролина, США

[quanterstaffer@gmail.com](mailto:quanterstaffer@gmail.com)

Низкоразмерные магнитные системы, образующиеся благодаря сочетанию топологии обменных взаимодействий и кристаллографического расположения атомов, проявляют уникальные свойства квантовой запутанности при отсутствии дальнего магнитного порядка. Разработка принципов направленного синтеза низкоразмерных соединений является актуальной задачей неорганической химии и физики твердого тела.

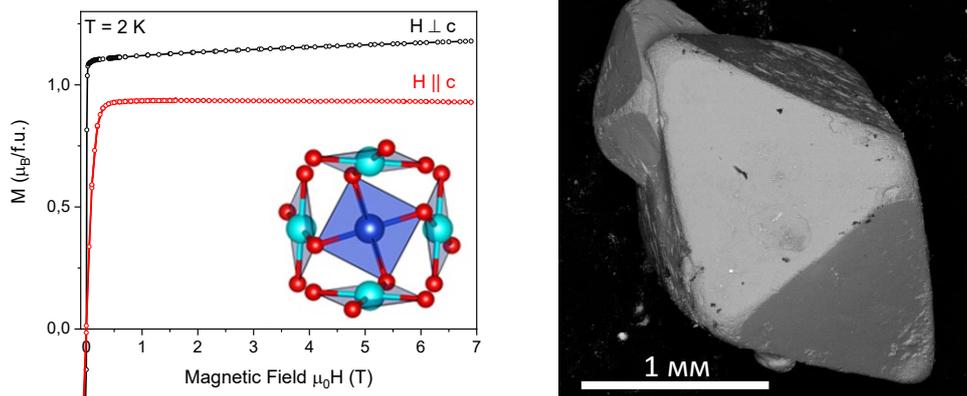
В данной работе было получено новое соединение с необычной топологией медной подсистемы  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Порошки основного карбоната меди  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и карбоната цезия  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в соотношении 1:3:2 были загружены в автоклав с водой (степень заполнения — 20 %), затем нагревались в течение 3 дней до температуры в 200 °С, после чего охлаждалась в течение одного дня. В полученном растворе были обнаружены кристаллы октаэдрической формы. Структура кристаллов была расшифрована с помощью Лауэ-дифракции. Элементный состав подтвержден данными микронзонда. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обладает пространственной группой симметрии  $I4_1/a$ . Кристаллографическая ось  $c$  совпадает с направлением вдоль оси октаэдра. Магнитная подсистема состоит из перпендикулярных цепочек медных октаэдров  $\text{Cu}_1\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , связанных между собой искаженными медными плакетками  $\text{Cu}_2\text{O}_4$  в трехмерную решетку типа пчелиные соты.

С целью изучить магнитную подсистему соединения была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости кристалла вдоль направления  $c$  и в плоскости, перпендикулярной к нему. Оказалось, что соединение испытывает ферритмагнитное упорядочение при температуре  $T = 21.3$  К. Данный фазовый переход был подтвержден с помощью измерения температурной зависимости теплоемкости. Фононный вклад был описан с помощью 1 Дебаевской и 3 Эйнштейновских мод с температурами и вкладами соответственно:  $\theta_D = 145(2)$  К,  $a_D = 5.2(3)$ ,  $\theta_{E,1} = 202(2)$  К,  $a_{E,1} = 5.9(2)$ ,  $\theta_{E,2} = 566(4)$  К,  $a_{E,2} = 8.71(5)$ ,  $\theta_{E,3} = 1482(14)$  К,  $a_{E,3} = 7.24(8)$ .



**Рис. 1.** (слева) Нормированная температурная зависимость магнитной восприимчивости при поле в 1000 Э, (справа) температурная зависимость теплоемкости, линией обозначена теоретическая кривая, описанная в тексте, на вставке – магнитная теплоемкость и энтропия магнитной подсистемы.

При измерении полевой зависимости намагниченности при температуре в 2 К наблюдается плато 1/3 с анизотропией вдоль направления  $c$  и в перпендикулярном направлении.



**Рис. 2.** (слева) Полевая зависимость намагниченность вдоль разных направлений кристалла, (справа) СЭМ-фотография кристалла

С целью установления параметров обменного взаимодействия были проведены DFT-расчеты, позволившие определить три основных пути магнитных обменных взаимодействий в соединении: сильное антиферромагнитное взаимодействие между Cu1 и Cu2 (143 К), слабое антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочек Cu1 (1.7 К) и слабое ферромагнитное взаимодействие между цепочками Cu1 (-7 К). Таким образом установлено, что плато образуется из-за образования  $(\uparrow\downarrow\uparrow)$ -конфигурации в структурном звене Cu1-Cu2-Cu1. При этом анизотропия в плато 1/3 возникает из-за анизотропии  $g$ -фактора вдоль  $z$ -направления октаэдра и в экваториальной плоскости.

Работа поддержана средствами гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук по соглашению № 075-15-2022-579.

# Сложноанионные халькогениды переходных металлов: синтез, структура и свойства.

Муртазоев А.Ф.<sup>1</sup>, Гудованный А.О.<sup>2</sup>, Бердонос П.С.<sup>2</sup>, Долгих В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия,

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

[alisher@inorg.chem.msu.ru](mailto:alisher@inorg.chem.msu.ru)

Сложноанионные соединения переходных металлов, включающих в свой состав халькогенид-анионы в сочетании с халькогенат-, галогенид-, гидроксид-группировками, вызывают интерес научного общества, обусловленный наличием у этого семейства фаз широкого спектра функциональных свойств. В этой связи проведение систематических работ, нацеленных на расширение этой группы соединений, выявление и обобщение их структурных особенностей составляют одну из актуальных задач современной неорганической химии.

В семействе халькогенид-халькогенатов выделяются известные соединения следующих составов:  $Dy_2(SO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$ ,  $Ln_2(SeO_3)_2(SO_4) \cdot 2H_2O$  ( $Ln = Sm, Dy$  и  $Yb$ ),  $Ln_2(SeO_3)_2(SeO_4) \cdot 2H_2O$  ( $Ln = Nd$  и  $Er$ ). Общий мотив структур в этом семействе схож; однако, в зависимости от типа халькогена и РЗЭ может происходить раздвоение позиций первых с суммарной их заселённостью в 100% при сохранении позиции  $Ln$ .

Нам удалось синтезировать соединения данного типа с несколько иным составом  $Ln_2(SeO_3)_{3-x}(SeO_4)_x \cdot 2H_2O$  (где  $1.8 > x > 1.6$  и  $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$ ). В синтезированных нами образцах селенат-анион находится в суперпозиции с селенит-анионом, но при этом основной мотив структур остается тот же. В настоящее время окончательно определена структура для  $Ln = Eu, Dy$  и  $Yb$ .

Среди селенит-сульфатов в литературе известно соединение  $Co_3(SeO_3)(SO_4)(OH)_2$  [1], где позиция селенитной группировки расщеплена на две с заселённостями 94/6%. Нами был синтезирован  $Co_3(SeO_3)(SeO_4)(OH)_2$ , структура которого аналогична сульфатному соединению. В полученном нами соединении селенитная группировка так же расщеплена на две позиции, но с несколько другими показателями заселённости 86/14%. Кроме того, образуемые атомами меди сетки кагоме более отдалены друг от друга, что вероятно способствует изменению магнитного поведения соединения.

В ходе поиска новых фаз в семействе теллурид-сульфатов нами было обнаружено соединение состава  $Cu_3(TeO_3)(SO_4)_2$ , которое кристаллизуется в пр. гр.  $P\bar{1}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.2433(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0911(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3875(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.004(1)^\circ$ ,  $\beta = 74.590(1)^\circ$ ,  $\gamma = 86.601(1)^\circ$ . Структура

данного соединения определена нами и представляет собой трехмерный каркас с открытыми каналами. Координационные полиэдры меди соединяясь через общие рёбра и вершины формируют гексамер в форме латинской буквы S. Положение атомов меди в данной структуре предрасполагает к проявлению ею низкоразмерных магнитных свойств.

В литературе достаточно редко встречаются структуры, где к паре халькогенит-халькогенатов присоединяется еще галогенид анион. Одним из таких примеров может быть минерал набокоит состава  $\text{KCu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  [2], который обладает весьма интересной подрешёткой из атомов меди так называемой квадратной решёткой кагоме. Реальных соединений, где наблюдалось бы данная подрешётка невелика, а интерес к магнитным свойствам в аналогичных системах весьма значителен. В связи с чем нами были получены как синтетический аналог указанного минерала  $\text{KCu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , так и его аналоги  $\text{ACu}_7(\text{TeO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ , где  $\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ . Кроме того, удалось провести замену атома  $\text{Cl}$  на  $\text{Br}$  для составов, где  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ . Так как атомы щелочного металла и галогена находятся в межслоевом пространстве медных подрешёток, то замена указанных анионов более крупными должно сказаться на магнитных свойствах веществ. На сегодняшний момент нами определены структуры для соединений всего хлоридного ряда и  $\text{Cs}$  содержащего бромидного. Первичные измерения магнитных свойств хлоридных аналогов указывают на образование спинового целевого состояния спиновой жидкости при  $T=5,7\text{K}$ , но при этом отдельный ион меди(II)  $\text{Cu}^{2+}$ , находящийся на достаточно большом расстоянии от других ионов меди(II), проявляет себя как парамагнитный центр вплоть до  $3,2\text{K}$  и при более низких температурах упорядочивается антиферромагнитно. Связь этих центров возможна через виртуальные возбуждения спинов из их синглетного основного состояния в квадратной сетке кагоме.

В результате научно-исследовательской работы удалось значительно расширить ряд сложноанионных халькогенитов переходных металлов, изучить как структуру данных соединений, так и их магнитные свойства. На сегодняшний момент исследование магнитного поведения интересующих фаз продолжается на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ.

Авторы выражают благодарность группе проф. А.Н. Васильева (Физический факультет МГУ), за помощь в проведении измерений и интерпретацию магнитных свойств полученных образцов. Работа выполнена при поддержке проектом РФФИ № 20-03-00702.

[1] Zhang Mengsi, Song Yujie, Zhao Zhiying, Li Jinyang, Zhang Wanwan, Xie Yaxin, Huang Xing, Huang Xiaoying, He Zhangzhen. *Inorganic Chemistry* 59 (2020) 8054–8060.

[2] Pertlik F., Zemann J. *Mineralogy and Petrology* 38 (1988) 291–298.S

# Получение и исследование аналогов минералов вергасоваита $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4]\text{SO}_4$ и купромолибдита $\text{Cu}_3\text{O}[\text{MoO}_4]_2$

Чаркин Д.О.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>2</sup>, Николаевич Г.В.<sup>1</sup>, Назарчук Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия

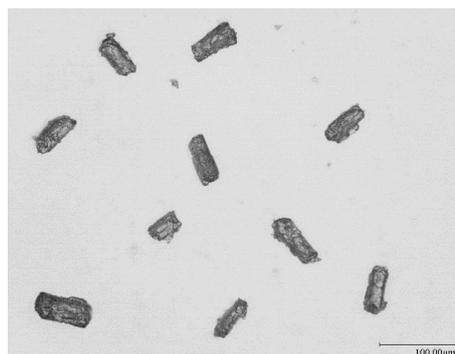
*d.o.charkin@gmail.com; siidra@mail.ru; gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru*

Впервые успешно выполнен синтез аналога минерала вергасоваита. Аналог получен в виде поликристаллического агрегата с содержанием до 85% по массе, а также выделены отдельные кристаллы. С использованием микронзондового, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлены и изучены кристаллические структуры полученных веществ. Синтез проводился с использованием двух подходов: в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 675°C и в трубчатой печи в токе влажного хлороводорода при температуре около 800 °С, т.е. с имитацией природных условий образования.

Для первого эксперимента была подготовлена серия из семи составов общей формулой  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_x(\text{SO}_4)_{2-x}$ , где  $x = 0,25-1,75$  с шагом 0,25. Необходимая стехиометрия достигалась комбинацией исходных веществ:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$  (полученного по реакции:  $\text{CuO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{OSO}_4$ ) и  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ , полученного в открытом тигле из  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$  при температуре 800°C ( $3\text{CuO} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ ).

Во втором эксперименте смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$  в разных соотношениях нагревались в керамических лодочках до более высоких температур и быстро остывали в кварцевых реакторах при комнатной температуре. Анализ кристаллов (Рис. 1), выделенных из образцов в двух экспериментах, позволил установить состав и параметры элементарных ячеек (Таблица 1).

Равновесный состав синтетических кристаллов, полученных при длительном отжиге и медленном охлаждении, укладывается в диапазон описанных для природных образцов. При резком охлаждении соотношение  $\text{Mo}:\text{S}$  в составе кристаллов меняется: сульфатных анионов в кристаллической структуре оказывается больше.



**Рис. 1. Кристаллы синтетического аналога вергасоваита, выделенные из образца в ампуле (первый эксперимент)**

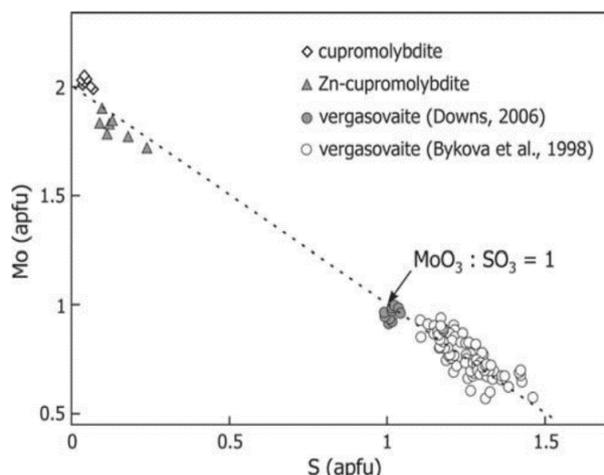
**Таблица 1.** Заселенность тетраэдрических позиций в структурах синтетических  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{TlO}_4)(\text{T}_2\text{O}_4)$ , параметры кристаллической решётки и общее количество Mo и S на структурную единицу вещества

Состав исходной смеси	T1	T2	a, Å	b, Å	c, Å	Итого $\text{Mo}_x\text{S}_y$
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0,25}(\text{SO}_4)_{1,75}$	S <sub>1,00</sub>	Mo <sub>0,91(1)</sub> S <sub>0,09(1)</sub>	7,415(1)	6,791(1)	13,530(1)	Mo <sub>0,91</sub> S <sub>1,09</sub>
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$	S <sub>1,00</sub>	Mo <sub>0,91(1)</sub> S <sub>0,09(1)</sub>	7,421(1)	6,791(1)	13,530(1)	Mo <sub>0,91</sub> S <sub>1,09</sub>
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{0,75}(\text{SO}_4)_{1,25}$	S <sub>1,00</sub>	Mo <sub>0,91(1)</sub> S <sub>0,09(1)</sub>	7,418(1)	6,794(1)	13,530(1)	Mo <sub>0,91</sub> S <sub>1,09</sub>
$\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{1,75}(\text{SO}_4)_{0,25}$	Mo <sub>0,95(1)</sub> S <sub>0,04(1)</sub>	Mo <sub>1,00</sub>	7,674(1)	6,870(1)	14,629(1)	Mo <sub>1,96</sub> S <sub>0,04</sub>
$\text{K}_2\text{SO}_4 : 3\text{CuSO}_4 : 3\text{CuO} : \text{MoO}_3$ , быстрое охлаждение (эксп. 2)	Mo <sub>0,03(1)</sub> S <sub>0,97(1)</sub>	Mo <sub>0,63(1)</sub> S <sub>0,37(1)</sub>	7,402(1)	6,694(1)	13,666(1)	Mo <sub>0,66</sub> S <sub>1,34</sub>
Быстрое охлаждение (эксп. 1)	Mo <sub>0,03(1)</sub> S <sub>0,970(1)</sub>	Mo <sub>0,11(1)</sub> S <sub>0,89(1)</sub>	7,644(1)	6,870(1)	14,480(1)	Mo <sub>0,14</sub> S <sub>1,86</sub>
Синтетический аналог вергасоваита	S <sub>1,00</sub>	Mo <sub>1,00</sub>	7,430(1)	6,829(1)	13,509(1)	Mo <sub>1,00</sub> S <sub>1,00</sub>
Вергасоваит	S <sub>1,00</sub>	Mo <sub>0,947(4)</sub> S <sub>0,053(4)</sub>	7,430(1)	6,815(1)	13,531(1)	Mo <sub>0,95</sub> S <sub>1,05</sub>

При избытке молибдена в исходной смеси кристаллизация произошла в структурном типе гликинита  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . По всей видимости, структурный тип вергасоваита и купромолибдита не позволяет существовать другим упорядоченным вариантам заселенности молибдат и сульфат анионов в соотношениях Mo:S, отличающихся от представленных на Рис. 2.

Цели дальнейшей работы – повышение чистоты образцов и более тщательное изучение их свойств: температурной устойчивости, магнитной восприимчивости и уточнение кристаллической структуры.

[1] Berlepsch P., Armbruster T., Brugger J., Bykova E. Y., Kartashov P. M. The crystal structure of vergasovaite  $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4\text{SO}_4]$ , and its relation to synthetic  $\text{Cu}_3\text{O}[\text{MoO}_4]_2$ . // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 101-110.



**Рис. 2.** Количество атомов молибдена и серы на формульную единицу вергасоваита и купромолибдита [1]

# Синтез и строение смешанных (CF<sub>3</sub>,CF<sub>2</sub>)-производных фуллеренов

Новик А.К., Малкин Н.А., Броцман В.А.

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

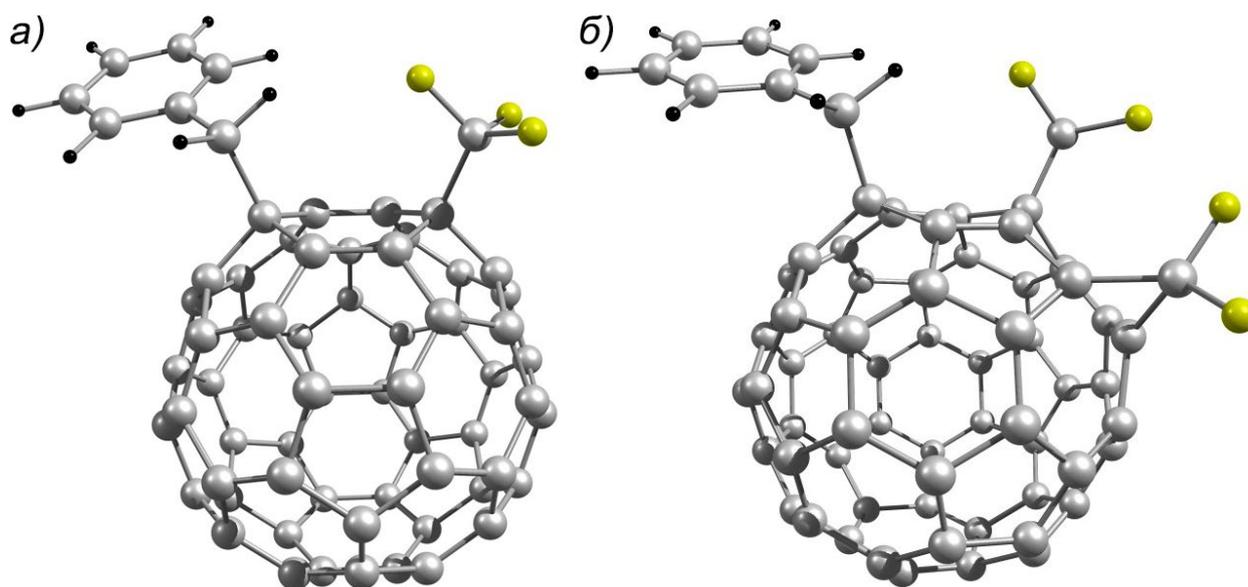
*arina.novik@gmail.com*

Органическая фотовольтаика одна из наиболее прогрессивно развивающихся разделов науки. В последние несколько лет ведется активная научно-исследовательская работа по поиску как донорных, так и акцепторных материалов, перспективных для создания эффективных фотовольтаических устройств. Фуллерены и их производные, демонстрирующие высокое сродством к электрону и низкую энергию реорганизации в процессах переноса заряда являются одними из рекорсменов среди акцепторных материалов, используемых для создания полимерных солнечных батарей. Однако несмотря на это актуальной задачей остается разработка региоселективных методов функционализации фуллеренового каркаса, позволяющих тонко настраивать электронные свойства, улучшать растворимость и как следствие морфологию объемного гетероперехода.

Идея синтеза и исследования электроноакцепторных свойств, смешанных (CF<sub>3</sub>,CF<sub>2</sub>)-производных фуллеренов основана на экспериментально обнаруженной фотовольтаической активности алкильных производных дифторметиленфуллерена C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>), где было показано что варьирование алкильных заместителей позволяет настраивать электроноакцепторные свойства, улучшать морфологию объемного гетероперехода, а также разделение и транспорт свободных носителей заряда [1].

В недавних работах [2,3] было показано, что при термоллизе трифторацетата цезия в инертной атмосфере в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> могут быть синтезированы производные вида C<sub>60</sub>(CF<sub>3</sub>)H и C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>)H. Также имеется возможность модификации данных соединений путем замещения атома водорода на алкильный фрагмент [1,3]. Оптимизация методик синтеза данных соединений является важной практической задачей. В связи с этим, целью данной работы стало усовершенствование методик синтеза смешанных (CF<sub>3</sub>,CF<sub>2</sub>)-производных.

Производные C<sub>60</sub>(CF<sub>3</sub>)R и C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>)R, где R = H, Vn (Рис. 1) были синтезированы, выделены при помощи препаративной ВЭЖХ, а также спектрально и структурно охарактеризованы. Проведена оптимизация методик синтеза, позволившая увеличить выходы целевых продуктов реакции.



**Рис. 1.** Проекции  $C_{60}(CF_3)Bn$  (а) и  $C_{60}(CF_2)(CF_3)Bn$  (б).

- [1] V.A. Brotsman, V.A. Ioutsi, A.V. Rybalchenko, V.P. Bogdanov, S.A. Sokolov, N.M. Belov, N.S. Lukonina, V.Yu. Markov, I.N. Ioffe, S.I. Troyanov, T.V. Magdesieva, V.A. Trukhanov, D.Yu. Paraschuk, A.A. Goryunkov, Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes  $C_{60}(CF_2)R_2$ : Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications, *Electrochimica Acta*. 219 (2016) 130–142.
- [2] V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, V.A. Ioutsi, N.M. Belov, A.A. Goryunkov, Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes, *Journal of Fluorine Chemistry*. (2019) 109344.
- [3] V.P. Bogdanov, V.A. Dmitrieva, A.V. Rybalchenko, T.S. Yankova, M.P. Kosaya, N.A. Romanova, N.M. Belov, N.E. Borisova, S.I. Troyanov, A.A. Goryunkov, *Para-C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>)R*: a family of chiral electron accepting compounds accessible through a facile one-pot synthesis, *Eur. J. Org. Chem.* 2021 (2021) 5147–5150.

# Новые интерметаллиды $\text{MoSb}_{2-x}\text{Sn}_x$ и $\text{MoSb}_{2-x}\text{Ga}_x$ структурного типа $\text{OsGe}_2$

Пленкин Д.С., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.

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

*[danil.plenkin@chemistry.msu.ru](mailto:danil.plenkin@chemistry.msu.ru)*

Интерметаллические соединения обладают широким спектром кристаллических и электронных структур и проявляют различные функциональные свойства. Большая часть этих соединений является металлами, но существуют и интерметаллиды, проявляющие неметаллические свойства. Возникновение таких аномальных свойств часто можно наблюдать в соединениях, образованных переходным металлом и металлом р-блока. Взаимодействие различных по энергии и симметрии d-орбиталей переходного металла и s- и p-орбиталей р-элемента приводит к возникновению локализованных состояний и раскрытию энергетической щели вблизи уровня Ферми. Данные особенности электронной структуры делают подобные соединения ценными объектами для поиска материалов, обладающих полезными термоэлектрическими свойствами [1].

Интерметаллические соединения структурного типа  $\text{OsGe}_2$ , такие как  $\text{TaP}_2$  [2] и  $\text{NbSb}_2$  [3], образованы переходным металлом и элементом р-блока. Более того, они обладают узким диапазоном количества валентных электронов - 15 и 16 электронами на формульную единицу. В то же время интерметаллид  $\text{MoSb}_2$ , имеющий 16 электронов на формульную единицу, не может быть синтезирован из простых веществ. Однако синтезы, выполненные в тройных системах Mo-Sb-Sn и Mo-Sb-Ga, указывают на существование фазы на основе  $\text{MoSb}_2$  (структурный тип  $\text{OsGe}_2$ ), в которой атомы Sb частично замещены на Sn или Ga. Кроме того, наблюдается корреляция между экспериментальными данными и расчетом зонной структуры, где путем замещения Sb в одной из кристаллографических позиций на атом р-элемента с меньшим количеством валентных электронов, можно добиться смещения уровня Ферми в псевдощель - характерный минимум плотности состояний.

В данной работе мы сообщаем о новых квазибинарных интерметаллических соединениях  $\text{MoSb}_{2-x}\text{Sn}_x$  и  $\text{MoSb}_{2-x}\text{Ga}_x$  и представляем их синтез, кристаллическую и электронную структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 075-15-2021-1353.

- [1] Likhanov M. S., Shevelkov A. V., *Rus. Chem. Bull.*, 2020, 69, 2231—2255.
- [2] Lomnytska Ya. *et al. Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277, 77-82.
- [3] Derakhscan S. *et al. Inorg. Chem.*, 2007, 46, 1459-1463.

# Синтез и строение монокристаллов $BaAu_{1,8}Bi_2$ и $ATM_2Bi_2$ , где $A=K, Rb, Cs$ ; $TM=Zn, Cd$

Рахманов Е.О., Шилов А.И., Лысенко К.А., Морозов И.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1с3,  
Москва, 119991, Россия,

[ra-jenya@yandex.ru](mailto:ra-jenya@yandex.ru)

Недавние исследования электрондефицитных железосодержащих сверхпроводников состава  $RbFe_2As_2$  и  $CsFe_2As_2$  [1] показали необычный фазовый переход при температурах 150 К и 75 К соответственно. Такой переход связан с формальным сосуществованием железа в степени окисления +2 и +3 в слоях проводимости. Такое интересное поведение послужило стимулом для дальнейшего изучения соединений со схожим составом и структурой. В нашей работе были впервые получены и изучены методом рентгеноструктурного анализа изоструктурные висмутиды состава  $ATM_2Bi_2$ , где  $A - K, Rb, Cs$  или  $Ba$ , а  $TM - Au, Zn, Cd$ ., в которых роль железа выполняют атомы  $Zn$  или  $Cd$ , для которых переход в степень окисления +3 невозможен.

Монокристаллы  $ATM_2Bi_2$  (рис. 1) получили из расплава собственных компонентов. Реакционную смесь, подготовленную в сухом аргоновом боксе, с соотношением реагентов  $A:TM:Bi = 1:1:6$  ( $A=Ba$ ;  $TM=Au$ ),  $2:3:4$  ( $A=K, Rb, Cs$ ;  $TM=Zn, Cd$ ) в алундовом тигле запаяли в ниобиевый контейнер, который затем поместили в вакуумированную кварцевую ампулу. Ампулу нагревали до температуры 1000 °С, а затем охлаждали до температуры 300°С со скоростью 7°С/ч. После охлаждения пластинчатые гигроскопичные кристаллы с размерами до 7 мм, имеющие металлический блеск, извлекали из тигля в сухом боксе.

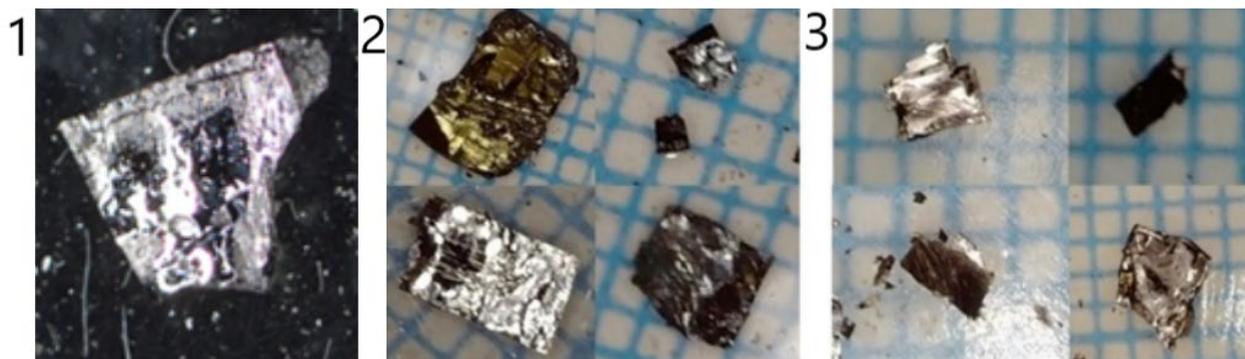


Рис. 9. Монокристаллы  $BaAu_2Bi_2$  (1),  $RbCd_2Bi_2$  (2) и  $KZn_2Bi_2$  (3).

Морфологию и состав полученных монокристаллов установили методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. После подтверждения состава, непосредственно перед рентгеноструктурным анализом, предварительно отобранные кристаллы были извлечены из сухого бокса под слоем осушенного и дегазированного вазелинового масла.

Исследование полученных соединений методами рентгеновской дифракции показало (таблица 1), что  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$  является структурным аналогом  $\text{BaAg}_{1.837}\text{Bi}_2$  [2] с параметрами  $a=4.9024(4)$  Å,  $b=11.1208(7)$  Å,  $c=4.9054(3)$  Å,  $\beta=90.050(3)^\circ$ , пр. гр.  $P2/n$ , а все остальные соединения изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе  $I4/mmm$ , имеют слоистую структуру, в которой флюоритоподобные слои  $[\text{TM}_2\text{Bi}_2]$ , образованные тетраэдрами  $[\text{TMBi}_4]$  с общими ребрами, разделены слоями щелочного металла.

**Табл. 2.** Кристаллические параметры и длины связей в  $\text{ATM}_2\text{Bi}_2$ .

ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА	KZN <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	RBZN <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	RBCD <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	CSCD <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>
МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, Г/МОЛЬ	587,8	634,2	728,23	775,7
<i>A</i> , (Å)	4.2830(9)	4.3120(5)	4.6328(7)	4.698(3)
<i>C</i> , (Å)	15.917(6)	16.336(3)	15.217(4)	15.812(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	291.98(14)	303.74(8)	326.60(13)	349.0(4)
<i>TM-Bi</i> , Å	2.856(2)	2.840(1)	2.9869(6)	2.997(4)
<i>A-Bi</i> , Å	3.680(2)	3.781(1)	3.7963(6)	3.926(4)
<i>TM...TM</i> , Å	3.0285(5)	3.0490(3)	3.276(1)	3.322(2)
<i>Bi...Bi<sub>A</sub></i> , Å	4.2830(9)	4.3120(5)	4.6328(7)	4.698(3)
<i>Bi...Bi<sub>C</sub></i> , Å	4.180(5)	4.472(2)	3.8371(14)	4.187(7)

Наблюдаемые изменения межслоевого расстояния согласуются с моделью жестких сфер. В рамках этой модели ионы  $A^+$  и  $\text{Bi}^{3-}$  должны соприкасаться по главной диагонали тетрагональной призмы  $[\text{ABi}_8]$ , поэтому ее длина равна двойной сумме эффективных ионных радиусов  $l=2(\text{R}(A^+) + \text{R}(\text{Bi}^{3-}))$ . В свою очередь, боковая сторона ( $\text{Bi}\cdots\text{Bi}_c$ ) квадратной призмы  $[\text{ABi}_8]$ , длина квадратного основания ( $\text{Bi}\cdots\text{Bi}_a$ ) и главная диагональ связаны соотношением:

$$(\text{Bi}\cdots\text{Bi}_c)^2 = 4(\text{R}(A^+) + \text{R}(\text{Bi}^{3-}))^2 - 2(\text{Bi}\cdots\text{Bi}_a)^2$$

Поэтому межслоевое расстояние  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$  увеличивается с увеличением размера катиона  $A^+$  и уменьшается по мере увеличения размера катиона переходного металла  $\text{TM}^{2+}$ .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант № 22-43-02020.

[1] Moroni M., Prando G., Aswartham S., Morozov I., Bukowski Z., Buchner B., Grafe H. J., Carretta P. *Physical Review B* 99 (2019) 235147.

[2] Sun Z. M., Xie J. Y., Pan D. C., Mao J. G. *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007) 71-76.

# Восстановительное гидрирование трифторметилфуллерена $C_{70}(CF_3)_4$

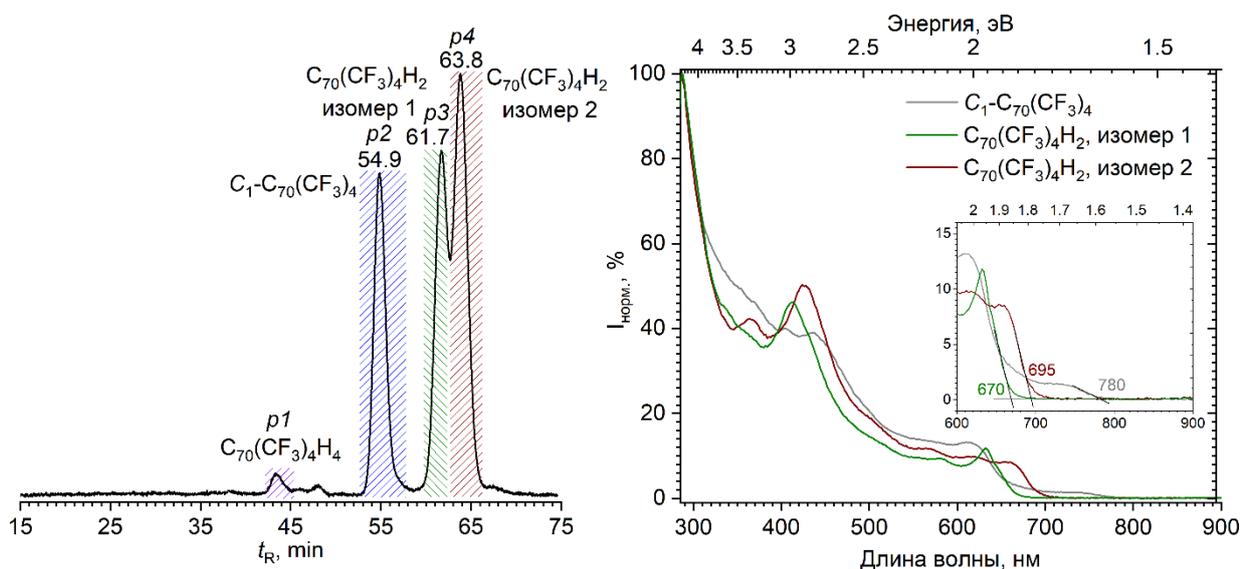
Сивков С.О.<sup>1</sup>, Броцман В.А.<sup>1</sup>, Луконина Н.С.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[ya-savelii@mail.ru](mailto:ya-savelii@mail.ru)

Фуллереновые производные чрезвычайно разнообразны, благодаря чему возможно создание молекул с различными структурами и физико-химическими свойствами. Строение молекулы определяет распределение в ней электронной плотности, что в свою очередь определяет ее химические свойства. Для придания фуллеренам определённых физико-химических свойств к каркасу фуллерена присоединяют различные донорные и акцепторные группы. Наибольший интерес среди акцепторных групп вызывают фторсодержащие группы (например,  $CF_3$ ), которые способны повысить электронное сродство исходной молекулы [1]. Области применения таких соединений включают создание на их основе термоэлектрических устройств и биомолекулярной электроники, производство полимерных и перовскитных солнечных батарей.

В настоящей работе исследовали реакционную способность электроноакцепторного индивидуального изомера  $C_{1-}C_{70}(CF_3)_4$  на примере реакции гидрирования цинк-медной парой в инертной атмосфере. Механизм реакции предполагает серию одноэлектронных переносов на субстрат с дальнейшей атакой нуклеофила и образованием аниона. Синтезированы, выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы два изомера состава  $C_{1-}C_{70}(CF_3)_4H_2$  и один изомер  $C_{1-}C_{70}(CF_3)_4H_4$  (рис. 1, табл. 1).



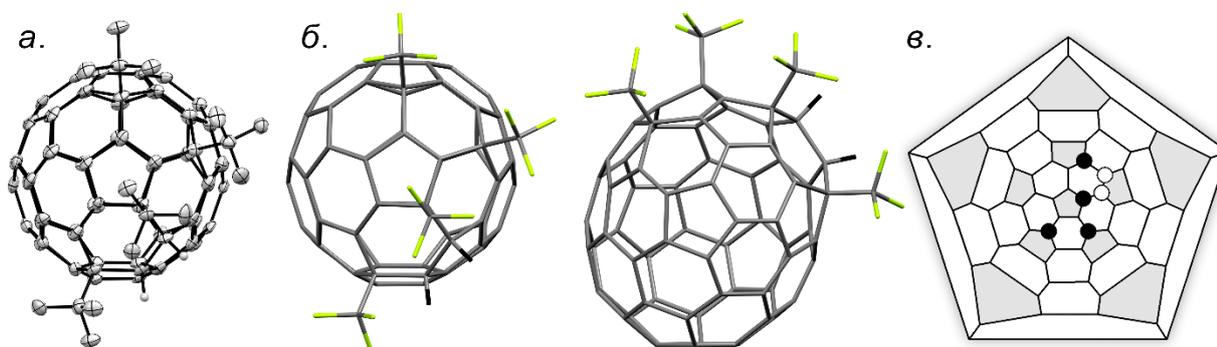
**Рис. 1.** Хроматограмма смеси (Cosmosil Вискупрег 10 мм в.д. × 25 см, толуол/гексан,  $v/v = 3/2$ ,  $4.6 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ , 410 нм) и спектры поглощения  $C_{1-}C_{70}(CF_3)_4$  и двух изомеров дигидрида  $C_{70}(CF_3)_4H_2$  (толуол).

**Табл. 1.** Значения ширины энергетического зазора НВМО–ВЗМО в исследуемых соединениях.

Соединение	Край поглощения ( $\lambda_{onset}$ ), нм	Энергетический зазор НВМО–ВЗМО ( $E_G^{Opt}$ )*, эВ
$C_{1-C_{70}}(CF_3)_4$	780	1.59
$C_{70}(CF_3)_4H_2$ изомер 1	670	1.85
$C_{70}(CF_3)_4H_2$ изомер 2	695	1.78

\* –  $E_G^{Opt} = 1240/\lambda_{onset}$  эВ.

Строение второго изомера  $C_{70}(CF_3)_4H_2$  было однозначно установлено методом РСА (рис. 2).



**Рис. 2.** Строение  $C_{70}(CF_3)_4H_2$  по данным РСА: (а) тепловые эллипсоиды (50% вероятность), (б) две проекции молекулы и (в) диаграмма Шлегеля (атомы водорода показаны белыми кружками).

С помощью квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности (РВЕ/TZ2р) установлено, что наиболее термодинамически предпочтительным изомером  $C_{1-C_{70}}(CF_3)_4H_2$  является изомер, образование которого доказано экспериментально на основании данных РСА.

[1] Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Lebedkin S.F., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. // *Chem Eur J.* 2008. №14. P. 107–121.

# Эволюция магнитной структуры $Mn_{1-x}Fe_xP$ при замещении марганца на железо

Силкин И.Г., Пресняков И.А., Морозов И.В., Соболев А.В.

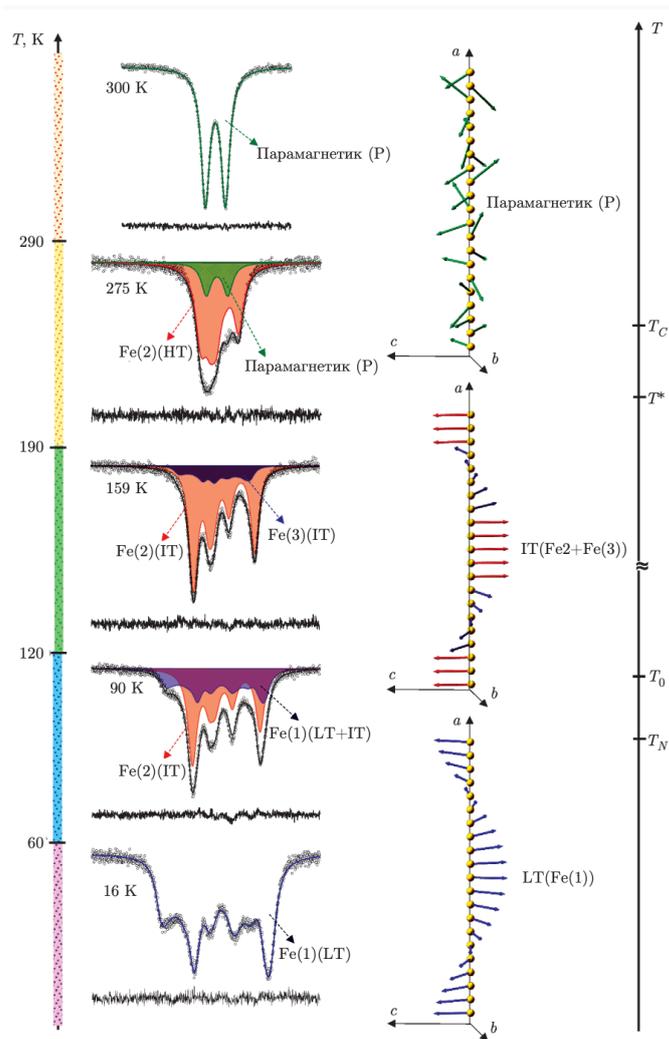
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*[ilia.silkin@chemistry.msu.ru](mailto:ilia.silkin@chemistry.msu.ru)*

Научный интерес к бинарным пниктидам переходных металлов, таким как CrAs, MnP, FeP, WP, обусловлен наличием сложных фазовых магнитных переходов и появлением необычной геликоидальной магнитной структуры, механизмы образования которой не до конца изучены, например, затруднена однозначная интерпретация большинства экспериментальных результатов исследования физических свойств подобных соединений. Повышенное внимание к ним также связано с обнаружением сверхпроводимости для CrAs, MnP и WP при низких температурах и повышенном давлении, а также наличии в этих условиях сложного магнитного поведения [1]. Наличие сложных фазовых магнитных переходов обусловлено хрупким равновесием между сверхтонкими взаимодействиями, которое может быть легко нарушено внешними силами: давлением, магнитным полем, химическим замещением.

В ходе данной работы были синтезированы поликристаллические образцы  $Mn_{1-x}Fe_xP$  с уровнем замещения Mn на Fe от 5% до 40%, в том числе с частичным замещением на  $^{57}Fe$ . Синтез образца осуществлялся путем многостадийного отжига в вакууме таблеток, спрессованных из порошков Mn, Fe и P (кр.) и пластины  $^{57}Fe$ . Ранее для синтеза фосфидов был использован принцип, позволяющий избежать образования примеси фосфидов  $M_2P$  за счёт введения в реакцию смесь избытка фосфора, а затем устранения примеси дифосфидов  $MP_2$  в ходе умеренного нагревания полученных образцов в условиях динамического вакуума. Данный синтетический подход основан на том, что монофосфиды MP обладают значительно более высокой термической устойчивостью, по сравнению с дифосфидами, но при синтезе соединений с большим уровнем замещения на Fe начинает преимущественно образовываться дифосфид железа и для получения однофазного образца необходимы изменение температуры и проведение дополнительного отжига.

Интерес к замещенным соединениям связан с исчезновением перехода в ферромагнитное состояние при степени замещения около 12%, поэтому для изучения были синтезированы образцы с уровнем замещения в диапазоне от 5% до 40%, а подробно решено изучить 10% и 20% при полном диапазоне температур, включая температуры фазовых переходов. Анализ мёссбауэровских спектров, измеренных при  $T < T_N$ , осуществлялся с использованием



апробированной ранее на изоструктурных фосфидах  $\text{FeP}$  и  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  модели [2,3], учитывающей особенности пространственной модуляции геликоидальной структуры, в частности, проявления магнитокристаллической анизотропии, а также анизотропии сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Была установлена зависимость температуры фазовых переходов  $T_N$ ,  $T^*$  и  $T_C$  и вклада различных парциальных компонент в экспериментальный спектр в промежуточной области температур (IT) (рис. 1) от уровня замещения Mn на Fe. В дальнейшем планируется дополнительное исследование магнитных свойств  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$  с использованием монокристаллов.

**Рис. 1.** *Характерные мёссбауэровские спектры (сплошная линия - их модельная аппроксимация) на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  для различных температур и схематичное изображение фрагментов магнитной структуры  $\text{MnP}$  для температурных областей на шкале справа.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-DST 22-43-02020.

[1] Chen RY, Wang NL. Progress in Cr- and Mn-based superconductors: a key issues review. //Rep Prog Phys. 2019. V. 82, N. 1, P. 012503.

[2] A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, A.A. Gippius et al., J. Alloys Compd. 675, 277 (2016)

[3] A.A. Aslandukova, A.V. Sobolev, I.G. Silkin et al.  $^{57}\text{Fe}$  probe Mössbauer study of magnetic phase transitions in  $\text{MnP}$  phosphide // JETP. 2020. V. 130, N. 6, P. 864–872.

# Исследование сорбционных свойств хитин- и хитозансодержащих материалов, полученных из сырья личинок и подмора мухи львинки (*Hermetia illucens*)

Согласов И.А.<sup>1</sup>, Лопатин С.А.<sup>2</sup>, Велешко А.Н.<sup>1</sup>, Варламов В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

[IS-3594@yandex.ru](mailto:IS-3594@yandex.ru)

Использование селективных многофункциональных сорбентов – один из перспективных методов контроля радиоактивных загрязнений окружающей среды. Содержащие в своей структуре различные функциональные группы, в том числе и аминогруппы, хитин и хитозансодержащие сорбенты имеют ряд преимуществ среди материалов, основанных на природных полимерах.

В качестве нового источника полифункционального комплекса хитина и его производного хитозана с меланином в настоящее время рассматривается сырье из личинок и подмора мухи черная львинка (*Hermetia illucens*), получаемое при переработки органических фракции отходов производства и потребления.

В данной работе процесс сорбции изучался на хитин-меланиновом (ХМК) и хитозан-меланиновом (ХТЗМК) комплексах. Получены кинетические кривые взаимодействия комплексов с водными растворами уранилнитрата, нитратов стронция и европия при контроле рН 4.0, 9.5 и 4.0 соответственно для каждого катиона и при содержании 0.05M NaNO<sub>3</sub>. Также изучено поведение урана при различном рН в диапазоне 2-7.

Для ХМК степень адсорбции 95-99% для U и Sr достигается за первые 2-3 минуты, а для Eu за то же время - 70%. Для ХТЗМК самая высокая степень сорбции наблюдается с U, ниже со Sr и наименьшая с Eu. Равновесная сорбция достигается примерно за 3 часа. Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) для U, Sr, и Eu составляют  $10^4$ ,  $6.0 \times 10^3$ , и  $2.6 \times 10^2$  мл/г, соответственно.

Для ХМК также характерна быстрая сорбция в начальный момент времени. При тех же значениях рН степень сорбции для U, Sr и Eu достигает 97%, 55% и 25% соответственно за первые минуты эксперимента и также выходит на равновесное значение за 3 часа. Коэффициенты распределения для U, Sr, и Eu составляют  $4.1 \times 10^3$ ,  $1.2 \times 10^2$ , и 25 мл/г, соответственно.

При изменении соотношения сорбент/растворитель от 1/100 до 1/1000 наблюдается снижение равновесной степени сорбции: так, для сорбции на ХТЗМК значение равновесной сорбции снижается от 97% до 80% для урана, от 55% до 30% для стронция и от 25% до 1% для европия.  $K_d$  снижается от  $4.1 \times 10^3$  до  $3.4 \times 10^3$  для урана и от 25 до 5 для европия, а для стронция увеличивается от  $1.2 \times 10^2$  до  $450 \times 10^2$  мл/г.

С помощью анализа кинетических зависимостей рассчитаны константы скорости химической реакции ( $k_{cr}$ ) для сорбции на ХТЗМК. Они составили  $1.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $1.7 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $1.0 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  для урана, стронция и европия соответственно.

Также рассчитаны коэффициенты диффузии ( $\bar{D}$ ) –  $1.1 \times 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $2.1 \times 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $3.6 \times 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Критерий  $Bi$  использовался для установления лимитирующей стадии сорбции процесса поглощения. Число  $Bi$  составило больше 30 для всех сорбентов, что соответствует быстрой сорбции на поверхности зерна сорбента и медленной диффузии элементов в его зерно.

Для ХТЗМК изучено влияние pH на эффективность сорбции урана. Наибольшая эффективность достигается при pH 5-5,5. Это объясняется наличием частично гидролизованных форм урана, которые имеют максимальную способность к сорбции на этом материале.

# Синтез слоистых сульфидов и селенидов марганца $MnA_2B_4$ и $Mn_2A_2B_5$ ( $A = Al, Ga, In; B = S, Se$ )

Черноухов И.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия,

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

[chernoukhovivan@yandex.ru](mailto:chernoukhovivan@yandex.ru)

Современные слоистые материалы интересны для исследования с точки зрения образования псевдо двумерных систем. Магнитоактивные ионы, образующие плоские фрагменты в таких структурах, создают низкоразмерные магнитные подрешетки, которые при возможности эксфолиации можно преобразовать в пленочные материалы. Материалы, содержащие ион  $Mn^{+2}$ , магнитное поведение которого в подобных структурах зачастую является нетривиальным, потенциально можно применять в качестве функциональных для технологий спин-электроники. Исследование новых халькогенидных систем является более перспективным направлением по сравнению с поиском неизученных ранее килородо- и фторосодержащих слоистых материалов ввиду большей вероятности образования низкоэнергетических межслоевых взаимодействий, а также вследствие малой изученности таких систем.

Для исследования нами были выбраны халькогениды, состав которых можно проиллюстрировать общими формулами  $MnA_2B_4$  и  $Mn_2A_2B_5$  ( $A = Al, Ga, In, B = S, Se$ ). Слоистые структуры искомым соединений создаются за счет чередования двух блоков, каждый из которых ограничен по краям плоскостями из анионов халькогенов. В качестве катионного наполнителя одного из блоков используется  $Mn^{+2}$ , во втором блоке присутствует один из ионов  $Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}$ .

В данной работе представлен синтез и разбор особенностей упорядочения атомов в кристаллической структуре слоистых фаз состава:  $Mn_2Ga_2S_5, MnAl_2Se_4, Mn_2Al_2Se_5, MnAl_2S_4, Mn_2Al_2S_5, MnIn_2Se_4, Mn_2In_2Se_5$ . В ходе работы произведены модификации способов синтеза Al-содержащих соединений. Показано, что синтезированные соединения кристаллизуются в структурных типах  $MgAl_2Se_4, Mg_2Al_2Se_5, MnIn_2Se_4, Mn_2In_2Se_5$ . Катион марганца преимущественно занимает октаэдрические пустоты в кристаллических структурах, в то время как трехзарядный ион наиболее часто оказывается в тетраэдрическом окружении из ионов халькогенов. В структурах, содержащих атомы Al и Mn, присутствует смешанная заселенность позиций с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением, в то время как для структур, содержащих атомы Mn и Ga, наблюдается заполнение

тетраэдрических пустот только ионами галлия, а октаэдрических – исключительно ионами марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019.

# Фазовые переходы в новых каркасных нитратных комплексах марганца состава $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ , $A = \text{NO}$ , $[\text{K}_{1-x}(\text{NO})_x]$ , $\text{Rb}$ , $\text{Cs}$

Чистяков Г.Д.<sup>1</sup>, Воробьёва А.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>,  
Волкова О.С.<sup>2</sup>, Васильев А.Н.<sup>2</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>

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

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

chistyakov.gd2002@gmail.com

Нитратные комплексы марганца ( $\text{Mn}^{2+} d^5$  hs) благодаря разнообразию способов координации нитратной группы характеризуются весьма разнообразным составом и строением. Каркасные нитратные комплексы, в которых атомы переходного металла связаны мостиковыми нитратными группами, представляют особый интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии, кроме того, они являются перспективными объектами физики низких температур [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты исследования в области синтеза, кристаллического строения и физических свойств 4 новых нитратоманганатов состава  $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ , где  $A = \text{NO}$ ,  $[\text{K}_{1-x}(\text{NO})_x]$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ .

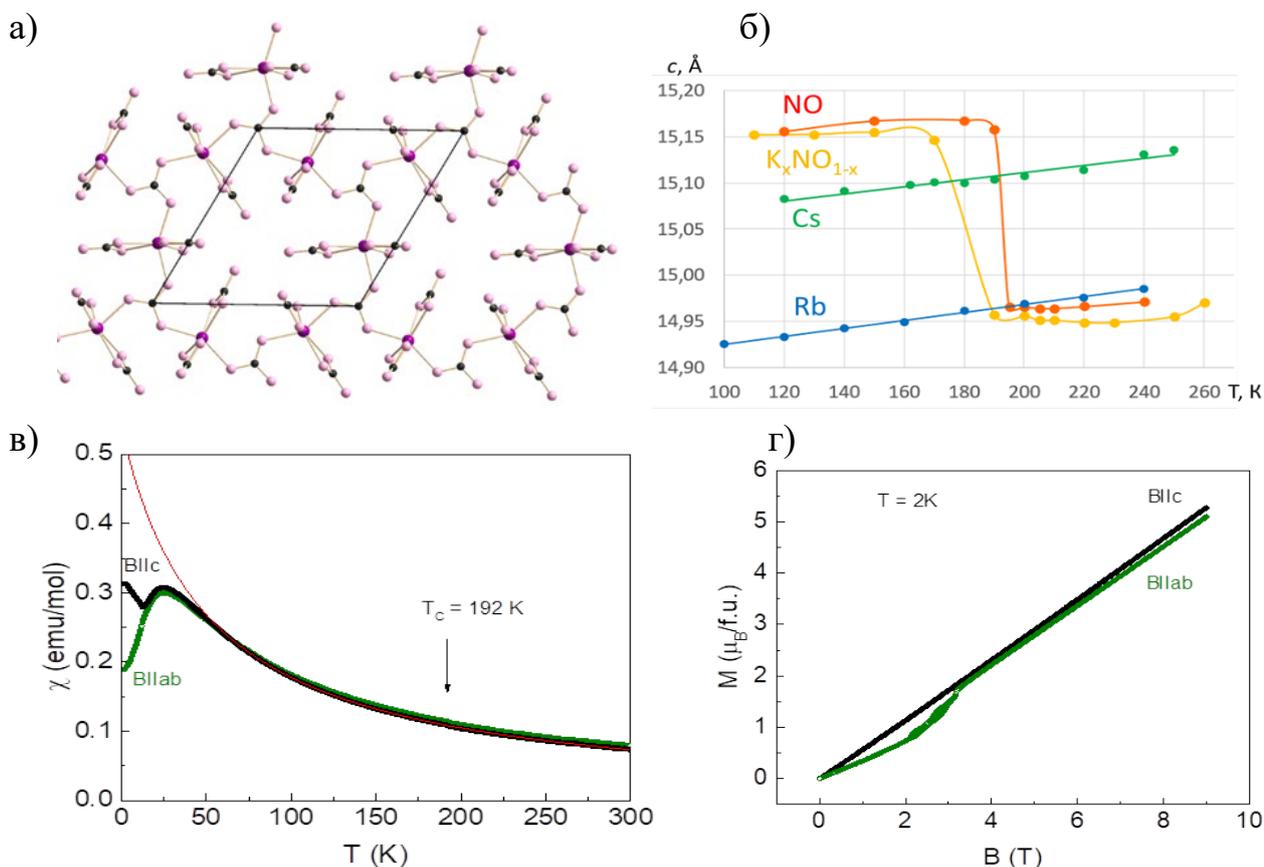
Синтез нитратоманганата нитрозония проводили путём взаимодействия частично обезвоженного гидрата нитрата марганца  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  в запаянной ампуле в соотношении  $\nu(\text{Mn}) : \nu(\text{N}_2\text{O}_5) : \nu(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 : (1+n) : 1$ . Изоструктурные соединения  $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$  ( $A = [\text{K}_{1-x}(\text{NO})_x]$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) были получены путем растворения стехиометрической смеси нитрата щелочного металла и частично обезвоженного гидрата нитрата марганца в безводной  $\text{HNO}_3$  и выдерживания реакционной смеси в течение двух-трех недель в вакуумированном эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Кристаллическая структура полученных соединений  $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$  относится к гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3/m$ , для  $A = \text{NO}$   $a = 10.6302(3)$ ,  $c = 15.1508(6)$  Å,  $V = 1482.69(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $T = 100\text{K}$ ), атомы марганца связаны мостиковыми нитратными группами в трёхмерный анионный каркас  $[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]^-$ , а катион  $A$  располагается в полостях этого каркаса. По направлению перпендикулярно оси  $c$  можно выделить слои кагоме. Они располагаются один под другим так, что треугольники из трёх атомов  $\text{Mn}$ , связанные высокосимметричной нитратной группой, размещаются один под другим на одной оси третьего порядка с поворотом на  $60^\circ$  (Рис.1.а).

В присутствии катионов калия были получены образцы с частичным замещением калия на нитрозоний  $\text{K}_{1-x}(\text{NO})_x\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}$  ( $x = 20, 30, 50, 75\%$ ), для образцов с уровнем замещения  $x = 20, 50\%$  было показано, что по аналогии с  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$  при повышении температуры до  $190\text{K}$  наблюдается фазовый переход, при котором происходит разупорядочение одной из нитратных групп и скачок параметров и объема элементарной ячейки, в отличие от соединений с

рубидием и цезием (Рис.1.б). Фазовый переход можно наблюдать и на  $T$ -зависимости значений заселенностей позиций кислорода в разупорядоченной  $\text{NO}_3$ -группе. Наличие структурного фазового перехода при 190K и 58K для соединения  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$  было подтверждено измерением температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Для нитратоманганатов нитрозония и двух замещенных аналогов с калием ( $\text{K}_{0,8}(\text{NO})_{0,2}\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}$  и  $\text{K}_{0,5}(\text{NO})_{0,5}\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}$ ) были изучены магнитные и термодинамические свойства. Для кристалла  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$  измерения проводили путем приложения магнитного поля вдоль различных кристаллографических осей. При понижении температуры в соединениях наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия ( $\chi_0 = -0.01181 \text{ emu/mol}$ ,  $C = 32.93908 \text{ emu K/mol}$ ,  $\Theta = -86 \text{ K}$  для  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ ) (Рис.1.в, г) и АФМ упорядочение при низких температурах (согласно измерениям температурной зависимости теплоемкости).



**Рис. 3.** а) Структура слоя кагоме в структуре  $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ ; б) Температурная зависимость параметра  $c$  в изоструктурных соединениях  $A[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ , где  $A = \text{NO}, \text{K}_x\text{NO}_{1-x}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; в)  $T$ -зависимость магнитной восприимчивости; г) Полевая зависимость намагниченности для  $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант 22-72-10034.

[1] A.A. Vorobyova et al. *Materials*, 2022, V. 15, p. 7066.

[2] A.A. Vorobyova et al. *J. of Alloys and Compounds*, 2022, V. 929, P. 167.

# Синтез легированных кобальтом смешанных ортосиликатов лантана и щелочноземельных металлов

Шарифуллин Т.З.<sup>1</sup>, Казин П.Е.<sup>1</sup>, Зыкин М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

[timsha.359@mail.ru](mailto:timsha.359@mail.ru)

Смешанные силикаты редкоземельных элементов и щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соединения с кристаллической структурой апатита. При легировании данных соединений ионами d- и f-элементов может происходить их внедрение в различные кристаллографические позиции. Особый интерес представляют соединения, в которых легирующие ионы локализуются в тригональных пустотах структуры апатита, поскольку данная кристаллографическая позиция характеризуется высокой анизотропией кристаллического поля [1]. Локализация парамагнитных ионов d- и f-элементов в этой позиции обеспечивает высокую магнитную анизотропию структуры, что позволяет получить ансамбли моноионных магнитов в неорганической матрице. Использование моноионных магнитов может помочь добиться значительного роста плотности записи информации. Кроме того, подобные объекты предлагаются как потенциальные элементы спинтроники и квантовых компьютеров [2]. В связи с этим исследование и установление основных тенденций внедрения ионов d- и f-элементов является актуальной задачей.

В качестве легирующей добавки в данной работе предложен кобальт, поскольку ранее удалось получить и описать моноионные магниты на основе легированных кобальтом фосфатов бария со структурой апатита. Для смешанных лантан-стронциевых и лантан-кальциевых ортосиликатов, допированных кобальтом, предложен следующий состав:  $\text{La}_7(\text{Ca},\text{Sr})_3(\text{SiO}_4)_6(\text{CoO}_2)_x(\text{OH})_{3-2x}$ . Методом твердофазного синтеза получена серия из шести образцов с содержанием кобальта, соответствующим значениям  $x=0, 0.2$  и  $0.4$  в составах предполагаемых конечных соединений. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что полученные образцы содержат значительные количества фазы ( $\approx 95\%$ ) апатитоподобного смешанного ортосиликата. При этом часть ионов кобальта оказывается в составе примесной фазы кобальтита лантана  $\text{LaCoO}_3$ . Изучена зависимость степени внедрения кобальта в кристаллическую решетку от химического состава и условий синтеза соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-13-00238.

[1] Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Olga R. Gazizova, and Yury D. Tretyakov. Introduction of Copper Ions in the Hexagonal Channels of the Apatite Type La–Sr and La–Ca Silicates. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009), 2072–2076.

[2] Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Lev A. Trusov, Artem A. Eliseev, Oxana V. Magdysyuk, Robert E. Dinnebier, Reinhard K. Kremer, Claudia Felsere and Martin Jansende. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation *Chem. Commun.*, 53 (2017), 5416-5419.

# Свойства системы $\text{KNbTeO}_6$ при высоких давлениях

Шварева А.Г.<sup>1</sup>, Князев А.В.<sup>1</sup>, Буланов Е.Н.<sup>1</sup>, Демидов Д.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия,

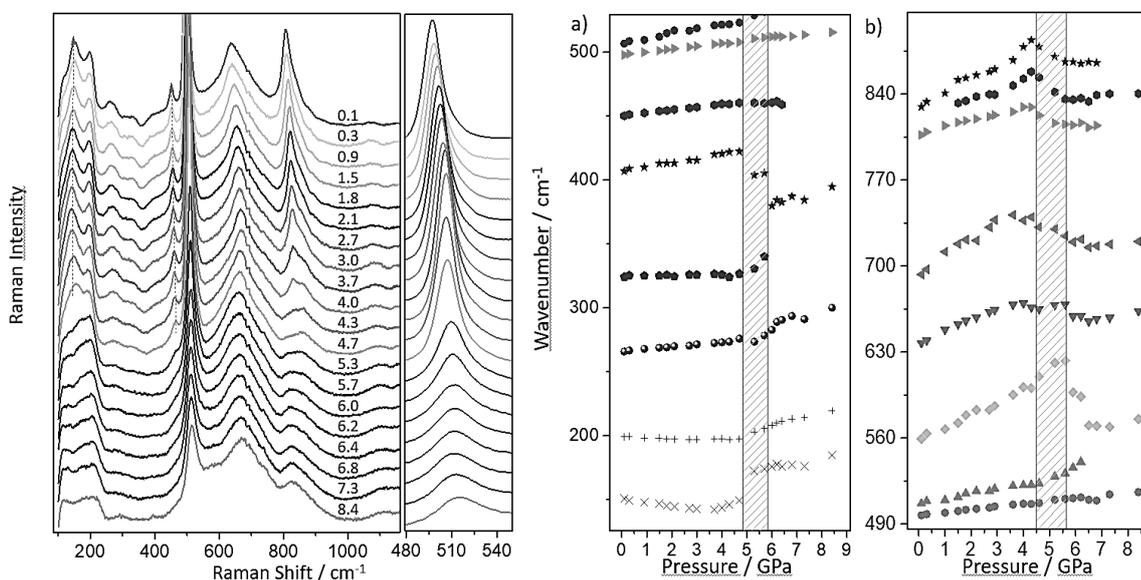
[blokhina08ag@gmail.com](mailto:blokhina08ag@gmail.com)

Синтезирован с помощью реакций в твердой фазе и охарактеризован методом спектроскопии комбинационного рассеяния при высоких давлениях сложный оксид –  $\text{KNbTeO}_6$  со структурой минерала пирохлора. Кристаллическая структура была уточнена по данным порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда.

Соединение кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой  $Fd - 3m$ , параметр решетки  $a = 10,2335 \text{ \AA}$ .

Для исследования структурных превращений и выявления критериев устойчивости системы были проведены исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких давлениях, а также результаты расчетов динамики решетки для данного соединения.

Спектры комбинационного рассеяния материала были сняты в диапазоне длин волн от  $100$  до  $900 \text{ см}^{-1}$  при давлении от  $0,1$  до  $8,4 \text{ ГПа}$  (рисунок 1).



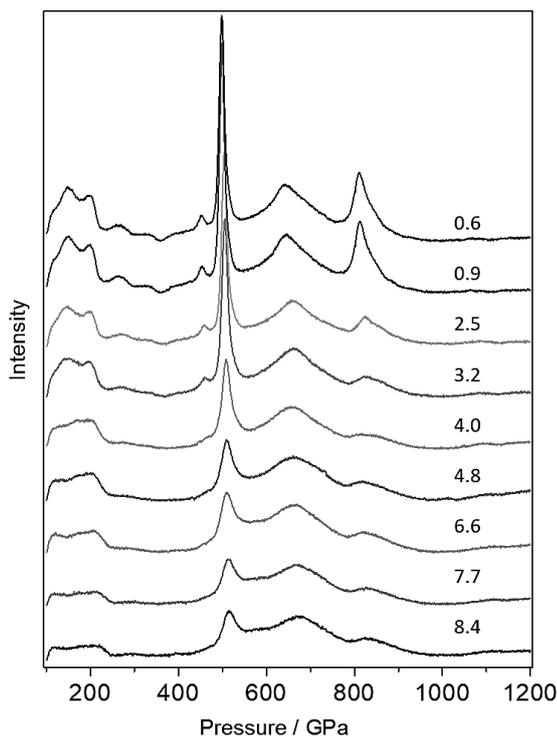
**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния материала  $\text{KNbTeO}_6$ , снятые в диапазоне длин волн от  $100$  до  $900 \text{ см}^{-1}$  для значений давления в диапазоне от  $0,1$  до  $8,4 \text{ ГПа}$ .

Спектры комбинационного рассеяния указывают на структурное превращение, происходящее при давлении около  $4,7 \text{ ГПа}$ . Мы связываем это структурное превращение с фазовым переходом первого рода, имеющим скачкообразный характер. В фазе высокого давления количество наблюдаемых

полос уменьшается, что указывает на тенденцию к увеличению симметрии. При давлении около 4,7 ГПа наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы с волновым числом  $150\text{ см}^{-1}$ , связанное с транслокациями ионов калия. Другая полоса, на частоте  $461\text{ см}^{-1}$ , также теряет интенсивность около 4,7 ГПа. Полоса, расположенная при  $821\text{ см}^{-1}$ , также резко теряет интенсивность и дает начало двум широким и менее выраженным полосам. Сильные изменения происходят в менее интенсивных полосах с волновым числом от 200 до  $400\text{ см}^{-1}$  для спектров, снятых выше 4,7 ГПа.

Во время фазового перехода исчезает одна поступательная мода, а также асимметричная и симметричная дыхательная мода. Мода, наблюдаемая при  $150\text{ см}^{-1}$ , демонстрирует поведение мягкого типа и объясняется сильным перемещением ионов калия с характером колебаний поперечного типа. Поведение этой моды совместимо с уменьшением плоскости  $ab$  кристаллической структуры, вызванной увеличением давления.

Спектры комбинационного рассеяния света, полученные в процессе декомпрессии (рисунок 2), показывают, что все изменения, претерпеваемые структурой, обратимы, и спектр комбинационного рассеяния восстанавливает свои первоначальные характеристики.



**Рис. 2.** Рамановские спектры  $\text{KNbTeO}_6$ , полученные в процессе декомпрессии.

При поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075- 15-2020-808).

# Кристаллическая и электронная структура $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$

Шуев Н.В., Халания Р.А., Верченко В.Ю., Миронов А.В., Шевельков А.В.

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

На данный момент тройные интерметаллиды структурного типа  $\text{ZrCrSi}_2$  остаются малоизученной группой соединений, уточнение кристаллической структуры которых ограничивается лишь несколькими соединениями [1]. Вместе с тем, среди данных фаз известны соединения демонстрирующие необычные транспортные свойства, в частности соединения  $\text{RRhGe}_2$  ( $\text{R} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) являются сверхпроводниками II типа [2]. Отсутствие достоверных данных о строении данных фаз затрудняет анализ электронной структуры и, соответственно, прогнозирование их образования и физических свойств.

Для изучения кристаллического строения одного из представителей данного семейства соединений –  $\text{ScFeGe}_2$  – в настоящей работе провели попытки синтеза монокристаллов с использованием избытка олова в качестве флюса. В результате чего получили монокристаллы твердого раствора  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$ . Анализ элементного состава методом ЛРСА показал, что Ge и Sn содержатся в отобранном кристалле в соотношении 97:3, что соответствует  $x = 0.06$ . Рентгеноструктурный анализ данного кристалла показал, что соединение действительно принадлежит структурному типу  $\text{ZrCrSi}_2$  и кристаллизуется в орторомбической сингонии в пространственной группе  $Pbam$ . Кристаллическая структура  $\text{ScFeGe}_{2-x}\text{Sn}_x$  содержит 9 кристаллографически независимых позиций: 2 позиции Sc, 2 позиции Fe и 5 позиций  $p$ -элемента. Уточнение заселенности последних показало, что атомы олова занимают только одну позицию, окруженную наименьшим количеством атомов скандия, при этом общее содержание Sn соответствует  $x = 0.04$ . На основании полученных структурных данных были проведены теоретические расчеты немагнитного варианта электронной структуры в приближении  $x = 0$ . Результаты данных расчетов показали высокую плотность состояний на уровне Ферми, что указывает на металлический тип проводимости и возможность магнитного упорядочения, и высокую степень ковалентности для взаимодействий Ge-Ge и Ge-Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-13-00006.

[1] Ярмолук, И.П., Сикирица М., Аксельруд Л.Г., Лысенко Л.А., Гладышевский Е.И. *Кристаллография* 27 (1982) 1090–1093.

[2] M. Kasah, S. Abe, T. Taniguchi, T. Ozawa, Y. Nagata, H. Samata. *Journal of Alloys and Compounds* 368 (2004) 51–57

# Новые представители семейства соединений со структурой францисита

Яценко И.В.<sup>1</sup>, Кузнецова Е.С.<sup>1</sup>, Бердонос П.С.<sup>1</sup>, Оленев А.В.<sup>2</sup>,  
Маркина М.М.<sup>3</sup>, Васильев А.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> ООО «Синус Тета», 119991, Москва, Россия,

<sup>3</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[igor.yatsenko.2004@mail.ru](mailto:igor.yatsenko.2004@mail.ru)

В рамках настоящей работы получен непрерывный ряд фаз состава  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ). Все полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Rm*) и наследуют мотив структуры минерала францисита  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ .

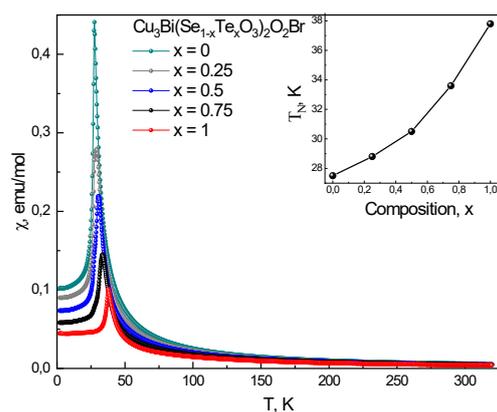
Синтез осуществляли в запаянных кварцевых ампулах. Исходные смеси для отжига готовили из  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ , взятых в стехиометрических соотношениях. На первом этапе температура отжига составляла  $300^\circ\text{C}$ , затем температуру повышали и вели отжиг при  $575^\circ\text{C}$ . Продукты представляли собой порошки зелёного цвета.

Для всех полученных фаз определяли параметры элементарных ячеек методом индиферирования порошковых дифрактограмм образцов. Результаты индиферирования представлены в таблице 1. Видно, что увеличение степени замещения селена на теллур приводит к монотонному увеличению параметров *a* и *b*, а также к увеличению объёма элементарной ячейки. Для нового соединения  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  проводили уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Примечательно, что данный теллури-бромид также кристаллизуется в пространственной группе *Rm*, в то время как в аналоге с хлором  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  наблюдается искажение структуры по сравнению с франциситом [1].

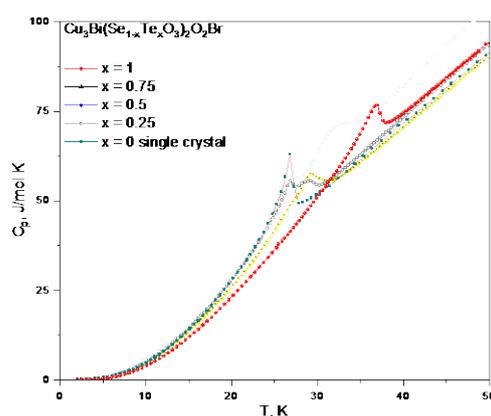
Для синтезированных фаз были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоёмкости, а также полевые зависимости (рисунок 1). Как видно из таблицы 1, с увеличением степени замещения селена на теллур и, как следствие, увеличением параметров элементарной ячейки возрастает температура Нееля антиферромагнитного упорядочения медной подсистемы и возрастает величина критического поля метамагнитного перехода.

**Табл. 1.** Параметры элементарных ячеек и магнитные характеристики фаз  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ).

$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_N, \text{K}$	$B_C, \text{T}$
<b>0</b>	6.3865(13)	9.6915(21)	7.2853(19)	450.92(24)	37.8	1.6
<b>0.25</b>	6.3930(25)	9.694(4)	7.286(3)	451.5(4)	33.6	1.3
<b>0.5</b>	6.4427(15)	9.7969(21)	7.3092(16)	461.3(3)	30.5	1.0
<b>0.75</b>	6.4586(17)	9.837(3)	7.3066(21)	464.2(3)	28.8	0.8
<b>1</b>	6.4806(19)	9.881(3)	7.2971(22)	467.3(3)	27.5	0.74



*a*



*b*

**Рис. 1.** Зависимость магнитной восприимчивости (*a*) и теплоёмкости (*b*) от температуры фаз  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «Перспектива» № 19-33-60093.

[1] Becker R., Johnsson M. Crystal structure of  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ : a Kagomé lattice type compound. // *Solid State Sciences*. 2005. V. 7. P. 375-380.

**Секция 5**  
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**  
**КООРДИНАЦИОННЫХ**  
**СОЕДИНЕНИЙ**

# Характеризация катионного координационного полимера на основе Co(II) и ионный обмен в его порах

Абашеева К. Д.<sup>1,2</sup>, Демаков П. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> НГУ, ул. Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Россия

[k.abasheeva@g.nsu.ru](mailto:k.abasheeva@g.nsu.ru)

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) состоят из ионов металла и мостиковых органических лигандов. Благодаря большому разнообразию структур и таким особенностям, как наличие координационно ненасыщенных металлоцентров, химический дизайн функциональности, высокая площадь поверхности и регулируемый размер пор, класс МОКП имеет широкие перспективы в разделении и хранении газов, катализе, электрохимии, в селективных сорбентах и химических сенсорах.

Мостиковые N,N'-диоксиды редки в химии координационных полимеров, однако представляют особый интерес благодаря наличию донорных атомов кислорода, обеспечивающих высокое сродство к широкому набору ионов металлов, и электронейтральности, которая позволяет целенаправленно получать катионные полимерные координационные решетки [1]. В данной работе рассматриваются строение и свойства МОКП, построенного на основе магнитного и каталитически активного иона кобальта(II) и N,N'-диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (odabco), с формулой  $[\text{Co}_2(\text{odabco})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$  (**1-NO<sub>3</sub>**; пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 16.5626(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.1454(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.1992(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ). Окружение иона кобальта(II) имеет геометрию искаженной тригональной бипирамиды, включающей атомы O от трех мостиковых и одной немостиковой молекул odabco. Пятая позиция занята в половине ионов Co<sup>II</sup> терминальной молекулой воды, а в другой половине – координированным нитрат-анионом. Образующийся положительно заряженный каркас содержит крупные каналы размерами 4 Å × 6 Å, заполненные нитрат-анионами (рис. 2). Соединение демонстрирует свойства парамагнетика в температурном диапазоне 2-300 К.

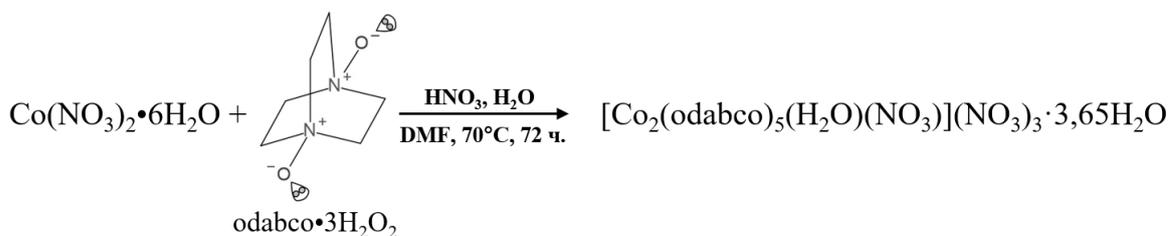
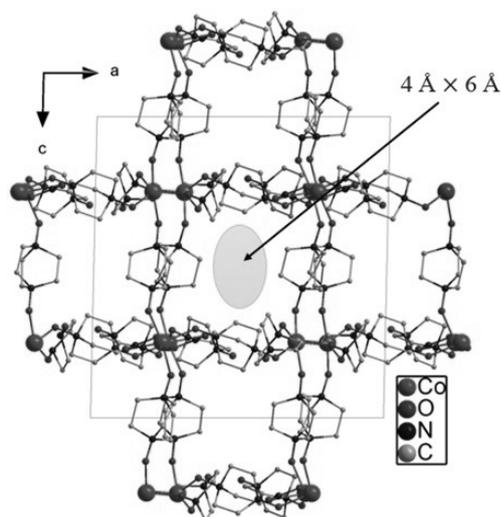
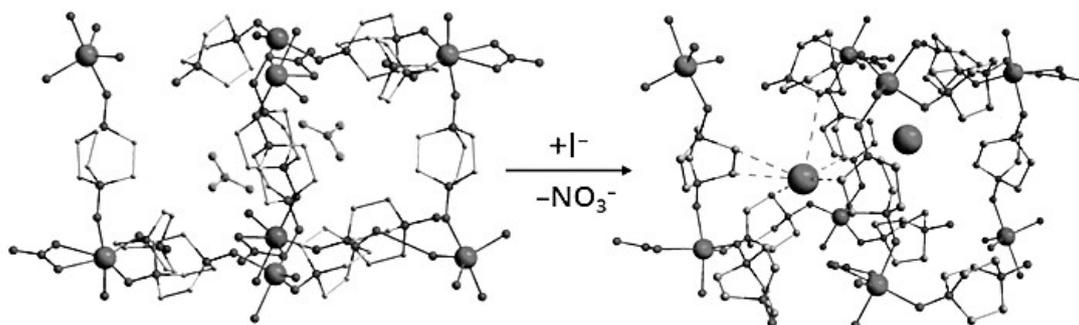


Рис. 1. Схема синтеза **1-NO<sub>3</sub>**



**Рис. 2.** Вид вдоль каналов в решетке  $[Co_2(odabco)_5(H_2O)(NO_3)]^{3+}$

Выдерживание кристаллов **1-NO<sub>3</sub>** в 0,1 М растворе NaI в смеси DMF и воды привело к замещению гостевых нитратов на иодиды. Структуру аддукта **1** с иодид-анионами удалось установить методом РСА с использованием синхротронного излучения. Монокристаллы имеют состав  $[Co_2(H_2O)(NO_3)(odabco)_5]I_3 \cdot 1,5H_2O$  (**1-I**; пр.гр  $P2_1/n$ ,  $a = 16.509(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.191(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.246(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ). Основной вклад в связывание иодид-анионов вносят множественные слабые контакты  $C\cdots I$  с алифатическим ядром *odabco* с расстояниями  $C\cdots I$  от 3.5 до 4.1 Å (рис. 3). Таким образом, движущей силой замещения является стерический фактор соответствия размеров крупного иодид-аниона и каналов каркаса. Степень замещения нитрата на иодид также установлена в объемных образцах с помощью капиллярного электрофореза и составляет до 56%. Таким образом, система **1** представляет интерес для удаления иодид-анионов из растворов, а также в приложениях радиационной защиты.



**Рис. 3.** Расположение нитрат- и иодид-анионов в полостях каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 22-23-20179) и правительства Новосибирской области (проект № р-22).

[1]. Chen, L., Ji, Q., Wang, X., Pan, Q., Cao, X. Xu, G. Two novel metal-organic coordination polymers based on ligand 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane *N,N'*-dioxide with phase transition, and ferroelectric and dielectric properties // *CrystEngComm*, **2017**, 19(39), 5907-5914.

# Ацетилкарбамидные комплексы РЗЭ – строение, структура и свойства

Акулинин П.В.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М. В. Ломоносова, кафедра неорганической химии имени А. Н. Реформатского, 119571, Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[p.akulinin@inbox.ru](mailto:p.akulinin@inbox.ru)

Исследованы результаты совместной кристаллизации бромидов и нитратов РЗЭ и ацетилкарбамида (AcUr). Получены структуры комплексных соединений ацетилкарбамидных комплексов РЗЭ, а также изучены их люминесцентные свойства.

Сокристаллизация хлоридов и бромидов РЗЭ с ацетилкарбамидом приводит к образованию комплексных соединений, в которых атом РЗЭ координирован двумя молекулами AcUr, связанными бидентатно через атомы кислорода, а также внутрисферными молекулами воды [1, 2, 3], причём хлориды РЗЭ образуют два изоморфных ряда состава  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$  (Ln = La–Sm)  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ho–Lu и Y) [1]. Для бромидных комплексов опубликованы соединения состава  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (Ln = La [3] Pr [2],  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln = Gd, Tb),  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Dy, Ho) и  $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$  [2]. Интересно, что комплексы Pr претерпевают полиморфные превращения при низких температурах [1].

Синтез комплексных соединений вёлся путём смешения кристаллогидратов солей РЗЭ с ацетилкарбамидом в молярном соотношении 1 : 2 и последующем добавлении водного раствора этанола для гомогенизации.

Выяснено, что при кристаллизации нитратов La, Pr и Dy с ацетилкарбамидом происходит гидролиз последнего, сопровождающийся разрывом связи С—N между атомом углерода ацильного фрагмента и атомом азота имидной группы. Таким образом, комплексные соединения нитратов РЗЭ с AcUr в водно-спиртовых растворах не образуются.

Сокристаллизация бромидов La, Ce, Nd и Sm и Tm с AcUr, как и ожидалось, привела к образованию их ацетилкарбамидных комплексов, данные о которых приведены в табл. 1.

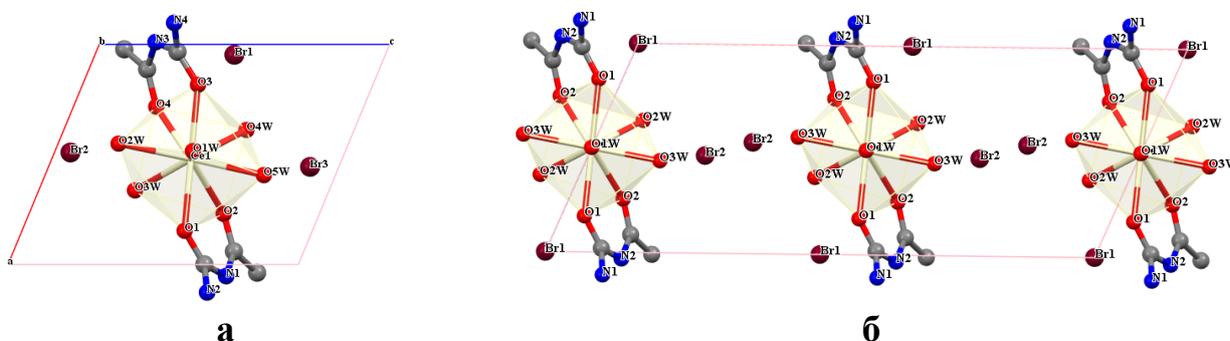
При 298 К комплексы La [3], Ce, Pr [2], Nd и Sm изоструктурны и имеют строение  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ . Строение комплекса тулия отражается формулой  $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Табл. 1.** Кристаллографические характеристики полученных соединений.

	Пр. гр	$a, b, c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$Z$	Пр. гр	$a, b, c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$Z$
	T = 100 K					T = 296 K				
<b>La</b>	<i>P1</i>	7.5617(3), 7.7990(3), 9.9007(4)	112.382(2), 109.473(2), 92.728(2)	498.71(4)	1	<i>C2</i>	18.490(2)*, 7.8164(5)*, 7.7001(9)*	90*, 113.159(8)*, 90*	1023.20(18)*	2
<b>Ce</b>		7.5385(4), 7.8074(4), 9.8926(5)	112.486(1), 109.621(1), 92.433(1)	496.87(4)			18.4671(8), 7.8305(3), 7.6759(3)	90, 113.346(1), 90	1019.11(7)	
<b>Pr**</b>	<i>P2<sub>1</sub></i>	7.4972(2), 31.1736(9), 16.8265(6)	90, 91.741(1), 90	3930.8(2)	8	<i>C2</i>	18.3895(5), 7.8206(2), 7.6444(2)	90, 113.398(2), 90	1008.99(5)	2
<b>Nd</b>		18.1800(10), 23.3894(13), 7.5023(4)	90, 112.703(3), 90	2942.9(3)			18.3488(11), 7.8259(5), 7.6323(5)	90, 113.491(3), 90	1005.14(11)	
<b>Sm</b>		18.0941(10), 23.3453(11), 7.4689(4)	90, 112.882(2), 90	2906.7(3)			18.2288(6), 7.8099(2), 7.5978(2)	90, 113.656(2), 90	990.77(5)	
<b>Tm</b>	<i>Pbca</i>	12.0541(5), 13.4402(6), 25.7654(11)	90, 90, 90	4174.2(3)	8					

(курсивом обозначены литературные данные, \* – по данным [3], \*\* – по данным [2])

Как видно из таблицы (1), хотя комплексы La—Sm и изоструктурны при 296 К, их структуры при 100 К различаются, за счёт чего изоморфный ряд распадается на два: первый ряд включает комплексы La и Ce, а второй Pr—Sm. Элементарные ячейки комплекса Ce при 100 и 296 К представлены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Проекция вдоль стороны *b* элементарных ячеек комплекса  $[Ln(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ . При 100 К (а) и 298 К (б).

[1] Isbjakowa A.S., Grigoriev M.S., Golubev D.V., Savinkina E.V. *Journal of Molecular Structure* 1201 (2020) 127141.

[2] Savinkina Elena V., Akulinin Petr V., Golubev Denis V., Grigoriev Mikhail S. *Polyhedron* 204 (2021) 115258.

[3] Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В. *Координационная химия* 40 (2014) 748—754.

# Синтез, кристаллическое строение и свойства нитратных комплексов РЗЭ с катионом нитрозония

Байтемиров М.М.<sup>1</sup>, Чистяков Г.Д.<sup>1</sup>, Воробьёва А.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>1</sup>,  
Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Троянов С.И.<sup>1</sup>, Болталин А.И.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия

*milorad.baytemirov@gmail.com*

Нитратные комплексы (НК) РЗЭ с катионом нитрозония, как и другие соли с катионом  $\text{NO}^+$ , относительно малоустойчивы и вплоть до настоящего времени оставались практически неизученными. Действительно, в неорганическом банке структурных данных ICSD [1] можно найти сведения только об одном таком соединении состава  $(\text{NO})_2\text{Ho}(\text{NO}_3)_5$ , а также в одной из работ упоминается синтез  $(\text{NO})_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_5$ ,  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$  [2]. Между тем, такие соединения могут представлять интерес как исходные реагенты для получения разнообразных координационных соединений лантанидов. Также олигомерные нитратные комплексы РЗЭ могут представлять большой интерес с точки зрения изучения мономолекулярного магнетизма [3].

В данной работе получены и исследованы 13 нитратных комплексов РЗЭ с катионом нитрозония состава  $(\text{NO})_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $(\text{NO})[\text{Ho}(\text{NO}_3)_4]$ ;  $(\text{NO})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ ,  $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$ ;  $\text{Na}(\text{NO})[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ ;  $\text{Na}(\text{NO})[\text{Y}_{0.64}\text{Er}_{0.22}\text{Yb}_{0.14}(\text{NO}_3)_5]$ . На отдельных примерах исследована термическая стабильность.

Для синтеза данных соединений гидраты нитратов или карбонатов металлов растворяли в предварительно полученной  $\text{HNO}_3$ , помещали полученные растворы в вакуумируемый эксикатор над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и выдерживали в течение двух недель до удаления раствора. Также в ряде случаев соли лантанидов предварительно выдерживали в печи при температуре 100-120°C в течение 1.5 ч. Кристаллическое строение полученных образцов было исследовано методом рентгеноструктурного анализа.

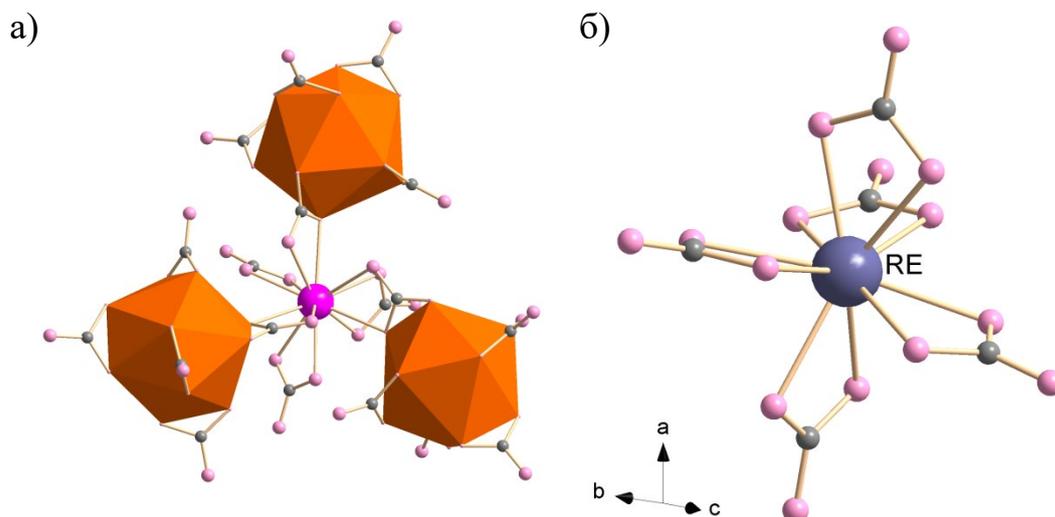
Вещества состава  $(\text{NO})_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]$  образуют 3D сетку, где атом металла окружен 6 бидентатными нитратными группами (КЧ 12, полиэдр икосаэдр), три из которых концевые и три бихелатные, за счет которых атом лантанида связан с тремя другими. Атомы  $\text{Ln}$  образуют правильную трехмерную 3-связную кубическую сетку типа (10, 3).

Вещества состава  $(\text{NO})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ ,  $\text{Na}(\text{NO})[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ ;  $\text{Na}(\text{NO})[\text{Y}_{0.64}\text{Er}_{0.22}\text{Yb}_{0.14}(\text{NO}_3)_5]$  состоят из островных анионов  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  и катионов нитрозония или натрия. В анионе атом РЗЭ координирует пять бидентатных концевых нитратных групп. Атомы азота располагаются в вершинах тригональной бипирамиды. Плоскости нитратных групп, лежащих на аксиальной оси взаимноперпендикулярны, плоскости нитратных групп, располагающихся в основании тригональной бипирамиды, близки к плоскости

основания. Нитратные группы развернуты относительно этой плоскости на небольшие углы. Такой тип координации  $Ln$  соответствует полиэдру тетрадекаэдрон (КЧ 10).

Образец  $(NO)[Ho(NO_3)_4]$  имеет структуру, состоящую из бесконечных анионных зигзагообразных цепей, направленных вдоль оси  $c$ . В ней атом металла координирует две бидентатные концевые нитратные группы, две мостиковые бидентатные и две мостиковые монодентатные.  $КЧ(Ho^{3+})=10$ , полиэдр тетрадекаэдрон.

Согласно данным ТГ- и ДСК- анализа, совмещенного с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения, установлено, что образцы  $(NO)_3[Eu_2(NO_3)_9]$ ,  $(NO)_3[Dy_2(NO_3)_9]$  и  $(NO)_2[Yb(NO_3)_5]$  разлагаются до безводных нитратов в Т-интервале 120-180°C с выделением  $NO_2$ . При этом образцы диспрозия и иттербия образуют интермедиаты предположительного состава  $(NO)[Ln(NO_3)_4]$ , в то время как у образца европия интермедиата нет и температура начала разложения выше. Далее безводные нитраты одностадийно разлагаются до оксонитрата лантанида, а затем до оксида.



**Рис. 1.** а) строение цепи и координационные полиэдры лантанида в  $[Ln_2(NO_3)_9]^{2-}$ , б) строение аниона  $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-72-10034.

[1] Inorganic Crystal Structure Database. Version 2021.2 © 2021.

[2] Addison C.C., Greenwood A.J., Haley M.J., Logan N. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1978) 580-581.

[3] Chen L., Zhou J., Yuan A., Song Y. *Dalton Transactions* 46(2017) 15812-15818.

# Синтез и кристаллическая структура новых фторотрифторацетатов РЗЭ-Na с диоксаном

Болтков Е.Д.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

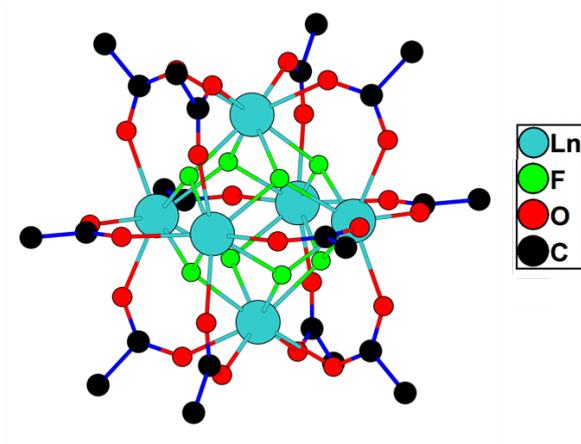
<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

[mr.boltkov@icloud.com](mailto:mr.boltkov@icloud.com)

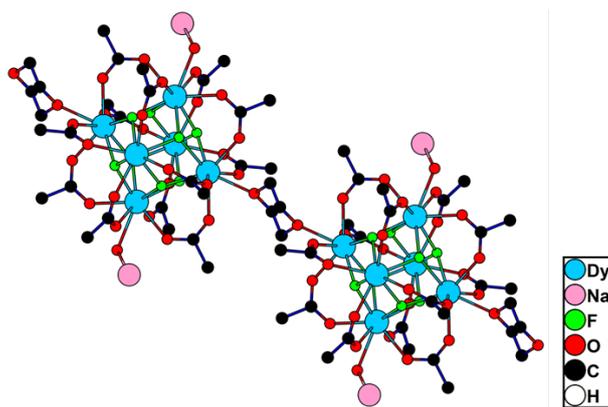
В данной работе синтезированы и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа новые изоструктурные фторотрифторацетаты лантанидов –  $\text{Na}_2[\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-TFA})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TFA})_2(\text{Di})_2]$ , Ln = Pr (I), Gd (II), Dy (III), Ho (IV), TFA =  $\text{CF}_3\text{COO}$ , Di = 1,4-диоксан.

Синтез во всех случаях проводили по сходной методике. Гидраты карбонатов празеодима, гадолиния, диспрозия и гольмия растворяли в 90% трифторуксусной при комнатной температуре, затем добавляли водный раствор NaF (0.25 M) и HF (0.75 M), таким образом, чтобы мольное соотношение между катионами натрия и лантанида и фторид ионом составляло Na:Ln:F 1:3:4, а также десятикратный избыток диоксана. Дальнейшее концентрирование в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре приводило к образованию объемных кристаллов. Во всех случаях получены устойчивые на воздухе кристаллические образцы, с размерами монокристаллов от 0.05 до 0.3 см, пригодные для проведения рентгеноструктурных исследований.

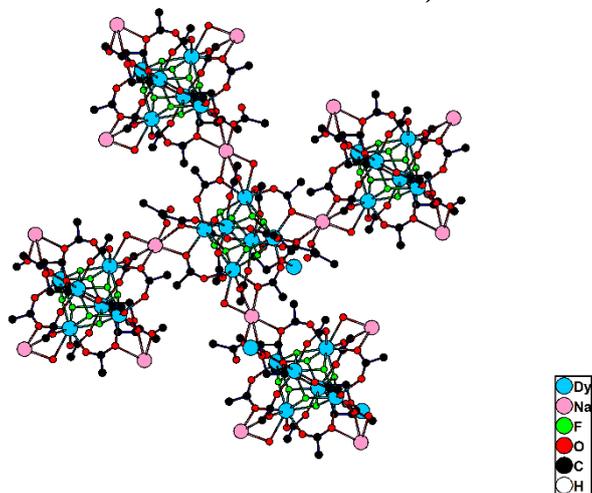
По данным РСА, соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/n$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 13.5741(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.7482(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.0263(7) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 113.371(1)^\circ$ ,  $V = 3553.21(24) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0447$  для III. Полученные комплексы характеризуются трехмерным строением. Бесконечные цепи образованы юнитами  $\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-TFA})_{12}$ , содержащими кубооктаэдрическое ядро  $\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8$  (рис. 1), которые связаны аксиальными молекулами 1,4-диоксана (рис. 2). В экваториальном положении координационную сферу ионов РЗЭ дополняют две молекулы трифторуксусной кислоты и две молекулы воды. Бесконечные цепи образуют трехмерную структуру, связываясь через ионы натрия, которые координируют атомы кислорода одного аксиального лиганда и двух бидентатных трифторацетатных групп каждого из соединяемых юнитов (рис. 3). Таким образом, кристаллическая структура I-IV является производной от структуры ранее полученных в нашей лаборатории фторотрифторацетатов РЗЭ-Na [1]. Однако, по предварительным данным, синтез в настоящей работе приводит к образованию однофазного продукта.



**Рис. 1.** Структура юнитов  $Ln_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-TFA)_{12}$



**Рис. 2.** Соединение юнитов с помощью диоксана в цепи



**Рис. 3.** Образование трехмерной структуры

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-72-10034.

[1] Болтков Е.Д. и др. Синтез и кристаллическая структура  $Na_2[Nd_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-CF_3COO)_{12}]$  и  $Na_2[Tb_6(\mu_3-F)_8(\eta_2-CF_3COO)_{12}]$ . Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – М.: МАКС Пресс, 2020. – Режим доступа: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2020/index.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm), свободный – Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». ISBN 978-5-317-06417-4

# Трехъядерные фторокарбоксилаты 3d-металлов – настраиваемые неорганические строительные блоки

Бузоверов М.Е.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>1</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>2</sup>,  
Волкова О.С.<sup>3</sup>, Гейдорф М.Е.<sup>3</sup>, Козлякова Е.С.<sup>3</sup>

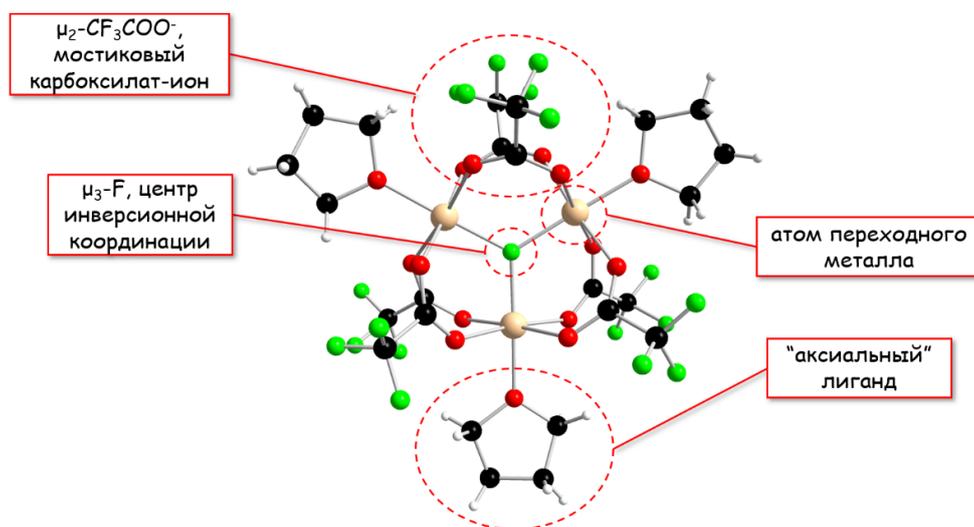
<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия,

<sup>3</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[agentneopentan@gmail.com](mailto:agentneopentan@gmail.com)

Расширено семейство комплексных трехъядерных фторокарбоксилатов общей формулой  $\text{Cat}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$ , где  $\text{Cat}=\text{Li-Cs}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{R}=\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{L}$  – аксиальный лиганд. Основным строительным блоком полученных соединений является трехъядерный анионный фрагмент  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^-$ , его строение приведено на рис. 1.



**Рис. 1.** Строение аниона  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^-$ .

Новые соединения получали упариванием в эксикаторе над осушителем растворов в метаноле или трифторуксусной кислоте (Htfa), содержащих трифторацетат тетрагидрата 3d-металла, фторид щелочного металла и лиганд. В случае получения некристаллического продукта, а также для очистки от примесей, образцы перекристаллизовывали из раствора в DMF в насыщенной парами хлороформа атмосфере.

В индивидуальном виде получены изоструктурные фторотрифторацетатоцинкат аммония  $\text{NH}_4[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})_3]$  ( $P2_1/n$ ,  $a=16.5198(18) \text{ \AA}$ ,  $b=14.1732(15) \text{ \AA}$ ,  $c=16.592(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=103.398(6)^\circ$ ,  $R_1=6.05\%$ ) и фторотрифторацетатоманганат (II) аммония  $\text{NH}_4[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})_3]$  ( $P2_1/n$ ,

$a=16.5399(11) \text{ \AA}$ ,  $b=14.3196(10) \text{ \AA}$ ,  $c=16.6440(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta=103.235(2)^\circ$ ,  $R_1=5.58\%$ ). Для марганца (II) данный трехъядерный фрагмент получен впервые. Оба новых соединения изоструктурны полученному ранее фторотрифторкобальтату (II) аммония [1].

Путем замены аксиального лиганда на тетрагидрофуран (ТНФ) получена серия из трех пар изоструктурных соединений для никеля и кобальта с щелочными металлами:  $[\text{K}(\text{Htfa})_6][\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})_3]$  ( $R\bar{3}$ ,  $a=21.6669(9) \text{ \AA}$ ,  $c=24.415(2) \text{ \AA}$ ,  $R_1=5.62\%$ ),  $[\text{K}(\text{Htfa})_6][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})_3]$  ( $R\bar{3}$ ,  $a=21.7919(7) \text{ \AA}$ ,  $c=24.4987(8) \text{ \AA}$ ,  $R_1=5.58\%$ ),  $\text{Na}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})(\text{Htfa})_2]$  ( $Pnna$ ,  $a=19.1011(8) \text{ \AA}$ ,  $b=15.7727(6) \text{ \AA}$ ,  $c=13.3457(5) \text{ \AA}$ ,  $R_1=4.61\%$ ),  $\text{Na}[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})(\text{Htfa})_2]$  ( $Pnna$ ,  $a=19.2332(8) \text{ \AA}$ ,  $b=15.8165(7) \text{ \AA}$ ,  $c=13.3790(6) \text{ \AA}$ ,  $R_1=4.63\%$ ),  $[\text{Li}(\text{Htfa})_4][\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})_3]$  ( $P2_12_12_1$ ,  $a=13.7932(3) \text{ \AA}$ ,  $b=18.5093(5) \text{ \AA}$ ,  $c=21.6604(6) \text{ \AA}$ ,  $R_1=4.12\%$ ),  $[\text{Li}(\text{Htfa})_4][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{THF})_3]$  ( $P2_12_12_1$ ,  $a=13.8769(7) \text{ \AA}$ ,  $b=18.576(1) \text{ \AA}$ ,  $c=21.612(1) \text{ \AA}$ ,  $R_1=5.29\%$ ). В образцах с катионами калия и лития методом РСА установлено необычное высокосимметричное окружение из молекул Htfa для атомов щелочных металлов. Замена лиганда позволила увеличить расстояние между анионными фрагментами, содержащими магнитные ионы 3d-элементов до 11-13Å, что должно уменьшить обменное взаимодействие между ними и позволить рассматривать полученные соединения как модельную систему для изучения мономолекулярного магнетизма в трехъядерном юните.

Переход к бидентатным нехелатирующим лигандам (1,4-диоксан (dy) и пиразин (pyz)) позволил связать анионные фрагменты в полимерные цепи. Два новых полученных координационных полимера, содержащие кобальт –  $[\text{Na}(\text{tfa})_4][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\mu_2\text{-dy})(\text{dy})]$  ( $C2_1/c$ ,  $a=12.937(1) \text{ \AA}$ ,  $b=23.220(2) \text{ \AA}$ ,  $c=18.1299(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta=104.443(2)^\circ$ ,  $R_1=10.22\%$ ) и  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-pyz})(\text{tfa})_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})_2(\mu_2\text{-pyz})(\text{DMF})_2]$  ( $P\bar{1}$ ,  $a=12.6506(6) \text{ \AA}$ ,  $b=14.3259(7) \text{ \AA}$ ,  $c=16.6268(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=100.887(1)^\circ$ ,  $\beta=96.835(1)^\circ$ ,  $\gamma=92.776(1)^\circ$ ,  $R_1=5.89\%$ ) интересны с точки зрения изучения магнитных взаимодействий через мостиковые лиганды. Первичная характеристика магнитных свойств соединения с пиразиновым мостиком уже произведена, установлено, что оно остается парамагнетиком при низких температурах.

Использование пиразина для синтеза в кислой среде позволило получить нейтральный трехъядерный комплекс  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})_2(\text{Hpyz})](\text{Htfa})_{0.5}$  ( $P2_1$ ,  $a=12.5556(11) \text{ \AA}$ ,  $b=19.0026(17) \text{ \AA}$ ,  $c=16.4415(14) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.869(2)^\circ$ ,  $R_1=6.77\%$ ), в котором пиразин проявляет редкую функцию катионного лиганда. Данное разнолигандное соединение интересно, с точки зрения контроля стехиометрией зарядов соотношения между лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-72-10034.

[1] D.S. Tereshchenko, I.V. Morozov, A.I. Boltalin, E.V. Karpova, T.Yu. Glazunova, S.I. Troyanov // *Crystallography Reports*, 58 (2013) 68-77.

# Спиновые обменные взаимодействия в 2D- и 3D-мерных нитратных комплексах кобальта(II) и никеля(II)

Воробьева А.А.<sup>1,2</sup>, Болталин А.И.<sup>1</sup>, Волкова О.С.<sup>1,2</sup>,  
Васильев А.Н.<sup>1,2</sup>, Морозов И.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> НИТУ МИСиС, Москва, Россия

vorobyova.anna9@gmail.com

Нитратные комплексы (НК) за счет особенностей координации нитратной группы способны образовывать структуры различной размерности, которые могут содержать как изолированные анионы, так и полиядерные координационные полимеры (цепочки, ленты, слои или трехмерные каркасы). Среди систем, исследуемых с точки зрения низкоразмерного магнетизма, безводные НК переходных металлов выделяются особыми свойствами, обусловленными фрустрацией ведущих обменных взаимодействий.

В настоящей работе представлены результаты в области синтеза и изучения магнитных обменных взаимодействий в трех НК состава  $\text{NO}[M(\text{NO}_3)_3]$  ( $M = \text{Co}$  (1),  $\text{Ni}$  (2)) и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (3).

Кристаллическая структура изоструктурных соединений 1 и 2 представляет собой анионный трехмерный каркас  $[M(\text{NO}_3)_3]^-$  в виде искаженной кубической сетки, в полостях которого располагаются катионы  $\text{NO}^+$  (Рис. 1а). Соединение 3 кристаллизуется в моноклинной сингонии и состоит из слоев, в которых атомы кобальта связаны нитратными группами в четырехугольную сетку (Рис.1б). Между собой слои связаны водородными связями, образованными молекулами воды.

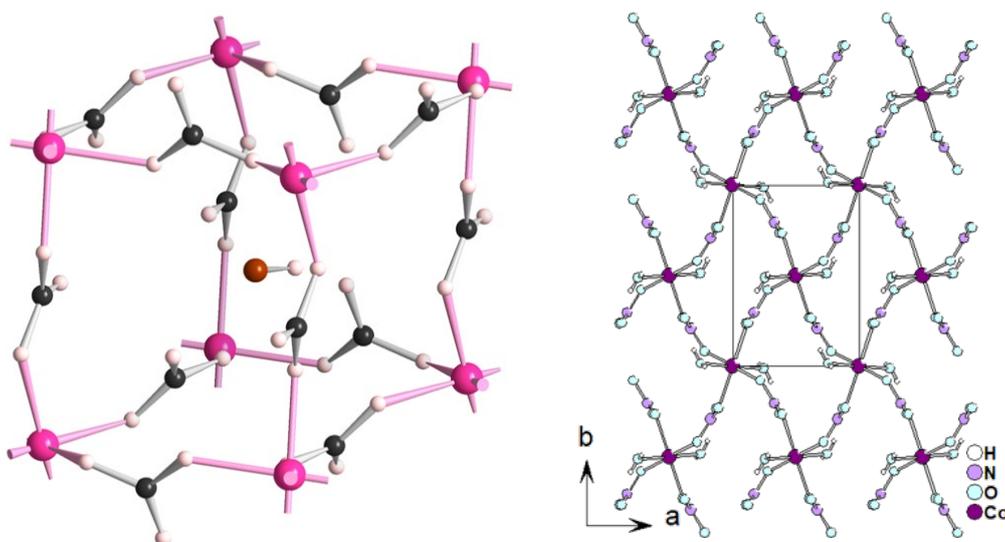


Рис. 4. а) Кристаллическое строение  $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ ; б) слой в структуре  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Синтез нитратометаллатов нитрозония **1** и **2** проводили путём взаимодействия частично обезвоженных гидратов нитратов d-металлов с  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$  в запаянной ампуле. Кристаллы дигидрата нитрата кобальта **3** были получены в гидротермальных условиях из азотнокислого раствора предварительно синтезированного безводного нитрата  $Co(NO_3)_2$ . Фазовую чистоту поликристаллических образцов соединений **1-3** подтверждали методом РФА, были уточнены параметры кристаллической решетки по методу Ле-Бейля.

Путем проведения комплекса измерений в магнитных полях, изучения T-зависимости теплоемкости, а также DFT-расчетов обменных взаимодействий установлено, что в соединениях **1-3** реализуются антиферромагнитные (AFM) обменные взаимодействия и реализуется упорядочение при низких температурах. При этом показано, что для каркасных соединений **1** и **2** наблюдается качественное различие в поведении в магнитном поле ввиду различной магнитной одноионной анизотропии  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) и  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ): в соединении с кобальтом реализуются обменные взаимодействия в трех кристаллографических направлениях и метамагнитный переход, в то время как соединение с никелем проявляет черты двумерного магнетизма. Если обратиться к слоистому соединению **3** и его аналогу  $Ni(NO_3)_2(H_2O)_2$  [2], то можно видеть, что оба соединения являются метамагнетиками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-72-10034.

- [1] I.L. Danilovich, E.B. Deeva, K.Y. Bukhteev et al. // *Physical Review B*. 2020. 102. 094429.  
[2] Schmidt, V.A.; Friedberg, S.A. // *Physical Review B*. **1970**, 5, 2251.

# Структура и свойства кристаллических лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы

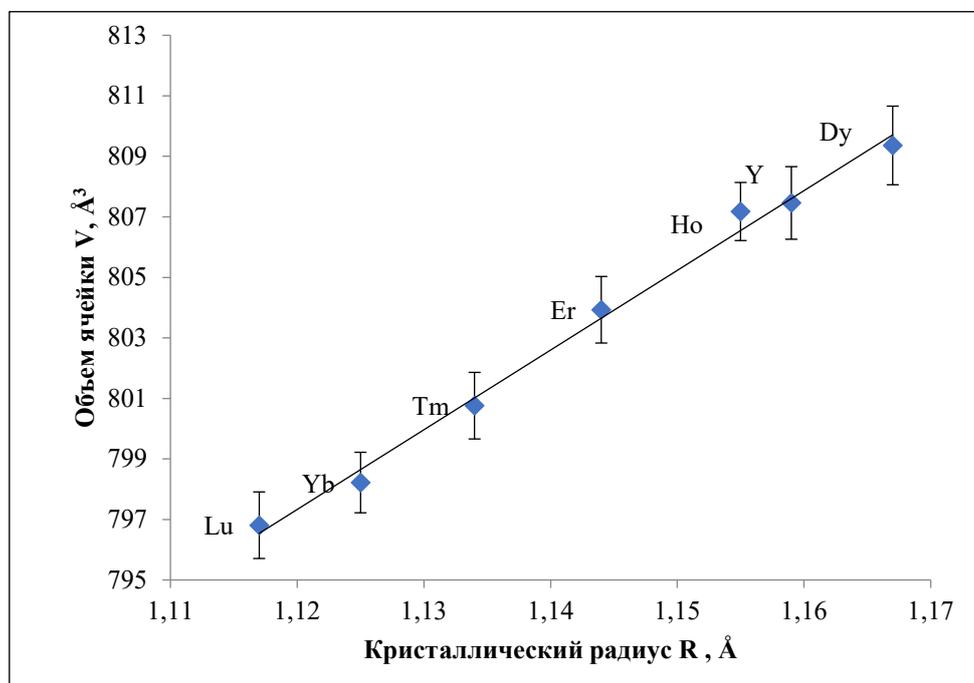
Голикова М. В.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

[mrgolikova@yandex.ru](mailto:mrgolikova@yandex.ru)

Нами были синтезированы кристаллические L-лактаты ряда РЗЭ  $\text{Ln}(\text{lac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu-Tb}$ ), а также уточнены параметры их структуры для  $\text{Ln}(\text{lac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu-Dy}$ ) из данных порошковой дифракции. Для получения данных кристаллов проводился нагрев (70 °С) растворов, содержащих молочную кислоту, нитраты РЗЭ и ГМТА.

Ранее нашей научной группой по схожей методике впервые был получен кристаллический L-лактат иттрия  $\text{Y}(\text{lac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также была решена его структура [1]. Изоструктурность полученных кристаллических лактатов  $\text{Ln}(\text{lac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu-Tb}$ ) полученному ранее L-лактату иттрия подтверждается результатами РФА. С помощью метода Ле Бейля были уточнены параметры элементарных ячеек для L-лактатов Lu-Dy, а также была получена зависимость объема элементарной ячейки от кристаллического радиуса  $\delta$ -координированного  $\text{Ln}^{+3}$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость объема  $V$  элементарной ячейки  $\text{Ln}(\text{lac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  от кристаллического радиуса катионов РЗЭ  $\text{Ln}^{+3}$ .

Некоторые из полученных соединений обладают выраженными магнитными и люминесцентными свойствами. В частности, кристаллы  $\text{Dy}(\text{lac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проявляют свойства мономолекулярного магнетика с барьером

перемагничивания, равным 81.2 К. В то же время, L-лактат тербия обладает ярко выраженными люминесцентными свойствами (максимум испускания приходится на 545 нм при облучении УФ с длиной волны  $\lambda = 270$  нм). Также в рамках продолжения исследования магнитных и люминесцентных свойств L-лактатов диспрозия и тербия были получены и охарактеризованы смешанные лактаты Dy-Y, Tb-Y в различных соотношениях (иттрий используется в качестве разбавителя).

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

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

# Новые пиразолкарбоксилаты европия, гадолиния и тербия: синтез, структура и люминесцентные свойства

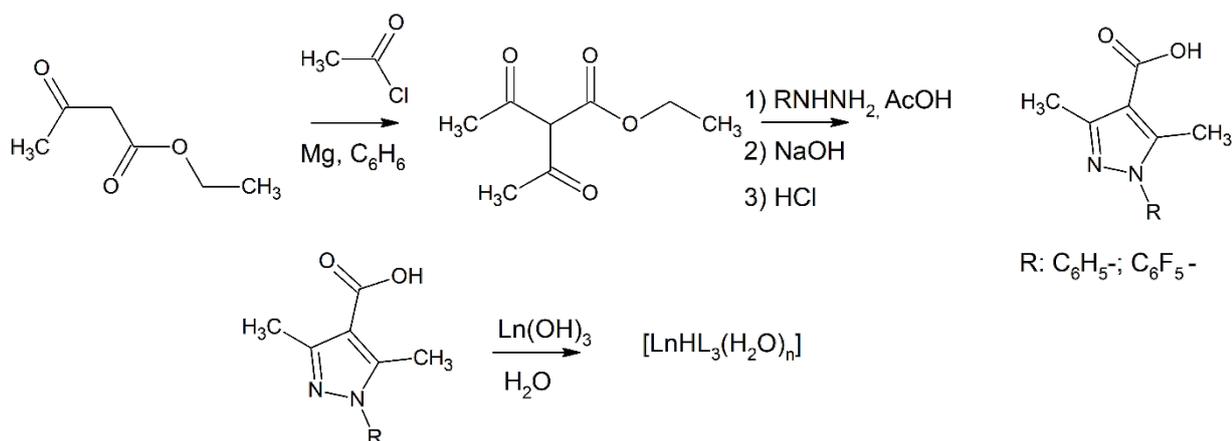
Иванова А.А.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[anna.ivanova@chemistry.msu.ru](mailto:anna.ivanova@chemistry.msu.ru)

Карбоксилатные комплексы лантанидов интересны в качестве люминесцентных материалов для задач создания светоизлучающих устройств и химический сенсоров. Азолкарбоновые кислоты – перспективные лиганды для получения координационных соединений с лантанидами за счет наличия карбоксильной группы и донорного атома азота. В настоящей работе изучены производные 3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (HL<sup>H</sup>) и ее C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-аналога (HL<sup>F</sup>). Цель введения ароматических заместителей – увеличить коэффициент экстинкции в ближней УФ области в сравнении с NH-незамещёнными аналогами. Введение фторированного C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> заместителя требуется для изучения эффективности колебательного тушения, связанного с C–H связями.

Синтезированы новые комплексы РЗЭ [LnHL<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>], (Ln: Eu, Gd, Tb) путем взаимодействия Ln(OH)<sub>3</sub> (Ln = Eu, Gd, Tb) с HL<sup>H</sup> (3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты) и HL<sup>F</sup> (3,5-диметил-1-(2,3,4,5,6-пентафторрофенил)-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты) в смеси H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1 : 1) по следующей схеме:



По спектрам фосфоресценции комплексов Gd<sup>3+</sup> определены энергии триплетных уровней лигандов. Изучены спектры люминесценции производных Ln=Eu, Tb.

# Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, кристаллическая структура и термическое поведение

Кендин М.П.<sup>1</sup>, Никифоров А.В.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[mr.kendin@mail.ru](mailto:mr.kendin@mail.ru)

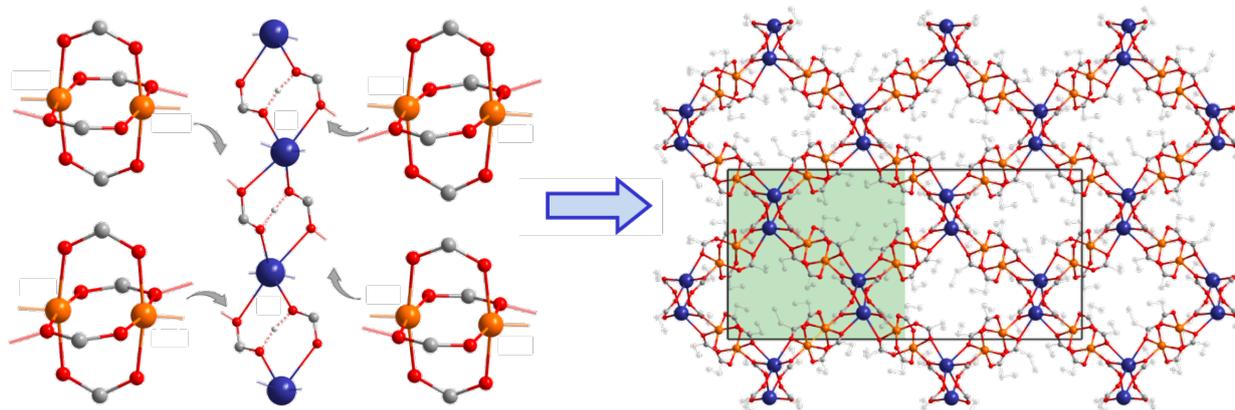
В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным полимерам на основе карбоксилатов переходных металлов, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов (каталитических, люминесцентных, магнитных и т.д.) В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s-катиона.

В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$  ( $M = \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ). Состав и кристаллическая структура полученных веществ были определены совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Дополнительно было установлено, что замещение s-катиона на ион аммония приводит к образованию соединения  $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ , изоморфного  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ .

Согласно данным РСА, все синтезированные соединения  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$  построены из димеров  $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$  типа «китайский фонарик», связанных через протяженные ленты  $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$  в полимерную структуру (рис. 1), которая, однако, не обладает выраженной пористостью и не подразумевает включение дополнительных молекул растворителя. Установлено, что природа M-катиона практически не оказывает влияния на общий структурный мотив  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ , за исключением длин координационных и/или водородных связей внутри лент  $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$ . Следует отметить, что общей структурной особенностью всех соединений данного семейства является низкотемпературное сверхструктурное упорядочение мартенситного типа, выражающееся в сдвигах и искажениях структурных единиц и наблюдаемое ниже точки перехода, уникальной для конкретного соединения [1]. Так, согласно данным политермических экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристаллах и порошках, все соединения группы  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$  демонстрируют структурное разупорядочение при комнатной температуре, которое исчезает при охлаждении, что, в свою очередь, приводит к периодическим искажениям каркаса и возникновению сверхструктуры.

Помимо низкотемпературного фазового перехода, для соединения  $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$  методами рентгеновской дифракции при переменной температуре было исследовано поведение при нагревании. Согласно экспериментальным данным, термическое разложение данного соединения протекает в несколько стадий, в том числе через образование промежуточного продукта состава  $[\text{Cu}_4(\text{NH}_3)_2\text{Prop}_8]$ , структура которого представлена полимерными слоями, построенными из «китайских фонариков»  $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$  и мономеров  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Prop}_2]$ , сочлененных друг с другом в чередующемся порядке.

Согласно данным магнитных измерений, обнаруженные нами структурные фазовые переходы не оказывают влияния на магнитные свойства соединений семейства  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ . Первоочередный интерес для дальнейшей работы представляет расширение серии  $\text{M}-\text{Cu}$  карбоксилатов и интерпретация их магнитных свойств – к примеру, выявление взаимосвязи между энергией антиферромагнитного обмена внутри «китайских фонариков»  $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$  и поляризующим действием  $s$ -катионов, присутствующих в структуре и образующих связи с соседними «китайскими фонариками».



**Рис. 1.** Кристаллическая структура соединений  $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ : бесконечные цепи  $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$  связываются друг с другом через димеры  $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$  (слева), образуя трехмерный каркас (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-70096.

[1] Mikhail Kendin, Artem Nikiforov, Roman Svetogorov, Pavel Degtyarenko, Dmitry Tsybarenko. *Crystal Growth & Design* 21(11) (2021) 6183–6194.

# Антиферромагнитные гейзенберговские цепочки в безводном трифлате меди

Королёв В.В.<sup>1</sup>, Козлякова Е.С.<sup>1,2</sup>, Васильчикова Т.М.<sup>1,2</sup>, Рябов М.А.<sup>3</sup>, Карцев А.И.<sup>1</sup>, Карпова Е.В.<sup>3</sup>, Морозов И.В.<sup>1,3</sup>, Васильев А.Н.<sup>1,2</sup>

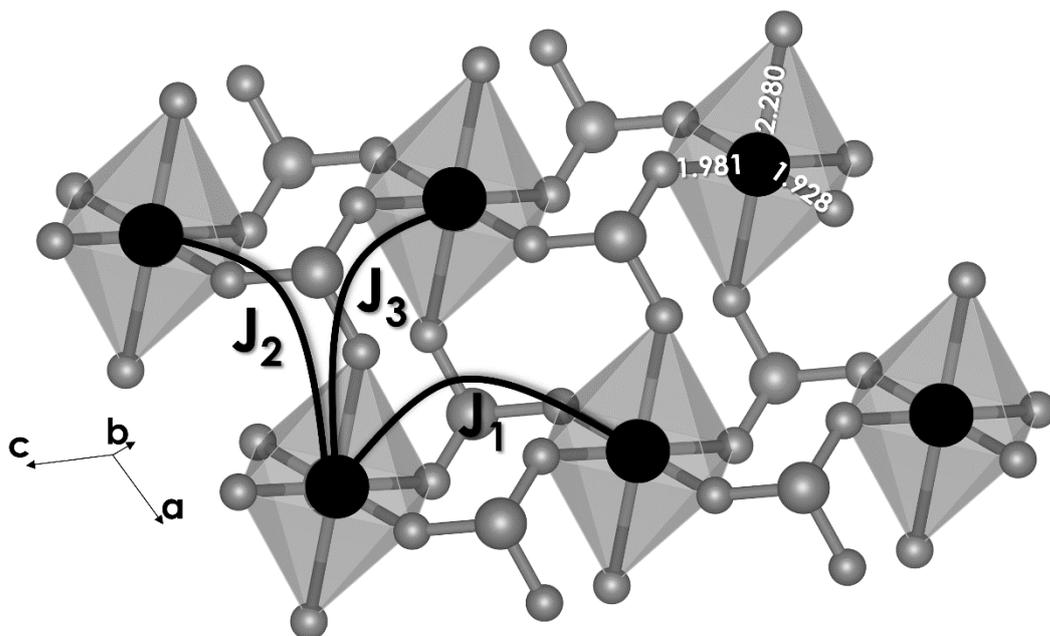
<sup>1</sup>НИТУ МИСИС, 119049 Москва, Россия,

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

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[headshotnew@gmail.com](mailto:headshotnew@gmail.com)

Трифлаты переходных металлов широко используются в качестве катализаторов в органическом синтезе, однако их магнитные свойства мало изучены. Кристаллическая структура безводного трифлата меди состоит из искаженных треугольных слоев октаэдров  $[\text{CuO}_6]$  соединенных трифторметансульфонатными группами (Рис. 1). Эта геометрия ведет к тому, что в структуре реализуются исключительно пути супер-суперобменного взаимодействия  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{S}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ . Хотя первичный анализ кристаллической структуры позволяет предположить плоско-треугольную спиновую подсистему, магнитные свойства изоструктурного  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  хорошо описываются одномерными антиферромагнитными  $S = 1/2$  спиновыми цепочками, слабо взаимодействующими друг с другом [1].



**Рис. 1.** Строение треугольных медных плоскостей в  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  и основные пути обменного взаимодействия между ионами меди

В этой работе мы представляем экспериментальные (магнитные измерения, измерения теплоемкости, ЭПР) и теоретические результаты DFT

расчетов для безводного трифлата меди  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Эта работа позволяет провести прямое сравнение обменных взаимодействий между магнитными ионами  $3d^9$  и  $4d^9$  в одном и том же окружении с практически эквивалентными обменными путями.

Результаты исследования показали, что магнитная подсистема соединения представляет собой слабосвязанные антиферромагнитные спиновые цепочки  $S = 1/2$ . Величина обменного взаимодействия в цепи составила  $J \approx 20$  К, в то время как межцепочечное взаимодействие оказалось почти на два порядка слабее. Такое сильное различие при одинаковом пути обменного взаимодействия ( $\text{Cu}^{2+}—\text{O}—\text{S}^{\text{VI}}—\text{O}—\text{Cu}^{2+}$ ) объясняется тем, что в результате Ян-Теллеровского расщепления  $3d$ -орбиталей иона меди в кристаллическом поле, спаренные электроны на  $3d_z^2$  орбитали практически не участвуют в передаче магнитного обменного взаимодействия через апикальные лиганды.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Р220 Правительства Российской Федерации, проект № 075-15-2021-604

[1] Przemysław J. Malinowski, Zoran Mazej, Mariana Derzsi, Zvonko Jagličić, Jadwiga Szydłowska, Tomasz Gilewska, Wojciech Grochala. *CrystEngComm* 13 (22) (2011) 6871–6879.

# Исследование условий образования твердофазных гликолятов Tb и Yb

Коченкова Ю.А.<sup>1</sup>, Голикова М.В.<sup>2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
109028, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991  
Москва, Россия

[yua Kochenkova@edu.hse.ru](mailto:yua Kochenkova@edu.hse.ru)

Карбоксилаты редкоземельных элементов обладают большим потенциалом для применения в областях катализа, оптики и биомедицины. В свою очередь,  $\alpha$ -гидроксикарбоксилаты обладают большей вариативностью координации к РЗЭ, чем карбоксилат-анионы, что создает широкие возможности их молекулярного дизайна для создания материалов с заданными свойствами. Однако, такая вариативность координации  $\alpha$ -гидроксикарбоксилатов к РЗЭ создает трудности в получении их кристаллических соединений. В 2021 году была впервые решена структура кристаллического лактата иттрия состава  $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ , совпавшая с предсказанной ранее структурой молекулярного комплекса. Для получения кристаллических лактатов РЗЭ была использована гидротермальная обработка хлоридов РЗЭ в присутствии молочной кислоты и гексаметилентетрамина [1]. Гликолевая кислота является гомологом молочной кислоты, что позволяет ожидать от нее образования сходных с кристаллическими лактатами РЗЭ – кристаллических гликолятов РЗЭ.

В литературе дана следующая информация о структуре кристаллических гликолятов РЗЭ. Для гликолятов РЗЭ состава  $[LnL_3(D_2O)_3]$  ( $Ln = La-Lu$ ) установлена геометрия координационного полиэдра РЗЭ – искаженная трехшапочная тригональная призма, а также определено, что гликолят-анион является бидентатным лигандом [2]. Для Lu и Dy описаны гликоляты строения  $[Ln(НОСН_2СОО)_2(Н_2О)_4]$  и  $[Ln(НОСН_2СОО)_4]$ . Для гликолята диспрозия описана димеризация комплекса с образованием соединения состава  $Dy_2(ОСН_2СОО)_2(НОСН_2СОО)_2 \cdot 4H_2O$  [3]. Также описаны безводные кристаллические гликоляты легких РЗЭ (от La до Gd, кроме Pm) с различными вариантами координации гликолят-аниона к катионам РЗЭ [4].

Целью работы стало установление условий (рН и соотношение реагентов) образования твердофазных продуктов в результате реакций  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Tb, Yb$ ) с гликолевой кислотой в присутствии ГМТА в качестве депротонирующего агента. Водные растворы указанных соединений смешивали в различном соотношении и подвергали гидротермальной обработке в течение 24 ч при температуре 70°C. Измерения рН смеси растворов проводили до и после их гидротермальной обработки.

Хлориды тербия и иттербия были выбраны как близкие к крайним членам иттриевой подгруппы РЗЭ. Проведение реакции  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с гликолевой кислотой в присутствии ГМТА в различных соотношениях в гидротермальных условиях при температуре  $70^\circ\text{C}$  позволяет получать различные твердофазные продукты: гели, кристаллы и осадки. Отметим, что аналогичные продукты формировались в системе  $\text{Y}^{3+}$ -лактат- $\text{OH}^-$  [1]. Для реакций с Tb характерны низкие выходы кристаллических продуктов, они образуются в следующем диапазоне pH: 2,5–4,4. Для Yb кроме кристаллов (pH = 1,3–2,8) формировались гели (pH = 2–3,6) и осадки (pH = 2–4,2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-00041.

- (1) Yapryntsev, A. D.; Baranchikov, A. E.; Churakov, A. V.; Kopitsa, G. P.; Silvestrova, A. A.; Golikova, M. V.; Ivanova, O. S.; Gorshkova, Yu. E.; Ivanov, V. K. *RSC Adv.* **2021**, *11* (48).
- (2) Peters, J. A.; Nieuwenhuizen, M. S.; Kieboom, A. P. G.; Raber, D. J. *J Chem Soc Dalton Trans* **1988**, No. 3, 717–723.
- (3) Farkas, I.; Fischer, A.; Lindsjö, M. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628* (8), 1885.
- (4) Gomes, D. J. C.; Caires, F. J.; Silva, R. C.; Treu-Filho, O.; Ionashiro, M. *Thermochim. Acta* **2014**, *587*, 33–41.

# Пиренаты иттербия-гадолиния: рекордный квантовый выход в ИК-диапазоне и зависимость люминесцентных свойств от морфологии

Орлова А.В.<sup>1</sup>, Кожевникова В.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

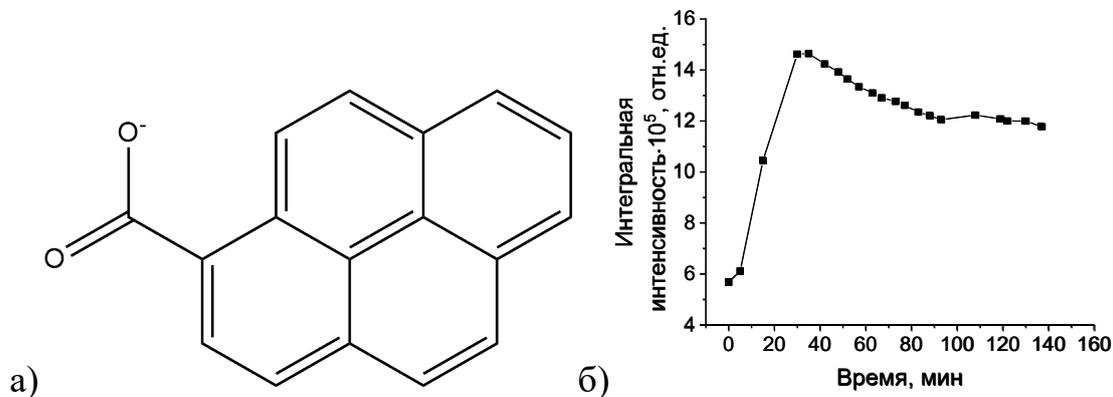
[lea.rosa.17@mail.ru](mailto:lea.rosa.17@mail.ru)

Инфракрасное (ИК) излучение претерпевает минимальное искажение на пути от люминофора к датчику, в том числе оно попадает в окно прозрачности живых тканей. В связи с этим, использование ИК-излучения в биовизуализации и термометрии позволяет добиться высокого разрешения съёмки. Особенно удобной для детектирования оказывается люминесценция координационных соединений (КС) иттербия благодаря высокой интенсивности люминесценции, обеспеченной эффективным поглощением органического лиганда, а также узким эмиссионным полосам и длительным временам жизни, характерными для лантанидов. Поэтому актуальной задачей на данный момент является получение ИК-излучающих КС иттербия, обладающих интенсивной люминесценцией и пригодных для люминесцентной термометрии и биовизуализации.

Получение эффективных сенсоров на основе ИК-излучателей значительно осложняется их подверженностью колебательному и концентрационному гашению и, как следствие, низкой эффективностью люминесценции. Минимизировать колебательное гашение возможно путём оптимизации лиганда и сольватного состава комплекса, однако вопрос концентрационного гашения для соединений иттербия требует отдельного рассмотрения. Наличие одного резонансного уровня  $\text{Yb}^{3+}$  определяет специфичность механизма его гашения и значительное влияние морфологии на люминесцентные свойства. Таким образом, эффективность люминесценции для КС иттербия будет зависеть не только от состава, но и от условий синтеза.

Для минимизации колебательного гашения и обеспечения эффективного поглощения в качестве лиганда-сенситизатора люминесценции в данной работе выбран пиренат-ион (Рис. 1, а). Его сопряженная ароматическая система обеспечивает не только высокое поглощение, но и низкое положение триплетного уровня, важное для эффективной сенситизации ИК-излучающих ионов. Несмотря на близость триплетного уровня лиганда ( $14\,600\text{ см}^{-1}$ ) и резонансного уровня  $\text{Yb}^{3+}$ , порошки КС, полученные по обменной реакции при комнатной температуре, обладали очень низкой интенсивностью люминесценции. По данным ТГА и РФА порошки содержали слабо связанные молекулы воды и являлись аморфными, что позволило предположить колебательное гашение как главную причину низкой интенсивности. Кипячение

осадка в маточном растворе позволило избавиться от координированных молекул воды и несколько повысить интенсивность люминесценции. При этом дальнейшее кипячение уже обезвоженного порошка сопровождалось постепенной кристаллизацией и изменением интенсивности люминесценции: после 20 минут кипячения интенсивность резко возросла, а затем постепенно снижалась до постоянного значения (Рис. 1, б).



**Рис. 5.** а) Структурная формула пиренат-иона б) Зависимость интенсивности люминесценции  $Yb(pyrene)_3$  от времени кипячения

С целью минимизации концентрационного гашения были получены соединения  $Yb_xGd_{1-x}(pyr)_3$  с различной долей излучающего иона. При этом для различных  $x$  кривая изменения интенсивности при кипячении имела похожий вид, однако время, необходимое для достижения максимальной интенсивности, отличалось. Таким образом, для получения наибольшего квантового выхода требовалась оптимизация как состава, так и времени синтеза порошка. Тщательное изучение концентрационного гашения при различных условиях синтеза позволили получить порошок  $Yb_{0.6}Gd_{0.4}(pyr)_3$ , обладающий рекордным на сегодняшний день значением квантового выхода иттербия среди координационных соединений, равным 6%.

Из-за влияния процессов кристаллизации изменение люминесцентных свойств пиренатов иттербия часто оказывается невозможным, что мешает их использованию при термометрии. Однако тщательный подбор состава и нагрев до достижения стабильного кристаллического состояния позволяют добиться воспроизводимой кривой термического гашения люминесценции и получить обратимый термометр чувствительностью вплоть до  $0.16\%K^{-1}$  при температурах до  $240^\circ C$ .

Кроме того, высокая интенсивность люминесценции кристаллических порошков позволяет использовать их для получения материалов для биовизуализации. Так, суспензия в растворе альгината натрия состава  $alg@Yb_{0.6}Gd_{0.4}(pyr)_3$ , обладала достаточной эффективностью люминесценции при концентрации, безопасной для клеточной среды (менее  $0.02$  ммоль/л).

# Стабильность материалов на основе координационных соединений европия при одновременном воздействии температуры и УФ излучения

Родина Л.С.<sup>1</sup>, Целых Л.О.<sup>2</sup>, Уточникова В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[lubarod2012@gmail.com](mailto:lubarod2012@gmail.com)

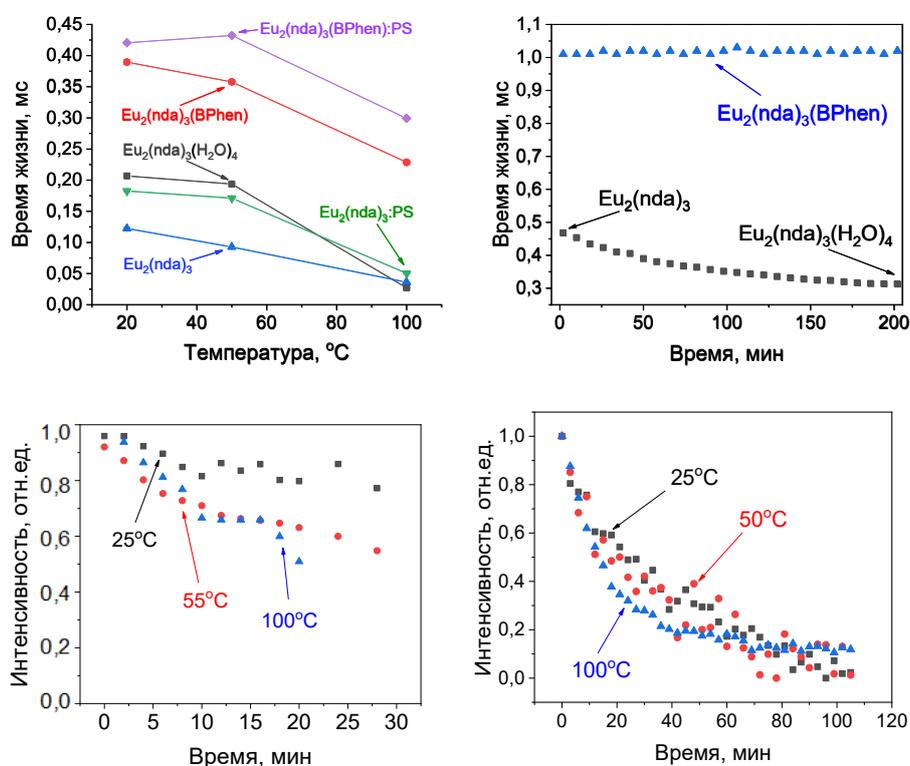
Одним из наиболее интересных применений люминесцирующих материалов является бесконтактная люминесцентная термометрия, незаменимая для измерения температуры сверхмалых и/или быстро движущихся объектов, для которых контактные методы не подходят. Для многих применений необходим диапазон повышенных температур (50 – 400°C), однако большинство известных материалов не выдерживают такие температуры или неудобны в использовании. Карбоксилаты лантанидов уже зарекомендовали себя в качестве материалов для люминесцентной термометрии, так как они обладают узкими полосами люминесценции с постоянным положением, а также высокой фото- и термической стабильностью в нормальных условиях. Однако в ходе работы с люминесцентными материалами при температурах выше 100°C мы столкнулись с проблемой стабильности при одновременном воздействии УФ-излучения и высокой температуры. Поэтому актуальной задачей является как создание материала, сочетающего эффективную люминесценцию с высокой фотостабильностью при высоких температурах, так и само изучение фотостабильности при различных температурах.

Таким образом, целью данной работы стали синтез и исследование фотостабильности материалов на основе КС европия при воздействии УФ-излучения в температурном диапазоне от 25 до 200°C. В качестве объекта исследования был выбран ярко люминесцирующий комплекс 2,6-нафтилдикарбоксилат европия  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$ , термически стабильный до 600°C [1], а для предотвращения возможной гидратации в ходе его эксплуатации был также рассмотрен комплекс с нейтральным лигандом — батофенантролином ( $\text{Eu}_2(\text{nda})_3\text{BPhen}$ ), а также композитные материалы на основе данных КС и полистирола (PS) –  $\text{PS}:\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  и  $\text{PS}:\text{Eu}_2(\text{nda})_3\text{BPhen}$ .

Интенсивность люминесценции  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  под непрерывным действием излучения с длиной волны 365 нм уменьшается как с ростом температуры, так и с течением времени при температурах 25°C, 50°C и 100°C. Интенсивность же люминесценции  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$  при 25°C практически не меняется в течение часа непрерывного воздействия УФ-излучения. При переходе к 50°C и 100°C скорость снижения интенсивности увеличивается в 3 раза за 1.5 часа при обеих температурах (рис.1). Время жизни  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$  с ростом температуры

уменьшается, что позволяет использовать его в качестве сенсорного отклика в люминесцентной термометрии. Полимерная матрица позволяет увеличить время жизни  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})\text{:PS}$  по сравнению с  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$ , при этом время жизни не меняется при последовательном измерении 150 циклов при  $25^\circ\text{C}$  и уменьшается при нагревании.

Время жизни  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3\text{:PS}$  при  $20^\circ\text{C}$  отличается, а с повышением температуры сходится к одному значению, что обусловлено наличием молекул воды в составе и дегидратацией при нагревании. Тенденция изменения времени жизни  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$  и  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})\text{:PS}$  одинакова и воспроизводима, что позволяет использовать его в качестве температурно-зависимого параметра. При этом полистирол не влияет на температурную чувствительность.



**Рис. 1.** а) Зависимость времени жизни от температуры, б) Зависимость времени жизни при  $25^\circ\text{C}$  от времени, в) г) Зависимость интенсивности спектров люминесценции  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$  и  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})\text{:PS}$  от времени при различных температурах.

[1] Valentina V. Utochnikova, Alena S. Kalyakina, Leonid S. Lepnev, Natalia P. Kuzmina. Journal of Luminescence 180 (2007) 1566-1574.

# Синтез, структура и люминесцентные свойства разнолигандных комплексов пивалатов РЗЭ с триэтанололамином

Сабитова И.А.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

*i\_sabitova@yahoo.com*

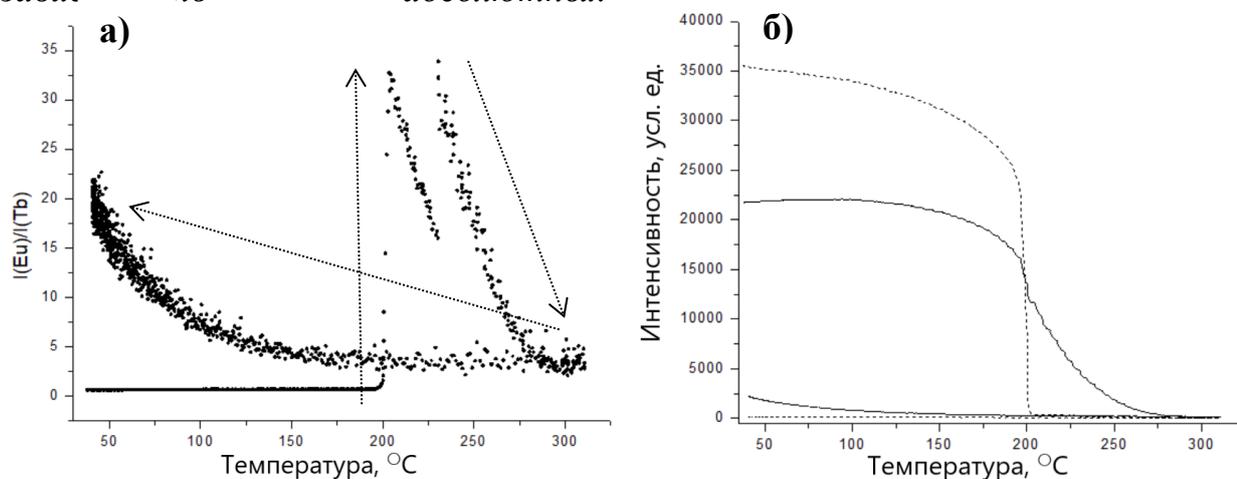
В настоящее время активно развивается координационная химия редкоземельных элементов (РЗЭ), их соединения благодаря уникальным физическим свойствам находят практическое применение во многих сферах. В частности, смешанно-металлические комплексы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  рассматриваются в качестве перспективных сенсорных материалов, в том числе для люминесцентной термометрии. В таких комплексах при фотовозбуждении ионы  $\text{Tb}^{3+}$  за счет переноса энергии способны активировать излучение ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Вероятность данного процесса зависит от структурных особенностей комплекса и в целом возрастает с увеличением температуры, следовательно, в зависимости от температуры меняется и спектр люминесценции. Использование смешанно-металлических комплексов в качестве термометров обладает рядом преимуществ: позволяет бесконтактно измерять температуру и решить проблему калибровки термометра (измеряют отношение интенсивностей).

В рамках данной работы синтезированы разнолигандные комплексы пивалатов (соли 2,2-диметилпропановой кислоты,  $\text{Piv}^-$ ) РЗЭ с триэтанололамином ( $\text{TeaH}_3$ ) состава  $[\text{Eu}_2(\text{TeaH}_2)(\text{TeaH}_3)(\text{Piv})_5] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}, \text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}$ ). Сначала были получены трис-пивалаты РЗЭ ( $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$ ) по уже известной методике [1], а затем по реакции взаимодействия трис-пивалатов с триэтанололамином в ацетонитриле разнолигандные комплексы. Состав и строение полученных веществ подтверждали методами РФА, РСА, ТГА и ИК-спектроскопией. Полученные соединения представляют собой алкоголято-карбоксилатные комплексы, но оказываются устойчивы на воздухе, что необычно для алкоголятов. Высокая устойчивость комплексов к гидролизу объясняется макрочелатным эффектом триэтаноламина. Заметим, что присоединение триэтаноламина приводит к повышению координационного числа  $\text{Ln}^{3+}$  в  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  (КЧ=8) по сравнению с  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$  (КЧ=6).

Методами ТГА и терморентгенографии установлено, что при нагревании  $[\text{Ln}_2(\text{TeaH}_2)_2(\text{Piv})_4]$  на воздухе происходит последовательное протекание двух стадий реакции гидролиза с отщеплением двух молекул триэтаноламина при температурах 180-210°C и 260-300°C. В результате образуется смесь  $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Изучение люминесцентных свойств соединений европия, тербия и их смешанно-металлических комплексов в диапазоне температур от 25°C до 300°C позволило установить зависимость изменения интенсивности люминесценции

ионов РЗЭ от стадий разложения веществ. Для смешанно-металлических комплексов наблюдается резкий рост отношения абсолютных интенсивностей полос люминесценции европия ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) и тербия ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) при 200°C (рис. 1), а цвет люминесценции изменяется с желтого для  $[EuTb(TeaH_2)_2(Piv)_4]$  (рис. 1а) и с зеленого для  $[Eu_{0.2}Tb_{1.8}(TeaH_2)_2(Piv)_4]$  на красный. При нагревании до 300°C происходит полное затухание люминесценции во всех соединениях, что, вероятно, связано с температурным и концентрационным тушением. Таким образом, комплекс  $[Eu_{0.2}Tb_{1.8}(TeaH_2)_2(Piv)_4]$  может быть использован в качестве высокочувствительного одноразового люминесцентного термометра.

**Рис. 1.** а) Зависимость отношения интенсивностей люминесценции европия к тербию от температуры для  $[EuTb(TeaH_2)_2(Piv)_4]$ , стрелками обозначено направление изменения температуры в эксперименте; б) зависимость абсолютных



интенсивностей полос люминесценции европия ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) (сплошная линия) и тербия ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) (пунктирная линия) для  $[EuTb(TeaH_2)_2(Piv)_4]$ .

[1] D. Tsymbarenko, I. Martynova, D. Grebenyuk, V. Shegolev, N. Kuzmina. *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018) 876-884.

# Влияние условий осаждения на состав $[\text{CeNi}_6\text{Ala}_{12}][(\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$

Семешкина Д.Д.<sup>1</sup>, Быкова С.К.<sup>2</sup>, Долженко В.Д.<sup>1</sup>

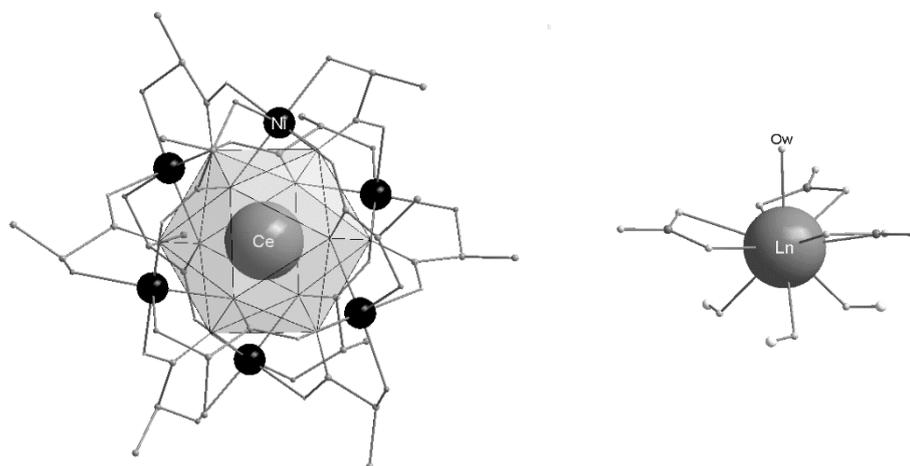
<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>ВХК РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

[exdasha@gmail.com](mailto:exdasha@gmail.com)

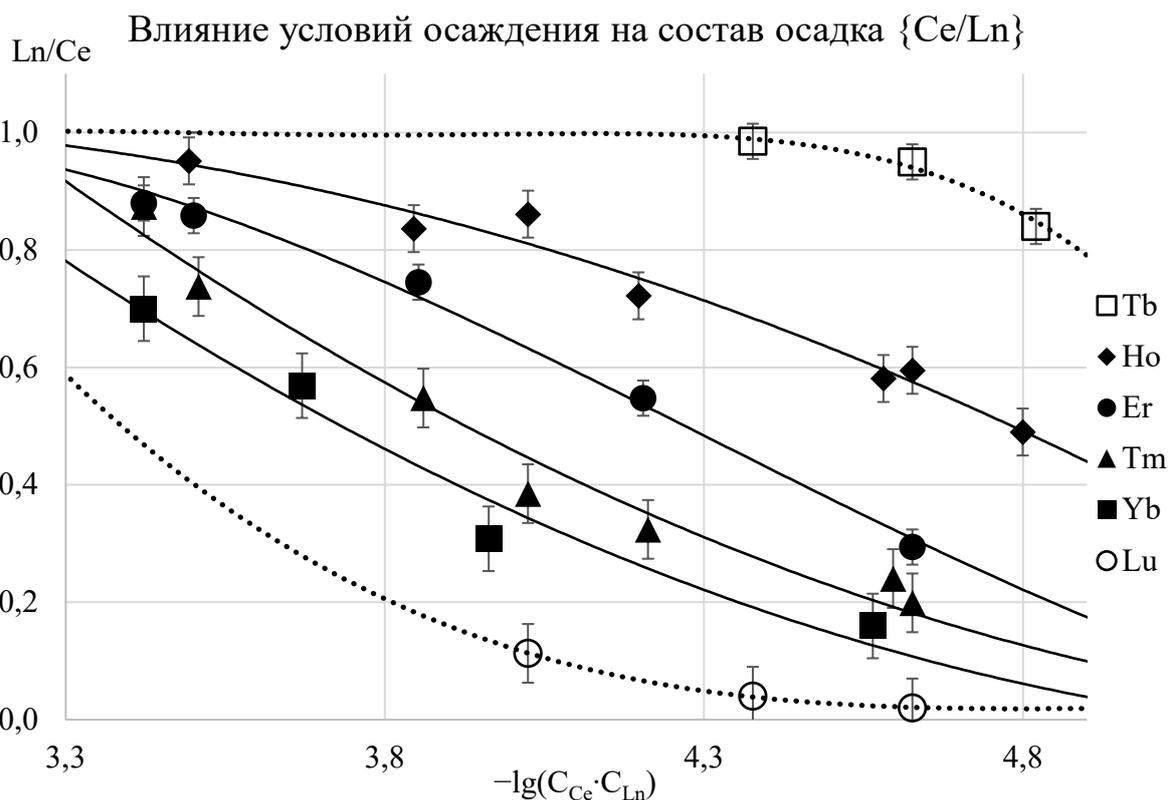
Благодаря наличию жёсткого каркаса полость внутри полиядерного катиона  $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) имеет фиксированный размер, в связи с чем устойчивость этих комплексов (рис. 1) снижается в ряду от лантана к неодиму [1]. Такие катионы могут быть выделены из раствора добавлением избытка нитрата любого РЗЭ с образованием кристаллического осадка  $[\text{Ln}^1\text{Ni}_6\text{Ala}_{12}][(\text{Ln}^2_x\text{Ln}^1_{1-x})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  (далее –  $\{\text{Ln}^1/\text{Ln}^2\}$ ).

По данным PCA и ICP-MS, в соединениях  $\{\text{Ln}^1/\text{Ln}^2\}$  с  $\text{Ln}^2$  конца ряда наблюдается обогащение осадка элементом  $\text{Ln}^1$ . Кроме того, детально изучена система La/Lu и показано, что при высоких пересыщениях исходного раствора La и Lu входят в осадок в соотношении 1 к 1, а при низких пересыщениях выпадают кристаллы  $\{\text{La}/\text{La}\}$ . Оптимизация условий осаждения позволит использовать данный подход для разделения РЗЭ.



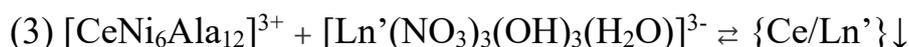
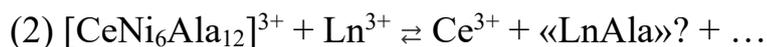
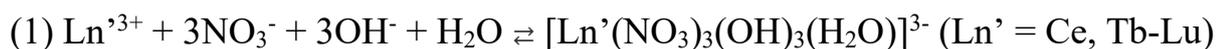
**Рис. 1.** Структура  $[\text{CeNi}_6\text{Ala}_{12}]^{3+}$  и  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ .

В настоящей работе исследовано влияние пересыщения на состав осадков  $\{\text{Ce}/\text{Ln}\}$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ . Полученные кристаллы изучили методами РФА, ИК, ICP-MS, ЭСП и рассчитали соотношение элементов  $\text{Ln}/\text{Ce}$  (рис. 2). Для всех  $\text{Ln}$  при снижении пересыщения наблюдается обогащение осадка церием, как и для  $\{\text{La}/\text{Lu}\}$ . Кроме того, при одинаковых пересыщениях соотношение  $\text{Ln}/\text{Ce}$  уменьшается в ряду Tb-Lu.



**Рис. 2.** Зависимость  $Ln/Ce$  в осадке от отрицательного десятичного логарифма произведения концентраций PЗЭ в исходном растворе.

По данным PCA, во всем ряду Ce-Lu образуются осадки с анионом состава  $[Ln(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]^{3-}$  с высоким КЧ = 7. При этом устойчивость и равновесная концентрация такого аниона в растворе (реакция 1) по ряду PЗЭ должны снижаться из-за уменьшения ионного радиуса  $Ln^{3+}$ .



Поскольку осадок содержит избыточное количество церия, мы предполагаем, что в растворе протекает процесс разрушения полиядерного катиона  $[CeNi_6Ala_{12}]^{3+}$ . Смещение равновесия в сторону распада катиона может происходить за счёт образования комплекса Ln с аланином [2] с низким КЧ (реакция 2), причём устойчивость таких комплексов по ряду PЗЭ возрастает и равновесие смещается вправо ещё сильнее.

При высоких пересыщениях скорость осаждения максимальна, поэтому из раствора кристаллизуется осадок с соотношением  $Ln/Ce \approx 1$  (реакция 3). При низких пересыщениях осаждение происходит медленно, поэтому равновесие (2) успевает установиться, что и приводит к наблюдаемым закономерностям изменения соотношения  $Ln/Ce$ .

[1] Bezzubov S.I., Churakov A.V. et al. *Crystal Growth & Design* 17(3) (2017) 1166-1172.

[2] Эльхияли А.Э., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. *Известия АН СССР* 5 (1970).

# Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства соединений на основе лантаноидов и 1-(карбоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты

Сидорук А.В.<sup>1</sup>, Лунёв А.М.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия  
[avs\\_1999@mail.ru](mailto:avs_1999@mail.ru)

Металлорганические каркасные полимеры (МОКП) на основе лантаноидов интересны в качестве материалов для сенсорных исследований, источников излучения, а их каркасная структура позволяет применять эти соединения для разделения газовых смесей. Излучение в видимом диапазоне, а также узкие и интенсивные полосы европия, тербия, самария и диспрозия обуславливают их использование в качестве центральных атомов в МОКП. Для повышения интенсивности люминесценции, а также же реализации эффекта антенны к лиганду применяется ряд требований: минимальное количество связей-тушителей (N-H, C-H, O-H), а также оптимальное значение энергии триплетного уровня.

В рамках этой работы был синтезирован лиганд - 1-(карбоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота (L), который ранее не был описан в литературе, и комплексы для всего лантаноидного ряда на его основе. Согласно данным РФА и РСА, соединения от La<sup>3+</sup> до Er<sup>3+</sup> являются изоструктурными и представляют из себя слоистые 2D-полимеры, в которых отдельные слои связаны в трехмерный каркас водородными связями. (Рис.1) Производные Tm<sup>3+</sup>-Lu<sup>3+</sup>, по данным РФА, также изоструктурны между собой и образуют вторую группу соединений.

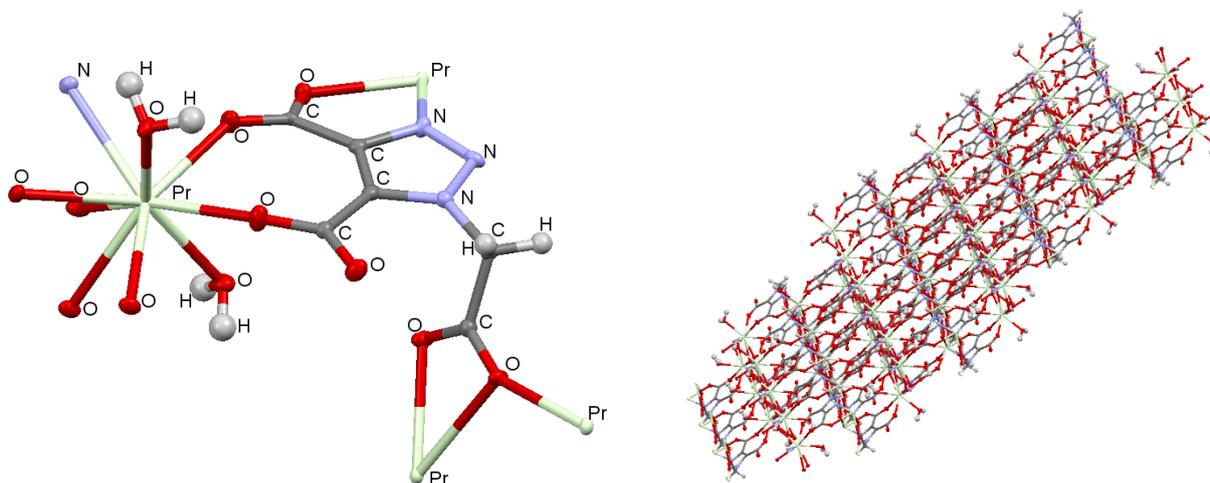


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса празеодима (слева) и полимерная структура  $[PrL(H_2O)_2]_n$  (справа).

# Новые трифторацетатные комплексы меди с пиразином

Хлопкина Е.В., Терещенко Д.С., Гончаренко В.Е.

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

Получены и структурно охарактеризованы 4 новых трифторацетатных комплекса меди с пиразином (HTFA = трифторуксусная кислота, pyz = пиразин): 1D-[Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(DMSO)]<sub>n</sub> – **1** (моноклинная сингония,  $P2_1/n$ ,  $a = 6.8214(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.288(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.511(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.038(7)^\circ$ ), 2D-[Cu(TFA)(pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> – **2** (моноклинная сингония,  $P2_1/n$ ,  $a = 7.443(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.417(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.647(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.266(9)^\circ$ ), 1D-[Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(MeOH)]<sub>n</sub> – **3** (ромбическая сингония,  $Rnma$ ,  $a = 14.458(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.9021(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.748(3) \text{ \AA}$ ), {[Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(H<sub>2</sub>O)(MeOH)]<sub>2</sub>[Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> · {[Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Cu(TFA)<sub>2</sub>(pyz)(MeOH)]}<sub>n</sub> – **4** (триклинная сингония,  $P-1$ ,  $a = 13.650(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.781(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.576(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.226(7)^\circ$ ,  $\beta = 96.000(7)^\circ$ ,  $\gamma = 109.565(8)^\circ$ ).

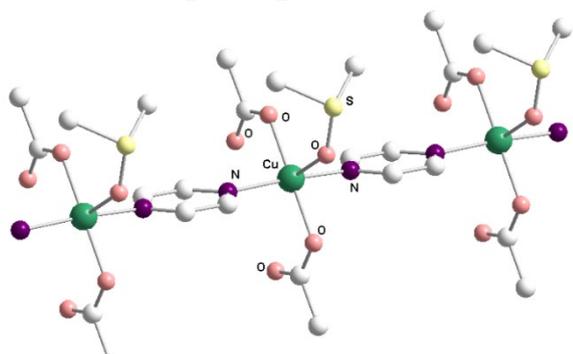


Рис. 2. Структура комплекса 1. Атомы F и H не показаны.

В структуре соединения **1**, представляющего собой пластинчатые кристаллы темно-синего цвета, содержатся бесконечные цепи, в которых атомы меди чередуются с молекулами пиразина. Медь находится в квадратно-пирамидальном окружении двух атомов кислорода трифторацетатных групп, двух атомов азота молекул пиразина, и атома кислорода молекулы DMSO в аксиальном положении.

В двумерной структуре **2** за счет двух атомов кислорода трифторацетат-ионов и четырех атомов азота молекул пиразина

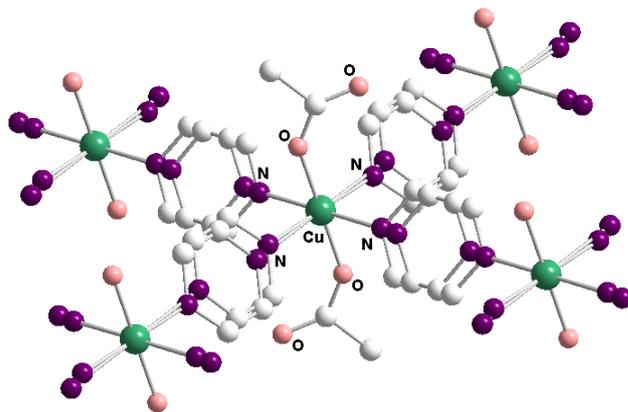


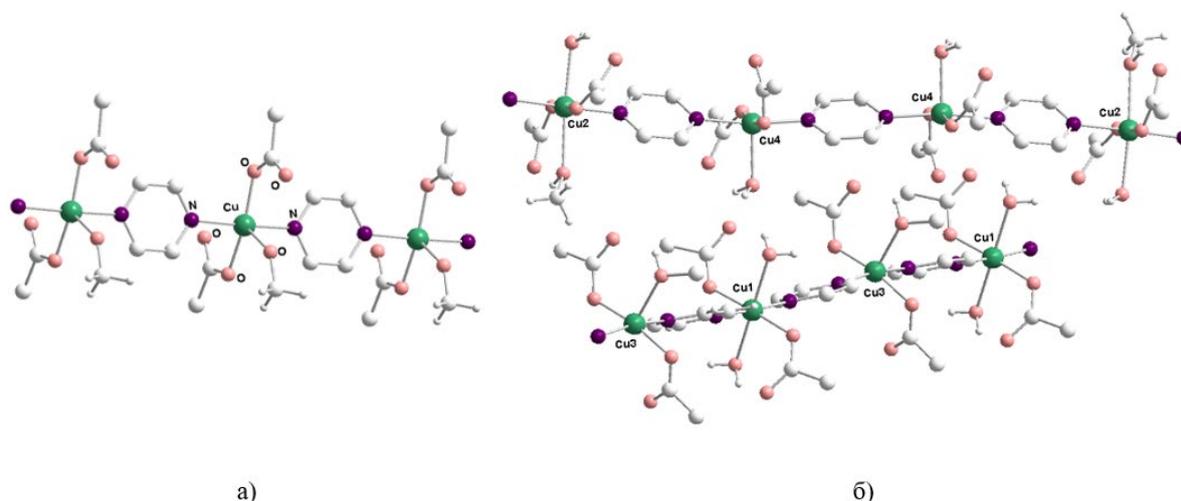
Рис. 1. Структура комплекса 2. Атомы F и H не показаны.

реализуется октаэдрическое окружение меди. Возникающий в структуре эффект Яна-Теллера приводит к разупорядочению молекул азотистого основания.

При использовании нестехиометрической смеси тетрагидрата трифторацетата меди и пиразина для синтеза соединения **2** в системе, помимо

голубых пластинчатых кристаллов с 2D-структурой, образуется комплекс **3** в виде темно-синих игольчатых кристаллов с цепочечной структурой. Соединения **1** и **3** имеют аналогичное строение, но вместо молекулы DMSO роль аксиального лиганда в комплексе **3** выполняет молекула метанола.

Из системы также выделены синие игольчатые кристаллы соединения **4**. Предположительно, комплекс **4** является промежуточной формой при образовании соединения **3**. В его структуре присутствуют две кристаллографически независимые цепи, в которых реализуется чередование октаэдрического и квадратно-пирамидального окружения атомов меди с разной периодичностью. В первой цепи координационное число меняется через атом. В основании каждого координационного полиэдра располагаются два атома кислорода трифторацетатных групп и два атома азота молекул пиразина, в качестве аксиальных лигандов выступают две молекулы воды в случае октаэдрического окружения или молекула метанола в случае квадратно-пирамидального. Во второй цепи наблюдается чередование координационного числа через два атома меди. В вершине квадратной пирамиды расположен атом кислорода молекулы воды. В случае октаэдрического окружения в качестве аксиальных лигандов выступают молекулы воды и метанола.



**Рис. 3.** Строение комплексов **3** (а) и **4** (б). Атомы F, а также атомы H молекул пиразина не показаны.

В настоящей работе продемонстрирована возможность изменения размерности кристаллической структуры при варьировании стехиометрии реагентов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант № 22-72-10034.

# Определение констант устойчивости комплексов диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с лантаноидами методом спектрофотометрического титрования

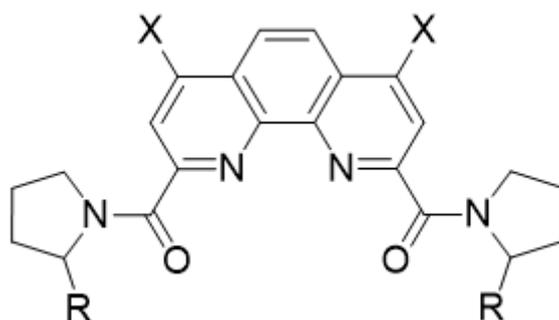
Хульт Е.К.<sup>1</sup>, Матвеев П.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

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

[jennie.hult@gmail.com](mailto:jennie.hult@gmail.com)

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (рис. 1) являются важным классом тетрадентатных лигандов, широко используемых в современной координационной химии. Лиганды этого класса способны образовывать прочные комплексы с крупными катионами в сильноокислых средах благодаря сочетанию «мягких» ароматических атомов азота и «жестких» амидных атомов кислорода. Особенностью этого класса лигандов является возможность влиять на экстракционную способность и селективность этих лигандов путём варьирования заместителей в ароматическом кольце и при амидном атоме азота. В частности, разработаны высокоселективные экстрагенты для разделения лантаноидов и минорных актинидов (Am, Np, Cm), что является одной из наиболее актуальных и сложных задач при разработке замкнутого топливного цикла в атомной энергетике.



**Рис. 1.** Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Известно, что фенантролиновые лиганды имеют характерные полосы поглощения в диапазоне длин волн 200-350 нм, которые очень чувствительны к координационному окружению. В связи с этим спектрофотометрическое титрование в УФ-видимом диапазоне может быть использовано для изучения комплексообразования и определения констант устойчивости комплексов [1].

Целью настоящей работы было изучение комплексообразования диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с лантаноидами методом спектрофотометрического титрования. La(III), Nd(III), Eu(III) и Lu(III) выбраны в качестве представителей лантаноидов. Nd(III) выбран в качестве стабильного

аналога Am(III). Обработка кривых спектрофотометрического титрования позволила рассчитать константы устойчивости комплексов.

Анализ полученных кривых титрования с помощью программы Нурспес2014 показал, что данные титрования лучше всего соответствуют последовательному образованию комплексов стехиометрии лиганд:металл 1:1 и 2:1 для пирролидиновых и 2-метилпирролидиновых производных лигандов со всеми четырьмя изученными катионами Ln(III) [2]. Следующим шагом было изучение трифторметилированных диамидов. Более основной диамид образует комплексы стехиометрии 1:1 и 2:1 с катионами ранних лантаноидов La (III) и Nd (III). При комплексообразовании с лантаноидами середины (Eu) и конца ряда (Lu) образуются только комплексы 1:1. Менее основной диамид образует только комплексы 1:1 со всеми изученными лантаноидами [3]. Эти результаты были подтверждены поведением полученных кривых титрования.

При обработке кривых спектрофотометрического титрования рассчитаны константы устойчивости комплексов. Проведено сравнение полученных данных с данными экстракционных экспериментов.

[1] Danielle Merrill and Robert D. Hancock. *Radiochimica Acta* 99(3) (2011) 161-166.

[2] P. S. Lemport, M. V. Evsiunina, P. I. Matveev, V. S. Petrov, A. S. Pozdeev, E. K. Khult, Yu. V. Nelyubina, K. L. Isakovskaya, V. A. Roznyatovsky, I. P. Gloriozov et al. *Inorganic Chemistry Frontiers* 9(17) (2022) 4402-4412.

[3] Yuri A. Ustynyuk, Pavel S. Lemport, Vitaly A. Roznyatovsky, Konstantin A. Lyssenko, Alexey O. Gudovanny, Petr I. Matveev, Ennie K. Khult, Mariia V. Evsiunina, Vladimir G. Petrov, Igor P. Gloriozov et al. *Molecules* 27(10) (2022) 3114.

# Обратимая и необратимая люминесцентная термометрия на основе гетерометаллических бензоатов тербия и европия

Целых Л.О.<sup>1</sup>, Кожевникова В.Ю.<sup>1</sup>, Уточникова В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
[tcelykhlo@my.msu.ru](mailto:tcelykhlo@my.msu.ru)

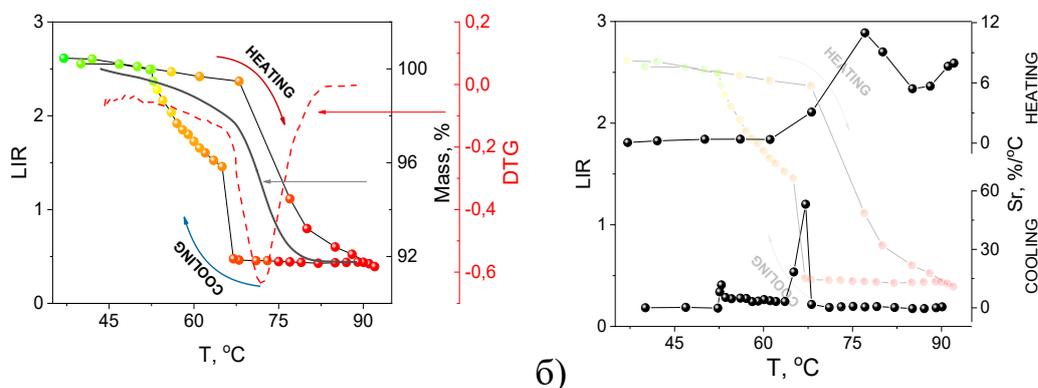
Температура является одним из наиболее часто измеряемых физических параметров во всех природных и инженерных системах. Точное измерение температуры играет важную роль как в повседневной жизни, так и в научных исследованиях и производственных процессах. Бесконтактная люминесцентная термометрия является важной областью термометрии благодаря возможности измерения температуры на микроуровне, для движущихся объектов, объектов с ограниченным доступом к поверхности или находящихся в агрессивных средах, а также неинвазивности, быстрому отклику, высокому тепловому и пространственному разрешению, высокой температурной чувствительности и возможности нанесения слоя температурно-чувствительного материала на поверхности любой сложности. Среди люминесцентных материалов особенно перспективны координационные соединения (КС) лантанидов благодаря их узким полосам люминесценции с постоянным положением, Стоксову сдвигу, большим временам жизни и яркой люминесценции. Кроме того, пара тербий и европий обладает температурно-зависимым переносом энергии, что позволит проводить измерение температуры по соотношению полос люминесценции ионов двух металлов, что позволит отказаться от дополнительной калибровки термометра.

Тем не менее, люминесцентные материалы на основе КС лантанидов, сенсорный отклик которых основан только на эффективности температурно-зависимых переносов энергии обладают низкими значениями температурной чувствительности [1]. Способом повысить чувствительность может стать введение дополнительного температурно-зависимого процесса, происходящего с разной эффективностью для Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>. Например, в работе [2] мы показали, что такой подход, реализованный в гидроксibenзоатах Tb-Eu, позволяет увеличить температурную чувствительность и преодолеть теоретический барьер равный 5 %/°C при 100 °C за счет разной эффективности гашения люминесценции –ОН-группами лиганда.

Мы предположили, что в отличие от –ОН-групп в составе лиганда, молекулы воды в составе КС будут не только гасить с разной эффективностью люминесценцию ионов Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, но и повлияют на спектр люминесценции за счет дегидратации в результате нагревания. В качестве температурно-чувствительного объекта в данной работе использованы гетерометаллические бензоаты тербия и европия Tb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(bz)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, где

$x = 0.005, 0.01, 0.03$ . Порошки  $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_2$  показали температурную чувствительность в диапазоне от 25 до 400 °С, который можно разделить на три в зависимости от процесса, определяющего температурный отклик. Так, в диапазоне от 25 до 70 °С он обусловлен разной эффективностью гашения люминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  –ОН-группами молекул воды, в то время как при 70-80 °С температурная зависимость люминесценции связана с процессом дегидратации КС. Наличие температурной чувствительности в диапазоне 80-400 °С в большей степени связано с высокой эффективностью процессов обратного переноса энергии с иона европия на ион тербия, а также с температурным гашением ионной люминесценции ионов тербия и европия. При этом за счёт гидрофобных свойств лиганда дегидратация происходит необратимо, и порошки  $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_2$  можно использовать в качестве сенсора на перегрев выше 80 °С в процессах, где невозможен контроль температуры в реальном времени.

При использовании КС  $Tb_{0.97}Eu_{0.03}(bz)_3(H_2O)_2$  в виде суспензии в воде термометр является обратимым, однако рабочий диапазон составляет только 25-100 °С. При этом максимальная температурная чувствительность обусловлена процессами отщепления и присоединения молекул воды, которые происходят в разных температурных диапазонах при нагревании и охлаждении суспензии. Максимальная температурная чувствительность достигает 55%/°С при 65 °С, что является максимальным значением для люминесцентных термометров и на порядок превышает температурную чувствительность, ранее известную для соединений тербия и европия. Детали происходящих процессов будут подробно обсуждены в докладе.



**Рис. 1.** а) Зависимость соотношения интенсивностей полос люминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  (LIR) от температуры и кривая потери массы, б) температурная чувствительность ( $S_r$ )  $Tb_{0.97}Eu_{0.03}(bz)_3(H_2O)_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10053.

[1] Th. Yu. Popelensky, V. V. Utochnikova, *Dalton Transactions* 49 (2020), 12156-12160.

[2] L.O. Tselikh, V. Yu. Kozhevnikova et al. *Sensors and Actuators, A: Physical* 345 (2022), 113787.

# Исследование влияния природы заместителей в ацилпиразолонатах редкоземельных элементов на люминесцентные свойства

Шикин Д.Д.<sup>1</sup>, Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2</sup>, Питиримов А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

[diniil.shikin.99@mail.ru](mailto:diniil.shikin.99@mail.ru)

Уникальные оптические свойства соединений лантаноидов обусловлены электронными переходами в частично заполненных экранированных внутренних *f*-оболочках. Благодаря этим особенностям, спектры поглощения и эмиссии соединений Ln<sup>3+</sup> содержат узкие линии, положение которых практически не зависят от координационного окружения. Кроме того, времена жизни возбуждённого состояния некоторых ионов лантаноидов на несколько порядков превышают соответствующие времена жизни возбуждённого состояния органических люминофоров, что делает материалы, содержащие лантаноиды, более перспективными для создания люминесцентных светодиодов и сенсоров.

Комплексы лантаноидов с органическими лигандами оказываются более яркими люминофорами, чем их неорганические соединения. Такая сенсбилизация люминесценции называется «эффектом антенны». При этом происходит перенос энергии с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида. Вследствие чего, для эффективной люминесценции лантаноида необходима тонкая настройка триплетного уровня лиганда.

Ацилпиразолонаты (рис. 1) как лиганды привлекают исследователей своей сравнительно низкой энергией возбуждения, синтетической доступностью и относительно высокой по сравнению с другими 1,3-дикетонатами энергией триплетного уровня (22 000 см<sup>-1</sup>), что позволяет эффективно сенсбилизировать люминесценцию ионов тербия и диспрозия, для которых энергии резонансных уровней составляют 20 408 см<sup>-1</sup> и 20 833 см<sup>-1</sup> соответственно.

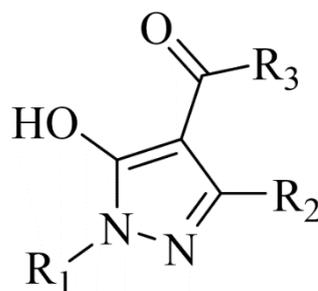
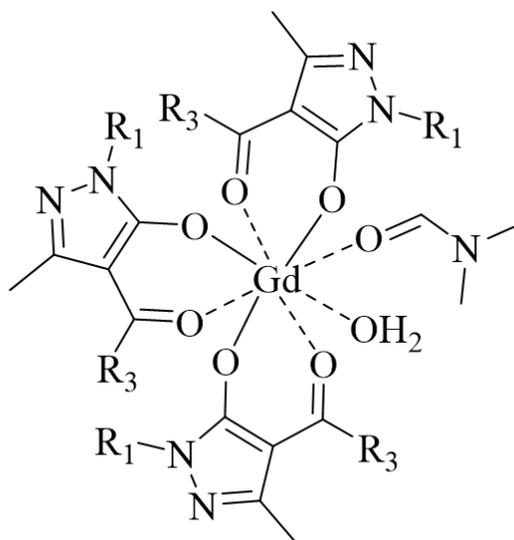


Рис. 1. Структурная формула лиганда.

Несмотря на возможность варьирования заместителей в трёх положениях, большинство работ посвящено изменению заместителя при карбонильной группе ( $R_3$ ), чего недостаточно для тонкой настройки энергии триплетного уровня. Поэтому целью данной работы является синтез и исследование свойств комплексов гадолиния состава  $[GdQ_3(H_2O)(DMF)]$ , где Q – анион соответствующей кислоты  $HQ^{R_1, Me, R_3}$ ;  $R_1 = 1-Nh, Ph, t-Bu, Et$ ;  $R_3 = Ph, Me, Cp$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Структурная формула комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00263.

# КС иттербия с тетракарбоксихперилена-ионом как основа для ИК люминесцентных биометок

Шмычков Н.В.<sup>1</sup>, Орлова А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия,

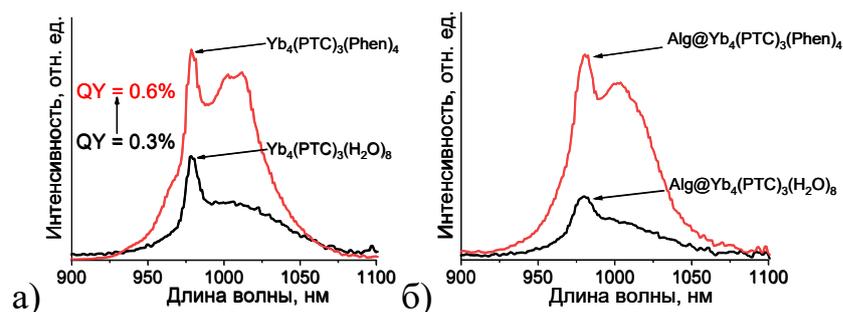
*e-mail nazar.shmychkov@chemistry.msu.ru*

В науке и медицине люминесцентная биовизуализация известна как экспресс-метод наблюдения процессов в живых организмах. Такой способ визуализации часто используется при удалении опухолей в живых организмах и не может быть в полной мере заменен другими видами анализа. Однако существующие биометки могут быть использованы только для приповерхностных областей, так как излучаемый ими видимый свет активно поглощается живыми тканями. В то же время, органические красители, активно используемые для биологических исследований, подвержены быстрому фотообесцвечиванию, агрегации на биологических молекулах и имеют малый Стоксов сдвиг, что в совокупности сильно осложняет детектирование. Вместо органических люминофоров часто рассматривают неорганические вещества с антистоксовой люминесценцией, обладающих устойчивостью к внешним воздействиям. Благодаря поглощению в инфракрасном (ИК) диапазоне и испусканию видимого света, их люминесценция безопасна для живых организмов. Несмотря на это, неорганические вещества имеют малое поглощение, поэтому для их возбуждения требуются мощные источники, излучение которых способно пагубно воздействовать на живые системы. По этой же причине интенсивность сигнала апконверторов довольно мала по сравнению с органическими красителями.

В качестве альтернативы существующим решениям можно использовать координационные соединения (КС) лантанидов как основу для биометки. Высокое поглощение в таких соединениях обеспечивается органическим лигандом, поэтому для их возбуждения используются источники с низкой мощностью, безопасные для живых организмов. С другой стороны, эмиссионные полосы лантанида очень узкие по сравнению с полосами органических красителей, что облегчает детектирование сигнала метки. В качестве люминесцирующего иона чаще всего используется  $\text{Yb}^{3+}$ , излучение которого попадает в окно прозрачности живых тканей, что позволяет детектировать не только сигнал метки в приповерхностном слое, но и в толще живой ткани. Кроме того, соединения иттербия имеют рекордные квантовые выходы среди ИК излучающих лантанидов.

Несмотря на преимущества соединений иттербия, они имеют очень низкую интенсивность люминесценции из-за сложности подбора сенсibilизатора и подверженности многим видам гашения, обусловленной

низкой энергией его резонансного уровня. В данной работе в качестве нового лиганда-сенситизатора был выбран тетракарбоксоперилена-ион ( $\text{PTC}^{4-}$ ), обладающий высоким (более  $20\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) поглощением в сине-зеленой области спектра. В совокупности с инфракрасной люминесценцией иттербия это обеспечивает безопасность использования КС для клеточных применений. Большая сопряженная ароматическая система обеспечивает  $\text{PTC}^{4-}$  низкое положение резонансного уровня и, как следствие, эффективную передачу энергии на ион лантанида. Поэтому целью работы стало получение новых КС иттербия с тетракарбоксоперилена-ионом и изучение их свойств для применения в биовизуализации.



**Рис. 10** Сравнение интенсивностей а)  $\text{Yb}_3(\text{PTC})_4(\text{H}_2\text{O})_8$  и  $\text{Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{Phen})_4$ ; б)  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$  и  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{Phen})_4$

В ходе работы было показано, что комплекс иттербия с тетракарбоксоперилена-ионом содержит координированные молекулы воды, приводящие к гашению люминесценции. Для минимизации процессов гашения молекулы воды в координационной сфере лантанида заменили на фенантролин. Такой подход позволил уменьшить вероятность гашения ОН-колебаниями и, следовательно, повысить квантовый выход в 2 раза (рис. 1а) для  $\text{Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{Phen})_4$  по сравнению с гидратированным КС.

Полученные порошки оказались малорастворимы в биоинертных растворителях, поэтому для перехода к исследованиям в живых системах соединения были переведены в форму суспензий в растворе альгината натрия:  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{Phen})_4$ . Суспензии обладали высокой стабильностью ( $\zeta = -44\text{ мВ}$ ), а средний размер частиц составил 50 нм для  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$  и 70 нм для  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{Phen})_4$ , что обеспечило им возможность проходить через клеточную мембрану. При этом вещества сохранили свои люминесцентные свойства и соотношение интенсивностей (1:2) (рис 1б).

Суспензии обладали низкой токсичностью как в раковых, так и в эмбриональных клетках ( $\text{IC}_{50} > 50\text{ мкг/мл}$ ). При этом комплекс  $\text{Alg@Yb}_4(\text{PTC})_3(\text{H}_2\text{O})_8$  селективно накапливается в раковых клетках по сравнению с эмбриональными, что позволяет использовать его определения локализации опухоли. Таким образом, в данной работе были получены КС иттербия с тетракарбоксоперилена-ионом, пригодные для использования в биовизуализации и диагностике рака.

# **Авторский указатель**

Абашеева К. Д.	251	Корников А.И.	148	Сабитова И.А.	276
Абукаев А.Ф.	31	Королёв В.В.	268	Сагитова А.С.	113
Акулинин П.В.	253	Котцов С.Ю.	150	Семешкина Д.Д.	278
Астафуров М.О.	128	Коченкова Ю.А.	270	Сивков С.О.	233
Астахов Н.В.	188	Крот А.Д.	45	Сидорук А.В.	280
Байтемиров М.М.	255	Кузенкова А.С.	47	Силкин И.Г.	235
Беликова Д.Е.	130	Кузнецов А.И.	152	Смирнова А.Д.	59
Блинникова Д.А.	132	Кузнецов М.Е.	93	Согласов И.А.	237
Болтков Е.Д.	257	Кульчу А.Н.	210	Степанова А.В.	61
Бузуверов М.Е.	259	Куприкова Е.М.	154	Судариков Д.А.	175
Бурлакова М.А.	33	Кутуков П.С.	95	Султановская А.С.	63
Быков А.В.	190	Левкевич Е.А.	97	Татаренко А. Ю.	115
Васильев А.А.	192	Лексина У.М.	49	Тетерин Ю.А.	65
Верченко П.А.	194	Лопатин М.Ю.	155	Тимофеев Г.М.	117
Витковский В.В.	134	Лукачева С.М.	212	Титова С.С.	67, 69
Воробьёва А.А.	261	Малинин Н.М.	99	Тошев О.У.	177
Вотякова В.С.	74	Манелис Л.С.	214	Умедов Ш.Т.	179
Галлямов Э.М.	196	Манохина Е.А.	216	Хлопкина Е.В.	281
Гиппиус А.А.	197	Маханёва А.Ю.	218	Хульт Е.К.	283
Гладких А.Ю.	75	Митюшев Н.Д.	101	Цельх Л.О.	285
Глазков Д.Р.	77	Моськин А.В.	220, 222	Цзя Ч.	181
Голикова М. В.	263	Муравьев Д.В.	103	Черепанова Ю.М.	119
Грапенко О.Ю.	35	Мурашко А.М.	157	Черноухов И.В.	239
Графова В.П.	79	Муродова Ш.Ш.	159	Чистяков Г.Д.	241
Григорьев Г.С.	136	Муртазоев А.Ф.	224	Шариков С.В.	121
Григорьева О.П.	199	Мусоев Ш.А.	161	Шарифуллин Т.З.	243
Гусарова Е.А.	81	Назаров М.А.	163	Шаульская М.Д.	183
Гуторова С.В.	37	Наумова А.Д.	105	Шварева А.Г.	245
Дернов Г.В.	138	Никитина Е.А.	51	Шейченко Е.Д.	185
Добровольский А.А.	83	Николаевич Г.В.	226	Шептун И. Г.	71
Досаев В.А.	201	Новик А.К.	228	Шикин Д.Д.	287
Ефимова А.С.	202	Новичков Д.А.	53	Ширин Н.А.	123
Заболотный А.А.	39	Обысова С.Е.	55	Шмычков Н.В.	289
Иброхимов М.М.	140	Орлова А.В.	272	Шуев Н.В.	247
Иванов С.А.	204	Паперж К.О.	107	Эшмаков Р.С.	125
Иванова А.А.	265	Перекина Е.А.	109	Яценко И.В.	248
Каймонов М.Р.	142	Пленкин Д.С.	230		
Какулия Ю.С.	41, 43	Плешаков Г.А.	165		
Калинин И.А.	85, 87	Погиба А.А.	167		
Каниболоцкий А. В.	144	Полевик А.О.	57		
Капелюшников А.С.	146	Попеленский В.М.	111		
Каплин А.В.	89	Преображенский И.И.	169		
Кендин М.П.	266	Рассолова Ю.Р.	171		
Киреев В.Е.	206	Ратовский В.Ю.	173		
Козлов Л.В.	91	Рахманов Е.О.	231		
Корнеева Е.Ю.	208	Родина Л.С.	274		

# **Информация о спонсорах**

**XXI Всероссийская школа-конференция “Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов”**

проводится при финансовой поддержке  
**МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

№075-15-2021-1353 на реализацию отдельных мероприятий Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2027 годы  
*“Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов”*



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ  
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Наши спонсоры:**

**ООО СЕРВИСЛАБ**

**ООО СОКТРЕЙД**

**АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ**

**Техническая поддержка**



Организация и проведение  
научных и деловых мероприятий  
**WWW.MESOL.RU**



**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ  
СИСТЕМЫ**

[www.spectro-systems.ru](http://www.spectro-systems.ru)

## Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

### Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
2. Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
3. Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
4. Одинарная система газоочистки
5. Двойная система газоочистки

- ~ 1200\*760\*900
- ~ 1500\*760\*900
- ~ 1900\*760\*900
- ~ 600\*800\*850
- ~ 600\*900\*850



### Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N <sub>2</sub> , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



### Реализованные проекты



АО "Спектроскопические системы"  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д 31  
тел/факс: +7 (495) 926-38-48  
[info@spectro-systems.ru](mailto:info@spectro-systems.ru)  
[www.spectro-systems.ru](http://www.spectro-systems.ru)



ООО «СокТрейд Ко»  
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11,  
стр. 3  
Адрес для корреспонденции:  
119071, г. Москва, а/я 22  
Тел.+7(495) 604-44-44  
Факс: +7(495) 234-47-66  
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru  
www.soctrade.com

*Уважаемые коллеги!*

Компания 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,
- трибомашины – 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 учёными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнёров 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.servicelab.ru](http://www.servicelab.ru)

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963

## Синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов



Общий вид на проект объектов ЦКП "СКИФ" Института катализа СО РАН Новосибирск, Россия

Diamond Light Source  
Оксфордшир,  
Великобритания



European Synchrotron  
Radiation Facility  
Гренобль, Франция