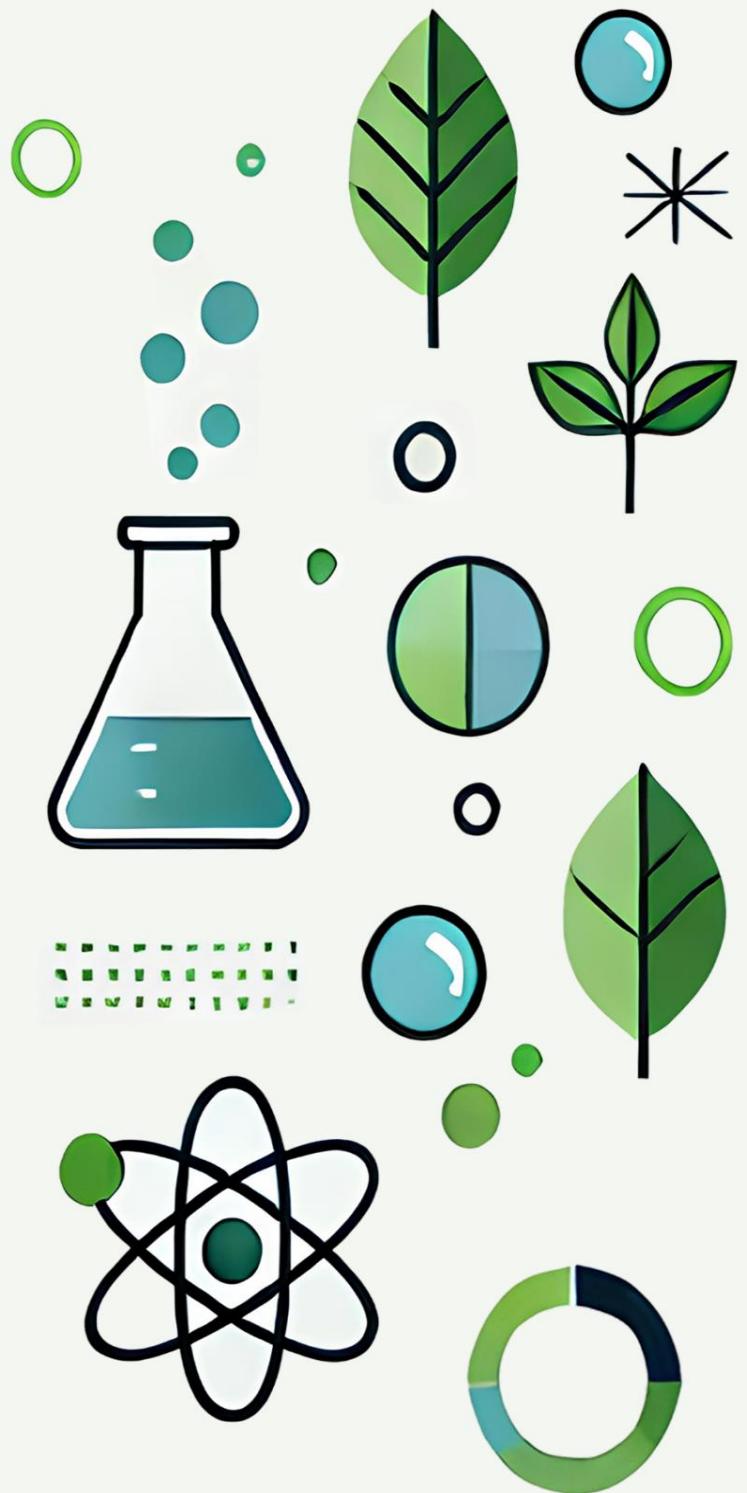
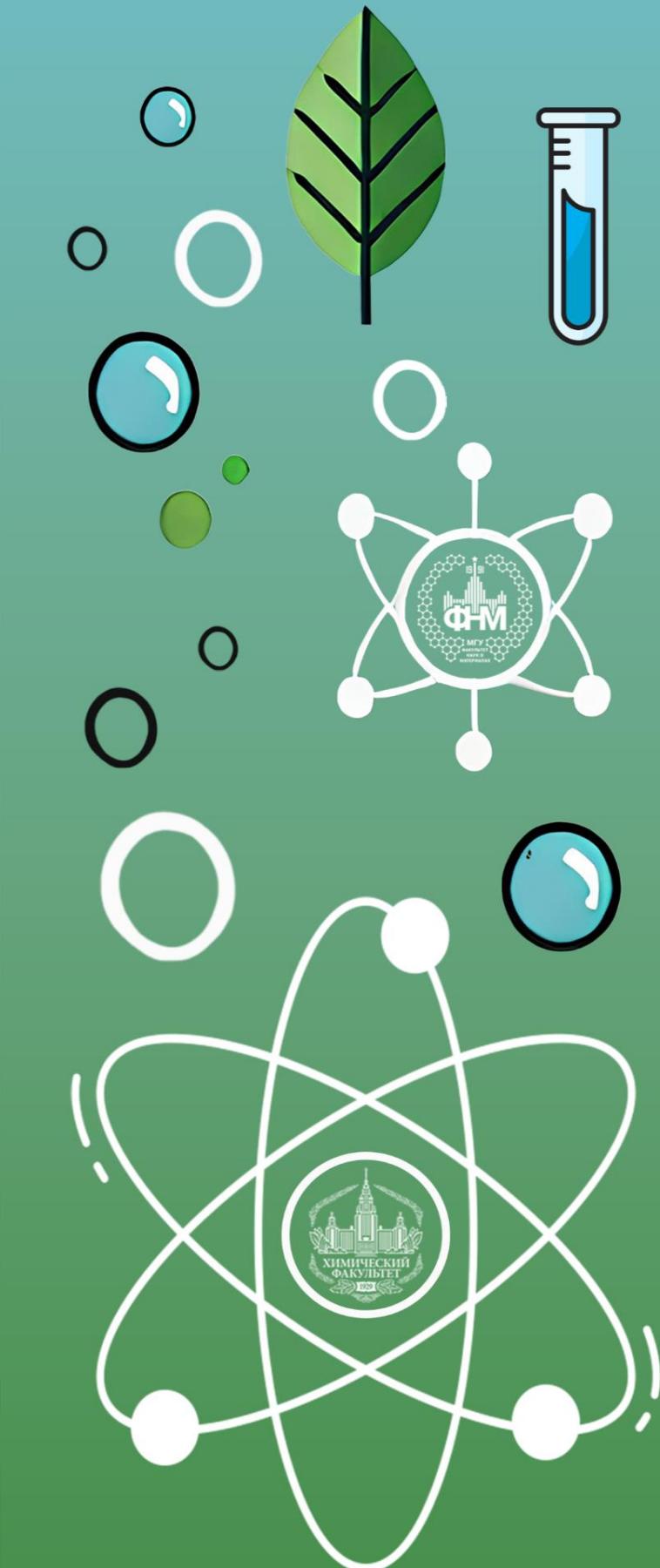


Химия и экология

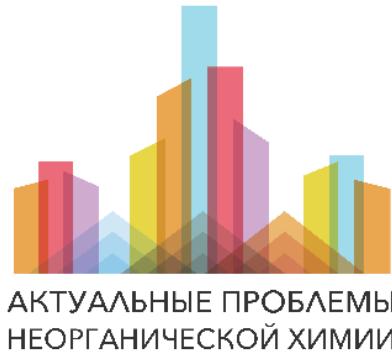
XXIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»



Дом отдыха «Красновидово» 15-17 ноября 2024 года



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова
Научный совет по неорганической химии РАН



**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых
ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии:
химия и экология»**

СБОРНИК ТРУДОВ

ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ
Министерства науки и высшего образования Российской
Федерации, грант № 075-15-2021-1353

Центра НТИ “Центр технологий снижения антропогенного
воздействия”,

а также компаний

АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ООО СЕРВИСЛАБ

при технической поддержке компании MESOL

Красновидово,
15-17 ноября 2024 г.

УДК 546
ББК 24.1

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «**Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология**» посвящена важнейшим аспектам современного этапа развития химической науки и химической промышленности, связанным с необходимостью защитить окружающую среду от различных видов загрязнений и других антропогенных воздействий, разрушающих биосферу и представляющих угрозу существованию цивилизации. Для достижения экологического благополучия необходим комплексный подход, основанный на принципах зеленой химии и концепции устойчивого развития, что включает переход к ресурсосберегающим экологически безопасным технологиям, разработку новых эффективных способов утилизации отходов химического производства, а также отработанного ядерного топлива; создание новых экологически безопасных материалов, в том числе, наноматериалов; разработку новых эффективных способов мониторинга загрязнений. Эти актуальные проблемы и пути их решения будут представлены в лекциях ведущих российских ученых МГУ, вузов России, и других научных центров.

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

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология». XXIII Всероссийская конференция (15-17 ноября 2024 г., Краснovidово) [Электронный ресурс]: Сборник трудов / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ISBN 978-5-6052004-5-1



9 785605 200451 >

© Авторы научных статей, 2024

Программный комитет

Сопредседатели:

Калмыков Степан Николаевич

д.х.н., вице-президент РАН,

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Шевельков Андрей Владимирович

д.х.н., член-корр. РАН,

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Члены программного

комитета:

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет

МГУ имени М.В. Ломоносова

Гудилин Евгений Алексеевич

д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ

имени М.В. Ломоносова

Казин Павел Евгеньевич

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ

имени М.В. Ломоносова

Кауль Андрей Рафаилович

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ

имени М.В. Ломоносова

Лукашин Алексей Викторович

д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ

имени М.В. Ломоносова

Романчук Анна Юрьевна

к.х.н., с.н.с., Химический факультет МГУ

имени М.В. Ломоносова

Румянцева Марина Николаевна

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ

имени М.В. Ломоносова

Организационный комитет

Председатель:

Морозов Игорь Викторович
д.х.н., проф., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

**Члены
организационного
комитета:**

Волкова Татьяна Борисовна
к.х.н., ООО “МЕСОЛ”
Глазунова Татьяна Юрьевна
к.х.н., ст. преп., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
Зейнетдинова Галия Ряшитовна
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
Лиханов Максим Сергеевич
к.х.н., н.с., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
Полевик Алексей Олегович
асп., инж., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
Пушихина Ольга Сергеевна
инж., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
Фёдорова Анна Александровна
к.х.н., доц., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

**Ответственный
секретарь:**

Маханёва Анастасия Юрьевна
асп., инж., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

Контакты

Сайт конференции: www.apinch.ru

Электронный адрес: apinch.inorg@gmail.com
head@inorg.chem.msu.ru

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

Пятница 15 ноября

12:40	Отъезд от здания Химического факультета
15:30 – 17:00	Регистрация, заселение, кофе, чай
17:00	Торжественное открытие конференции
17:20 – 18:00 <u>Лекция 1</u>	к.х.н., доц. Оスマловская Ольга Михайловна руководитель научной группы синтеза и исследования наночастиц и наноструктурированных материалов, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета <i>Процесс ориентированного присоединения как ключ к дизайну наноразмерных сорбентов и фотокатализаторов для очистки сточных вод</i>
18:05 – 18:45 <u>Лекция 2</u>	д.х.н., проф. Коробов Михаил Валерьевич кафедра физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Углеродные наноматериалы: история появления и сегодняшние практические применения</i>
18:50 – 19:10	Перерыв, кофе, чай
19:15 – 19:55 <u>Лекция 3</u>	д.х.н., чл.-корр. РАН Шевельков Андрей Владимирович кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Природоподобные сульфиды меди как экологически чистые термоэлектрические материалы</i>
20:00 – 21:30	Ужин

Суббота 16 ноября

9:00 – 9:40	Завтрак
9:45 – 10:25 <u>Лекция 4</u>	д.х.н., проф. Перминова Ирина Васильевна кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Экоадаптивная химия сложных природных систем</i>
10:30 – 11:10 <u>Лекция 5</u>	к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна кафедра радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Миграция радионуклидов в окружающей среде: зачем и как мы ее изучаем</i>
11:15 – 11:35	Перерыв, кофе, чай
11:40 – 12:20 <u>Лекция 6</u>	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Материалы для регенерации твердых тканей организма</i>
12:25 – 13:05 <u>Лекция 7</u>	проф. Гриненко Вадим Александрович Институт Цунг-Дао Ли, Шанхай <i>Применение мюонов в исследовании конденсированного состояния вещества</i>
13:10 – 14:10	Обед
14:15 – 14:55 <u>Лекция 8</u>	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова <i>Материалы для полупроводниковых газовых сенсоров для систем мониторинга атмосферного воздуха</i>
15:00 – 15:25	Перерыв
15:30 – 19:00	Стендовая сессия работ молодых ученых
20:00 – 22:00	Банкет

Воскресенье 17 ноября

9:00 – 9:40	Завтрак
9:45 – 10:25 <u>Лекция 9</u>	д.ф.-м.н., проф. Ампилов Юрий Петрович кафедра сейсмометрии и геоакустики Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный деятель науки РФ <i>Перспективы возобновляемой энергетики в России: аргументы «за» и «против»</i>
10:30 – 11:10 <u>Лекция 10</u>	д.х.н., проф. РАН Вацадзе Сергей Зурабович зав. лабораторией супрамолекулярной химии (№2) ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН <i>Изучение механизмов гомогенного катализа с помощью меченых катализаторов и меченых реагентов</i>
11:15 – 11:35	Перерыв, кофе, чай
11:40 – 12:20 <u>Лекция 11</u>	д.х.н., проф. Добровольский Юрий Анатольевич зав. лабораторией ионики твердого тела Института проблем химической физики РАН, президент ООО «Центр Водородных технологий» <i>Водород в энергетике, технике и политике</i>
12:25 – 13:25	Доклады победителей. Награждение победителей и призеров стендовой сессии. Закрытие конференции. Общее фото.
13:30 – 14:20	Обед
15:00	Отъезд участников из Дома отдыха

ИНФОРМАЦИЯ О ЛЕКТОРАХ

Осмоловская Ольга Михайловна

Кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ, руководитель научной группы синтеза и исследования наночастиц и наноструктурированных материалов, руководитель образовательной программы магистратуры СПбГУ по направлению химия



Научные интересы: нанохимия, «мокрые» методы синтеза, взаимосвязь «состав – строение – свойства» в наноматериалах

Публикации: 87 статей, 3 патента

Наиболее значимые публикации

1. C. Vakh, et al., **O. Osmolovskaya**. *Chemical and Computational Strategy for Design of “Switchable” Sorbent Based on Hydroxyapatite Nanoparticles for Dispersive Micro-Solid Phase Extraction of Tetracyclines* // *Journal of Hazardous Materials*. 419 (2021) 126504.
2. A. Podurets, et al., **O. Osmolovskaya**. *The strategy for organic dye and antibiotic photocatalytic removal for water remediation in an example of Co-SnO₂ nanoparticles* // *Journal of Hazardous Materials*. 436 (2022) 129035.
3. N. Kochnev, et al., **O. Osmolovskaya**. *Regulation and prediction of defect-related properties in ZnO nanosheets: synthesis, morphological and structural parameters, DFT study and QSPR modelling* // *Applied Surface Science*. 621 (2023) 156828.
4. A. Podurets, et al., **O. Osmolovskaya**. *Enhanced visible-light photocatalytic activity of core–shell oxide nanoparticles synthesized by wet chemical precipitation and atomic layer deposition* // *Applied Surface Science*. 533 (2020) 147520.
5. V. Zheltova, et al., **O. Osmolovskaya**. *Fe₃O₄@HAp core–shell nanoparticles as MRI contrast agent: Synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties* // *Applied Surface Science*. 531 (2020) 147352.

Коробов Михаил Валерьевич

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

Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные интересы: химическая термодинамика, углеродные наноматериалы

Публикации: ~ 200 статей

Наиболее значимые публикации

1. N.A. Chumakova, D.S. Popov, A.V. Kaplin, A.T. Rebrikova, E.A. Eremina, **M.V. Korobov**. *Phase transformation in the ‘‘Brodie graphite oxide–acetonitrile’’ system – influence of the oxidizing level of the material* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 9648.
2. A.T. Rebrikova, A. Klechikov, A. Iakunkov, J. Sun, A.V. Talyzin, **M.V. Korobov**. *Swollen Structures of Brodie Graphite Oxide as Solid Solvates* // *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 23410.
3. **M.V. Korobov**, A.V. Talyzin, A.T. Rebrikova, E.A. Shilayeva, N.V. Avramenko, A.N. Gagarin, N.B. Ferapontov. *Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: Thermodynamic approach* // *Carbon.* 102 (2016) 297.
4. **M.V. Korobov**, D.S. Volkov, N.V. Avramenko, L.A. Belyaeva, P.I. Semenyuk, M.A. Proskurnin. *Improving the Dispersity of Detonation Nanodiamond: Differential Scanning Calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders* // *Nanoscale.* 5 (2013) 1529.
5. **M.V. Korobov**, A. Mirakyan, G. Olofsson, A. Smith, R. Ruoff. *Calorimetric Studies of Solvates of C60 and C70 with Aromatic Solvents* // *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1339.
6. K. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. Ruoff, **M.V. Korobov**. *Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward Solutions of pristine nanotubes* // *J. Phys. Chem. B.* 104, 38 (2000) 8911.

Шевельков Андрей Владимирович

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

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

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

Публикации: 19 книг, более 260 статей.

Наиболее значимые публикации

1. A.V. Bykov, T.A. Shestimerova, M.A. Bykov, L.A. Osminkina, A.N. Kuznetsov, V.E. Gontcharenko, **A.V. Shevelkov**. *Synthesis, Crystal, and Electronic Structure of (H_{pipe}H₂)₂[Sb₂I₁₀](I₂), with I₂ Molecules Linking Sb₂X₁₀ Dimers into a Polymeric Anion: A Strategy for Optimizing a Hybrid Compound's Band Gap* // *International Journal of Molecular Sciences*. 25 (2023) 2201.
2. A.O. Polevik, A.S. Efimova, A.V. Sobolev, I.S. Soboleva, I.A. Presniakov, V.Yu. Verchenko, K.A. Lyssenko, Yu.A. Teterin, A.Yu. Teterin, K.I. Maslakov, **A.V. Shevelkov**. *Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites Cu_{26-x}Fe_xTa_{2-y}Sn₆S₃₂* // *Journal of Alloys and Compounds*. 976 (2024) 173280.
3. A.O. Polevik, A.V. Sobolev, I.S. Glazkova, I.A. Presniakov, V.Yu. Verchenko, J. Link, R. Stern, **A.V. Shevelkov**. *Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites Cu_{26-x}Fe_xV₂Sn₆S₃₂* // *Compounds*. 3 (2023) 348.
4. D.I. Nasonova, V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, **A.V. Shevelkov**. *Low-temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite Cu₁₂Sb₄S₁₃* // *Chemistry of Materials*. 18 (2016) 6621.
5. V.Yu. Verchenko, A.O. Zubtsovskii, D.S. Plenkin, A.V. Bogach, Z. Wei, A.A. Tsirlin, E.V. Dikarev, **A.V. Shevelkov**. *Family of Mo₄Ga₂₁-Based Superconductors* // *Chemistry of Materials*. 32 (2020) 6730.
6. M.S. Likhanov, R.A. Khalaniya, V.Yu. Verchenko, A.A. Gippius, S.V Zhurenko, A.V. Tkachev, D.I. Fazlizhanova, A.N. Kuznetsov, **A.V. Shevelkov**. *ReGaGe₂: an intermetallic compound with semiconducting properties and localized bonding* // *Chemical Communications*. 55 (2019) 5821.

Перминова Ирина Васильевна

<https://istina.msu.ru/profile/iperminova/>
<https://perminovalab.ru>, <https://t.me/perminovalab>

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ, заведующий лабораторией природных гуминовых систем

Научные интересы: гуминовые системы, естественная и искусственная гумификация, экосистемная метаболомика, масс-спектрометрия сверхвысокого разрешения, направленный дизайн природоподобных материалов и процессов, тонкое фракционирование, биологическая активность гуминовых систем, экоадаптивные технологии жизнеобеспечения

Публикации: 3 книги, 10 патентов, 220 статей

Наиболее значимые публикации

1. **I.V. Perminova.** *From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology* // *Pure Appl. Chem.* 91 (2019) 851.
2. **I.V. Perminova**, E.A. Shirshin, A. Zhrebker, et al. *Signatures of molecular unification and progressive oxidation unfold in dissolved organic matter of the Ob-Irtysh River system along its path to the Arctic ocean* // *Sci. Rep.* 9 (2019) 19487.
3. A. Volikov, G. Rukhovich, and **I.V. Perminova**. *NomSpectra: An open-source Python package for processing high resolution mass spectrometry data on natural organic matter* // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 34, 7 (2023) 1524.
4. N.A. Kulikova, A.A. Solovyova and **I.V. Perminova**. *Interaction of antibiotics and humic substances: Environmental consequences and remediation prospects* // *Molecules* 27, 22 (2022) 7754.
5. A.B. Volikov, N.V. Mareev, A.I. Konstantinov and **I.V. Perminova**. *Directed synthesis of humic and fulvic derivatives with enhanced antioxidant properties* // *AGRONOMY-BASEL* 11, 10 (2021) 2047.

Романчук Анна Юрьевна

<https://istina.msu.ru/workers/1585693/>



Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные интересы: химия актинидов, поведения радионуклидов в окружающей среде, сорбция, термодинамическое моделирование

Публикации: более 60 статей, Н-индекс 20

Наиболее значимые публикации

1. **A.Yu. Romanchuk**, T.V. Plakhova, A.D. Konyukhova, A. Smirnova, D.A. Kozlov, D.A. Novichkov, A.L. Trigub, S.N. Kalmykov. *Oxidation and Nanoparticle Formation during Ce(III) Sorption onto Minerals* // *Environmental Science and Technology*. 13 (2023) 5243.
2. A.S. Kuzenkova, T.V. Plakhova, R.D. Svetogorov, E.S. Kulikova, A.L. Trigub, V.O. Yapaskurt, A.V. Egorov, A.S. Toropov, A.A. Averin, M.D. Shaulskaya, D.M. Tsymbarenko, **A.Yu. Romanchuk** and S.N. Kalmykov. *Neglected solid phase pentavalent plutonium carbonate in the environment* // *Environmental Science-Nano* (2024).
3. T.V. Plakhova, **A.Yu. Romanchuk**, A.D. Konyukhova, I.F. Seregina, A.E. Baranchikov, R.D. Svetogorov, M.W. Terban, V.K. Ivanov and S.N. Kalmykov. *Overlooked impact of surface hydroxylation on the solubility of less-soluble compounds: a case study of CeO₂* // *Environmental Science-Nano* (2024).
4. Semenkova, Y. Izosimova, A. Rzhevskaia, P. Skryleva, I. Vlasova, **A.Yu. Romanchuk**, S. Kalmykov, I. Tolpeshta. *The features of Cs sorption onto peaty-podzolic-gleyic soil* // *Chemosphere*. 339 (2023) 139580.
5. **A.Yu. Romanchuk**, I.E. Vlasova, S.N. Kalmykov. *Speciation of Uranium and Plutonium From Nuclear Legacy Sites to the Environment: A Mini Review* // *Frontiers in Chemistry*. 8 (2020) 630.

Путляев Валерий Иванович

<https://istina.msu.ru/workers/405954/>

*Доцент, кандидат химических наук, кафедра неорганической химии
Химического факультета МГУ/кафедра междисциплинарного
материаловедения Факультета наук о материалах
МГУ имени М.В. Ломоносова*

Научные интересы: химия твердого тела, керамика, композиты, материалы для регенеративной медицины, электронная микроскопия неорганических материалов

Публикации: 6 книг, 32 патента, 373 статьи, 25 НИР (5 грантов РНФ)

Наиболее значимые публикации

1. П.В. Евдокимов, А.К. Киселева, Д.С. Ларионов, Е.С. Новоселецкая, А.Ю. Ефименко, И.М. Щербаков, Г.А. Шипунов, В.Э. Дубров, **В.И. Путляев**. Влияние пористости материалов на основе трикальциевого фосфата на поведение мезенхимных стволовых клеток // Перспективные материалы. 6 (2023) 24.
2. I.I. Preobrazhenskiy, D.V. Deyneko, V.V. Titkov, A.M. Murashko, **V.I. Putlyayev**. Study of magnesium-sodium double phosphates ceramic for bone treatment // Ceramics International. 49 (2023) 29064.
3. D. Golubchikov, P. Evdokimov, D. Zuev, Y. Filippov, T. Shatalova, **V.I. Putlayev**. Three-dimensional-printed molds from water-soluble sulfate ceramics for biocomposite formation through low-pressure injection molding // Materials. 16 (2023) 3077.
4. Ya.Yu. Filippov, E.D. Orlov, E.S. Klimashina, P.V. Evdokimov, T.V. Safronova, **V.I. Putlayev**, J.V. Rau. Colloidal forming of macroporous calcium pyrophosphate bioceramics in 3D-printed molds // Bioactive Materials. 5 (2020) 309.
5. В.Э. Дубров, Е.С. Климашина, И.М. Щербаков, Г.А. Шипунов, **В.И. Путляев**, П.В. Евдокимов, А.А. Тихонов, Д.А. Зюзин и др. Экспериментальная оценка свойств 3D-пористого материала на основе фосфата кальция на модели монокортикального диафизарного дефекта бедренной кости крыс // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 167 (2019) 377.

Гриненко Вадим Александрович

*Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией
в Цунг-Дао Ли институте, постоянный ассоциированный профессор
физического факультета Шанхайского университета Цзяо Тун*

Научные интересы: многокомпонентная сверхпроводимость, существование сверхпроводимости, магнетизма и волн зарядовой плотности, четвертичные электронные порядки в сверхпроводниках

Публикации: более 60 статей, 2 патента, граны немецкого научного общества включая программу Гейзенберга и Китайского фонда естественных наук

Наиболее значимые публикации

1. I. Shipulin, N. Stegani, I. Maccari, K. Kihou, C.-H. Lee, Q. Hu, Yu Zheng, F. Yang, Y. Li, C.-M. Yim, et al., **V. Grinenko**. *Calorimetric evidence for two phase transitions in $Ba1-xK_xFe_2As_2$ with fermion pairing and quadrupling states* // *Nat. Commun.* 14 (2023) 6734.
2. Y. Iguchi, R.A. Shi, K. Kihou, C.-H. Lee, M. Barkman, A.L. Benfenati, **V. Grinenko**, E. Babaev, K.A. Moler. *Superconducting vortices carrying a temperature-dependent fraction of the flux quantum* // *Science*. 380 (2023) 1244.
3. **V. Grinenko**, D. Weston, F. Caglieris, C. Wuttke, C. Hess, T. Gottschall, I. Maccari, D. Gorbunov, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, et al. *State with spontaneously broken time-reversal symmetry above the superconducting phase transition* // *Nat. Phys.* 17 (2021) 1254.
4. **V. Grinenko**, S. Ghosh, R. Sarkar, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Brückner, M.E. Barber, et al. *Split superconducting and time-reversal symmetry-breaking transitions in Sr_2RuO_4 under stress* // *Nat. Phys.* 17 (2021) 748.
5. **V. Grinenko**, R. Sarkar, K. Kihou, C.-H. Lee, I. Morozov, S. Aswartham, B. Büchner, P. Chekhonin, W. Skrotzki, K. Nenkov, et al. *Superconductivity with broken time-reversal symmetry inside a superconducting s-wave state* // *Nat. Phys.* 16 (2020) 789.

Румянцева Марина Николаевна

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

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

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

Публикации: 8 глав в коллективных монографиях, 7 патентов, более 300 статей

Наиболее значимые публикации

1. D. Filatova, **M. Rumyantseva**. *Additives in nanocrystalline tin dioxide: Recent progress in the characterization of materials for gas sensor applications* // *Materials*. 16 (2023) 6733.
2. Samriti, **M. Rumyantseva**, S. Sun, A. Kuznetsov, J. Prakash. *Emerging nanomaterials in the detection and degradation of air pollutants* // *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 35 (2023) 100497.
3. A. Marikutsa, **M. Rumyantseva**, E. Konstantinova, A. Gaskov. *The key role of active sites in the development of selective metal oxide sensor materials* // *Sensors*. 21 (2021) 2554.
4. A. Chizhov, **M. Rumyantseva**, A. Gaskov. *Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges* // *Nanomaterials*. 11 (2021) 892.
5. A. Gaskov, **M. Rumyantseva**, A. Marikutsa. *Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties* // *Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications*. Ed. M. Orlandi. Chapter 7, pp. 168 – 218. Elsevier (2019).

Ампилов Юрий Петрович

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

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры сейсмометрии и геоакустики геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный деятель науки РФ, награжден Орденским знаком им. Сократа и почетным дипломом Оксфордского Академического союза (Великобритания)

Научные интересы: стратегия освоения минеральных ресурсов Арктики, энергетический переход, широкополосная сейсморазведка, геологическое моделирование

Публикации: 21 книга, 188 статей, 6 членств в редколлегиях журналов, 75 членств в программных комитетах конференций

Наиболее значимые публикации

1. **Ю.П. Ампилов.** *Новые вызовы для российской нефтегазовой отрасли в условиях санкций и низких цен на нефть* (2015) М: ИНП РАН, 42 с.
2. **Ю.П. Ампилов.** *Стоимостная оценка недр: Учебное пособие* // М: Геоинформмарк, (2011). 408 с.
3. **Ю.П. Ампилов**, А.А. Герт. *Экономическая геология: Учебное пособие* // М: Геоинформмарк (2006) 329 с.
4. **Ю.П. Ампилов.** *Сейсмическая интерпретация: опыт и проблемы* // Гос. ком. по запасам полезных ископаемых (ГКЗ МПР РФ), РАН. – М: Геоинформмарк. (2004).
5. **Ю.П. Ампилов**, Л.Г. Ахметшина, С.А. Горина и др.. *Экономика организаций топливно-энергетического комплекса: Учебник / – 2-е издание. – М.: Издательско-торговая корпорация "Дашков и К", (2021) 578 с.*
6. **Ю.П. Ампилов**, А.В. Вершинин, В.А. Левин и др. *Полноволновое моделирование в сейсморазведке на основе цифровой геологической модели с использованием метода спектральных элементов* // Геология и геофизика. 65 (2024) 1435.

Вацадзе Сергей Зурабович

<https://istina.msu.ru/workers/465422/>

Заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; профессор РАН, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева

Web-site: <https://vatsadze.ru> E-mail: zurabych@gmail.com

Telegram (VatsadzeLab): https://t.me/supra_szv

Научные интересы: супрамолекулярная химия, гомогенный катализ, катализаторы с «репортерными» группами

Публикации: 2 книги, 6 патентов, 176 статей. Гранты: РНФ (23-73-00122, «Дизайн, синтез и механистические исследования гомогенных катализаторов с использованием дополнительных радикальных и люминесцентных меток»)

Наиболее значимые публикации:

1. **S.Z. Vatsadze** et al. *Reaction of β -Nitrostyrene with Diethyl Malonate in the Presence of Bispidines: The Unusual Role of the Organocatalyst* // *Chemistry*. 6 (2024) 387.
2. **S.Z. Vatsadze** et al. *Dioxygen–halogen bonding exemplified by crystalline peroxyosolvates of N, N' -bis(haloacetyl) bispidines* // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 26 (2024) 5195.
3. **S.Z. Vatsadze**, I.V. Alabugin et al. *Stereoelectronic Deprotection of Nitrogen: Recovering Nucleophilicity with a Conformational Change* // *The Journal of Organic Chemistry*, 88 (2023) 6868.
4. **S.Z. Vatsadze**, A.V. Shevelkov et al. *Synthesis and supramolecular organization of the iodide and triiodides of a polycyclic adamantine-based diammonium cation: The effects of hydrogen bonds and weak $I \cdots I$ interactions* // *Crystal Engineering Communications*. 23 (2021) 2384.
5. **S.Z. Vatsadze**, I.V. Alabugin et al. *Isonitriles as Stereoelectronic Chameleons: The Donor–Acceptor Dichotomy in Radical Additions* // *Journal of the American Chemical Society*. 140 (2018) 14272.

Добровольский Юрий Анатольевич

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

Д.х.н., профессор, Президент ООО «Центр Водородных Технологий», ген. директор ООО «Центр водородной энергетики», научный руководитель Центра компетенций НТИ «Технологии новых и мобильных источников энергии» при ФИЦ ПХФ и МХ РАН, зав. кафедрой электрохимической энергетики ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова (по совместительству), член Межотраслевой рабочей группы Минэкономразвития по оценке результатов интеллектуальной деятельности госкорпораций; член Экспертного совета Минэнерго по развитию в Российской Федерации водородной энергетики; член Российского геологического общества

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

Публикации: более 250 публикаций, несколько монографий и учебных пособий, более 15 патентов

Наиболее значимые публикации:

1. V.P. Vasiliev, M.V. Solovev, O.V. Kravchenko, A.S. Zyubin, et al., **Y.A. Dobrovolsky** *Magnesium borohydride monoammine as hydrogen storage: structure and pathway analysis for the thermal decomposition reaction* // *Journal of Alloys and Compounds. 1008* (2024) A.176738.
2. I.S. Belousov, A.V. Gordienko, E.S. Vtyurina, I.I. Ponomarev, et al., **Y.A. Dobrovolsky** *Proton Exchange Composite Membrane Based on AB Polybenzimidazole and Caesium Dihydrogen Phosphate for HT-PEM Fuel Cells* // ИНЭОС OPEN (2024).
3. S. Bazhenov, **Y.A. Dobrovolsky**, A. Maximov, O.V. Zhdaneev. *Key challenges for the development of the hydrogen industry in the Russian Federation* // *Sustainable Energy Technologies and Assessments. 54* (2022) A.102867.
4. O.V. Bushkova, E.A. Sanginov, S.D. Chernyuk, R.R. Kayumov, L.V. Shmygleva, **Y.A. Dobrovolsky**, A.B. Yaroslavtsev // *Membranes and Membrane Technologies. 4, 6* (2022) 433.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Секция I. Материалы для зеленой химии и экологически безопасных технологий

Секция II. Наноматериалы для сенсорики, диагностики и других применений

Секция III. Неорганические и бионеорганические материалы

Секция IV. Координационные соединения и полимеры

Секция V. Дизайн, синтез и свойства неорганических соединений

Авторы, Название работы

Секция I

Агапов И.В., Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. *Наностержни состава Ni-SnO₂: получение по механизму ориентированного присоединения и исследование фотокаталитических свойств для разложения загрязнителей в природной воде*

Баронин М.Е., Слепченко Г.Б. *Новый способ пробоподготовки в электроанализе технологических вод при определении никеля*

Беломестных И.А., Кан А.С., Елисеев А.А. *Модификация мембранных контакторов на основе полых волокон с помощью MXenes для процессов очистки воды*

Васюта Е.А., Ксёнз А.С., Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Тедеева М.А., Машкин М.Ю., Садовская Е.М., Маслаков К.И., Морозов И.В. *Синтез и исследование каталитической активности и кислородной подвижности систем CuO-CeO₂-SiO₂*

Волкова С.И., Иванов А.В. *Гидрофобная функционализация поверхности терморасширенного графита с помощью кремнийорганических соединений*

Гурьянов К.Е., Елисеев А.А. *Влияние химического состава оксида графена на микроструктуру и транспортные свойства мембран на его основе*

Дивицкая Д.А., Иванов А.В., Максимова Н.В., Авдеев В.В. *Особенности структуры терморасширенного графита: влияние на сорбционные свойства и гидрофобность поверхности*

Досаев В.А., Истомин С.Я., Лысков Н.В. *Синтез и высокотемпературные свойства новых оксидов Sr₂In_{0.5}Nb_{0.5}O₄ и Sr₃InNbO₇*

-
- Елин А.Д., Мишуринский С.А., Лаврова М.А.** *Влияние размера сопряженной системы донорного лиганда на свойства циклометаллированных комплексов рутения(II) с различными 2-арилимидазолами*
-
- Ефремов Р.А., Машкин М.Ю., Баткин А.М.** *Катализаторы In_2O_3/ZrO_2 и $Ru/In_2O_3/ZrO_2$ реакции гидрирования CO_2 : влияние состава катализатора на конверсию CO_2 и распределение продуктов*
-
- Кан А.С., Беломестных И.А., Елисеев А.А.** *Фотокатализическая нанофильтрация метилового оранжевого и флюоресцина на мембранах на основе MXene*
-
- Крот А.Д., Борисова Н.Е., Новичков Д.А., Тригуб А.Л., Матвеев П.И.** *Окислительно-восстановительные превращения нептуния в полярных органических растворах полидентатных лигандов*
-
- Кубрин Г.Е., Себастьянов И.А.** *Синтез гетероморфных пленок Bi_2WO_6 со взаимопроникающей сетчатой структурой для эффективного фотокатализического разложения летучих органических соединений*
-
- Куликова О.М., Прихно И.А., Елисеев А.А.** *Мембранные материалы на основе электроактивного полиметиленового зеленого*
-
- Лаптин П.Д., Истомин С.Я., Лысков Н.В.** *Новые материалы симметричного ТОТЭ на основе железо- и алюминий-содержащих оксидов со структурой перовскита*
-
- Лесных А.А., Гурьянов К.Е., Елисеев Ан.А., Елисеев Ар.А.** *Сорбция и транспорт молекул воды и легких спиртов в оксиде графена*
-
- Листова А.Л., Кузенкова А.С., Неволин Ю.М., Япаскурт В.О., Герасимов М.А., Новичков Д.А., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.** *Исследование структуры и механизма образования двойных фосфатов Na - $Ce(IV)$ из нанодисперсного CeO_2*
-
- Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Капустин Г.И., Кнотько А.В., Маслаков К.И., Колесник И.В., Тедеева М.А., Садыков В.А.** *Влияние на свойства силиката лантана замещения кремния на хром*
-
- Лскавян Д.Н., Комайко А.И., Никитина В.А.** *Электрохимически индуцированное осаждение гидроксида никеля для применения в устройствах для разделенного электролиза*
-
- Маркарян А.А., Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Соколов И.А.** *Влияние условий синтеза на морфологию наночастиц бёмита – эффективных материалов для сорбции загрязнителей*
-
- Марченко А.А., Немкова Д.И., Сайкова С.В.** *Синтез магнитных фотокатализаторов на основе феррита никеля и оксида цинка*
-
- Метленков Н.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.** *Влияние условий синтеза на состав и свойства карбонатов церия*

- Мешина К.И.,** Ткаченко Д.С., Барабанов Н.М., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. *Процесс ориентированного присоединения как ключ к созданию эффективного фотокатализатора на основе ZnO*
- Перминова О.И.,** Муравьев Д.В., Бобылёва З.В. *Углеродные анодные материалы для гибридных натрий-ионных/натрий металлических аккумуляторов*
- Полевой Л.А.,** Санджиева Д.А., Баранчиков А.Е. *Микроструктура аэрогелей SiO_2 , полученных с использованием различных органических растворителей*
- Селиверстов Е.С.,** Лебедева О.Е. *Сорбционные и фотокатализитические свойства новых мультиcationных слоистых двойных гидроксидов $MgNiCo/AlFeY$ и $MgNiCo/AlFeYGd$*
- Скрипкин Е.В.,** Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.Г., Осмоловская О.М. *Дизайн наноразмерных высокоэффективных фотокатализаторов на основе диоксида олова с использованием процессов ориентированного присоединения*
- Спасская С.А.,** Никандров Н.М., Цымбаренко Д.М. *Синтез наночастиц M_xO_y/CeO_2 из пористого координационного полимера, модифицированного катионами $M = Cu, Fe, Ni$ для окисления угарного газа*
- Сюнякова С.М.,** Дивицкая Д.А., Иванов А.В. *Графитовая фольга с гидрофобным покрытием на основе продуктов конденсации тетраэтоксисилана в органических растворителях*
- Ткаченко Д.С.,** Желтова В.В., Мешина К.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. *Регулирование фотокатализитической активности наночастиц состава $Fe_3O_4@ZnO$ путем изменения параметров оболочки ZnO*
- Чувилева В.М.,** Судаков А.А., Тарасов А.Б. *Вакуумное ионно-лучевое напыление пленок оксида индия-олова для перовскитных солнечных элементов*
- Шварцберг М.А.,** Ординарцев А.А., Тарасов А.Б. *Получение тонких пленок гибридных перовскитов методом дозирующего лезвия для изготовления крупноформатных солнечных элементов*

Секция II

- Беликова Д.Е.,** Сайджонов Б.М., Хасанов Б.Е., Баяндири М., Бакр О. *Композитные сцинтиляционные волокна на основе нанокластеров меди(I) для рентгеновской визуализации с высоким разрешением*
- Богданова А.П.,** Кривецкий В.В. *Материалы на основе TiO_2 , модифицированного $Nb(V)$ и RuO_x , для селективного детектирования аммиака*

- Голикова М.В., Япрынцев А.Д.** Сорбционные свойства нанокристаллического гидроксолактата иттрия по отношению к анионным красителям
- Гребенкина А.А., Хисметов А.М., Кривецкий В.В.** Материалы на основе модифицированного TiO_2 для детектирования H_2S
- Давиденко Н.К., Сотничук С.В., Напольский К.С., Новиков В.Б., Загравский А.К., Мурзина Т.В.** Темплатный синтез массивов свободностоящих наностержней золота для задач фотоники
- Дербенев В.А., Калинин И.А., Плешаков Г.А., Росляков И.В., Напольский К.С.** Структурирование пленок анодного оксида алюминия для создания планарных сенсоров горючих газов
- Казакова К.А., Дубов Л.А., Комкова М.А.** Наноструктуры электрокатализаторов восстановления H_2O_2 на основе берлинской лазури с управляемой микропористостью
- Карпич Ф.А., Скрыпник М.Ю., Васильев Р.Б.** Синтез и исследование свойств гибридных нанокомпозитов с разделением зарядов на основе квантовых точек $CdSe$ и нанодисперсного ZnO
- Кузнецов К.М., Фатеев С.А.** Композитные сцинтиляционные экраны на основе гибридных бромомanganатов как детекторы рентгеновского излучения
- Куприянов А.В., Суслова Е.В.** Получение Gd_2O_3 золь-гель методом
- Кутуков П.С., Клунный В.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н.** Реакционная способность и сенсорные свойства нанокристаллических полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации при детектировании ЛОС
- Малинин Н.М., Платонов В.Б.** Исследование свойств нановолокон $La_{1-x}Ba_xFeO_3$, синтезированных методом электротиннинга, как материалов для газовых сенсоров
- Михайлов Г.С., Ратова Д.-М.В., Михеев И.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Николаев А.Л.** Роль щелочной фосфатазы *E. coli* и кишечного теленка в синтезе фосфатов кальция
- Можаров Я.М., Марикуца А.В.** Полупроводниковые нанокристаллические ванадаты металлов (Bi , In) с избирательной газовой чувствительностью
- Никандров Н.М., Спасская С.А., Цымбаренко Д.М.** Применение метода полного рентгеновского рассеяния для анализа полиядерных карбоксилатов церия с флюоритоподобными остатками и наночастиц CeO_2
- Плешаков Г.А., Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С.** Создание термокатализических газовых сенсоров на основе триметаллических катализаторов Pd - Pt - Ni
- Повага Е.С., Шнейдерман А.А., Комкова М.А.** Исследование (электро)катализических свойств железосодержащих нанозимов с пероксидазной активностью

- Рашитова К.И.**, Кирсанов Д.О., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. *Экологичные сенсоры на основе магнетита для определения сульфатов в минеральной воде*
- Семина А.А.**, Елисеев А.А. *Оптимизация магнитооптического отклика коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция*
- Сердюков И.С.**, Ширин Н.А., Росляков И.В., Напольский К.С. *Палладиевые нанонити в порах анодного оксида алюминия, полученные электроосаждением при переменном напряжении*
- Скрыпник М.Ю.**, Платонов В.Б., Васильев Р.Б. *Система распознавания летучих органических молекул на основе гибридных нанокомпозитов с переносом заряда*
- Скурихина Д.Д.**, Крапивко А.Л. *Приготовление и исследование эмульсий Пикеринга, стабилизованных наноразмерным диоксидом титана, и влияние добавки ПАВ в качестве дополнительного стабилизатора на стабильность*
- Соломатов И.А.**, Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Е.П. *Синтез наноразмерного SnO_2 и его применение в качестве рецепторного компонента резистивных газовых сенсоров на пары этилового спирта*
- Ся Цыттянь**, Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Казин П.Е., Елисеев А.А. *Синтез и исследование наночастиц $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ ($x = 2, 4, 6$ и 8) и магнитных жидкостей на их основе*
- Шаульская М.Д.**, Гребенюк Д.И., Колпинский С.В., Цымбаренко Д.М. *Разработка нейронной сети для извлечения информации о структурной организации координационных соединений из функции парного распределения*
- Шашков А.В.**, Ноян А.А., Напольский К.С. *Темплатное электроосаждение индивидуальных нанонитей и измерение их электрического сопротивления*
- Шерстобитов А.В.**, Эшмаков Р.С., Филатова Д.Г. *Качественное и количественное определение марганца в нанокомпозитах состава SnO_2/MnO_x для газовых сенсоров*
- Шокова М.А.**, Боченков В.Е. *Влияние взаимодействия фотонных и плазмонных мод на чувствительность оптических биосенсоров на основе перфорированных тонких пленок золота*
- Эшмаков Р.С.**, Глазков Д.С. *Материалы $SnO_2/SiO_2/MnO_x$ для газовых сенсоров*

Секция III

- Буздыган А.А.**, Кушнир С.Е., Напольский К.С. *Синтез фотонных кристаллов при помощи анодирования Al в $4\text{ M }H_2SO_4$*
- Булгаков М.И.**, Касьянов И.А. *Способы активации галлуазита в синтезе цеолитов со структурами MFI и FAU*

-
- Вакшин А.И.**, Галлямов Э.М., Титков В.В., Лазоряк Б.И. *Изменение нелинейно-оптических свойств с помощью дотирования сложного ванадата стронция ниобат-анионами*
-
- Витковский В.В.**, Сотничук Е.О., Филиппов Я.Ю., Росляков И.В., Напольский К.С. *Получение термически и механически стабильных пористых пленок анодного оксида алюминия в фосфористой кислоте*
-
- Гордеев А.А.**, Кузнецова С.А. *Влияние радиуса иона дотанта на параметры элементарной ячейки и антиоксидантные свойства коллоидных частиц золей диоксида церия, стабилизованных поливиниловым спиртом*
-
- Гу Жосюань**, Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р. *Синтез и исследование эпитаксиальных пленок феррограната лютеция на подложках $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$*
-
- Жинкина О.А.**, Шугуров С.М., Балабанова Е.А., Репин Д.А., Лопатин С.И. *Высокотемпературное исследование термодинамических свойств керамики на основе системы CeO_2-TiO_2*
-
- Каниболовский А.В.**, Чередниченко К.А., Богач А.В., Соболева Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В., Верченко В.Ю. *Халькогениды на основе железа с ван-дер-ваальсовыми связями: новые двумерные магнитные материалы*
-
- Котцов С.Ю.**, Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия, заключенной в порах Аэросила*
-
- Кретов Е.А.**, Нифантьев И.Э. *Композиционные материалы на основе карбонатапатита и L-поли(лактид-со-метилгликолида)*
-
- Кульгаева А.Р.**, Саполетова Н.А., Кушнир С.Е., Росляков И.В., Напольский К.С. *Получение трехмерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана*
-
- Лебедев В.Н.**, Дейнеко Д.В. *Новые стронций-витлокитные фосфаты с антибактериальными свойствами*
-
- Леонтьев Н.В.**, Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Остеоиндуктивная керамика сложного состава на основе глазеритоподобных фаз для костно-тканевой инженерии*
-
- Лю Чжипэн**, Грабой И.Э. *Получение тонких пленок CrO_2 методом CVD*
-
- Восканян Л.А., Веселова Д.С., Сюккалова Е.А., **Маркарян А.А.**, Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Бобрышева Н.П. *Ориентированное присоединение: особенности формирования наночастиц гидроксиапатита в присутствии ионов-регуляторов*
-
- Мигулина Е.Е.**, Кокошкина О.В., Лебедева О.Е. *Изучение фотокаталитических и сорбционных свойств цинк- и титансодержащих слоистых двойных гидроксидов*
-

- Мисютин В.А., Белич Н.А.** Изучение влияния добавок $PbCl_2$ и PbI_2 на функциональные свойства светопоглощающих пленок галогеноплюмбатов
- Морозова П.А., Федотов С.С., Абакумов А.М.** Рентгеновская адсорбционная спектроскопия как универсальный метод характеризации 3d металлов в катодных материалах для калий-ионных аккумуляторов
- Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И.** Бифазная керамика в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $Ca_{2.5}Na(PO_4)_2$ для регенерации костной ткани
- Одинаева А.Т., Кнотько А.В.** Цементы на основе двойных Na или K содержащих кальциевых фосфатов
- Пизин М.М., Росляков И.В., Напольский К.С.** Условия формирования и упорядочения пористых пленок анодного оксида алюминия в смешанных электролитах на основе серной и щавелевой кислот
- Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Исаева В.Е., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю.** Биокерамические материалы на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_2P_2O_7$
- Рябчикова М.Н., Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.** Получение и применение коньюгатов клозо-боратных анионов и аминокислот в БНЗТ
- Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И.** Создание композитных скаффолдов состава поликапролактон/ аморфный фосфат кальция для обеспечения пролонгированного высвобождения модельного белка альбумина
- Сафиуллина А.Р., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.** Влияние состава электролита на циклируемость натрий-ионных электрохимических ячеек
- Фрундина В.С., Кушнир С.Е., Напольский К.С.** Синтез фотонных кристаллов с заданным положением фотонной запрещенной зоны путем анодирования алюминия в $NaHSO_4$
- Фэн Синъянь, Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б. Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Филиппова Т.В., Воробьев В.И.** Кальцийфосфатные керамические материалы на основе природного источника фосфата кальция
- Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Волков Д.А., Габриелян Д.А., Сафин А.Р., Амеличев В.А., Васильев А.Л., Кауль А.Р.** Синтез, структура и ферримагнитные свойства epitаксиальных пленок граната $Lu_3Fe_5O_{12}$
- Хуан Шуци.** Моноионные магниты на основе галлатов, легированных Tb и Dy
- Чжао Чжиюань, Лю Ч., Грабой И.Э., Гамзатов А.Г.** Влияние примесных фаз на магнитокалорический эффект в оксиде хрома (IV)
- Чжу Чжилинь, Лепнев Л.С., Иброхимов М.М., Камилов Р.Х., Григорьева А.В.** Синтез и фотолюминесцентные свойства броминдатов и бромовисмутатов со структурой двойного перовскита

Шаврин И.О., Шарифуллин Т.З., Васильев А.В., Казин П.Е. Синтез и изучение магнитных свойств легированных диспрозием ферритов лантана-стронция

Ши Сяоюй, Маркелова М.Н. Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $Tm_3Fe_5O_{12}$ и исследование их свойств в терагерцовом диапазоне

Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В. Математическое и экспериментальное моделирование регенеративного потенциала фосфатов кальция

Секция IV

Ануреева М.О., Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. Синтез и структурная динамика координационных полимеров на основе пропионатов редкоземельных элементов

Беттельс Е.К., Савинкина Е.В., Дубовая О.А., Караваев И.А., Волчкова Е.В., Бузанов Г.А., Григорьев М.С. Координационные соединения перхлоратов РЗЭ с некоторыми органическими лигандами, изучение возможности их применения в качестве прекурсоров при получении оксихлоридов в наноразмерном состоянии

Блинникова Д.А., Цымбаренко Д.М. Stimuli-responsive координационные полимеры на основе пентафторпропионатов РЗЭ: синтез, структура, свойства

Болотько А.Е., Шмелев М.А., Вараксина Е.А., Тайдаков И.В., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л. Получение и фотолюминесцентные свойства бензоатно-пентафторбензоатных комплексов европия с различными N-донорными лигандами

Бурцев Б.С., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аксенов С.М., Шевельков А.В. Исследование галогенидных и сульфат-галогенидных систем висмута(III) и сурьмы(III) с аминогуанидинием

Буторлин О.С., Петрова А.С., Тойкка Ю.Н., Колесников И.Е., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С. Оптические и структурные свойства метал-органических каркасных структур гетерометаллических терефталатов $(Eu_xM_{1-x})_2(1,4\text{-}bdc)_3\cdot 4H_2O$ ($M = La, Gd, Y$)

Быков А.В., Львов А.П., Шестимерова Т.А., Метлин М.Т., Тайдаков И.В., Гончаренко В.Е., Кузнецов А.Н., Шевельков А.В. Особенности фотолюминесценции галогенометаллатов(III) предельных циклических диаммониевых катионов

Быцкевич Ю.М., Феоктистова А.В., Верзун С.А., Мишуринский С.А., Лаврова М.А. Циклометаллированные комплексы рутения(II) с различными замещенными 2-арилбензимидазолами: синтез, оптические и электрохимические свойства

- Дорогов Д.А., Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Аксенов С.М.**
Галогенометаллаты β -аланиния и переходных металлов
- Ефромеев Л.М., Шмелёв М.А., Сидоров С.С., Еременко И.Л.** Исследование фотолюминесцентных свойств гетероационных комплексов
- Иванцов А.И., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В.** Платиновые комплексы на основе перфторарилзамещенных пиразолов
- Исламов М.М., Гончаренко В.Е., Белоусов Ю.А., Тайдаков И.В.** Влияние кристаллической структуры молекулярных и полимерных комплексов $Eu(III)$ с β -дикетонами на люминесцентные свойства
- Кендин М.П., Ануреева М.О., Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М.** Аномальное тепловое расширение и фазовые переходы в пропионатах металлов
- Клыкова А.П., Шестимерова Т.А., Хрусталев В.Н., Быков М.А., Шевельков А.В.** Супрамолекулярные ансамбли смешанновалентных бромометаллатов и их оптические свойства
- Коржова А.Н., Глазунова Т.Ю., Лесникова А.С., Лермонтова Э.Х., Фионов А.В., Воробьева А.А.** Синтез, кристаллическое строение и исследование магнитных свойств комплексов серебра II, III
- Крюков П.П., Шикин Д.Д., Кискин М.А., Поликовский Т.А., Метлин М.Т., Белоусов Ю.А.** Влияние введения хлора в заместитель R_1 на структуру и свойства ацилтиразолонатов лантаноидов
- Лишова-Дворецкая С.Д., Гончаренко В.Е., Белоусов Ю.А.** Люминесцентная термометрия с использованием смешанно-металлических комплексов европия и тербия с β -дикетонами
- Львов А.П., Быков А.В., Кузнецов А.Н., Гончаренко В.Е., Шевельков А.В.** Синтез и изучение новых бромоантимонатов(III) пиразиния – потенциальных соединений с эффективной широкополосной люминесценцией
- Мещерякова Е.А., Татарин С.В., Беззубов С.И.** Экспериментальное и теоретическое исследование циклометаллированных комплексов $Ir(III)$ для разработки красных люминофоров в OLED
- Петрова А.С., Буторлин О.С., Тойкка Ю.Н., Колесников И.Е., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С.** Структурные и оптические свойства люминесцентных металл-органических каркасных структур гетерометаллических терефталатов тербия легированных ионами иттрия, гадолиния и лантана
- Полухин М.С., Караваев И.А., Савинкина Е.В., Бузанов Г.А., Кубасов А.С., Григорьев М.С., Ретивов В.М.** Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с N,N -диметилацетамидом: синтез, особенности кристаллических и молекулярных структур, термическое поведение

Полякова Д.С., Орлова А.В. *Координационные соединения тербия и европия с производным биспидина для люминесцентной термометрии и катализа в растворе*

Родригес Пинеда Р.А., Караваев И.А., Савинкина Е.В., Бузанов Г.А., Кубасов А.С. *Координационные соединения нитрата и перхлората кобальта(II) и нитрата серебра(I) с некоторыми амидами - прекурсоры при синтезе наночастиц соответствующих оксидов методом SCS*

Семешкина Д.Д., Долженко В.Д. *Влияние условий кристаллизации на состав комплексов лантаноидов и никеля с L-фенилаланином*

Сорокин А.А., Шаульская М.Д., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М. *Новый металл-органический каркас на основе 1,4-циклогександикарбоксилата тербия как перспективный влагочувствительный материал*

Устюжанинов А.Н., Бурлакова М.А., Цымбаренко Д.М. *Синтез координационных полимеров на основе полиядерных гидроксомицетатов РЗЭ*

Хлопкина Е.В., Сергеева П.А., Терещенко Д.С., Морозов И.В., Козлякова Е.С., Лермонтова Э.Х., Дзубан А.В., Белова Е.В. *Полиморфные модификации $[Cu(TFA)_2pyz_2]_n$: кристаллическое строение и магнитные свойства*

Царькова Ю.И., Горбунова Е.А., Дубинина Т.В. *Определение констант фотодеградации 1,3-дифенилизобензофурана под действием синглетного кислорода и выходов его генерации для фталоцианиновых фотосенсибилизаторов*

Яковлева С.А., Чикинёва Т.Ю., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А. *Разработка глубоких эвтектических растворителей на основе алкилфосфин сульфида и производных фенола*

Секция V

Агапов С.А., Строганова Е.А., Кузнецов А.Н. *Низкоразмерные смешанные халькогениды никеля-индия и никеля-сурьмы*

Астахов Н.В., Бердоносов П.С. *Нуль- и одномерный магнетизм на примере фаз $BaNi_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $A_2B(SeO_3)_2Cl_2$ ($A = Sr, Ba, Pb$, $B = Mn, Co, Cu$)*

Беларева М.А., Бердоносов П.С. *Синтез селенит-галогенидов РЗЭ-Fe(III)/Co(II) как возможных низкоразмерных магнетиков*

Вайтиева Ю.А., Иванов С.А., Чаркин Д.О., Аксенов С.М. *Новые данные о строении и топологических особенностях сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$*

Васильева Д.Н., Козлова Т.О. *Роль второго катиона металла в процессе формировании новых двойных ортофосфатов церия(IV) из церийфосфатных растворов*

Воробьёва А.А., Болталин А.И., Морозов И.В., Волкова О.С., Цымбаренко Д.М., Лысенко К.А. *Магнетизм полиморфных модификаций галогенидов рения(V) и вольфрама(V)*

- Гиппиус А.А., Богач А.В., Миронов А.В., Шилов А.И., Кулик А.Д., Морозов И.В. Синтез, кристаллическое строение и свойства никтидов семейства 122 $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$**
- Загидуллин К.А., Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Крупеников Н.А., Дмитриев Д.Н., Аксенов С.М. Аммонийные комплексы 18-краун-6 с тетраэдрическими моноанионами: рентгеноструктурный и термический анализ**
- Иванов С.А., Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Аксёнов С.М. Синтез и кристаллическая структура $[CN_3H_6\text{-18-Краун-6}]_2S_2O_3\cdot H_2O$**
- Игнатов Е.К., Лиханов М. Направленный синтез соединений со структурой типа $IrIn_3$ в системах $Co\text{-}M\text{-}Ga\text{-}Zn$ ($M = Re, Mn$)**
- Ильина Е.В. Струнций-замещенные фосфаты, допированные катионом Eu^{3+}**
- Кабанов Р.В., Бережная Т.С., Чебышев К.А. Замещение молибдена на вольфрам в молибдате $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.75}O_{16+\delta}$**
- Киреев В.Е., Вайтиева Ю.А., Волков С.Н., Аксенов С.М. Синтез и кристаллическая структура новых фторооксоборатов серебра**
- Копылова Ю.О., Волков С.Н., Арсентьев М.Ю., Топалов Э.В., Чаркин Д.О., Аксенов С.М., Бубнова Р.С. Новая модификация метаборной кислоты, $\delta\text{-}HBO_2$**
- Леденёв М.М. Исследование процессов формирования бария-иттрия, кристаллофосфоров на основе алюмината активированных ионами европия (III)**
- Лукачева С.М., Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Казаков С.М., Нестеренко С.Н., Банару А.М., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н. «На несколько никелей больше»: искаженный структурный мотив типа $HoCoGa_5$ и топологические гетерокластеры в тройном интерметаллиде $Ti_{2-x}Ni_3Ga_9$**
- Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Хрусталёв В.Н., Кузнецов А.Н. Загадки архитектуры Си-содержащих соединений: особенности строения новых четверных фосфид-платинидов в системах $R\text{-}Pt\text{-}Cu\text{-}P$ ($R = Ca, Eu$)**
- Медведев А.С., Власенко В.А., Перваков К.С. Синтез и свойства железосодержащих сверхпроводников: $ARbFe_4As_4$ ($A = Sr, Ca$)**
- Новиков А.П., Волков М.А., Герман К.Э., Григорьев М.С. Межмолекулярные нековалентные взаимодействия в кристаллических структурах органических перренатов**
- Пашков Г.А., Бердоносов П.С. Синтез аналогов минерала атласовит ($AM)Cu_6MXO_4(SO_4)_5Cl$, $AM = K, Rb, Cs; M = Fe, Al, Cr; X = Sb, Bi$)**
- Полевик А.О., Соболев А.В., Пресняков И.А., Лысенко К.А., Кульбачинский В.А., Шевельков А.В. Синтетические оуэнситы с медью и железом: потенциальные термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью**

Рахманов Е.О., Шилов А.И., Дегтяренко А.Ю., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н., Морозов И.В., Шевельков А.В. *BaAg_{1,8}Bi₂ и BaAu_{1,8}Bi₂ висмутсодержащие аналоги Fe-ВТСП семейства 122: синтез, структура, электронное строение*

Тетерин Ю.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Шаульская М.Д., Цымбаренко Д.М., Романчук А.Ю. *Синтез и исследование растворимости двойной соли Np(V) состава Ca_{0,5}NpO₂CO₃*

Фролов С.В., Быков А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Шевельков А.В. *Поиск и изучение новых хлоровисмутатов(III) гомопиперазина*

Чегодин С.В., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аксёнов С.М. *Структурные особенности семейства теллурит-галогенидов празеодима*

Чепрасова Д.С., Лиханов М.С. *Синтез и изучение локальной структуры твердого раствора Co_{1-x}Mn_xGa₃*

Шуев Н.В., Халания Р.А., Шевельков А.В. *Ab-initio предсказание и направленный синтез новых родственных интерметаллидов в системе R–Ni–Si*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СЕКЦИЯ I.
Зеленая химия и экологичные
материалы

**Наностержни состава Ni-SnO_2 : получение по механизму
ориентированного присоединения и исследование
фотокаталитических свойств для разложения
загрязнителей в природной воде**

**Агапов И.В., Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П.,
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.**

Институт химии СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Россия

ivannagapovv@gmail.com

В связи с развитием промышленного производства, очистка сточных вод является одной из серьезных проблем в области экологии. Необходимость в новых методах очистки обусловлена загрязнением сточных вод циклическими органическими соединениями, включая красители, а также антибиотики, наличие которых в сточных водах приводит к появлению устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий. Перспективным методом безотходной очистки вод является фотокаталитический метод, основанный на разложении циклических органических соединений под воздействием света в присутствии дopedированных 3d-элементами полупроводниковых наночастиц.

В качестве фотокатализатора в данной работе был выбран Ni-SnO_2 , так как наносфера данного состава проявляют высокую фотокаталитическую и антибактериальную активность под видимым светом, что позволяет создать на их основе эффективный бифункциональный материал для очистки сточных вод. Для повышения фотокаталитической активности материала в данной работе предложено синтезировать наностержни с хорошей огранкой и кристалличностью. Кроме того, на данный момент в литературе отсутствуют данные о получении наночастиц Ni-SnO_2 с различным соотношением осей и содержанием дефектов – факторами, которые также могут оказывать значительное влияние на фотокаталитическую активность. В связи с этим, целью работы является изучение взаимосвязи между условиями синтеза, структурными и морфологическими параметрами и фотокаталитическими свойствами наночастиц Ni-SnO_2 .

Методом осаждения в комбинации с постсинтетической гидротермальной обработкой (ГТО) были получены наночастицы с концентрацией доданта 11 мол.%. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, SAED, ЭДС. Согласно данным рентгенофазового анализа и SAED, образцы представляют собой поликристаллы со структурой типа рутила. С помощью методов ПЭМ и БЭТ было установлено, что ГТО позволяет получить наночастицы стержнеобразной формы, размеры которых варьируются в зависимости от состава компонентов исходной суспензии.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Ширина запрещенной зоны оценивалась методом спектроскопии оптического поглощения. Оценка количества дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием РФЭС и спектроскопии КР. Методом функционала плотности с использованием оригинального расчетного подхода были определены оптимальные положения допанта в кристаллической структуре, а также смоделирована зонная структура и плотность состояний полученных образцов. Показано, что фотокаталитическая активность наночастиц обусловлена наличием в запрещенной зоне дополнительных уровней.

Комплексное исследование процесса фотокаталитического разложения циклических органических соединений с использованием полученных наночастиц проводилось на примере трех красителей: метиленовый голубой, родамин 6G, метиловый фиолетовый, которые активно используются в красильной промышленности. Показано, что эффективность разложения красителей в индивидуальных растворах и смесях с использованием в качестве растворителя дистиллированной и природной воды составляет более 80% за 90 минут, что демонстрирует возможность использования разработанных материалов для очистки реальных объектов.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

Новый способ пробоподготовки в электроанализе технологических вод при определении никеля

Баронин М.Е.^{1,2}, Слепченко Г.Б.²

¹ *ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»,
660123, Красноярск, Россия*

² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, Россия*

me.baronin@gmail.com

Технологические и промышленные сточные воды, до стадии их очистки, в зависимости от типа гидрометаллургического производства содержат достаточное количество элементов, таких как никель (Ni), цинк (Zn), кадмий (Cd), свинец (Pb) и медь (Cu). Из-за присущей ионам тяжелых металлов токсичности, чрезмерные выбросы, в случае не достаточной степени очистки, загрязняют водные ресурсы и влияют на состояние и благополучие окружающей среды. Поэтому очень важно обнаруживать и строго контролировать концентрацию ионов металлов в режиме реального времени.

Определению общего содержания никеля в водах, как правило, предшествует пробоподготовка, существенно зависящая от метода измерения его аналитического сигнала и предполагает использование методов предварительного концентрирования. В отличии от Pb(II) и Cd(II) использование ртутных электродов для электроконцентрования Ni(II) методом анодной инверсионной вольтамперометрии невозможно, поскольку восстановленные атомы Ni плохо растворимы в ртути. Решением этой проблемы стала адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с диметилглиоксимом (ДМГ).

Полимерные матрицы из полиметилметакрила и полиэтиленгликоля (ПММ) получили широкое применение в качестве аналитической среды для твердофазно-спектрофотометрического и колориметрического определения, однако возможность применения ПММ в электроанализе на сегодняшний день не изучена.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования полимерных матриц для вольтамперометрического определения никеля в сточных и технологических водах.

Нами проведены предварительные исследования применения ПММ для полноты извлечения никеля из модельного раствора, содержащего данные элементы. Изучено влияние pH среды и его катионно-анионного состава на полноту извлечения. Экспериментально подобраны рабочие условия экстракции никеля в ПММ в зависимости от времени контакта и соотношения

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

ПММ и объема пробы. Получены удовлетворительные результаты – степень извлечения с использованием ПММ 95-98%.

Измерение содержания никеля проводилось по методике *МУ 08-47/187 Воды природные, питьевые и очищенные сточные. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций никеля*. Применение ПММ позволит существенно упростить стадии пробоподготовки и позволит минимизировать или полностью устраниТЬ влияние органической матрицы объекта при вольтамперометрическом определении никеля.

Модификация мембранных контакторов на основе полых волокон с помощью MXenes для процессов очистки воды

Беломестных И.А.¹, Кан А.С.², Елисеев А.А.¹

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

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

Ilya.belom@yandex.ru

Применение слоистых соединений класса MXene в качестве селективных слоев мембран является новым перспективным направлением развития мембранных технологий. Мембранны на основе MXene уже показали высокую эффективность в процессах очистки воды, нанофильтрации и обессоливании. При этом легкость формирования сплошных низкодефектных покрытий из нанослоев позволяет создавать мембранны на произвольных формах мембранных элементов. В частности, с использованием нанолистов возможно осаждение на внутреннюю поверхность полых волокон. В сравнении с плоскими мембранными, половолоконные мембранны имеют гораздо большее соотношение площади поверхности к занимаемому объему (до 10000 м²/м³), что определяет большую эффективность разделения и перспективы их повсеместного использования в технологии. В связи с этим, в рамках настоящей работы были сформированы мембранны на основе селективных нанослоев MXene на полых волокнах нанопористого полипропилена.

Для изготовления мембранным модуля были использованы полые волокна из полипропилена (ПП) с внутренним диаметром ~270 мкм. Половолоконный модуль изготавливали в трубчатой геометрии, предусматривающей трансмембранный контакт фаз через полые волокна (рис. 1). При этом жидкости, протекающие во внутреннем и внешнем контурах, изолированы друг от друга за исключением диффузии молекул через селективный слой мембранны. Для нанесения селективных слоев на поверхность ПП, последнюю предварительно окисляли для увеличения гидрофильности поверхности и, соответственно, лучшей адгезией между поверхностью ПП и нанолистов MXene. В качестве гидрофилизирующего агента в работе использовали Br₂(ж), CrO₃/H₂SO₄, HNO₃/HCl и H₂O₂/H₂SO₄. На основании измеряли их контактные углы в точке границ раздела фаз вода/воздух/ПП, было показано, что наиболее эффективно модификация поверхности протекает с использованием смеси H₂O₂/H₂SO₄.

Нанесение нанолистов MXene на внутреннюю поверхность волокон осуществляли осаждением под давлением 2 бар. Была проведена всесторонняя характеризация структуры, поверхностных свойств и проницаемости мембранны.

С использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа было подтверждено равномерное нанесение нанолистов на внутреннюю поверхность волокон (рис. 2).

Ввиду способности соединений класса MXene, к фотокатализу (при окислении), также исследовали возможность их применения для фотокаталитической очистки воды. Предполагалось, что совмещение фотокаталитического процесса с процессом нанофильтрации, даст возможность более эффективной очистки воды от органических соединений. Эксперименты по фотокаталитической нанофильтрации органических красителей на мемbrane проводили на примере метилового оранжевого и флюоресцеина.



Рис. 1. Общий вид поливолоконного модуля.

Исследование фотокаталитических свойств поливолоконных мембран заключалось в измерении концентраций красителя в пермеате под действием УФ-излучения («световой» эксперимент) и без него («темновой» эксперимент).

Было установлено, что данные мембранны эффективно нанофильтруют красители со степенью отсечения более 85%, а также при совмещении нанофильтрации с фотокатализом это значение достигает 95% и более.

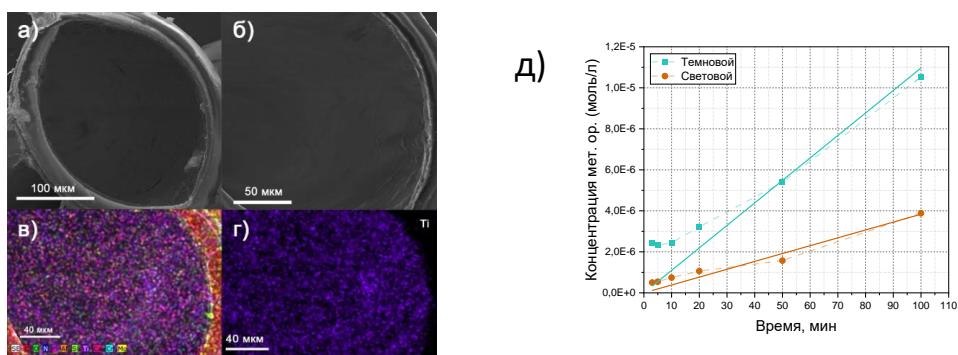


Рис. 2. Микроскопия среда волокон MXene/ПП (а, б) и РСМА-карты (в, г). Зависимости концентрации метилового оранжевого в пермеате в зависимости от времени (д).

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

Синтез и исследование катализитической активности и кислородной подвижности систем CuO-CeO₂-SiO₂

Васюта Е.А.¹, Ксёнз А.С.¹, Лопатин М.Ю.¹, Фёдорова А.А.¹, Тедеева М.А.¹,
Машкин М.Ю.¹, Садовская Е.М.², Маслаков К.И.¹, Морозов И.В.¹

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

² Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

ekaterina.vasiuta@chemistry.msu.ru

В данной работе синтезировали и исследовали образцы CuO-CeO₂-SiO₂, а также CuO-SiO₂, CuO-CeO₂ и CeO₂ в качестве образцов сравнения. Для получения носителей CeO₂-SiO₂ в качестве темплатов использовали β-циклодекстрин (β-ЦД) и мочевину, а также произвольно метилированный β-циклодекстрин (RAMEB).

Для носителей, полученных с использованием RAMEB, введение нитрата церия(III) осуществляли на стадии гелеобразования с изменением массового соотношения CeO₂ и SiO₂ (m(CeO₂):m(SiO₂) = 1:9; 3:7; 5:5). Для носителей, полученных с применением β-ЦД и мочевины, нитрат церия(III) наносили пропиткой по влагоёмкости, соотношение m(CeO₂):m(SiO₂) составляло 3:7. Также темплатным методом с использованием цетилtrimетиламмоний бромида синтезировали CeO₂. На полученные образцы CeO₂-SiO₂ и CeO₂ наносили CuO (массовая доля 10 %) пропиткой по влагоёмкости водным раствором нитрата меди(II). Темплат удаляли путём отжига или промыванием 30%-ым раствором H₂O₂.

Образцам присвоены шифры: CS_{xx}Y, где xx – массовое соотношение CeO₂:SiO₂; Y – тип используемого темплата: R – RAMEB, U – β-ЦД и мочевина. Для образцов с нанесённым оксидом меди(II) к шифру в конце добавляется символ Cu; удаление темплата промыванием 30%-ым водным раствором H₂O₂ обозначается «_{ox}».

Полученные носители и катализаторы исследованы методами РФА, рентгеноспектрального микроанализа, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, РФЭС, температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с использованием ¹⁸O₂, а также проведены катализитические испытания в реакциях окисления CO и толуола.

На рентгенограммах всех образцов, содержащих оксид кремния, присутствует гало в области $2\Theta = 20-26^\circ$, соответствующее SiO₂, а также линии, отвечающие CeO₂ и CuO. С увеличением содержания CeO₂ в образце линии CeO₂ становятся более интенсивными, а интенсивности линий CuO отличаются слабо. Наиболее закристаллизованными являются образцы, полученные

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

нанесением CeO_2 пропиткой по влагоёмкости. Области когерентного рассеяния, рассчитанные для образцов по формуле Шеррера, мало отличаются до и после нанесения Cu и составляют 3-4 нм для CS37RCu, CS55Rcu и 7-8 нм для CS37UCu, CS37UoxCu.

По результатам СЭМ-PCMA для образцов, полученных введением церия на стадии гелеобразования, характерно более однородное распределение атомов Ce и Cu по поверхности. Данный факт подтверждается исследованиями ПЭМ, согласно которым образец CS37RCu, содержит частицы размером 2-5 нм, встречающиеся на поверхности в основном по отдельности и реже в виде агломератов. Образец CS37UCu, напротив, содержит крупные агломераты частиц, размером до 100 нм.

При окислении CO 100% конверсия была достигнута для всех систем $\text{CuO-CeO}_2-\text{SiO}_2$ при температурах, не превышающих 240 °C. Наибольшую активность показал образец CS37UCu ($T_{90} = 146$ °C). Высокая эффективность CS37UCu, по-видимому, не связана с мало диспергированными частицами на его поверхности и объясняется повышенной концентрацией высокоактивных в окислении CO участков Cu^+ , а также наибольшим объёмом пор и практически полным отсутствие микропор, малодоступных для пропитки нитратом меди(II).

В модельной реакции окисления толуола среди образцов CS19RCu, CS37RCu, CS37UCu, CuO-CeO_2 наиболее высокую активность показал CuO-CeO_2 , в присутствии которого реакция началась уже при 225 °C и 100% конверсия была достигнута около 400 °C. Наименее активным оказался образец CS37RCu, 100% конверсия на котором наблюдалась при 550 °C.

По результатам температурно-программируемого изотопного обмена кислорода установлено, что скорость обмена на чистом CeO_2 выше, чем на носителях $\text{CeO}_2-\text{SiO}_2$, примерно на 100 градусов. Это может быть связано с недоступностью части CeO_2 для молекул кислорода или формированием на поверхности SiO_2 крупных частиц CeO_2 с меньшей площадью поверхности. Нанесение CuO приводит к уменьшению температуры начала обмена примерно на 70-80 градусов. Скорость диффузии кислорода при нанесении CuO также существенно возрастает. Замечено, что результаты изотопного обмена кислорода и высокотемпературного окисления толуола согласуются между собой. Температура начала процесса в обоих случаях близка для образцов CS19RCu, CS37RCu, CS37UCu, но заметно выше, чем для CuO-CeO_2 .

Авторы выражают благодарность Кустову А.Л. за участие в обсуждении результатов, Петухову Д.И. и Капустину Г.И. за проведение исследований по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, Кнотько А.В. за проведение рентгеноспектрального микроанализа, Верченко В.Ю. за проведение рентгенофазового анализа образцов.

Гидрофобная функционализация поверхности терморасширенного графита с помощью кремнийорганических соединений

Волкова С.И.¹, Иванов А.В.¹

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

svetavolk622@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) отличается сочетанием развитой пористой структуры и поверхностных свойств, обеспечивающих высокую сорбционную ёмкость по отношению к нефти и жидким углеводородам. Сила взаимодействия сорбента с различными органическими молекулами во многом определяется химической природой поверхности ТРГ. Наличие неметаллических гетероатомов, прежде всего кислорода, образующих полярные функциональные группы на поверхности и внутри пор материала приводит к снижению гидрофобных свойств сорбента [1]. Чтобы добиться наибольшей эффективности удаления органических загрязнителей из водных сред можно модифицировать поверхность ТРГ путём осаждения продуктов конденсации различных органозамещённых силанов с неполярными функциональными группами [2].

Промежуточным соединением при получении ТРГ является окисленный графит (ОГ) – продукт интеркалирования и последующего гидролиза графита. Перспективным является использование ОГ, полученного электрохимическим переокислением графита в азотной кислоте (ОГ-ЭХ), позволяющего проводить процесс терморасширения с получением ТРГ при сравнительно низких температурах (от 250-300°C). Это свойство обеспечивается присутствием в ОГ-ЭХ фазы оксида графита, который разлагается при нагревании. Несмотря на значительное упрощение получения ТРГ, данный метод имеет существенный недостаток – высокое содержание остаточных кислородных функциональных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его гидрофильные свойства [3].

Таким образом, целью работы стало получение гидрофобного кремнийсодержащего терморасширенного графита на основе электрохимически полученного окисленного графита, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана.

ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе дихлорметилфенилсилана ($\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации замещённого силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 до 1000°C с образованием ТРГ. Методом РФЭС (рис. 1) подтверждено присутствие соединений кремния в составе ТРГ, полученного из ОГ-ЭХ

с $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$. На спектрах ТРГ, модифицированного $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (EC300Si), наблюдается появление пиков, относящихся к соединениям кремния, в сравнении с ТРГ без добавки (EC300).

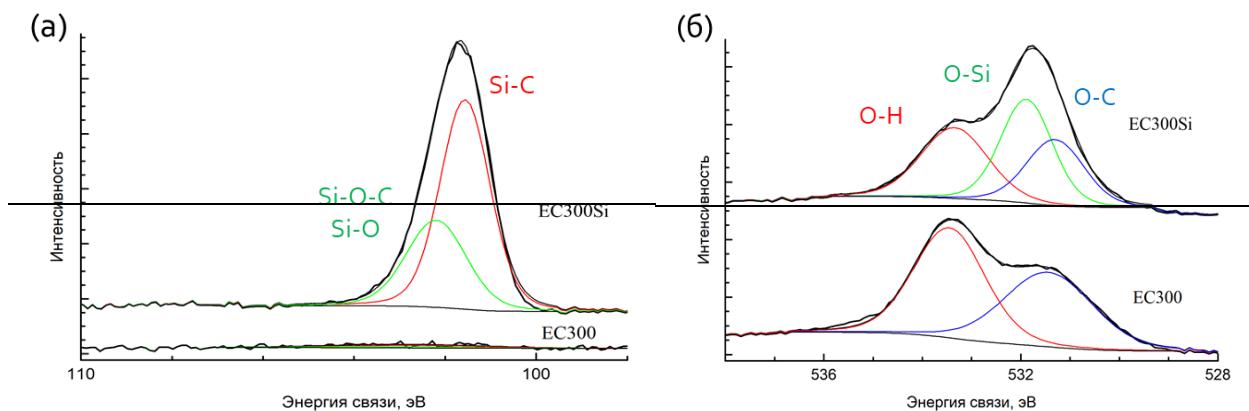


Рис. 1. Спектры РФЭС высокого разрешения исследованных образцов (a) линии Si^{2p} , (б) линии O^{1s} .

Для изучения поверхностных свойств ранее полученный ТРГ прессовался в фольгу плотностью 1,2 г/см³. Были исследованы краевые углы смачивания по отношению к воде, октану, глицерину и формамиду. По линейной аппроксимации полученных зависимостей с помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кельблебе были найдены полярная (σ^P) и дисперсионная (σ^D) составляющие поверхностной энергии различных образцов ТРГ. При увеличении температуры обработки немодифицированного ОГ выше 500°C наблюдается снижение σ^P (с 24,9 до 18,7 мН/м) и увеличение σ^D (с 17,5 до 21,4 мН/м), что можно объяснить разрушением гидрофильных кислородсодержащих групп.

У ТРГ, полученного при 300°C из ОГ, пропитанного в $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, σ^P значительно снизилась по сравнению с немодифицированным ТРГ (с 24,0 до 6,1 мН/м), а σ^D , наоборот, немного увеличилась (с 18,0 до 23,4 мН/м). При повышении температуры обработки ОГ, модифицированного с помощью $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, до 500°C σ^P уменьшается до 4,4 мН/м, а σ^D незначительно увеличивается, однако значения для 400 и 500°C практически не отличаются. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к разложению продукта конденсации замещённого силана с образованием SiO_2 , придающего гидрофильные свойства материалу.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

- [1] M.A. Lutfullin, O.N. Shornikova, A.V. Vasiliev, K.V. Pokholok, V.A. Osadchaya, M.I. Saidaminov, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev. *Carbon* 66 (2014) 417-425.
- [2] X. Yang, L. Zhu, Y. Chen, B. Bao, J. Xu, W. Zhou. *Applied Surface Science* 376 (2016) 1-9.
- [3] N.E. Sorokina, N.V. Maksimova, V.V. Avdeev. *Inorganic Materials* 37 (2001) 360-365.

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

Гурьянов К.Е.¹, Елисеев А.А.^{1,2}

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

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

GurianovKE@yandex.ru

К настоящему времени технологии мембранныго разделения и очистки находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. Их главными преимуществами являются низкие энергозатраты и простота эксплуатации. Одним из приоритетных направлений мембранныго разделения является опреснение морской воды. Для этих целей весьма перспективным направлением неорганического материаловедения является использование в качестве мембранных материалов квази-двумерных соединений. Среди которых особенно выделяют оксид графена за его «пионерскую» роль, относительную простоту синтеза и уникальную химическую структуру.

В настоящей работе в качестве объектов исследования рассматриваются асимметричные мембранны на основе оксида графена, нанесенного на пористую подложку. Водная суспензия оксида графена была получена по модифицированному методу Хаммерса (метод Тура); соотношение С:О для полученной суспензии составило $\sim 1,9$; средний размер нанолиста ~ 1 мкм.

Методами малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифракции в режимах *in situ* и *in operando* была продемонстрирована зависимость паропроницаемости и межплоскостного расстояния от парциального давления в ретентатном и пермеатном пространстве. Значительное изменение величины межплоскостного пространства приводит к росту проницаемости по парам воды от < 1 до > 200 м³·м⁻²·бар⁻¹·час⁻¹.

Модификация межслоевого пространства мембранны на основе оксида графена углеродными наночастицами позволяет в значительной степени увеличить её стабильность в процессе осушения газов при значительных перепадах давления. Показано, что падение проницаемости такой модифицированной мембранны не превышает $< 35\%$ от изначальной, по сравнению с 3-ех кратным уменьшением проницаемости для исходной мембранны. Интеркаляция углеродных наночастиц увеличивает производительность мембранны в процессе первапорационного опреснения воды на 50% и более (рис. 1а). Адсорбция катионов щелочных и щелочноземельных металлов в структуру приводит к значительному увеличению межплоскостного

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

расстояния от 1,45 нм до 2,67 нм (рис. 16). Такого рода внедрение приводит к 3-ех кратному падению проницаемости в процессе первапорационного опреснения воды.

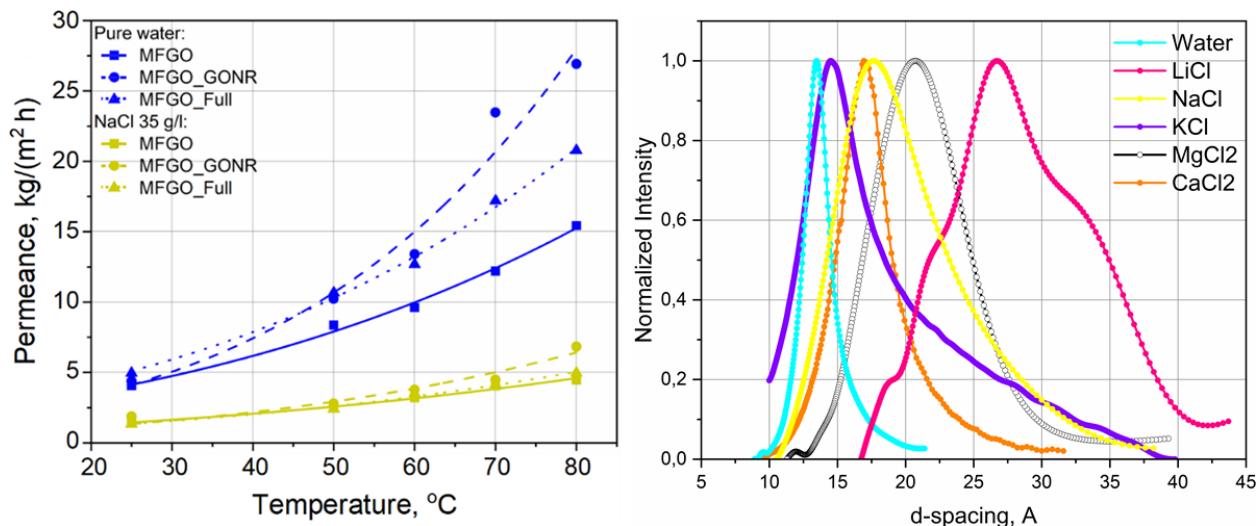


Рис. 1. Зависимость производительности мембран от температуры (а). Адсорбция катионов в межслойевое пространство мембранны (б).

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

Особенности структуры терморасширенного графита: влияние на сорбционные свойства и гидрофобность поверхности

Дивицкая Д.А., Иванов А.В., Максимова Н.В., Авдеев В.В.

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

divitskayadasha@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным макропористым сорбентом нефти и жидких углеводородов с поверхности воды. Получение терморасширенного графита включает синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), окисленного графита и его терморасширение. Способ получения ТРГ оказывает существенное влияние на структуру материала и его сорбционные свойства: сорбционную емкость и селективность сорбции воды/октана [1, 2]. Таким образом, целью настоящей работы было исследование взаимосвязи между структурой терморасширенного графита, полученного на основе бисульфата графита различных ступеней, его сорбционными свойствами и смачиваемостью водой. Структура терморасширенного графита была исследована методами РФА, СЭМ, ИК-Фурье-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В результате работы было установлено, что смачиваемость водой ТРГ обусловлена высокой доступной краевой площадью поверхности, на которой локализованы гидрофильные кислородные группы. Наличие данных групп в структуре ТРГ приводит к увеличению вклада полярной составляющей свободной поверхностной энергии и, соответственно, увеличению смачиваемости ТРГ водой.

Пористая структура образцов исследовалась методом адсорбции-десорбции азота. Полученные изотермы свидетельствуют о макропористой природе образцов и наличии в них щелевидных пор. Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) и микропор ($V_{\text{микро}}$) в ТРГ увеличивается при уменьшении номера ступени исходного ИСГ (Таблица 1). Таким образом, образцы, полученные на основе ИСГ 1 ступени (ТРГ-1), имеют наибольший объем микропор и наибольшую площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) в сравнении с ТРГ, полученным на основе ИСГ 4 ступени (ТРГ-4) (Таблица 1). При этом большой объем макропор обеспечивает высокую сорбционную способность по отношению к октану, а наличие мезопор и микропор в межкристаллитном пространстве обеспечивает медленную диффузию жидкости после заполнения макропор.

Методом комбинационного рассеяния было показано, что увеличение соотношения интенсивностей D пика и G пика I_D/I_G и их площадей A_D/A_G

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

для ТРГ-1 по сравнению с ТРГ-4 характеризует уменьшение кристаллитов вдоль оси a (L_a) с 660 до 130 нм. При этом изменение размера кристаллитов вдоль оси c (L_c), определенное на основе данных РФА, при уменьшении номера ступени незначительно (Таблица 1).

Таким образом, терморасширение окисленного графита на основе ИСГ 1 ступени с большей глубиной окисления приводит к образованию более дефектных углеродных фрагментов. ТРГ-1 характеризуется большей площадью боковой поверхности с кислородными группами и имеет более высокую сорбционную емкость по отношению к воде ($S_{\text{вода}}$) (Таблица 1). При этом ТРГ-1 обладает большой сорбционной емкостью по отношению к октану ($S_{\text{октан}}$), что связано с его высокой макропористостью.

Окисленный графит на основе ИСГ 4 ступени характеризуется меньшим количеством кислородных групп, соответственно, при его терморасширении меньше этих групп сохраняется на поверхности терморасширенного графита (ТРГ-4) после нагрева. ТРГ-4 характеризуется большим размером кристаллитов вдоль оси a . Доступная площадь краевой поверхности с кислородными группами существенно меньше площади базальной плоскости. Это, в свою очередь, приводит к более высокой гидрофобности и более низкой сорбционной емкости по отношению к воде (Таблица 1). В то же время, меньшая сорбционная способность по отношению к октану может быть объяснена меньшей микро- и мезопористостью ТРГ-4.

Табл. 1. Характеристики структуры терморасширенного графита, полученного на основе ИСГ различных ступеней.

Образец	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{вода}}$, $\text{г}/\text{г}$	$S_{\text{октан}}$, $\text{г}/\text{г}$
ТРГ-4	660	32	28	0,059	0,0052	1,4	20,0
ТРГ-3	310	30	36	0,089	0,0068	1,5	21,3
ТРГ-2	220	28	43	0,114	0,0086	2,6	22,0
ТРГ-1	130	27	49	0,100	0,0113	7,3	21,9

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

- [1] S. Hou, S. He, T. Zhu, et al. *Journal of Materomics* 7 (2021) 136–145.
[2] M. Toyoda, S. Hou, Z-H. Huang, M. Inagaki. *Carbon Letters* 33 (2023):335–362.

Синтез и высокотемпературные свойства новых оксидов $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$

Досаев В.А.¹, Истомин С.Я.¹, Лысков Н.В.²

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

² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики,
142432, Черноголовка, Россия

vladikosins@gmail.com

В настоящее время актуальна задача совершенствования методов электрохимической генерации энергии. Одним из решений данной проблемы являются топливные элементы, в частности, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время все больший интерес вызывают так называемые протонпроводящие ТОТЭ, в которых в качестве электролита выступает сложнооксидное соединение, обладающее протонной проводимостью при высокой температуре. К таким материалам относятся допированные сложные оксиды на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 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°C против 800 – 1000°C), а также в том, что на стороне катода образуется водяной пар, благодаря чему не происходит разбавление водородного топлива парами воды.

В данной работе были синтезированы новые сложные оксиды $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$ со структурой первого и второго гомолога ряда фаз Раддлесдена-Поппера, соответственно. Показано наличие высокотемпературной протонной проводимости в этих фазах, а также в твердых растворах замещения на их основе $\text{Sr}_2(\text{In},\text{Nb},\text{M})\text{O}_{4-y}(\text{OH})_y$, где $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ti^{+4} и $\text{Sr}_3\text{InNb}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{6.95}(\text{OH})_{0.05}$.

Синтез образцов проводили при высокой температуре 1250-1300°C, 48-72 ч с использованием в качестве исходных веществ оксидов соответствующих металлов и карбоната стронция с промежуточным отжигом при 900°C, 24 ч. В качестве методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), дилатометрию и измерение высокотемпературной электропроводности в сухом и влажном воздухе.

Из данных рентгенофазового анализа образца $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ следует, что была получена новая фаза со структурой K_2NiF_4 . Она кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pmcb*) с параметрами элементарной ячейки: $a=5.7558(1)$ Å, $b=5.7679(1)$ Å, $c=12.6064(2)$ Å. Соединение $\text{Sr}_3\text{InNbO}_7$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=5.737(2)$ Å, $b=5.760(1)$ Å, $c=20.741(3)$ Å. Показано, что в кристаллической структуре данных фаз происходит упорядочение катионов In^{3+} и Nb^{5+}

по В-позициям. Кроме того, с целью создания материалов с высокотемпературной протонной проводимостью на основе этих фаз 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 , $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-x}(\text{OH})_x$, $x=0.05$ и 0.1 и $\text{Sr}_3\text{InNb}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{6.95}(\text{OH})_{0.05}$. На температурной зависимости электропроводности (рис. 1) наблюдается значительное повышение проводимости во влажной атмосфере при температурах ниже 720°C , исходя из чего, можно сделать вывод о том, что образцы обладают протонной проводимостью.

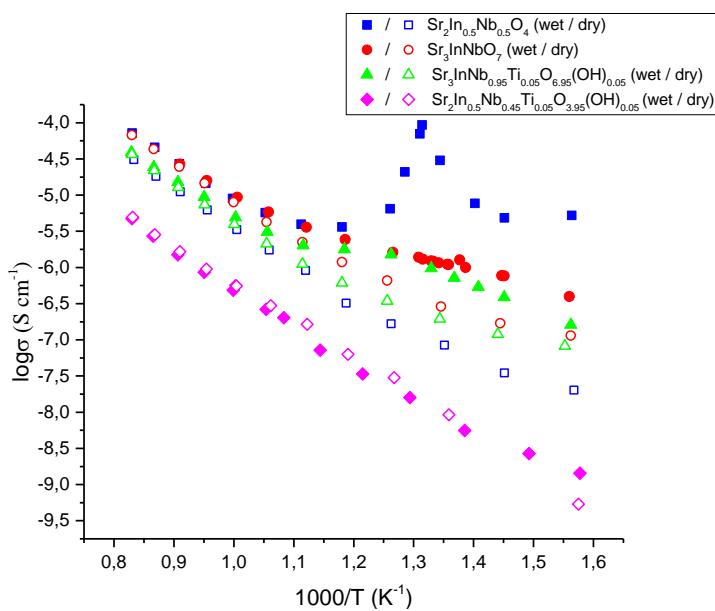


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости исследованных соединений в сухом и влажном воздухе.

Наибольшей величиной протонной проводимости обладает состав $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ ($\sigma_{(490^\circ\text{C})} = 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$). Величины энергии активации составляют 1-1.15 эВ. Также в работе проанализированы термомеханические свойства полученных фаз.

[1] A.V. Kasyanova, A.O. Rudenko, Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev. *Membranes and Membrane Technologies* 3(2) (2021) 73–97.

Влияние размера сопряженной системы донорного лиганда на свойства циклометаллированных комплексов рутения(II) с различными 2-арилимидазолами

Елин А.Д., Мишуринский С.А., Лаврова М.А.

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

andrei.elin@chemistry.msu.ru

Стандартные красители солнечной ячейки Гретцеля являются лабильными комплексами, что приводит к постепенной деградации светочувствительного слоя. Одним из способов повышения устойчивости красителя является циклометаллирование, при котором также происходит увеличение коэффициентов поглощения. В данной работе исследуются циклометаллированные комплексы рутения(II). Далее будем называть циклометаллирующий лиганд – донорным, а лиганд с карбоксильными группами – якорным.

В качестве исследуемых красителей были выбраны комплексы рутения(II) состава $\text{Ru}(\text{L}-\text{R})(\text{dmdcbp})_2\text{PF}_6$, где $\text{dmdcbp} = 4,4'$ -дикарбокси-2,2'-бипиридин, $\text{L}-\text{R} =$ замещенные фенилбензимидазол (pbi-) и фенилфенантроимидазол (ppi-) (рис. 1). Были подтверждены известные ранее особенности влияния донорно-акцепторных заместителей в донорном лиганде на свойства комплекса. Исследована зависимость ряда электрохимических и фотофизических характеристик комплекса от величины сопряженной системы донорного лиганда.

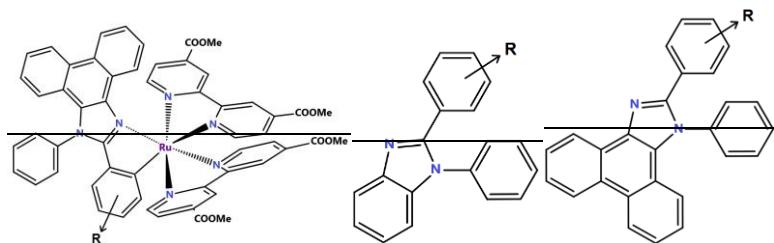


Рис. 1. Общая структура исследуемых комплексов, структуры арилзамещенных фенилбензимидазола и фенилфенантроимидазола (соответственно)

Комплексы $[\text{Ru}(\text{ppi}-(-\text{OCH}_3))(\text{dmdcbp})_2]\text{PF}_6$ и $[\text{Ru}(\text{ppi}-(-\text{F}))(\text{dmdcbp})_2]\text{PF}_6$ были синтезированы и выделены по стандартной методике[1]. Характеризация комплексов производилась методом ЯМР-спектроскопии, фотофизические свойства исследовались методом фотоспектрометрического анализа, электрохимические свойства исследовались методом ЦВА.

Установлено, что с повышением донорности заместителя в арильном фрагменте донорного лиганда происходит батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания, также наблюдается значительное понижение потенциала окисления комплекса. Последнее свидетельствует о большем вкладе донорного лиганда в энергию ВЗМО комплекса [2].

Сравнение характеристик бензимидазольных и фенантроимидазольных комплексов выявило ряд изменений в свойствах красителя с увеличением сопряжённой системы донорного лиганда. Наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения при переходе от бензимидазольного к фенантроимидазольному комплексам (рис. 2). С увеличением π -сопряжения ожидалось повышение коэффициентов поглощения, чего, однако, замечено не было.

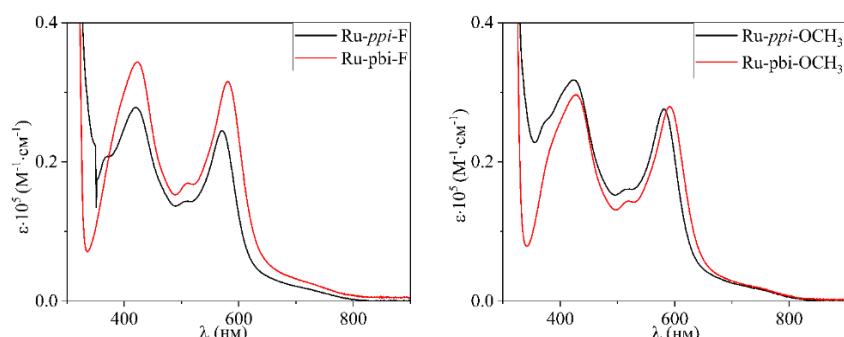


Рис. 2. Спектры поглощения бензимидазольных (красные) и фенантроимидазольных (черные) комплексов с *-F* и *-OMe* заместителями

Неожиданным результатом является батохромный сдвиг максимумов испускания примерно на 35 нм при переходе от бензимидазолов к фенантроимидазолам. Это говорит о понижении энергии триплетного состояния. Исследование люминесценции показало, что увеличение сопряжённой системы не меняет триплетной природы возбуждённого состояния комплекса, интенсивность люминесценции и время жизни возбуждённого состояния при замораживании увеличиваются. При увеличении размера сопряжённой системы происходит уменьшение времени жизни возбужденного состояния примерно в два раза.

[1] M.A. Lavrova et al. *Dalton Transactions* 49(46) (2020) 16935-16945.

[2] S.V. Tatarin et al. *Dalton Transactions* 52(19) (2023) 6435-6450.

Катализаторы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и $\text{Ru}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ реакции гидрирования CO_2 : влияние состава катализатора на конверсию CO_2 и распределение продуктов

Ефремов Р.А.¹, Машкин М.Ю.^{1,2}, Баткин А.М.²

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

² Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

roman_yefremov@mail.ru

За последние десятилетия значимо увеличился уровень выбросов CO_2 в атмосферу. Одним из перспективных путей его утилизации является вовлечение его в реакцию гидрирования с получением более ценных продуктов: метанола,monoоксида углерода, а также диметилового эфира. В процессе получения метанола из синтез-газа в промышленном производстве преимущественно используют катализаторы состава $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Однако данные катализаторы склонны к быстрой дезактивации и часто обладают невысокой селективностью по метанолу в области относительно высоких температур. Последнее десятилетие активно ведутся исследования катализаторов на основе оксида индия, которые показывают более высокую селективность по метанолу, являющимся промышленно важным продуктом. Чтобы повысить каталитическую активность, часто вводят небольшие количества благородных металлов, поскольку In_2O_3 обладает низкой способностью к активации молекулы водорода.

В настоящей работе синтезировали и исследовали серию катализаторов $0.5\text{Ru}/5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{Ru}/\text{ZrO}_2$, а также серию аналогичных образцов, на коммерчески доступном носителе $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. ZrO_2 синтезировали осаждением из водного раствора нитрата цирконила аммиаком с последующей сушкой и прокаливанием при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Полученный оксид циркония (IV) использовали в качестве носителя. Методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата индия (III) синтезировали образец катализатора $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, сушка и прокаливание проведены в тех же условиях, что и при синтезе носителя. Рутений наносили на ZrO_2 и на $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ методом пропитки по влагоёмкости из раствора Ru(OH)Cl_3 . После пропитки образцы сушили и отжигали в тех же условиях. Аналогично вышеописанной методике синтезировали образцы сравнения на коммерческом носителе $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Катализаторы были исследованы методами РФА, СЭМ-PCMA, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и протестированы в реакции гидрирования CO_2 .

С помощью метода РФА установлено, что синтезированный носитель ZrO_2 является рентгеноаморфным. Методом низкотемпературной адсорбции-

десорбции азота была выявлена мезопористость образцов. Распределение пор по размерам преимущественно лежит в области 2–3 нм, что соответствует образцу с узкими мезопорами. Наибольшей площадью поверхности обладал образец $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ — $186 \text{ m}^2/\text{г}$, общий объем пор — $0.12 \text{ cm}^3/\text{г}$.

Все образцы были исследованы в реакции гидрирования CO_2 . Наибольшая конверсия CO_2 наблюдалась на образце $0.5\text{Ru}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ и составила 80 % при 285°C , однако селективность по метанолу практически отсутствовала, в реакции преимущественно образовывался метан. Наибольшую селективность по метанолу демонстрировали образцы $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{La})$ и $0.5\text{Ru}/5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{La})$. Образец $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{La})$ показывает высокую селективность уже при 225°C , в то время как $0.5\text{Ru}/5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{La})$ — только при 300°C .

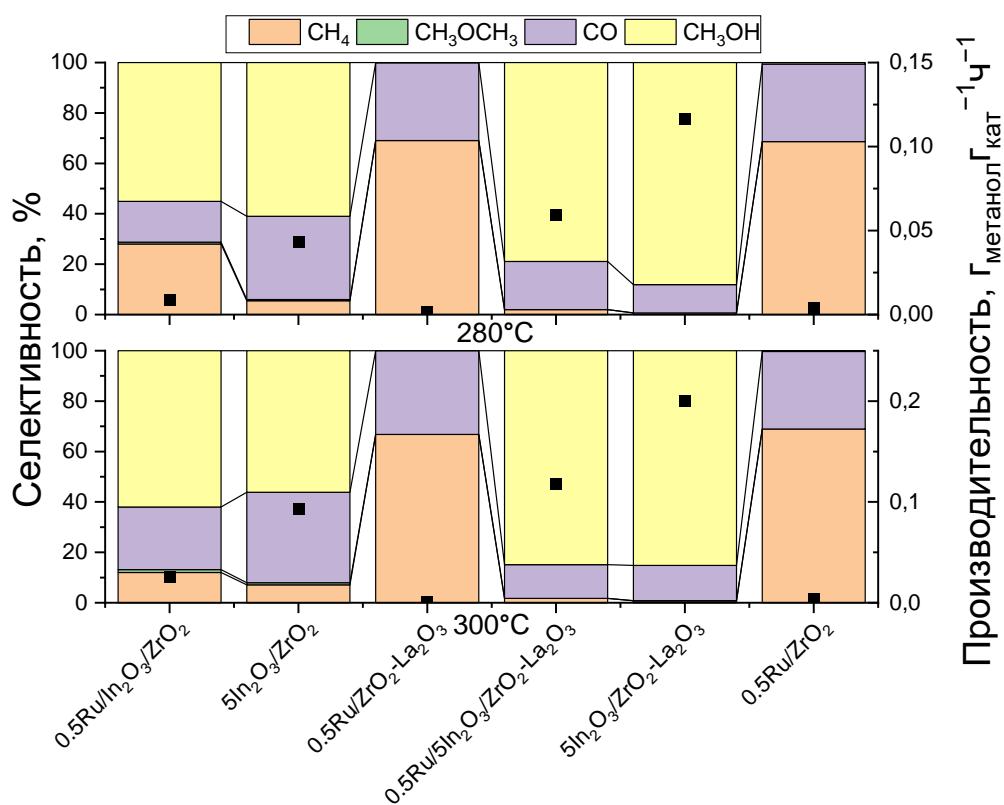


Рис. 1. Распределение продуктов в реакции гидрирования при 280°C и при 300°C .

Таким образом, лучшими характеристиками из полученных образцов обладает $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{La})$: при повышении температуры до 310°C практически не происходит потери селективности по метанолу, наблюдается ее снижение до 84 % при конверсии CO_2 2.6 %, производительность составила $0.25 \text{ Гметанол Гкат}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Фотокаталитическая нанофильтрация метилового оранжевого и флюоресцина на мембранах на основе MXene

Кан А.С.¹, Беломестных И.А.², Елисеев А.А.²

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

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

lintu-bird@mail.ru

Начиная с открытия класса соединений MXene, последние привлекли огромное внимание исследователей для применения в различных областях, включая энергетику, электронику, катализ, но, главное, стоит отметить их применение в области мембранных технологий. Для применения в качестве мембран уже были исследованы различные другие двумерные соединения, такие как оксид графена, дихалькогениды переходных металлов, слоистые оксиды-гидроксиды металлов, металл-органические каркасные соединения, ковалентные органические каркасные соединения и другие. На их примере были получены и исследованы мембранные селективными слоями на основе соединений класса MXene.

MXene – класс соединений с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где M – металл 4 – 6 групп, X – С и/или N, T – поверхностная группа (-O, -OH, -F и другие), которые получают путём травления HF-содержащими или HF-генерирующими агентами из MAX-фазы ($M_{n+1}AX_n$, A – элемент 13 – 14 групп). Они обладают уникальными физическими и химическими свойствами, среди которых стоит отметить металлическую проводимость в плоскости нанолистов и сорбционные свойства их поверхности. В то же время свойства получаемых материалов возможно варьировать за счет изменения их химического состава в широких пределах. Возможность управления свойствами получаемых нанолистов MXene позволяет менять механизмы диффузии молекул и ионов через мембрану, таким образом подбирать материалы для разделения различных смесей.

В работе использовали $Ti_3C_2T_x$, основной представитель класса MXene, который получали путём травления Ti_3AlC_2 в 10% растворе HF с последующим расщеплением многослойных частиц в растворе ТМАОН. Полученные частицы наносили на внутреннюю поверхность заранее окисленных полых волокон из полипропилена путём прокачивания коллоидных растворов нанолистов через волокна.

Поскольку мембранные на основе $Ti_3C_2T_x$ ранее показали высокую проницаемость молекул воды (около $30 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$ для паров воды),

это позволяет использовать их в области очистки воды, включая нанофильтрацию различных частиц и молекул на мемbrane, получая в пермеате очищенную воду. Также, нанолисты $Ti_3C_2T_x$ со временем окисляются до TiO_2 анатаза, обладающего фотокаталитическими свойствами. Это позволило получить мембранны для нанофильтрации красителей на поливолоконных мембранных, совмещённой с фотокаталитическим разложением последних.

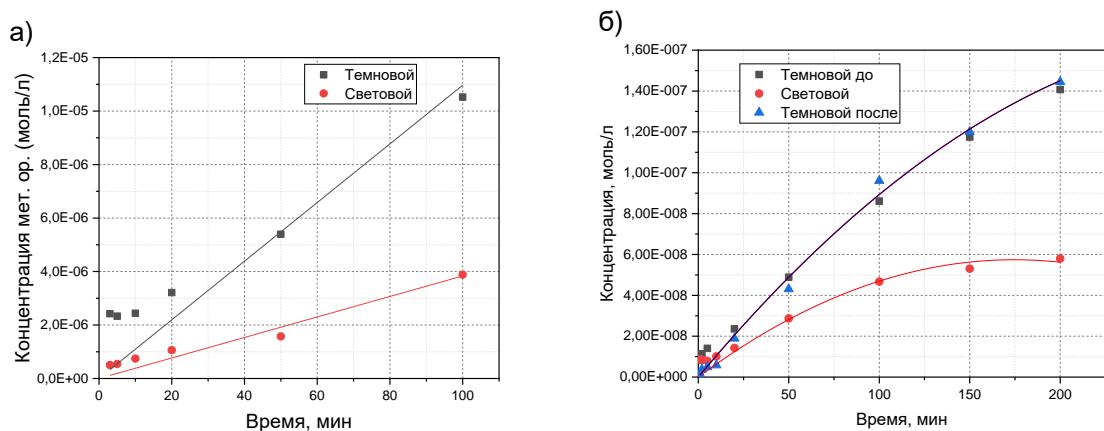


Рис. 1. Зависимость концентрации красителей в пермеате (а – метилового оранжевого, б – флуоресцеина) в зависимости от времени проведения эксперимента для темнового и светового экспериментов.

Полученные мембранны показали степень отсечения метилового оранжевого 85% при его нанофильтрации и 95% при нанофильтрации с фотокаталитом. В случае флуоресцеина степень отсечения составила 95% для нанофильтрации, а при совмещении с фотокаталитом – 97%.

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

Окислительно-восстановительные превращения нептуния в полярных органических растворах полидентатных лигандов

Крот А.Д.¹, Борисова Н.Е.², Новичков Д.А.², Тригуб А.Л.³, Матвеев П.И.²

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

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

³ *НИЦ «Курчатовский институт», 01187, Москва, Россия*

Anna.d.krot@gmail.com

Атомная энергетика обеспечивает около 10% мировых поставок электроэнергии и более 25% энергии с низким уровнем выбросов углекислого газа, а также обладает рекордной плотностью энергии на единицу массы топлива. Однако работа атомных реакторов приводит к накоплению отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), обращение с которым является серьезной научно-технологической проблемой. Основным этапом переработки ОЯТ является выделение урана и плутония в PUREX-процессе (plutonium uranium reduction extraction) путем экстракции три-н-бутилфосфатом (ТБФ) в углеводородном разбавителе. Образующиеся при этом высокоактивные отходы (ВАО) содержат минорные актиниды нептуний, америций и кюрий, для которых одним из возможных путей переработки является фракционирование и трансмутация. Нептуний выделяется из семейства трехвалентных актинидов (Am, Cm). Это радиотоксичный минорный актинид ($T_{1/2}(^{237}\text{Np}) = 2 \cdot 10^6$ лет), который вносит значительный вклад в общую активность высокоактивных отходов и представляет существенный риск для окружающей среды. В отличие от трехвалентных актинидов, для него характерно широкое разнообразие химических форм в трех степенях окисления (IV, V, VI), а также в форме смешанновалентных структур, включающих катион-катионные взаимодействия оксокатионов нептуния (V) и (VI). Такое разнообразие в химии нептуния приводит к сложности контроля его поведения в процессах переработки ОЯТ, а высокая удельная активность привела к существенной ограниченности имеющихся экспериментальных исследований.

Целью данной работы явилось определение степени окисления нептуния и структур комплексов в экстракционных системах с N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-этил-фенил)-диамидом 2,2'-бипиридили-6,6'-дикарбоновой кислоты в качестве лиганда.

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

Синтез гетероморфных пленок Bi_2WO_6 со взаимопроникающей сетчатой структурой для эффективного фотокаталитического разложения летучих органических соединений

Кубрин Г.Е.¹, Себастьянов И.А.¹

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Россия*

kubringl@yandex.ru

Фотокаталитическая деструкция летучих органических соединений (ЛОС) является одним из наиболее перспективных методов решения проблем загрязнения воздуха, поскольку свет является привлекательным возобновляемым источником энергии. По сравнению с популярным фотокатализатором TiO_2 , который может поглощать только ультрафиолетовый свет, двухслойный Bi_2WO_6 — это широко используемый и перспективный фотокатализатор для разложения ЛОС. Однако простота укладки двумерных нанолистов Bi_2WO_6 ограничивает стабильность катализа, а его фотокаталитическая эффективность все еще недостаточна для удовлетворения требований практических применений [1].

В данном исследовании представляется новая стратегия, основанная на электроформовании, для создания гетероморфного фотокатализатора Bi_2WO_6 . В процессе спекания нановолокна Bi_2WO_6 растут в радиальном направлении на определённом расстоянии друг от друга, формируя соединения 1D/2D, напоминающие листья эвкалипта. Эта взаимопроникающая сетчатая структура не только решает проблему простой укладки в двумерные нанолисты, но и избирательно открывает $\{010\}$ кристаллические плоскости, обеспечивая эффективное окисление органических соединений поверхностью материала [2].

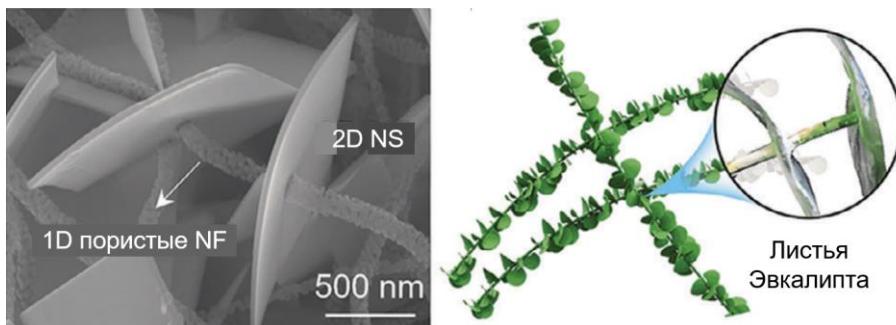


Рис. 1. SEM-изображение фотокатализатора (слева) и схема строения листьев эвкалипта (справа).

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Материал-фотокатализатор с шириной запрещенной зоны около 2,5 эВ способен быстро разлагать ацетальдегид на 100% под воздействием видимого света, не требуя дополнительных веществ или фотосенсибилизаторов. Этот материал отличается превосходной стабильностью, оставаясь эффективным в течение восьми циклов без ухудшения активности. В этом исследовании представлен метод синтеза высокоэффективного и стабильного фотокатализатора Bi_2WO_6 [2].

[1] J. Liu et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 257 (2019) 117880.

[2] G.E. Kubrin, S.A. Kozinsky, A.A. Ivannikova, I.A. Sebastianov. *Nanoscale, Accepted, in Press*.

Мембранные материалы на основе электроактивного полиметиленового зеленого

Куликова О.М., Прихно И.А., Елисеев А.А.

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

olenka_kulikova_2005@mail.ru

Мембранные материалы на основе проводящих полимеров для газоразделения в последнее время привлекают внимание научной общественности благодаря широкому кругу перспективных применений в различных технологических процессах за счет возможности снижения энергозатрат и снижения негативного влияния на окружающую среду. Использование проводящих редокс-активных полимеров в качестве мембранных материалов позволяет создавать переключаемые мембранные за счет регулирования проницаемости газообразных компонентов, что позволяет селективно разделять потоки различных газов. Таким образом, целью данной работы стал синтез и исследование мембранных материалов на основе полимеризованного метиленового зеленого на проводящих подложках на базе анодного оксида алюминия с напыленным золотом.

В режиме циклической вольтамперометрии проведен синтез полиметиленового зеленого на подложках (рис. 1) с диаметром пор 40 и 120 нм, скорость развертки потенциала составила 20 мВ/с. Использовался боратный буферный раствор с pH 9 и 0,1 М KCl в качестве поддерживающего электролита, концентрация мономера составила 0,4 мМ.

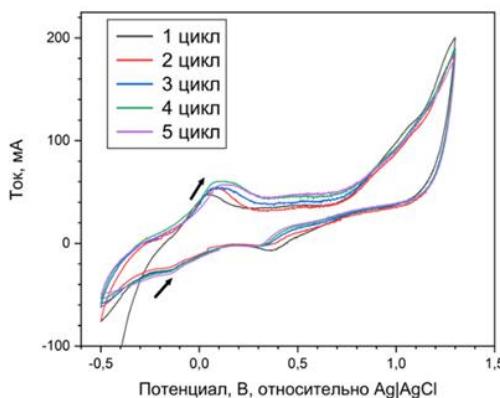


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма процесса синтеза полимера на анодном оксиде алюминия с напыленным золотом.

Исследована зависимость количества электрохимически активных групп полимера, осажденных на подложку, от условий синтеза. Показано, что при скорости развертки потенциала 20 мВ/с осаждается максимальное количество полимера. Была изучена газопроницаемость мембран по различным

газам (рис. 2), наблюдается селективность по отношению к C_4H_{10} . Получена зависимость проницаемости бутана от давления (рис. 3). За счет капиллярных эффектов в порах изучаемых материалов сжижение бутана происходит при давлениях ниже, чем давление конденсации при температуре измерения, что ускоряет транспорт бутана через исследуемые материалы. Это показывает, что селективный транспорт бутана обеспечивается по механизму капиллярной конденсации. Измерение углов смачивания показало, что материал на основе мембранны 120 нм более гидрофобен, что позволяет рассчитывать на низкие значения проницаемости по водяным парам, в отличие от 40 нм, что подтверждено измерением проницаемости водяных паров через исследуемые мембранные материалы. По данным спектров и картирования КР подтверждена структура нанесенного полимера и высокая однородность полученных полимерных пленок. Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили строение подложек пористого анодного оксида алюминия.

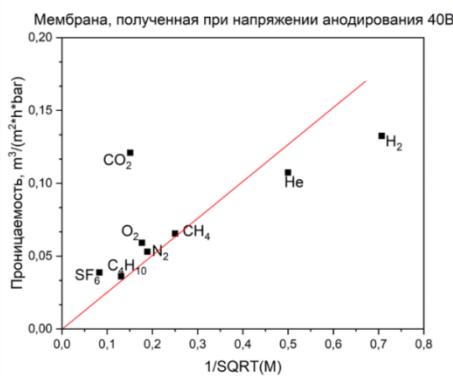


Рис. 2. Газопроницаемость через исследуемые мембранны.

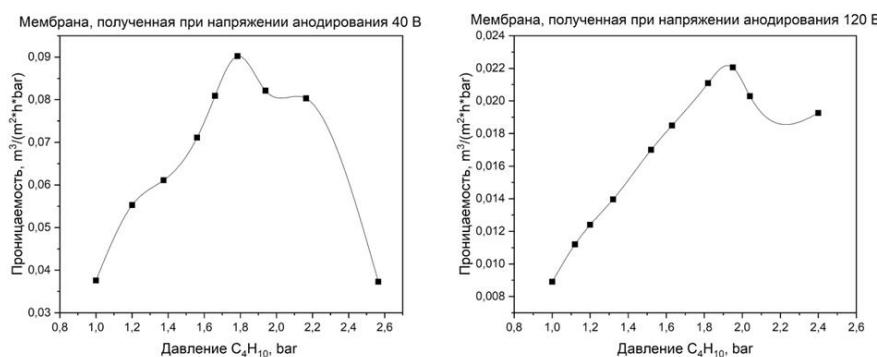


Рис. 3. Зависимость проницаемости мембран от давления бутана.

Таким образом, в ходе проделанной работы был получен электрохимически активный мембранный материал на основе полиметиленового зелёного. Изучены транспортные свойства полученных мембран в зависимости от условий синтеза и свойств подложки.

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

Новые материалы симметричного ТОТЭ на основе железо- и алюминий-содержащих оксидов со структурой перовскита

Лаптин П.Д.¹, Истомин С.Я.², Лысков Н.В.³

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

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

³*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

laptinp@my.msu.ru

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без стадии горения топлива. Одним из активно развивающихся направлений технологии ТОТЭ является создание так называемых симметричных ТОТЭ (С-ТОТЭ), в которых катодный и анодный материал имеют одинаковый химический состав. К такому материалу предъявляется ряд жестких требований: фазовая стабильность в атмосфере как анодных, так и катодных газов; отсутствие химического взаимодействия с электролитом; электрохимическая активность в электродных процессах; наличие достаточной электронной и значимой кислород-ионной проводимости; близость коэффициентов термического расширения (КТР) электродного материала и электролита [1].

В качестве электродного материала в С-ТОТЭ используются оксиды со структурой перовскита состава ABO_3 . В качестве В-катиона выступают катионы 3d-металлов: Ti, V, Cr, Mn и Fe. Для Fe-содержащих перовскитов характерны легкость образования кислородных вакансий, что способствует повышению производительности такого электродного материала при работе ТОТЭ в интервале средних температур (600–800°C). Однако фазовая устойчивость ферритов в восстановительной атмосфере ограничена, и с целью ее повышения проводится частичное замещение катионов Fe на катионы с устойчивой в восстановительной атмосфере степенью окисления (Ga, Sc, Nb и др.) [1]. В настоящей работе в качестве электродного материала С-ТОТЭ исследуются перовскиты состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$, $\Delta x = 0.1$). Катионы Al^{3+} находятся в В-позициях, частично замещая катионы Fe, сохраняя устойчивую октаэдрическую координацию, что повышает стабильность материала в восстановительной атмосфере. Ранее эти составы не были изучены в качестве электродных материалов С-ТОТЭ. Материалы были получены методом твердофазного синтеза: спеканием стехиометрических смесей оксидов La, Fe и Al, а также CaCO_3 при температуре 1400°C, 48 ч. Установлено образование твердого раствора вплоть до состава при $x = 0.3$.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Измерения электропроводности керамических материалов на воздухе в интервале температур 200–900°C показали, что они обладают достаточно высокой электропроводностью, которая снижается с увеличением содержания Al (от 63.5 См/см для x = 0.0 до 10 См/см для x = 0.4 при 900°C).

Для определения устойчивости в восстановительной атмосфере порошкообразные образцы $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ были отожжены в атмосфере Ar/H_2 (8%) при 800 и 900°C в течение 24 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что при температуре отжига 900 °C $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ частично восстанавливается с образованием La_2O_3 и α -Fe, однако при увеличении содержания алюминия фаза α -Fe перестаёт образовываться. При 800 °C фазового распада не обнаружено ни для одного состава. По совокупности изученных характеристик состав $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCF-Al02) был выбран для дальнейших исследований в качестве электродного материала С-ТОТЭ. Было проведено исследования химического взаимодействия LCF-Al02 и твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC). Порошки смешивали в массовом отношении 1:1 и отжигали при 1100–1300°C, 6 ч. В результате анализа дифрактограмм после отжига химического взаимодействия не было обнаружено. Методом дилатометрии был определен КТР материала LCF-Al02, при этом отличие от КТР электролита GDC составило 18.4%.

Для изучения электрохимической активности LCF-Al02 в реакции восстановления кислорода были изготовлены симметричные электрохимические ячейки конфигурации электрод/GDC/электрод. Мелкодисперсный порошок состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ был синтезирован цитратным методом при финальном отжиге 1100°C, 48 ч [2]. Далее электродный материал методом трафаретной печати наносили в виде пасты с органическим связующим FuelCellMaterials VEH-2 на поверхность твёрдого электролита GDC и отжигали при температуре 1150°C. Исследование симметричной ячейки методом импедансной спектроскопии было выполнено по трехэлектродной схеме подключения в интервале температур 500–900°C и парциальных давлениях кислорода pO_2 от 0.05 до 1 атм. В докладе обсуждаются детали механизма восстановления кислорода на новом материале $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$, где главной лимитирующей стадией реакции восстановления кислорода на LCF-Al2, вероятно, является процесс переноса заряда, протекающий на трехфазной границе газ/электрод/электролит [3].

- [1] Sergey Ya. Istomin, Nikolay V. Lyskov, Galina N. Mazo, Evgeny V. Antipov. *Russian Chemical Reviews* 90(6) (2021) 644-676.
- [2] Lucangelo Dimesso. *Handbook of sol-gel science and technology*. Cham: Springer International Publishing. (2018) 1067-1088.
- [3] B. Kenney, K. Karan. *The Electrochemical Society* 153(6) (2006) 1172.

Сорбция и транспорт молекул воды и лёгких спиртов в оксидах графена

Лесных А.А.¹, Гурьянов К.Е.¹, Елисеев Ан.А.¹, Елисеев Ар.А.²

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

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

lesnyhsasha@yandex.ru

Процессы мембранныго разделения газов и жидкых смесей находят широкое применение в промышленности. К настоящему моменту мембранные широко используются в процессах очистки и опреснения воды, газоразделения, медицине и водородной энергетике. В подавляющем большинстве для процессов разделения используются полимерные мембранные, предельные проницаемости и селективности которых обратно пропорциональны друг другу. В связи с этим, исследование и разработка принципиально нового семейства мембранных материалов является перспективным направлением материаловедения.

Одним из перспективных и хорошо изученных материалов для таких мембранных является оксид графена, представляющий собой лист графена атомарной толщины, покрытый с обеих сторон функциональными группами. Несмотря на огромное количество работ, посвященных использованию оксида графена в качестве мембранных, изучению их микроструктуры и химического состава уделяется недостаточно внимания. В связи с этим механизм массопереноса через мембранные остается слабоизученным.

Для определения количества молекул воды, вошедших в структуру мембранных, использовался метод ИК-спектроскопии при контролируемой влажности потока. Значительное изменение пиков поглощения при 1620 см^{-1} и 3600 см^{-1} позволяет провести количественную оценку абсорбционной емкости оксида графена. С учётом изменения межплоскостного расстояния в процессе сорбции молекул воды, можно оценить количество молекул воды, приходящихся на один атом углерода, при заданном парциальном давлении.

Установлено линейное увеличение равновесного межслоевого расстояния в ОГ с увеличением количества адсорбированной воды (Рис. 1а). Показано, что энергия адсорбции воды в межслоевое пространство оксида графена существенно изменяется с увеличением степени окисленности слоев. Избыточная теплота адсорбции относительно процесса объемной конденсации наблюдается при соотношении С:О <2.5 и составляет до 10 ккал/моль. С помощью моделирования процесса транспорта различных частиц в межслоевом пространстве оксида графена обнаружена значительная разница в

энергиях активации транспорта молекул воды (~ 0.37 эВ/ \AA), метанола (~ 0.48 эВ/ \AA) и протонов (~ 0.24 эВ/ \AA). Рассчитанные сорбционные кривые хорошо описываются в рамках уравнения адсорбции Дубина-Астахова (Рис. 1б).

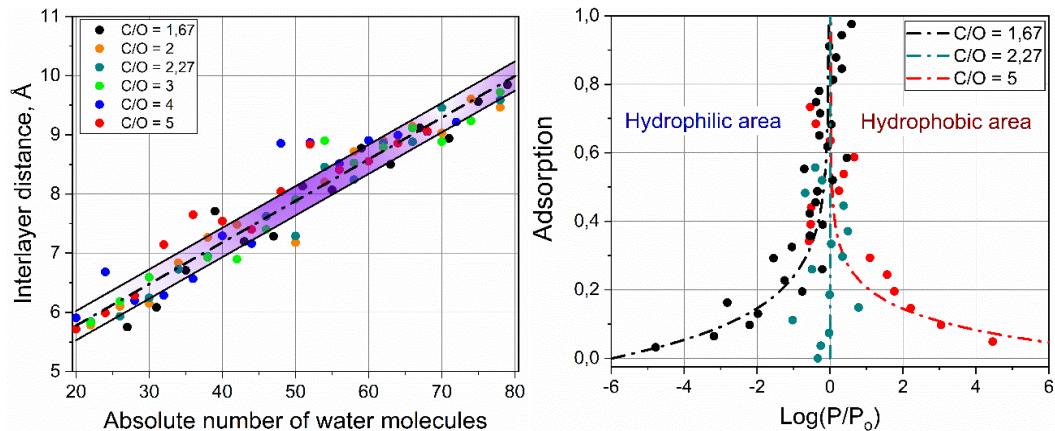


Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния от количества сорбированной воды (а) и кривые сорбции воды в оксид графена с разной степенью окисленности (б).

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

Исследование структуры и механизма образования двойных фосфатов Na-Ce(IV) из нанодисперсного CeO₂

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

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия*

alvoyna@yandex.ru

Нанодисперсный диоксид церия (CeO₂) обладает множеством полезных свойств, таких как: противовирусная и антиоксидантная активность, каталитическая активность за счет высокой удельной поверхности, способность эффективно поглощать УФ излучение и т. д. Благодаря этому он активно применяется в различных сферах промышленности, что приводит к его попаданию и накоплению в окружающей среде. Причем количество выбросов наночастиц диоксида церия на данный момент достигает 10000 тонн в год и с течением времени будет лишь увеличиваться, что может оказывать негативное воздействие на живые организмы и растения [1].

В исследованиях, посвященных экологической судьбе CeO₂, отмечается влияние растворимых фосфатов на свойства наночастиц: растворимость, транспорт, химические и физические свойства [2]. Как правило, в присутствии фосфат-анионов отмечается возможность образования фосфата Ce(III). Однако, структура, состав, свойства и механизм образования фосфат-содержащих соединений церия в условиях окружающей среды до сих пор малоизучены.

Кроме того, церий является главным нерадиоактивным аналогом плутония ввиду близости их ионных радиусов, констант гидролиза и существования в степенях окисления +3 и +4. Диоксиды церия и плутония кристаллизуются в один и тот же структурный тип флюорита с близкими параметрами ячейки. Плутоний обладает высокой радиотоксичностью и входит в состав отработавшего ядерного топлива. Его подвижность и реакционная способность в окружающей среде во многом определяется природой фаз, контролирующих растворимость, в том числе – PuO₂. Поэтому информация о поведении наночастиц диоксида церия в фосфат-содержащих средах может быть полезна для дальнейшего прогнозирования миграционного поведения плутония и оценки экологических рисков.

Целью данной работы стало установление механизма образования, структуры и свойств продуктов переформирования наночастиц диоксида церия в натрий-фосфатных буферных растворах при различных условиях.

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

На первом этапе работы был проведен синтез наночастиц CeO_2 путём быстрого химического осаждения размером 2 нм. Для синтеза фосфатов церия они были подвергнуты гидротермальной (ГТ) обработке в 1 М натрий-фосфатных буферных растворах при $\text{pH}=4,4$ и $\text{pH}=7,7$ и температуре 150, 170, 200°C. Продукты ГТ синтеза были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) с анализом функции распределения пар (PDF), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) и спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи L_3 края Ce (XANES). Растворимость полученных фаз двойных фосфатов натрия-церия была исследована в режиме недонасыщения в 0,01 М NaClO_4 в диапазоне $\text{pH} \sim 2 - 10$. Концентрация церия в растворе в процессе растворения твёрдой фазы контролировалась с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС).

По данным РФА в результате переформирования CeO_2 в натрий-фосфатных буферах независимо от температуры синтеза при разных значениях pH образуются две различные фазы. Положение и интенсивность дифракционных максимумов для образца, полученного при $\text{pH}=7,7$ близки к фазе $\text{Na}_{1,97}\text{Ce}_{1,03}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, известной из литературных данных [3]. Анализ PDF показал, что структуры новых фосфатов Na-Ce(IV), полученных при $\text{pH}=4,4$ имеют каркасный мотив, подобный $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ [4]. По данным РЭМ и ПЭМ, морфология продуктов переформирования CeO_2 в натрий-фосфатных буферах при $\text{pH}=4,4$ представляет собой пластинчатые частицы размером от 200 до 600 нм, состоящие из наностержней. Твердая фаза, образующаяся при $\text{pH}=7,7$, кристаллизуется в виде усеченных гексагональных бипирамид размером от 0,2 до 4 мкм.

По данным XANES во всех продуктах переформирования церий преимущественно остается в степени окисления 4. Растворимость Na-Ce фосфатов в диапазоне $\text{pH} \sim 2 - 6$ значительно ниже растворимости исходных наночастиц CeO_2 в растворах аналогичного состава, что указывает на механизм образования фосфатов церия из исходного диоксида. Переформирование CeO_2 в условиях синтеза происходит именно в связи с большей термодинамической стабильностью образующихся фосфатов.

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

- [1] B. Giese, Fred Klaessig. *Scientific reports* 8(1) (2018) 1565-1583.
- [2] Jessica T. Dahle, Ken Livi. *Chemosphere* 119 (2014) 1365-1371.
- [3] Alexander E. Baranchikov, Taisiya O. Kozlova, Sergey Y. Istomin. *ChemistrySelect* 9(17) (2024) 5322-5337.
- [4] Tatyana V. Plakhova et al. *Chemosphere*, in press.

Влияние на свойства силиката лантана замещения кремния на хром

Лопатин М.Ю.¹, Фёдорова А.А.¹, Морозов И.В.¹, Фёдорова Ю.Е.²,
Капустин Г.И.³, Кнотько А.В.¹, Маслаков К.И.¹, Колесник И.В.¹, Тедеева М.А.¹,
Садыков В.А.²

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

² Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

³ Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Россия

maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Паровая конверсия этанола является альтернативным способом получения водорода, который является энергоёмким и экологически чистым топливом. Одними из перспективных катализаторов данного процесса являются композитные системы, содержащие никель на поверхности различных оксидов и оксидных систем. Для уменьшения образования углерода на поверхности катализатора оксидные системы должны иметь основные центры, а также высокую кислородную подвижность [1]. Данным требованиям хорошо соответствует силикат лантана со структурой апатита, кислородную проводимость которого можно увеличить, например, замещением кремния на хром. Целью нашей работы стал синтез и исследование катализаторов паровой конверсии этанола, содержащих никель в виде NiO на поверхности силиката лантана со структурой апатита, допированного хромом.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0.1 М HNO₃ тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата, нитрата лантана(III), а также реагентов, содержащих натрий и хром (m(H₂O):m(SiO₂)=10, n(La):n(Na):n(Si):n(Cr)=9:1:5.5:0.5). В качестве темплата были использованы β-циклогексстрин (β-CD) и мочевина (U), количество которых было рассчитано по формуле: $\omega = \frac{m_{\beta-CD} + m_U}{m_{\beta-CD} + m_U + m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\%$, где m(β-CD):m(U)=1:3. В качестве реагентов, содержащих натрий и хром, использовались хромат натрия (образец 1), дихромат натрия и нитрат натрия (образец 2), нитрат хрома(III) и нитрат натрия (образец 3). На высушенные и отожжённые при 600 °C (4 ч) образцы пропиткой по влагоёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были отожжены при 600 °C (2 ч). Для улучшения закристаллизованности образцов перед проведением рентгенофазового анализа (РФА) они были отожжены при 800 °C (4 ч). В работе изучалось влияние исходных реагентов, содержащих хром и натрий,

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

на свойства образцов, которые были исследованы методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , а также была изучена каталитическая активность образцов в реакции паровой конверсии этанола.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что после отжига при 800 °C все образцы имеют в своём составе одну фазу, изоструктурную апатитоподобному силикату лантана $La_{9.33}Si_6O_{26}$ (ICDD 49-443).

Исследование методом СЭМ с картированием показало, что распределение La, Ni, Si и Na по поверхности образцов однородное. По результатам РСМА было подтверждено, что распределение элементов по поверхности однородное, а также было выявлено, что содержания La и Ni незначительно превышают теоретические значения, а содержания Cr и Na совпадают с теоретическими значениями.

По результатам РФЭС было установлено, что на поверхности образцов присутствуют все введённые элементы. При этом хром во всех образцах присутствует достоверно только в виде Cr^{+6} . Также в спектрах наблюдаются линии катионов Cr^{+3} , которые, возможно, образуются вследствие восстановления в процессе проведения исследования.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H_2O в He, времени контакта 10 мс и температуре 600 °C. Перед реакцией проводилось восстановление образцов водородом при температуре 600 °C. Все образцы работали стабильно с конверсией EtOH близкой к 100 % и выходом водорода от 38 % до 48 %. При этом наибольший выход водорода наблюдался для образца, при синтезе которого использовался дихромат натрия в качестве источника хрома. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7÷4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1 % CH_4 .

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-72-10034, а также бюджетного проекта AAA-A21-121011390007-7 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН. РФЭС проведена на оборудовании ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы», приобретённом по программе развития МГУ. Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводилось при поддержке ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», национального проекта «Наука» и Программы развития МГУ.

[1] Shuhei Ogo, Yasushi Sekine. *Fuel Processing Technology* 199 (2020) 106238.

**Электрохимически индуцированное осаждение
гидроксида никеля для применения в устройствах
для разделенного электролиза**

Лскавян Д.Н.¹, Комайко А.И.², Никитина В.А.²

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

² *Центр энергетических наук и технологий Сколковского института науки
и технологий, 121205, Москва, Россия*

lskav.david@gmail.com

Водородная энергетика определяется как одно из основных направлений экономического развития ввиду широкого спектра применения водорода в таких областях, как транспорт, промышленность, системы преобразования и хранения энергии. Однако, более 90% водорода в настоящее время производится из невосполнимых ископаемых источников, что сопровождается колоссальными выбросами углекислого газа. Экологически чистая альтернатива – электролиз воды – требует использования драгоценных металлов и дорогостоящих сепарационных материалов, что делает его экономически неэффективным. Предложенная концепция разделенного электролиза [1] позволяет избежать этих недостатков, однако требует поиска медиатора, способного к высокоскоростному перезаряжению на вспомогательном электроде. Одним из наиболее перспективных материалов для такого применения является гидроксид никеля: метод электрохимически индуцированного осаждения на металлическую пену позволяет получать высокопористый активный материал, проявляющий выдающуюся скоростную способность. В связи с этим, целью данного исследования была оптимизация условий осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на пористом носителе для функционирования при высоких токах заряда/разряда.

Электроды с гидроксидом никеля в качестве активного материала были получены методом электрохимически индуцированного осаждения в потенциостатическом режиме в растворе 0.1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на проводящую подложку никелевой пены. Первым этапом исследования стала оптимизация условий осаждения путём варьирования потенциала и времени осаждения. Установлено, что наилучшая стабильность при циклировании в потенциодинамическом режиме в среде 1 М КОН достигается при осаждении в течение 2 минут при потенциале -0.7 В относительно Ag/AgCl (3 М КCl). Эксперимент в режиме гальваностатического циклирования показал, что разрядная ёмкость изготовленного таким способом электрода при увеличении тока в 60 раз (с 0.5 до 30 А/г) составила почти 40% от исходной величины.

Для дальнейшей оптимизации было проведено электрохимически индуцированное осаждение в ячейке Н-типа с прокачкой электролита во время осаждения. Полученный материал показал привлекательную скорость способность: при увеличении тока в 160 раз материал сохранил 75% исходной ёмкости при 0.5 А/г (106 мАч/г), в то время как по данным литературы для наиболее перспективного материала наблюдали падение емкости до 50% при увеличении тока в 10 раз [4].

Морфология осаждённого гидроксида никеля была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По данным СЭМ были сделаны выводы о зависимости морфологии образца от условий осаждения.

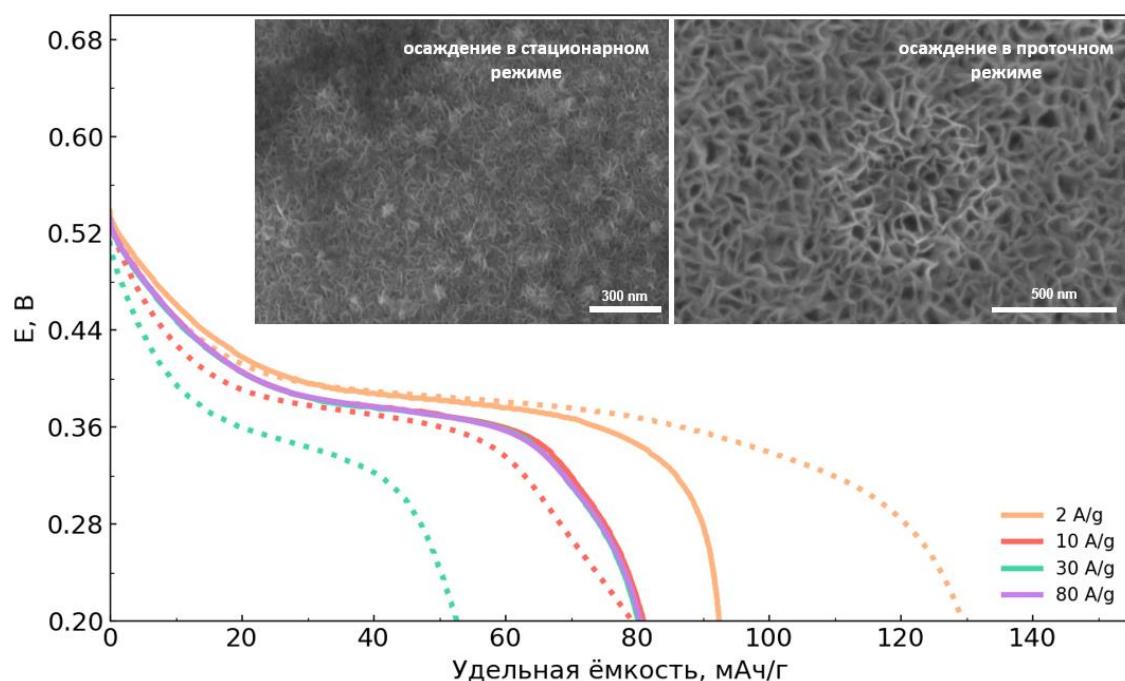


Рис. 1. Гальваностатические кривые электрода Ni(OH)_2 , осаждённого в стационарном режиме в течение 2 минут (пунктирные линии) и в проточном режиме в течение 30 минут (сплошные линии). На вставке приведены микрографии образцов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00317.

- [1] M. Symes, L. Cronin. *Nature Chemistry* 5 (2013) 403-409.
- [2] H. Dotan, A. Landman, Sheehan S.W. *Nature Energy* 4 (2019) 786-795
- [3] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall. *Proceedings of the Royal Society A* 471 (2015) 2174.
- [4] Y. Renet, L. Wang. *International Journal of Chemical Science* 7 (2012) 12236-12243.

Влияние условий синтеза на морфологию наночастиц бёмита – эффективных материалов для сорбции загрязнителей

**Маркарян А.А.^{1,2}, Подурец А.А.¹, Бобрышева Н.П.¹, Осмоловский М.Г.¹,
Вознесенский М.А.¹, Осмоловская О.М.¹, Соколов И.А.²**

¹ Институт химии СПбГУ, 198504, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Санкт-Петербург, Россия

art.markarian@mail.ru

В настоящее время человечество сталкивается с важной задачей по защите и улучшению экологической ситуации на планете, где одной из приоритетных областей является очистка сточных вод. Антибиотики, выделяемые в результате сельскохозяйственной деятельности, функционирования фармацевтических производств и медицинских учреждений, а также в процессе бытового использования, являются одними из наиболее опасных загрязнителей, попадающих в водные ресурсы. Наличие антибиотиков в водоемах может способствовать возникновению резистентных бактерий, что усложняет лечение бактериальных инфекций. Не менее опасными загрязнителями являются красители, в основном, попадающие в воду в качестве отходов текстильной промышленности. Они могут оказывать широкий ряд негативных воздействий на водных обитателей, вплоть до потери фертильности и смерти. Таким образом, легко регенерируемые материалы для концентрации загрязняющих веществ посредством сорбции становятся ключевыми элементами систем очистки воды, что вызывает интерес к их разработке. Мы предлагаем использовать нетоксичный и доступный для промышленного производства бёмит (γ -AlOOH) в качестве сорбента.

Гидротермальным методом при pH 9 были синтезированы две серии наночастиц бёмита (γ -AlOOH). Температура синтеза варьировалась от 140 до 240 °C с шагом 20 °C, а время составляло 2 часа. Чтобы изучить влияние противоиона и силы основания на процесс формирования наночастиц бёмита, для первой серии в качестве источника гидроксил-ионов использовался NaOH, для второй - NH₄OH (S- и A-серии соответственно).

Была проведена комплексная характеризация полученных наночастиц методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ и БЭТ. Все образцы фазовоочистные и имеют пластинчатую форму, при этом наблюдается ожидаемый рост частиц в трех измерениях (от 15, 10 и 5 нм при 140 °C до 70, 35 и 20 нм при 240 °C).

Для определения первоначальной стадии процесса формирования наночастиц суспензия, полученная без гидротермальной обработки, кипятилась

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

в течение длительного времени, эти образцы были названы S0 и A0. В координатах $\ln(t(\text{ч})) - \ln(T(\text{К}))$ была найдена экспонента роста (n). Зависимость $\ln(D^2 - D_0^2)$ (нм) от $1/T$ (К) для обеих серий демонстрирует по 3 участка. В случае S-серии наблюдаются следующие участки: рост ($E_a = 4900$ Дж/моль), плато, рост ($E_a = 1946$ Дж/моль). Для A-серии: рост ($E_a = 764$ Дж/моль), рост ($E_a = 2870$ Дж/моль), плато.

Сравнение размеров кристаллитов, полученных по методике WPPM, и размеров частиц из ПЭМ-микрофотографий показало, что частицы монокристалличны по одному из направлений – толщине, что позволило смоделировать расположение кристаллитов по остальным направлениям в объеме частиц. Установлено, что образцы, полученные в присутствии ионов аммония, демонстрируют большую склонность к коалесценции по сравнению с образцами S-серии. Данная тенденция указывает на большую роль Na^+ в качестве экранирующего иона.

Для проведения сорбционных экспериментов были выбраны образцы, полученные при температурах синтеза 180 и 240 °C, а также полученные из них путем прокаливания частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследование образцов S-серии по отношению к тетрациклином показало результаты в районе 90%, а A-серии для красителей (конго красный, эозин К, хромовый темно-синий) сорбция составила 80+%.

Последним этапом была проверка работоспособности образцов в воде из р. Нева. Сорбция тетрациклических антибиотиков превысила 90% для каждого из антибиотиков, а смесь красителей практически полностью была удалена из раствора.

Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «ВМПИ», «ОЛМИВ», «ИТКН» Научного парка СПбГУ.

Синтез магнитных фотокатализаторов на основе феррита никеля и оксида цинка

Марченко А.А.¹, Немкова Д.И.¹, Сайкова С.В.^{1,2}

¹ Институт цветных металлов СФУ (ИЦМ СФУ), 660025, Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036, Красноярск, Россия

marchenk2004@mail.ru

Одним из методов борьбы с органическими загрязнителями является фотокатализ. На сегодняшний день оксид цинка и диоксид титана являются ведущими фотокатализаторами благодаря своей широкой запрещённой зоне и достаточному времени жизни электронно-дырочных пар. Однако существует проблема отделения этих катализаторов от реакционной среды. Эту задачу можно решить, создавая гибридные наноструктуры на основе ферритов. Например, магнитные композиты $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ легко извлекаются из реакционной среды и могут быть использованы повторно [1].

В данной работе образцы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ были синтезированы с использованием следующего метода. Смешивали порошки NiFe_2O_4 и ZnO в соотношениях, указанных в таблице 1, добавляли 20 мл дистиллированной воды. Полученную смесь гомогенизировали в течение 30 мин, используя ультразвуковую ванну «Сапфир» (60 Вт, 35 кГц), переносили в тигель, высушивали при температуре 80°C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 800 °C.

Табл. 1. Условия получения композитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

№ образца	Образец 1	Образец 2
Мольная доля (χ) ZnO	0,28	0,36
$m \text{ ZnO, г}$	0,058	0,082
$m \text{ NiFe}_2\text{O}_4, г$	0,442	0,418

Для проведения фотокаталитического разложения к 20 мл водного раствора красителя кристаллического фиолетового (0,0125 М) добавляли навеску $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ массой 20 мг, смесь выдерживали в темноте 30 мин для установления равновесия абсорбции/десорбции красителя на поверхности катализатора. Фотокаталитическую реакцию проводили в реакторе, снабженном люминесцентной ультрафиолетовой лампой. После фотокатализа, использованные образцы собирали на магнит, трижды промывали дистиллированной водой и высушивали.

Было проведено фотокаталитическое разложение кристаллического фиолетового под действием NiFe_2O_4 , образца 1, образца 2 (рис. 1). Чистый феррит никеля не проявляет фотокаталитическую активность, а при первичном использовании образцов 1 и 2 степень деструкции составила $\approx 87 \pm 1\%$ и $85 \pm 1\%$ соответственно.

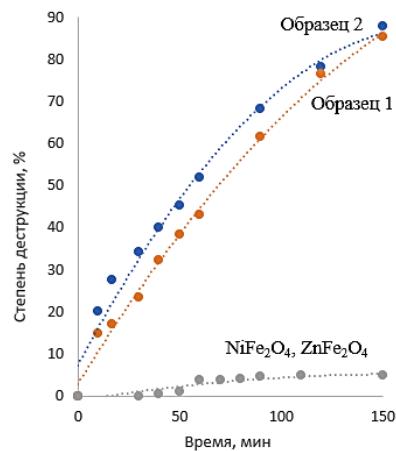


Рис. 1. Зависимость степени деструкции кристаллического фиолетового от времени.

Также было сделано 3 параллели фотокаталитического разложения кристаллического фиолетового с образцами 1 (регенерированный) и 2 (регенерированный) (рис. 2). При повторном использовании с учётом ошибки, степень деструкции за час для образца 1 равна $16 \pm 1\%$, а для образца 2 она равна $17 \pm 1\%$.

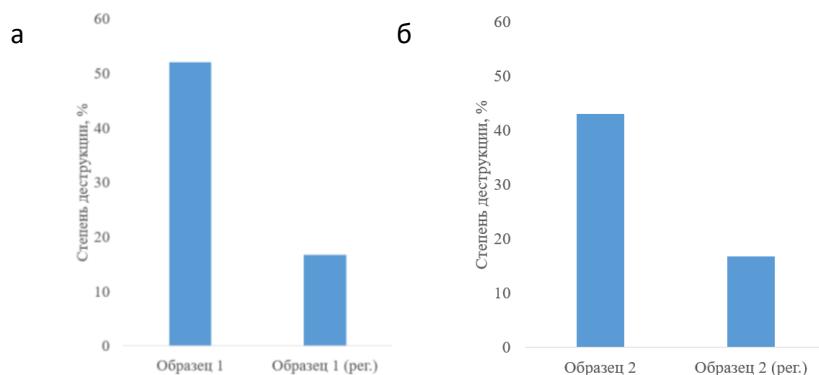


Рис. 2. Степень деструкции кристаллического фиолетового до и после повторного применения образца 1 (а) и образца 2 (б).

Снижение эффективности фотокаталитического разложения кристаллического фиолетового может быть связано с неполным удалением сорбированного красителя с активных мест на поверхности фотокатализатора в ходе простой промывки его водой.

[1] Д. И. Немкова, А. Е. Кроликов, А. Ю. Павликова, С. В. Сайкова, Е. В. Пикурова. Журнал неорганической химии 68(8) (2023) 1011-1020.

Влияние условий синтеза на состав и свойства карбонатов церия

Метленков Н.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

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

metla.nik2901@gmail.com

В последнее время производство диоксида церия, особенно в форме наночастиц, растёт в связи с его применением во многих областях современных технологий (УФ-фильтры, топливные элементы, биомедицина). Такое массовое производство неизбежно ведёт к попаданию и накоплению диоксида церия в окружающей среде, в частности в составе сточных вод [1]. Также церий часто рассматривается как нерадиоактивный аналог для Ru(III, IV), так как имеет степени окисления +3 и +4, кристаллизуется в CeO_2 со структурным типом флюорита с практически идентичными RuO_2 параметрами ячейки: 5,41 \AA и 5,43 \AA для оксида церия и плутония соответственно, и при этом нерадиоактивен. Карбонат – один из важнейших анионов в окружающей среде, который чаще всего встречается в составе подземных вод. В литературе слабо описано поведение Ce, а также Ru(III) в карбонатных средах и карбонат-содержащие твёрдые фазы. Эти данные необходимы для предсказания поведения Ce и Ru в условиях окружающей среды.

Целью работы является установление взаимосвязи между условиями синтеза карбонатов церия и их составом. В ходе работы проводилось осаждение карбонатов церия из растворов солей Ce(III, IV) с помощью NaHCO_3 различных концентраций и мочевины в диапазоне pH 5,0 – 10,5. Результирующие твёрдые фазы подвергались гидротермальной (ГТ) обработке в диапазоне температур 80 – 150 $^{\circ}\text{C}$. Полученные соединения церия были характеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Также в работе была определена агрегативная устойчивость соединений церия путём измерения ζ -потенциала.

В результате работы было установлено, что при $\text{pH} = 7,5$, установившегося в смеси сразу после смешивания растворов Ce(III) с NaHCO_3 при комнатной температуре, одной из доминирующих фаз является $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с морфологией пластинок. При повышении pH реакционной смеси до 10,5 в случае использования 0,5M NaHCO_3 в качестве источника карбонат-анионов, состав твёрдой фазы не меняется, а в случае использования 0,1M NaHCO_3 происходит реакция окисления-разложения и образуется CeO_2 . При этом, ГТ обработка образцов, полученных при $\text{pH}=10,5$, приводит к образованию CeO_2 с морфологией палочек и сфер.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Также установлено, что температура ГТ обработки раствора Ce(III) с NaHCO_3 при $\text{pH} = 5$ оказывает значительное влияние на структуру, состав и морфологию результирующей твёрдой фазы. При 85°C образуется орторомбический CeOHCO_3 в виде палочек. При 120°C – смесь орторомбического и гексагонального CeOHCO_3 , с морфологией расслоившихся палочек и сфер. При повышении температуры гидротермальной обработки до 150°C образуется смесь орторомбического и гексагонального CeOHCO_3 , а также диоксид церия.

Путём измерения ζ -потенциала установлено, что орторомбический CeOHCO_3 имеет низкую агрегативную устойчивость, которая значительно повышается при добавлении к смеси гексагонального CeOHCO_3 и CeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10056.

[1] T. J. Dahle, Y. Arai. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12 (2015) 1253-1278.

Процесс ориентированного присоединения как ключ к созданию эффективного фотокатализатора на основе ZnO

**Мешина К.И.¹, Ткаченко Д.С.¹, Барабанов Н.М.¹, Бобрышева Н.П.¹,
Оスマловский М.Г.¹, Вознесенский М.А.¹, Оスマловская О.М.¹**

¹ *Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Россия*

kmeshina040301@gmail.com

На сегодняшний день степень чистоты сточных вод, поступающих от сельского хозяйства, текстильной промышленной или бытового пользования, вызывает обеспокоенность. Сточные воды загрязнены циклическими органическими соединениями и продуктами их разложения, при этом современные очистные сооружения не полностью справляются с их утилизацией. Так, актуальным становится вопрос о создании фотокатализатора на основе наноразмерного полупроводника, который обладал бы необходимыми свойствами для того, чтобы избавляться от загрязнителей с наибольшей эффективностью. Последняя зависит от формы и морфологии наночастиц, что в свою очередь возможно регулировать при помощи процесса ориентированного присоединения. Данный процесс определен как самоорганизация первичных структурных блоков (далее – ПСБ) в более крупные формирования. Оксид цинка обладает способностью к образованию различных форм при варьировании условий синтеза.

Путем изменения порядка внесения реагентов и времени выдерживания суспензии методом химического осаждения было синтезировано 8 образцов ZnO. Дополнительно для регулирования параметров получаемых продуктов в реакционную среду были внесены ионы разной природы. Полученные продукты представляли собой нанолисты, наноцветки и наностержни. Образцы ZnO были комплексно охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, БЭТ, спектроскопии поглощения, отражения и комбинационного рассеяния.

Для изучения процесса ориентированного присоединения был проведен расчетный эксперимент для оценки взаимодействия поверхности ПСБ друг с другом и с противоионами реакционной среды. Результаты показали, что в общем случае ионы могут оказывать большое влияние на рост частиц, так как их эффективное взаимодействие с гранью (1 0 $\bar{1}$ 0) ПСБ способствует усиленному росту нанообъектов в длину при присоединении ПСБ по граням (0 0 0 1).

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Исследование фотокатализитической активности при видимом свете LED-ламп и адсорбционный эксперимент проводились для суспензий из наночастиц и водного раствора модельного красителя метиленового голубого при постоянном перемешивании. Были зарегистрированы кинетические зависимости, которые позволили сделать вывод о том, что после 90 минут выдерживания эффективности процессов фотодеградации и сорбции находятся в диапазонах 90-97% и 32-40%, соответственно. Для оценки возможности образования активированного комплекса был проведен расчетный эксперимент для поиска энергии взаимодействия разных граней ПСБ с молекулами загрязнителя. Для наноцветков характерно выраженное взаимодействие молекул метиленового голубого с гранями (1 0 $\bar{1}$ 0) ПСБ, при этом активные формы кислорода, необходимые для деградации красителя, генерируются на грани (0 0 0 1). Данные для нанолистов показали, что их протяженность, обусловленная выраженностью граней (1 0 $\bar{1}$ 0), представляет возможным взаимодействие молекул загрязнителя при одновременной генерации активных форм кислорода. Так, обеспечивается лучший доступ молекул метиленового голубого к поверхности, что упрощает формирование активированного комплекса и, в конечном итоге, фоторазложение красителя. В работе показана возможность направленного изменения формы нанообъектов и зависимость фотокатализитической активности наноразмерного полупроводника от соотношения сторон у наночастиц отличающихся форм, выраженных разными кристаллографическими гранями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00220. Исследование выполнено на базе оборудования научного парка СПбГУ, включая «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ВЦ», «МРЦНТ», «ФМИП», «ИТКН», «ДФММФН», «Криогенный отдел», «МРМИ».

Углеродные анодные материалы для гибридных натрий-ионных/натрий металлических аккумуляторов

Перминова О.И.¹, **Муравьев Д.В.**¹, **Бобылёва З.В.**²

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

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

Lesya.perminova@list.ru

В настоящее время активно развивается технология натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые могут стать выгодной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря низкой себестоимости, связанной с распространённостью натрия. В качестве анодного материала для НИА применяют неграфитизируемый углерод, который отличается высокой удельной ёмкостью, хорошей кулоновской эффективностью и простотой синтеза с использованием доступных прекурсоров. Неграфитизируемый углерод можно использовать и для гибридных натрий-ионных/натрий металлических аккумуляторов, так как в литературе представлены случаи увеличения обратимой емкости до 500 мАч/г за счет осаждения металлического натрия на поверхности электрода при потенциале ниже 0 В отн. Na^+/Na . [1] Важной проблемой в разработке гибридной технологии является недостаточная обратимость осаждения металлического натрия, что ухудшает кулоновскую эффективность [2].

В этой работе мы рассмотрели различные углеродные материалы для определения электрохимических характеристик (емкости, кулоновской эффективности и циклируемости) в гибридной системе. Из выбранных углеродных материалов были приготовлены электроды и собраны электрохимические ячейки, было проведено гальванистическое зарядно-разрядное циклирование образцов при плотностях тока от 25 мА/г до 250 мА/г. Для более детального изучения морфологии электродов и осажденного натрия была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ).

В ходе исследования было установлено, что результаты электрохимического осаждения натрия зависят от типа углеродного материала, используемого в качестве электрода. В частности, неграфитизируемый углерод, полученный из лигнина, продемонстрировал высокую кулоновскую эффективность на первом цикле 83,12%, а неграфитизируемый углерод из глюкозы – 90,3%.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-23-20052).

[1] D. Shpalter et al. *Journal of Power Sources* 624 (2024) 235547.

[2] D. Grayson et al. *Nature Energy* 9 (2024) 1161-1172.

Микроструктура аэрогелей SiO_2 , полученных с использованием различных органических растворителей

Полевой Л.А.^{1,2}, Санджиева Д.А.², Баранчиков А.Е.¹

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Россия

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

polevoi.leohnard@yandex.ru

Одним из наиболее эффективных и безопасных методов ликвидации разливов нефти является использование сорбентов. Они должны селективно поглощать нефть, т.е. быть гидрофобными и высокопористыми. Эти свойства демонстрируют аэрогели на основе SiO_2 с CH_3 -группами на поверхности. При этом важен контроль их микроструктуры, осуществить который можно при помощи растворителя на стадии гелирования.

Получен ряд аэрогелей SiO_2 путем согелирования метилтриметоксисилана и тетраэтоксисилана в мольном отношении 1:1 в различных растворителях (вода, этиленгликоль, этанол, изопропанол, *n*-бутанол, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетон, ацетонитрил, этилацетат, диоксан). Синтез аэрогелей осуществляли в максимально близких условиях с целью выявления влияния растворителя на текстурные характеристики материалов. Сушку лиогелей проводили в сверхкритическом CO_2 .

Продолжительность гелирования отрицательно коррелировала с параметром полярности Гансена (δP) растворителя, использованного на стадии золь-гель перехода (табл. 1). В ходе состаривания гелей наблюдали различную степень объемной усадки, полученные аэрогели характеризовались различной геометрической плотностью – от 0.055 г/см³ (синтез в ацетонитриле) до 0.5 г/см³ (синтез в воде). Аэрогели, полученные в этиленгликоле и воде, оказались гидрофильными и характеризовались высокой геометрической плотностью (0.42 и 0.5 г/см³) и относительно низкой удельной поверхностью (250 и 120 м²/г). По-видимому, вода и этиленгликоль способствуют существенно более быстрой переконденсации диоксида кремния в ходе остаривания гелей, в ходе которой поверхность обогащается гидроксильными группами, придающими гидрофильность аэрогелю. Аэрогели, полученные в других растворителях, проявляли гидрофобные свойства ($\theta = 120\text{--}145^\circ$) и характеризовались высокой удельной поверхностью (800-1500 м²/г) и низкой плотностью (< 0.14 г/см³).

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

Геометрическая плотность аэрогелей отрицательно коррелировала с параметром Гансена, характеризующим способность соответствующего растворителя формировать водородные связи (δH). Коэффициент корреляции Пирсона R между геометрической плотностью аэрогеля и параметром δH составил 0.87, а между удельной поверхностью гидрофобных аэрогелей и δH составил +0.88. Ранее отмечали, что при использовании растворителей с высокими значениями δH происходит формирование наночастиц SiO_2 ультрамалого размера [1].

Табл. 1. Текстурные характеристики аэрогелей, полученных с использованием различных растворителей, и параметры растворимости Гансена для соответствующих растворителей.

Растворитель	$\theta, {}^\circ$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	Параметры растворимости Гансена [2]		
					$\delta D, (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$	$\delta P, (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$	$\delta H, (\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$
Ацетонитрил	137	976	0,06	16,2	15,3	18	6,1
Этилацетат	140	780	0,14	6,6	15,8	5,3	7,2
Диоксан	132	1092	0,08	12,0	17,5	1,8	9
ДМСО	137	1045	0,06	16,2	18,4	16,4	10,2
ДМФА	137	1304	0,07	13,8	17,4	13,7	11,3
Бутанол	135	1250	0,06	16,2	16	5,7	15,8
Изопропанол	135	1538	0,07	13,8	15,8	6,1	16,4
Этанол	120	1480	0,10	9,5	15,8	8,8	19,4
Этандиол	0	255	0,43	1,8	17	11	26
Вода	0	122	0,5	1,5	15,5	16	42,3

Гидрофобные аэрогели, полученные в этаноле, пропаноле, бутаноле, ацетонитриле, ДМСО и диоксане, были использованы для сорбции тяжелой нефти ($\rho = 0.875 \text{ г}/\text{см}^3$). Наблюдалась сильная корреляция между общей удельной пористостью $V_{\text{общ}}$ и сорбционной емкостью по нефти ($R = 0.98$). Наибольшую нефтеемкость показал аэрогель, полученный в ДМСО (14 г/г), что превышает емкость по нефти ряда известных материалов на основе силиконовых пен [3]. Кинетика сорбции нефти этим аэрогелем была описана моделями первого и второго порядков. Обе модели показали удовлетворительную применимость ($R^2 > 0.99$), при этом величина начальной скорости сорбции (24 г/г) была сопоставима с фактической (11 г/г) и превышала скорость сорбции нефтепродуктов силиконовыми пенами примерно в 20 раз [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00410.

[1] P. Sivolapov, O. Myronyuk, D. Baklan. *Inorg. Chem. Commun.* 143 (2022) 109769.

[2] G. Wypych. *Handbook of Solvents; ChemTec*, (2001).

[3] E. Piperopoulos, L. Calabrese, E. Mastronardo, S.H. Abdul Rahim, E. Proverbio, C. Milone. *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 1–14.

Сорбционные и фотокаталитические свойства новых мультикатионных слоистых двойных гидроксидов **MgNiCo/AlFeY** и **MgNiCo/AlFeYGd**

Селиверстов Е.С., Лебедева О.Е.

*Институт фармации, химии и биологии, Белгородский государственный
национальный исследовательский университет, 308015, Белгород, Россия*

seliverstov.evgeniy.s@gmail.com

Путём механохимического синтеза с последующей мягкой гидротермальной обработкой и дополнительной докристаллизацией в 1 М раствора Na_2CO_3 получены новые мультикатионные слоистые двойные гидроксиды (СДГ) состава MgNiCo/AlFeY и MgNiCo/AlFeYGd . Мольное соотношение двухзарядных и трехзарядных катионов составляло традиционное для СДГ 3 : 1. Дополнительно был синтезирован образец MgNiCo/AlFeY с соотношением, равным 2 : 1. Внутри групп двух- и трехзарядных катионов соотношения элементов были эквимолярными, за исключением гадолиния, взятого в количестве 10 ат. % от суммы всех трехзарядных катионов. Успешное формирование гидроталькитоподобной структуры и отсутствие посторонних кристаллических фаз было подтверждено методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Сорбционные свойства и УФ-фотокаталитическая деградация были исследованы на модельном красителе метиловом оранжевом.

Изученные образцы продемонстрировали сходный вид кинетических кривых сорбции (рис. 1). Максимальная адсорбция красителя на момент достижения адсорбционного равновесия наблюдалась для образца MgNiCo/AlFeY с $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+} = 2 : 1$.

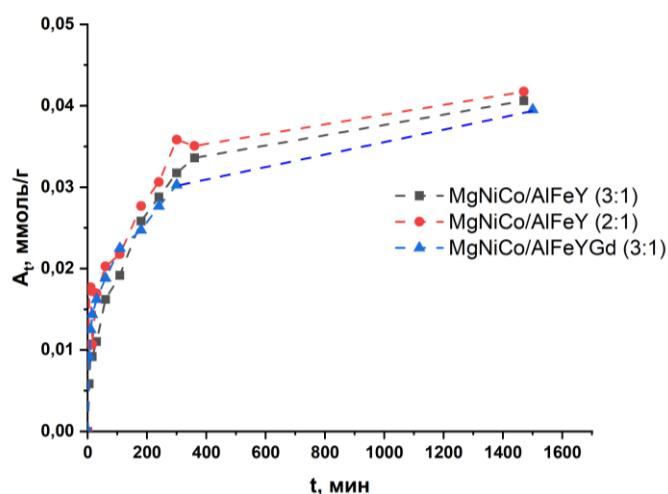


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции метилового оранжевого на мультикатионных СДГ.

Степень фотокаталитической деградации модельного красителя в фотолизной УФ-камере выросла при добавлении в раствор образцов мультикатионных СДГ (рис. 2). Самая высокая степень деградации была отмечена при внесении образца MgNiCo/AlFeY с $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+} = 2 : 1$.

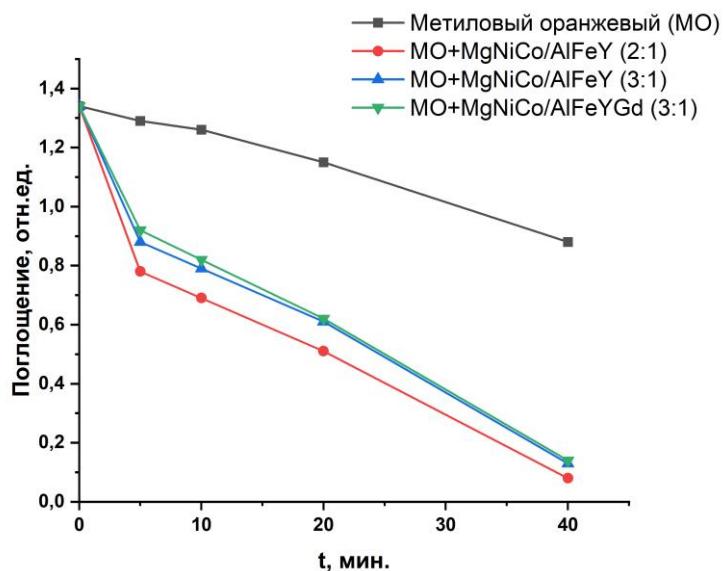


Рис. 2. УФ-фотокаталитическая деградация красителя метилового оранжевого на мультикатионных СДГ.

Таким образом, полученные образцы новых мультикатионных слоистых двойных гидроксидов состава MgNiCo/AlFeY и MgNiCo/AlFeYGd обладают сорбционной и фотокаталитической активностью по отношению к красителю метиловому оранжевому, что позволяет рассматривать очистку воды от органических загрязнителей как область потенциального применения СДГ данного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-00182.

**Дизайн наноразмерных высокоеффективных
фотокатализаторов на основе диоксида олова
с использованием процессов ориентированного
присоединения**

Скрипкин Е.В., Подурец А.А., Бобрышева Н.П.,
Оスマловский М.Г., Вознесенский М.Г., Оスマловская О.М.

Институт химии СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия

skripkin.053@gmail.com

Мировая тенденция ухудшения качества водных ресурсов способствовала развитию фотокаталитического метода в присутствии наноразмерных полупроводников для безотходной очистки. Эффективная фотодеградация подразумевает применение источников ультрафиолетового излучения, в связи с этим использование широкозонных полупроводниковых наночастиц SnO_2 (3.7 эВ) является перспективным материалом для создания фотокатализаторов. Наибольшую угрозу для баланса экосистемы и здоровья человека представляют циклические органические соединения (ЦОС). Известно, что форма катализатора влияет на эффективность фотодеградации ЦОС различной структуры. Ранее в наших работах было показано, что регулирование формы наночастиц SnO_2 проводится с помощью инициирования процесса формирования наночастиц по механизму ориентированного присоединения (ОП), идея которого заключается в том, что две частицы (исходные блоки) могут объединиться в одну при условии совпадения их кристаллографических направлений. Из этого следует, что глубину протекания ОП определяет эффективность срастания исходных блоков, а это, в свою очередь, определяется их структурными параметрами и составом реакционной среды. Целью данной работы является создание подходов к повышению фотокаталитической активности SnO_2 , основанного на варьировании морфологии с помощью механизма ориентированного присоединения.

Методом осаждения были синтезированы наночастицы (исходные блоки) с различными структурными параметрами, полученные в ходе варьирования процедуры введения исходных реагентов и температуры выдерживания продукта. Проведена характеризация комплексом физико-химических методов, таких как РФА, ИК, ПЭМ, включая квантово-химические расчеты и было показано, что исходные блоки представляют собой наносферы диаметром 3 нм и структурой типа рутил.

Полученная суспензия сферических наночастиц была обработана в гидротермальных условиях (ГТО) для инициирования ОП. Изучение морфологии продуктов ОП для 4 исходных блоков с различными структурными

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

параметрами, взятых в различных соотношениях, показало, что в ходе ГТО образуются стержнеобразные наночастицы различного размера. Анализ полученных данных продемонстрировал, что параметры наностержней действительно зависят от структурных параметров исходных блоков. Дополнительно было выявлено, что формирование конечной наночастицы протекает по двум механизмам, что также влияет на морфологические параметры финального продукта.

Тестирование фотокаталитической активности сферических и стержнеобразных наночастиц проведено с использованием красителей различной структуры - Метиленовый голубой, Родамин 6G, Конго Красный. Было установлено, что за 15 минут фотокатализа под воздействием УФ излучения позволяет достичь более 90% разложения загрязнителей. Детальное исследование процесса показало, что наночастицы могут быть использованы для экологической очистки вод.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00408, <https://rscf.ru/project/23-23-00408/>. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.

**Синтез наночастиц M_xO_y/CeO_2 из пористого
координационного полимера, модифицированного
cationами $M = Cu, Fe, Ni$ для окисления угарного газа**

Спасская С.А.¹, Никандров Н.М.², Цымбаренко Д.М.¹

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

² ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

sofylion05@gmail.com

Одним из важнейших промышленных процессов, улучшающих экологию, является окисление угарного газа. В связи с этим существует необходимость в высокоэффективных катализаторах окисления угарного газа, не содержащих дорогих благородных металлов. Известно, что наночастицы CeO_2 являются катализаторами реакций окисления, в том числе реакции окисления CO. В качестве прекурсора для получения наночастиц диоксида церия можно использовать $[(CH_3)_2NH_2]_2[Ce_2(BDC)_4(DMF)_2](H_2O)_2$, сокращенно – Ce-MOF (H₂BDC – терефталевая кислота, DMF – N,N-диметилформамид). Ce-MOF – пористый координационный полимер, который имеет большую удельную площадь поверхности. Известно, что эффективность катализаторов зависит от их удельной площади поверхности. Наночастицы CeO_2 , полученные путем отжига Ce-MOF, – имеют удельную площадь поверхности – 182 м²/г, что является высоким показателем. Это делает перспективным метод получения наночастиц CeO_2 из Ce-MOF для дальнейшего их использования в катализе. Так же Ce-MOF можно модифицировать катионами металлов для получения катализаторов различных реакций. Ce-MOF является анионным координационным полимером – катионы, расположенные внутри пор, компенсируют отрицательный заряд металло-органического каркаса, обеспечивая общую электронейтральность. За счет катионного обмена удается достичь большей равномерности распределения катионов активной фазы (Cu/Fe/Ni) по поверхности носителя (CeO_2).

В ходе данной работы методика, опубликованная в литературе [1], была модифицирована. В результате время синтеза Ce-MOF было значительно сокращено с 48 ч. до 2 ч. за счет проведения реакции в стакане при комнатной температуре, а не в сольвотермальных условиях. Было установлено, что порядок смешивания реагентов влияет на продукт синтеза. Так при добавлении соли церия [2] к терефталевой кислоте образуется фаза Ce-MOF, однако при добавлении терефталевой кислоты к соли церия образуется терефталат церия (III).

В ходе работы Ce-MOF был модифицирован катионами железа, меди, никеля из расчета $M_xO_y:CeO_2 = 1:16$ по массе. Установлено, что увеличение

соотношения $M_xO_y:CeO_2$ ($M = Fe, Cu, Ni$) приводит к аморфизации каркаса, что может быть связано с частичным замещением катионов церия. Выявлено, что адсорбция катионов активной фазы из раствора протекает практически полностью – фактическая массовая доля активной фазы оказалась близка к расчетной, предположительно – вследствие протекания катионного обмена.

Катализаторы, полученные отжигом модифицированного Ce-MOF, были протестированы в реакции окисления угарного газа. Наиболее высокая конверсия и скорость превращения CO наблюдалась при использовании CuO/CeO_2 . Максимальная скорость реакции составила $93,8 \text{ ммоль}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г кат}^{-1}$ при температуре 340°C . Для упрощения фазового анализа катализатора CuO/CeO_2 был проведен отжиг образца $Cu@Ce-MOF$ на воздухе при 1000°C . Рентгенограмма продукта приведена на рисунке 1. Установлено, что отжиг приводит к образованию оксидов меди различного состава.

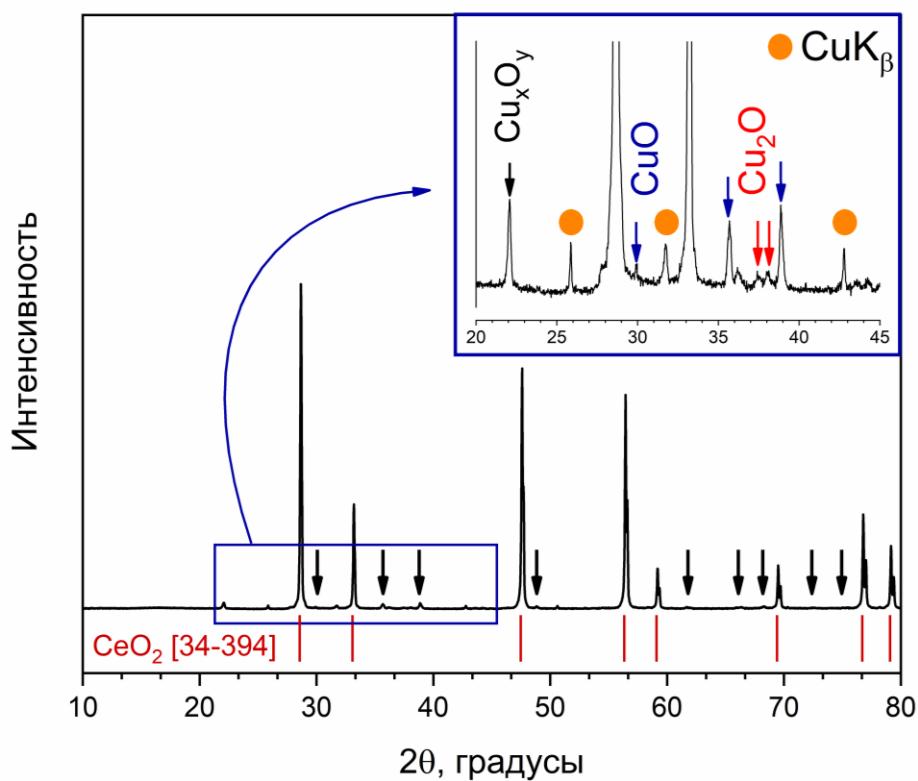


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Cu@Ce-MOF$, отожженного на воздухе при 1000°C .

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

- [1] D. Grebenyuk, M. Shaulskaya, A. Shevchenko, M. Zobel, M. Tedeeva, A. Kustov, I. Sadykov, D. Tsymbarenko. *ACS Omega* 8(50) (2023) 48394–48404
- [2] D. Grebenyuk, M. Zobel, M. Polentarutti, L. Ungur, M. Kendin, K. Zakharov, P. Degtyarenko, A. Vasiliev, D. Tsymbarenko. *Inorganic Chemistry* 60(11) (2021) 8049–8061

Графитовая фольга с гидрофобным покрытием на основе продуктов конденсации тетраэтоксисилана в органических растворителях

Сюнякова С.М.¹, Дивицкая Д.А.¹, Иванов А.В.¹

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

safiya2002s@yandex.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) является пористым углеродным материалом, который образуется при термической обработке окисленного графита и может быть спрессован в графитовую фольгу (ГФ) различной плотности. В свою очередь, ГФ используется как уплотнительный материал для трубопроводов в нефтепереработке и атомной энергетике [1]. ГФ может проявлять гидрофильтные свойства, что обусловлено наличием в ТРГ остаточных кислородных групп, формирующихся в процессе его получения [2]. Гидрофильтность ухудшает герметизацию из-за проникновения жидкости в поры вещества, что может приводить к утечкам водных растворов и их негативному влиянию на окружающую среду. Таким образом, целью работы является повышение гидрофобности ГФ посредством нанесения покрытия на основе тетраэтоксисилана, сконденсированного в различных растворителях.

ТРГ был получен при температуре 800 °С из окисленного графита (ОГ) на основе нитрата графита. Нитрат графита в свою очередь был получен электрохимическим способом, путем анодного переокисления графита в 60% растворе HNO_3 и химическим способом путем взаимодействия графита с дымящей HNO_3 в массовом соотношении С: $\text{HNO}_3 = 1:0,8$. ТРГ прессовался в ГФ с плотностью 1,0 г/см³. Угол смачивания водой ГФ на основе электрохимического и химического нитрата графита составил 61° и 70°, соответственно. Таким образом, ГФ проявляет гидрофильтные свойства.

Гидрофобные покрытия были получены путем конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропаноле, ацетоне и гептане в присутствии недостатка воды и аммиачного раствора. Методом СЭМ показано, что покрытие имеет вид кластеров, размер которых увеличивается в ряду растворителей: изопропиловый спирт – ацетон – гептан, т.е. с уменьшением полярности растворителя.

Для исследования структуры покрытия отдельно были получены порошки сконденсированного ТЭОС путем упаривания пропиточного раствора. На рентгенограммах данных веществ наблюдается рентгеноаморфное гало малой интенсивности при ~ 23°, которое соответствует аморфному SiO_2 . ИК-спектроскопия частиц на основе ТЭОС, сконденсированного из разных

растворителей, показала наличие связей Si-O-Si, которые формируют внутреннюю решетку частицы. В ходе процесса гидролиза-конденсации на поверхности частицы образуются группы Si-OH, о наличие которых свидетельствует пик на ИК-спектрах при $\sim 930 \text{ см}^{-1}$. Также широкий пик при $900-1200 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие Si-O-C связей помимо Si-O-Si, что связано с наличием Si-OC₂H₅ групп. Наличие данных групп является следствием неполного гидролиза ТЭОС, проводящегося в присутствие недостатка воды. Кислородные группы в ТРГ и ГФ, которые остаются при термообработке окисленного графита, локализованы на границах кристаллитов. Частицы сконденсированного ТЭОС с гидрофобными этокси-группами покрывают графитовую матрицу с кислородными группами, образуя гидрофобное покрытие (рис. 1).

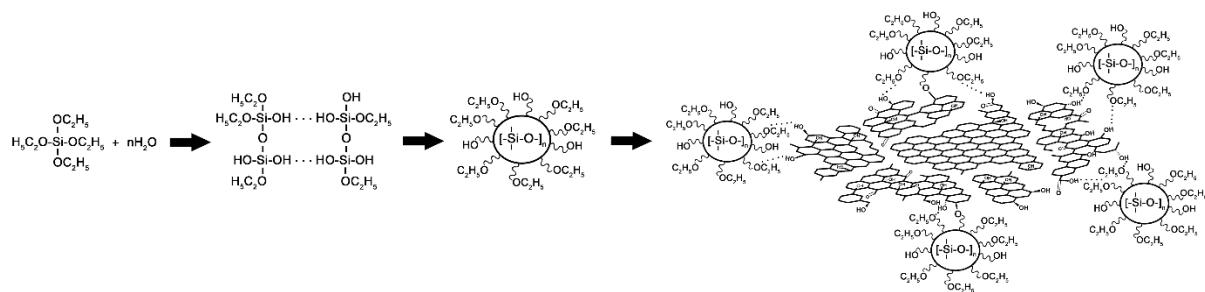


Рис. 1. Схематическое изображение графитовой матрицы с покрытием на основе ТЭОС.

Угол смачивания водой ГФ с нанесенным покрытием увеличивался до $85-89^\circ$ и $81-92^\circ$, соответственно, для ГФ на основе электрохимического и химического нитрата графита. При этом, ГФ с покрытием, полученным из изопропанолового раствора ТЭОС, характеризовалась меньшим углом смачивания водой в сравнении с покрытием, полученным в ацетоне или гептане, что связано с большей полярностью растворителя и ускорением процесса гидролиза ТЭОС.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

- [1] A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, M.S. Manylov, A.N. Kirichenko, I.L. Kalachev, A.P. Malakho, V.V. Avdeev. *Journal of Materials Science* 56 (2021) 4197–4211.
- [2] A.V. Ivanov, D.A. Divitskaya, M.A. Lavrin, A.V. Kravtsov, S.I. Volkova, N.V. Maksimova, I.L. Kalachev, A.N. Kirichenko, N.B. Rodionov, A.P. Malakho, V.V. Avdeev. *Adsorption* 30 (2024) 755-767.

Регулирование фотокаталитической активности наночастиц состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ путём изменения параметров оболочки ZnO

Ткаченко Д.С.¹, Желтова В.В.¹, Мешина К.И.¹, Бобрышева Н.П.¹,
Оスマловский М.Г.¹, Вознесенский М.А.¹, Оスマловская О.М.¹

¹ Институт химии СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Россия

dmirty.tka12@gmail.com

Актуальной проблемой современных городских агломератов является загрязнение сточных вод различными органическими загрязнителями. Среди этих загрязнителей наиболее распространёнными являются антибиотики и красители, которые попадают в водные ресурсы из предприятий лёгкой промышленности, животноводческих ферм, медицинских учреждений и обыкновенных домохозяйств. Повсеместное присутствие этих веществ в сточных водах создаёт значительные проблемы для устойчивости окружающей среды и здоровья человека. Именно поэтому одной из задач национальной цели «Экологическое благополучие» является снижение к 2036 году в два раза объёма неочищенных сточных вод, сбрасываемых в основные водные объекты. В связи с этим встаёт вопрос о разработке эффективного

Перспективным методом решения этой проблемы является фотокаталитическое разложение загрязнителей под действием УФ- или видимого излучения в присутствии наноразмерных полупроводниковых фотокатализаторов. Однако их применению препятствуют низкая эффективность разделения заряда и сложность отделения порошкообразного фотокатализатора от очищаемой среды. В данной работе мы предлагаем использовать наночастицы типа «ядро-оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, в которых ядро магнетита позволяет легко их отделять при помощи магнита, а наличие гетероперехода обеспечивает эффективное разделение заряда.

Для реализации задачи была разработана оригинальная методика на основе легко масштабируемого и недорогого метода осаждения, которая путём варьирования порядка введения реагентов в реакционную среду и нагрева последней позволяет получать наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ с оболочкой разной степени кристалличности и толщины. Полученная серия образцов была охарактеризована методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ПЭМ, РФЭС, Мёссбауэрской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, а также спектроскопии поглощения и отражения. Результаты комплексной характеризации показали,

что структура наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ описывается последовательностью слоёв магнетита (Fe_3O_4), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и $[\text{0001}]\text{-ZnO}$. Варьирование условий синтеза позволяет контролировать состав промежуточного слоя при образовании оболочки за счёт двух процессов — давления оболочки на ядро и перекристаллизации самого ядра.

Согласно проведённым измерениям фототока, оболочка ZnO приводит к значительно более эффективному разделению образующихся под действием УФ-излучения электронов (e^-) и дырок (h^+). Это приводит к тому, что фотокаталитическая активность разложения красителя нафтолового зелёного увеличилась с 20 % для ядер Fe_3O_4 до 51 — 77 % для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ за 1 ч в зависимости от образца. Наибольшую фотокаталитическую активность проявили образцы с наименьшей толщиной оболочки ZnO . Это связано с тем, что в случае более тонких оболочек образующиеся e^- и h^+ легче достигают поверхности наночастиц и образуют активные формы кислорода. Из них наиболее значимую роль в фоторазложении красителя играют h^+ и O_2^- : первые координируют отрицательно заряженные ионы красителя на поверхности фотокатализатора, а вторые затем окисляют части лиганда.

Фотокаталитическая активность оптимального образца в серии достигла 92 % через 35 мин УФ-облучения в отсутствие перемешивания реакционной среды. Результат оказался стабилен через 7 циклов повторного использования фотокатализатора. Отделение его коммерчески доступным Nd-магнитом с полем 300 Э показало такой же результат, как и отделение центрифугой в течение 3 мин с ускорением $10000 \times g$, а тест на выживаемость инфузорий в присутствии $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ подтвердил отсутствие токсичности полученного материала. Всё это открывает широкие перспективы для более эффективной очистки сточных вод от циклических органических загрязнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00220. Результаты исследования опубликованы в журнале *Applied Surface Science* (DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160873). Автор благодарит ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного парка СПбГУ.

Вакуумное ионно-лучевое напыление плёнок оксида индия-олова для перовскитных солнечных элементов

Чувилева В.М.¹, Судаков А.А.¹, Тарасов А.Б.¹

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

varvara.chuvileva@gmail.com

Потенциальной альтернативой кремниевым солнечным элементам (СЭ) признаны СЭ на основе гибридных перовскитов. Рекордное значение эффективности данных устройств составляет 26,7% для однопереходных и 34,6% для тандемных СЭ. Важным компонентом всех СЭ являются прозрачные электроды, преимущественно изготавливаемые из оксида индия-олова (ITO), благодаря их высокой прозрачности (>80%), химической стабильности, а также низким удельному сопротивлению ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Ом*см) и показателю преломления [1].

Самым распространенным методом получения тонких пленок ITO со стороны стеклянной подложки (т.е. верхних прозрачных электродов) является магнетронное напыление. Однако, использование данного метода для нанесения нижнего прозрачного электрода приводит к снижению эффективности работы ввиду повреждения органических функциональных слоев СЭ, которое обычно связывают с бомбардировкой подложки заряженными высокоэнергетическими частицами [2]. Одним из перспективных методов нанесения ITO в более мягких условиях, является вакуумное ионно-лучевое напыление. Данный метод позволяет получить пленки материала с наиболее близкими характеристиками, что и для магнетронного напыления.

Целью данного исследования стала разработка методики вакуумного ионно-лучевого напыления тонких пленок ITO в качестве нижних прозрачных электродов для перовскитных солнечных элементов.

В ходе работы была получена зависимость оптоэлектронных свойств ITO от давления кислорода в камере и толщины пленок. При увеличении давления кислорода в камере от $2,3 \cdot 10^{-4}$ до $6,4 \cdot 10^{-4}$ мбар удельное сопротивление пленок увеличивается от $7,0 \cdot 10^{-4}$ до $18,2 \cdot 10^{-4}$ Ом*см соответственно, поверхностное сопротивление увеличивается от 34 до 71 Ом/кв. Средняя прозрачность пленок практически не изменяется в исследуемом диапазоне давления кислорода и составляет >94 % в ближнем ИК и >84% в видимом диапазоне. При увеличении толщины пленки ITO от 245 до 565 нм ее поверхностное сопротивление уменьшается с 30,5 до 12,6 Ом/кв, а удельное сопротивление практически не изменяется и составляет около $7,1 \cdot 10^{-4}$ Ом*см, что свидетельствует о том, что электропроводные свойства объемного материала не меняются в заданном диапазоне толщин. При этом средняя

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

прозрачность пленки уменьшается с 96% до 88% в ближнем ИК и с 88% до 82% в видимом диапазоне.

С целью увеличения проводимости электродов была проведена их модификация путем нанесения тонкого подслоя меди (1-7 нм) перед напылением ITO. Уменьшение поверхностного сопротивления наблюдается только при толщинах подслоя меди более 3 нм, что свидетельствует о том, что в диапазоне 1-3 нм получаемая плёнка меди не связная. Одновременно с этим прозрачность пленок Cu/ITO значительно ниже пленок чистого ITO. При нанесении слоя меди толщиной 2 нм средняя прозрачность понижается до 65%.

Были собраны тестовые первовскитные СЭ с 3 видами электродов: Cu_{150нм}, ITO_{200нм}, Cu_{2нм}/ITO_{200нм} с архитектурой: Стекло/ITO/РТАА/Перовскит/C₆₀/BCP/Электрод/SiO₂/Инкапсуляция, максимальный стабилизированный КПД которых составил 15,79%; 4,06%; 14,34% соответственно. Из данных вольтамперных характеристик было выявлено, что СЭ с электродами на основе ITO_{200нм} обладают более высоким последовательным сопротивлением и более низким шунтирующим сопротивлением, что свидетельствует о травлении транспортных слоев в процессе ионно-лучевого напыления ITO. СЭ с электродом Cu/ITO демонстрируют более высокую эффективность благодаря тому, что слой меди играет роль буферного слоя, защищая СЭ от воздействия высокоэнергетических частиц при напылении ITO. Однако, его существенным недостатком является значительное снижение прозрачности электрода.

[1] G.T. Chavan et al. *Nanomaterials* 13(7) 2023 1226.

[2] E. Aydin et al. *Matter* 4(11) 3549–3584.

Получение тонких пленок гибридных перовскитов методом дозирующего лезвия для изготовления крупноформатных солнечных элементов

Шварцберг М.А.¹, Ординарцев А.А.¹, Тарасов А.Б.^{1,2}

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

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

novikovma@my.msu.ru

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) представляют собой новый тип фотовольтаических устройств, где в качестве светопоглощающего слоя применяют гибридные органо-неорганические перовскиты. Эти устройства обладают рядом преимуществ: высокой эффективностью, простотой в производстве, возможностью создания на гибких подложках благодаря малой толщине слоев, а также отсутствием необходимости в дорогостоящих материалах и оборудовании. Однако существующие методики производства часто не обеспечивают высокую эффективность при масштабировании на большие площади. В связи с этим одной из ключевых задач для коммерциализации ПСЭ является разработка новых масштабируемых методов формирования светопоглощающего слоя.

На сегодняшний день в большинстве случаев для получения тонких пленок перовскита используются различные растворные методы. В отличие от классического метода спин-коатинга, альтернативный метод дозирующего лезвия позволяет создавать элементы большой активной площади ($> 10 \text{ см}^2$) с высокими значениями КПД. Несмотря на преимущества данного метода, для коммерческого производства пленок большой площади чаще используется метод щелевой фильтры, который требует сложного и дорогостоящего оборудования. По этой причине щелевая фильтра применяется лишь после тщательной оптимизации процесса с использованием дозирующего лезвия [1].

Целью данной работы является изучение влияния различных параметров нанесения методом дозирующего лезвия и состава раствора на оптоэлектронные характеристики получаемых крупноформатных пленок перовскита смешаннокатионного и -анионного состава.

В ходе работы было проведено исследование влияния различных параметров нанесения и содержания перекристаллизующего модификатора в растворе на морфологию пленок перовскитов большой площади ($> 6 \text{ см}^2$). После анализа литературных данных был выбран перовскит состава: $\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{Cs}_{0,05}\text{Pb}(\text{I}_{0,90}\text{Br}_{0,10})_3$ (MA^+ – катион метиламмония CH_3NH_3^+ ; FA^+ – катион формамидиния $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$), демонстрирующий наибольшую

эффективность и операционную стабильность. Принцип синтеза плёнок заключается в равномерном распределении раствора перовскита по поверхности подложки при движении с постоянной скоростью дозирующего лезвия с азотной пушкой, вызывающей кристаллизацию плёнки. В качестве параметров были выбраны: давление N_2 азотной пушки, высота и скорость перемещения лезвия, и концентрация перекристаллизующего модификатора – хлорида метиламмония (MACl) в растворе [2].

Было показано, что замедление скорости движения лезвия приводит к уменьшению пористости пленки что было установлено методом РЭМ. Данное наблюдение связано с несколькими факторами. В первую очередь при уменьшении скорости распределения происходит утоньшение слоя раствора, что описывается теорией Ландау-Левича [3]. Помимо этого, при увеличении скорости перемещения газовой пушки уменьшается скорость испарения растворителя. Обнаружено, что при низком давлении азотной пушки (<1,25 бар) происходит медленная кристаллизация сольватов, что приводит к образованию большого количества полостей при отжиге. При высоком давлении (> 2 бар) на первом этапе кристаллизации на поверхности образуется плотный слой перовскита засчет быстрого испарения растворителя, который препятствует дальнейшему удалению остатков растворителей. Установлено, что добавление MACl в раствор прекурсора способствует уменьшению пустот между подложкой и слоем перовскита засчет перекристаллизации пленки в ходе отжига. Однако при увеличении содержания перекристаллизующего агента > 20 % наблюдается образование периодического градиента по толщине, что связано с увеличением вязкости раствора.

В результате оптимизации были изготовлены солнечные элементы с рекордной эффективностью 14,6 % и архитектурой ITO/Me-2PACz/PTAA/перовскит/C₆₀/BCP/Cu/MgF₂/стекло.

Таким образом, в данной работе установлено влияние различных параметров нанесения, а также содержания модификаторов на морфологию получаемых пленок перовскита. На основе полученных зависимостей изготовлены солнечные элементы с эффективностью > 14 %.

[1] Z. Hongwei et al. *Advanced Materials* 36 (2023) 2306466.

[2] W. Zhaojin et al. *Communications Materials* 5 (2024) 1.

[3] S. Severin et al. *Solar RRL* 7 (2023) 14.

СЕКЦИЯ II.
Наноматериалы, сенсоры
и диагностика

Композитные сцинтилляционные волокна на основе нанокластеров меди(I) для рентгеновской визуализации с высоким разрешением

Беликова Д.Е.¹, Сайджонов Б.М.,², Хасанов Б.Е.², Баяндири М.², Бакр О.²

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

² *Научно-технологический университет имени короля Абдаллы,
23955, Тувал, Саудовская Аравия*

belikova.daria123@gmail.com

С момента своего появления в начале 20 века сцинтилляторы использовались в широком спектре областей, включая обнаружение ионизирующего излучения, медицинскую визуализацию и системы визуализации безопасности. Применение сцинтилляторов в рентгеновской визуализации особенно важно, поскольку оно позволяет получать высококачественные изображения живых тканей и других материалов неинвазивным способом, используя низкие дозы рентгеновского излучения. Однако использование наиболее часто применяющихся плоскопанельных сцинтилляционных детекторов ограничивает возможности трехмерной рентгеновской визуализации, поскольку они, по сути, генерируют двумерную проекцию объекта на плоскость сцинтиллятора. Это ограничение может отрицательно повлиять на качество изображений и объем информации, которую можно извлечь из визуализации. В отличие от них, сцинтилляторы в компьютерной томографии (КТ) обеспечивают полную визуализацию, но требуют высоких доз, представляющих риск для здоровья.

Для решения этих проблем в последние годы предложено несколько подходов. Одним из таких методов является конформное изображение, предполагающее использование сцинтилляторов, соответствующих форме объекта, для получения трехмерных проекций. На сегодняшний день большинство исследований в этой области были сосредоточены на гибких сцинтилляторах. Другим методом получения многоракурсных изображений объектов и тканей является динамическая рентгеновская визуализация, при которой объект вращается перед источником излучения для съемки нескольких плоскостей. До сих пор большинство исследований в области динамической визуализации сталкивались с трудностями, связанными либо с недостаточным световым выходом и необходимостью более высоких уровней экспозиции для получения изображений, либо с ограничениями в разрешении.

Одним из материалов, хорошо подходящих для задачи быстрой рентгеновской визуализации с высоким разрешением, является нанокластерные стекла (NCG) – аморфные материалы, состоящие из нанокластеров Cu(I), Mn(II)

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

или других металлов с органическими лигандами, получающиеся путем быстрого охлаждения соответствующих расплавов. В последние годы многочисленные исследования выявили их выдающиеся свойства, включая высокий световой выход и короткое время затухания, а также возможность изготовления сцинтилляторов различных форм из расплавов при низких температурах. Однако одна из основных проблем заключается в экологической стабильности активного материала, так как некоторые виды NCG склонны к деградации под воздействием воздуха и влаги. Для решения этой задачи можно использовать полимерные инкапсулирующие материалы, создавая композитные структуры. Одной из перспективных форм данных композитных материалов являются сцинтилляционные волокна. С момента их появления в начале 21 века показано, что такие волокна обладают высокой стабильностью, гибкостью и эффективностью как сцинтилляционные материалы, что делает их подходящими для создания сцинтилляторов произвольной формы. Более того, интеграция сцинтилляционных волокон с определенными полимерами упрощает производство нитей для 3D-принтеров, обеспечивая экономически эффективное изготовление сцинтилляторов.

Данная работа посвящена получению композитных полимерных сцинтилляционных волокон на основе галогенидного стекла $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Et})_4]$. Используя упрощенный метод формования расплава, были получены волокна длиной более 10 метров. В качестве наиболее подходящего полимера был выбран нейлон-12, оптимизация методики синтеза позволила получить однородные волокна с содержанием до 50 мас.% сцинтилляционного стекла, что значительно выше, чем сообщалось ранее в других работах, посвященных композитным сцинтилляционным волокнам. Согласно данным элементного анализа и флуоресцентной микроскопии, структура волокон представляет собой нейлоновую матрицу, легированную активным материалом, а также фазово-разделенные микроканалы стекла.

Полученные волокна демонстрируют высокий световой выход до 35000 фотонов/МэВ, пространственное разрешение 36 пар линий/мм и линейный отклик в зависимости от мощности дозы рентгеновского излучения (0,02–4,63 мкГр/с). Предел обнаружения рентгеновского излучения при этом составляет 19,9 мкГр/с при отношении сигнал/шум 3. Данное значение в 2,5 раза ниже мощности дозы, необходимой для обычной медицинской диагностики (5,5 мкГр/с).

Продемонстрировано, что уникальные сцинтилляционные свойства данного материала позволяют эффективно использовать его для динамической рентгеновской визуализации. Помимо этого, нейлон-12 возможно применять в качестве филамента для 3D печати, что в перспективе позволит изготавливать сцинтилляционные экраны сложной формы.

Материалы на основе TiO_2 , модифицированного Nb(V) и RuO_x , для селективного детектирования аммиака

Богданова А.П.¹, Кривецкий В.В.¹

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

aleksandra.bogdanova@chemistry.msu.ru

Обнаружение аммиака на уровне миллионных долей является важной задачей как для контроля загрязнений в атмосфере, так и анализа дыхания. Содержание NH_3 в выдыхаемом человеком воздухе может выступать в качестве биомаркера для диагностики и отслеживания заболеваний почек и печени [1]. Устройства машинного обоняния на базе металлоксидных газовых сенсоров открывают возможность для массовой экспрессной медицинской диагностики за счет малых габаритов и относительно низкой стоимости. Однако, практическое применение подобной технологии требует высокой долговременной стабильности сенсорных характеристик чувствительных элементов. Диоксид титана является в этом отношении перспективным материалом, однако обладает рядом недостатков: высоким электрическим сопротивлением и низкими сенсорными сигналами. Данная работа посвящена улучшению чувствительности TiO_2 к аммиаку за счет химического модифицирования и изучению механизма сенсибилизации.

Материалы на основе TiO_2 с 4 мол % Nb были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и пропитывались растворами ацетилацетоната рутения (III) в метаноле с последующим отжигом со скоростью 1,2 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 500 $^{\circ}\text{C}$. В результате получены образцы с 0;0,5;1;2 моль % Ru, которые в дальнейшем были изучены комплексом физико-химических методов: рентгеновской дифракцией (РФА) и термопрограммируемой десорбцией аммиака, совмещенной с масс-спектрометрией (ТПД-МС). Сенсоры были изготовлены вручную с использованием микронагревательных элементов, представляющих собой диэлектрическую пластину ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1,5x1,5 мм) толщиной 150 мкм с платиновыми нагревательным элементом и контактами для измерения сопротивления. Сенсорные свойства материалов были исследованы по отношению к набору неорганических и органических газов в сухом воздухе: NH_3 20 млн⁻¹, триметиламин 1 млн⁻¹, H_2 20 млн⁻¹, CO 20 млн⁻¹, NO 4 млн⁻¹, CH_3OH 20 млн⁻¹ и ацетон 20 млн⁻¹.

Легирование 4 мол% Nb(V) нанокристаллического TiO_2 позволяет снизить сопротивление на порядок, что облегчает практическое применение в качестве сенсора. Материал с таким содержанием ниобия показал лучший сенсорный отклик (в сравнение с образцами содержащие 0 мол%, 1 мол%

и 2 мол% Nb) и может работать при относительной влажности 90%[2]. Рутений в металлической или окисленной форме является популярным компонентом как катализаторов разложения или окисления аммиака, так и сенсоров, поэтому в качестве модифицирующей добавки для повышения селективности к NH_3 был выбран RuO_x .

С помощью метода ТПД-МС показано, что в результате разложения аммиака образуется водород и восстанавливает оксид рутения на поверхности до металла, который может выступать в роли катализатора и улучшать сенсорный отклик. Результаты сенсорных измерений демонстрируют увеличение сенсорных характеристик по отношению к азотсодержащим основаниям. При этом наибольший сенсорный отклик наблюдается для образца с 0,5 мол% Ru (в сравнении с 1 и 2 мол% Ru), что можно объяснить увеличением дисперсности, а значит площади поверхности оксида рутения, доступной для восстановления до металлического состояния.

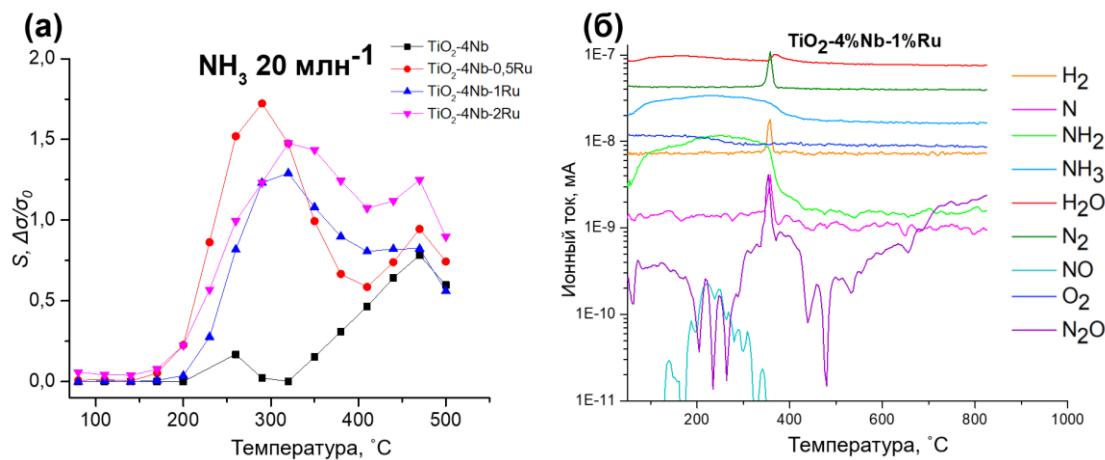


Рис. 1. (a) Сенсорный сигнал по отношению к NH_3 от температуры
 (б) Изменение ионного тока для частиц с разным m/z при ТПД аммиака с поверхности образца от температуры

[1] H. Zhao, L. Liu, X. Lin, J. Dai, S. Liu, T. Fei, T. Zhang. *ACS Sens.* 5(2) (2020) 346–352.

[2] D. Kuranov, V. Platonov, N. Khmelevsky, I. Bozhev, S. Maksimov, M. Rumyantseva, V. Krivetskiy. *ChemistrySelect* 7(36) (2022) e202202644.

Сорбционные свойства нанокристаллического гидроксолактата иттрия по отношению к анионным красителям

Голикова М.В.¹, Япрынцев А.Д.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119071, Москва, Россия*

mrgolikova@yandex.ru

Карбоксилаты редкоземельных элементов обладают выраженными люминесцентными свойствами, которые можно модулировать путем изменения структуры комплекса, природы лиганда и внешнего окружения. Последнее используется для создания люминесцентных сенсоров, которые позволяют обнаруживать различные ионы металлов, анионы или нейтральные молекулы, собирающиеся на поверхности твердофазных карбоксилатов РЗЭ. Для применения материала в качестве люминесцентного сенсора важно наличие высокой удельной поверхности, так как это увеличивает интенсивность аналитического отклика. В 2021 году был впервые получен нановолокнистый гидроксолактат иттрия, который обладает высокой удельной поверхностью ($75 \text{ м}^2/\text{г}$) [1], в т.ч. способный использоваться как матрица для люминесцирующих катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в видимой области спектра. Важным шагом в создании новых сенсорных материалов на основе гидроксолактата иттрия стало исследование его сорбционных свойств по отношению к анионным красителям.

Целью данной работы стало исследование сорбции модельных объектов органических анионов (красителей индигокармина и метилоранжа) на нановолокнистом ксерогеле гидроксолактата иттрия. Для достижения цели был решен ряд задач, включая проведение взаимодействия ксерогеля гидроксолактата иттрия с водными растворами индигокармина и метилоранжа различных концентраций, определение концентраций красителей растворов после взаимодействия с сорбентом с помощью УФ-видимой спектроскопии, математическое описание полученных данных. Анализ состава и структуры сорбента после взаимодействия с красителями методами РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии.

Математическое описание адсорбции индигокармина на ксерогеле из гидроксолактата иттрия наилучшим образом соответствует ленгмюровской мономолекулярной модели ($R^2 = 0.99$), а не полимолекулярной по Фрейндлиху ($R^2 = 0.89$). Предположительно, лимитирующая стадия процесса – химическая адсорбция в монослой с емкостью $Q_m = 0,64 \text{ ммоль/г}$ или 298 мг/г . Сорбция метилового оранжевого гидроксолактатом иттрия отличается большим вкладом взаимодействий сорбат-сорбат. Сила взаимодействия индигокармина

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

с сорбентом (гидроксолактатом иттрия) оказалась в несколько раз выше, чем у метилоранжа, о чем свидетельствует сравнение констант сорбции Ленгмюра K_L (4468 л/моль для индигокармина против 1410 л/моль для метилоранжа). При этом емкость монослоя по уравнению Ленгмюра оказывается выше ($Q_m = 1,1$ ммоль/г или 360 мг/г), чем в случае индигокармина. Указанные отличия можно отнести к меньшему размеру молекулы метилового оранжевого по сравнению с молекулой индигокармина, а также к меньшей величине заряда молекулы метилового оранжевого (одна сульфогруппа) по сравнению с индигокармином (две сульфогруппы).

Согласно результатам РФА при взаимодействии с индигокармином гидроксолактат иттрия превращается в новую фазу при наличии даже небольшого количества индигокармина ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М), что указывает на хемосорбцию. Новые рефлексы не соотносятся с чистым индигокармином. В то же время, дифрактограмма ксерогеля, который подвергался воздействию метилового оранжевого с самой высокой концентрацией ($C = 9 \cdot 10^{-4}$ М), идентична исходной. По ИК-спектрам ксерогеля после сорбции индигокармина наблюдается изменение состава образца, в то время как волокнистая nanoструктура по данным электронной микроскопии не подвергается изменению.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] A.D. Yapryntsev et al. *RSC advances* 11(48) (2021) 30195-30205.

Материалы на основе модифицированного TiO_2 для детектирования H_2S

Гребенкина А.А., Хисметов А.М., Кривецкий В.В.

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

nastya.greb@yandex.ru

Детектирование сероводорода, являющегося высокотоксичным соединением с низкими значениями ПДК, в окружающем воздухе является важной экологической задачей с точки зрения выявления источников загрязнений и мониторинга климатических изменений. Полупроводниковые газовые сенсоры на основе нанокристаллического диоксида титана продемонстрировали высокую чувствительность и селективность по отношению к сероводороду при температурах, близких к комнатной.

Ранние исследования показали, что легирование Nb(V) позволяет увеличить электропроводность TiO_2 и облегчает работу с сенсором на его основе [1]. Диоксид титана также обладает высокой стабильностью характеристик при долговременной работе [2]. Синтезированы TiO_2 , TiO_2 , легированный 4 мольн. % Nb(V) методом распылительного пиролиза в пламени, в качестве прекурсоров использованы изостеароилизопропилат Ti(IV) и 2-этилгексаноат Nb(V). Pt в количестве 1 масс. % введена методом пропитки раствором $\text{Pt}(\text{acac})_2$ с последующим термическим разложением в ходе плавного нагрева до 500°C со скоростью 10°C/мин и выдержкой при температуре 10 часов. Характеристики материалов, полученные методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, БЭТ приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики материалов.

Материал	$W_{\text{ан}}/W_{\text{пут}}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}, \pm 10\%$	$d_{\text{ан}}/d_{\text{пут}} (\text{ОКР}, \text{нм})$
TiO_2	4.3	27	47/45
$\text{TiO}_2\text{-4Nb}$	4.5	20	43/39
$\text{TiO}_2\text{-1Pt}$	3.6	23	65/51
$\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$	5.0	24	52/50

Преобладающей фазой во всех материалах является анатаз. Зарегистрирован рефлекс (111) металлической Pt в образцах $\text{TiO}_2\text{-1Pt}$ и $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$. Платина находится на поверхности легированного диоксида титана в виде агломератов с диаметром 30-60 нм, что подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Большинство частиц $\text{TiO}_2\text{-4Nb}$

имеют диаметр 30-50 нм, однако встречаются и крупные сферические зерна с диаметром более 1 мкм.

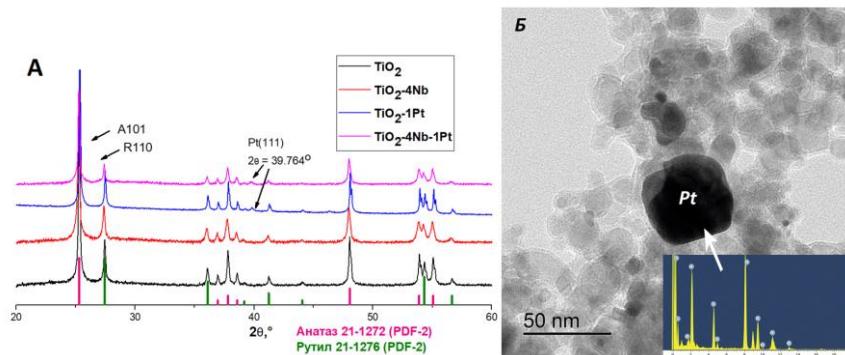


Рис. 1. А) Дифрактограммы материалов на основе TiO_2 из серии; Б) Агломерат из частиц платины на поверхности TiO_2 -4Nb на микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Сенсорные сигналы по отношению к сероводороду (0.3 ppm) выражены как в темновых условиях, так и в условиях активации УФ-излучением с длиной волны 365 нм. Фотоактивация позволяет усилить величину сенсорного отклика чистого TiO_2 и уменьшить рабочую температуру.

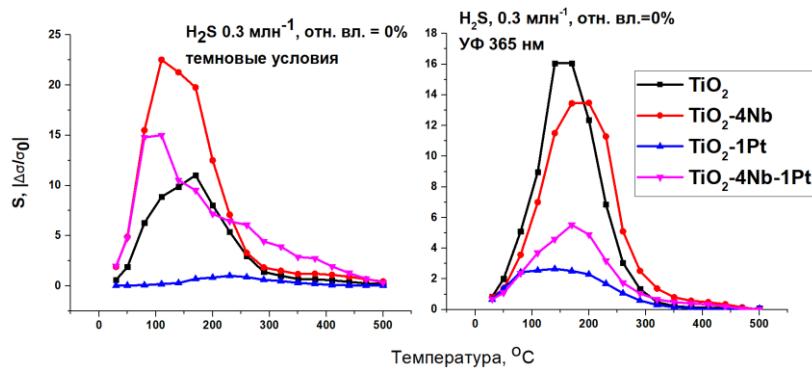


Рис. 2. Зависимости величин сенсорных откликов по отношению к H_2S от температуры в темновых условиях и в условиях фотоактивации.

Показано, что добавка платины негативно сказывается на стабильности сенсорного сигнала, предположительно, вследствие процессов отравления платины сероводородом. С помощью термопрограммируемой десорбции сероводорода и продуктов его окисления показано, что сенсорный сигнал формируется благодаря окислению H_2S до SO_2 , причем на материалах, модифицированных платиной, имеется два типа каталитических центров: частицы Pt и собственные центры TiO_2 .

[1] D. Kuranov, V. Platonov, N. Khmelevsky, I. Bozhev, S. Maksimov, M. Rumyantseva, V. Krivetskiy. *ChemistrySelect* 7 (2022) e202202644.

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

Темплатный синтез массивов свободностоящих наностержней золота для задач фотоники

Давиденко Н.К.¹, Сотничук С.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}, Новиков В.Б.³,
Загравский А.К.³ Мурзина Т.В.³

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

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

³*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Nikolaykdvd763@gmail.com

Интерес ученых всё больше привлекают метаматериалы – искусственно созданные композитные материалы, состав и периодическая структура которых определяют уникальные, не встречающиеся в природе оптические свойства [1,2]. Примером подобных систем служат гиперболические метаматериалы (ГММ) на основе плазмонных массивов наностержней в диэлектрической матрице. В спектрах пропускания таких сильно анизотропных структур наблюдаются два минимума, отвечающие колебаниям электронов вдоль (ENZ) и поперёк (ENP) длинной оси наностержней. ENP зависит преимущественно от химического состава материала, а ENZ – от его структуры, длины наностержней и объёмной доли металла [2]. Помимо этого, положением ENZ можно управлять, изменяя диэлектрическую проницаемость среды вокруг наностержней. В данной работе рассматривается получение ГММ на основе наностержней золота (Au-NWs) в диэлектрической матрице анодного оксида алюминия (АОА) методом темплатного электроосаждения (ТЭ). Частичное растворение матрицы и заполнение пространства между стержнями различными средами позволяет управлять оптическим откликом метаматериала. Важной задачей являлось обеспечение вертикального расположения наностержней после частичного удаления темплата с сохранением прозрачности образца для изучения оптических свойств.

В ходе работы были получены пористые темплаты АОА толщиной 35 мкм, имеющие средний диаметр пор 35 нм и среднее расстояние между порами 100 нм. При помощи ТЭ из коммерческого электролита золочения Экомет 04-3Г при потенциале $-1,0$ В были изготовлены Au-NWs различной длины от 250 до 1900 нм. Плотность заряда осаждения составляла 394 мКл/мкм \cdot см 2 . После удаления сплошного Au слоя, выполняющего роль токосъёмника, нанокомпозит с массивом Au наностержней приклеивали по периметру к предметным стёклам, чтобы ограничить необходимую область растворения АОА в 30 мМ растворе NaOH. Далее освободившееся пространство между Au-NWs заполняли водой, этанолом, глицерином

или ематическими жидкими кристаллами 5CB, которые претерпевают фазовый переход при 38 °C, превращаясь из одноосной оптической среды в изотропную.

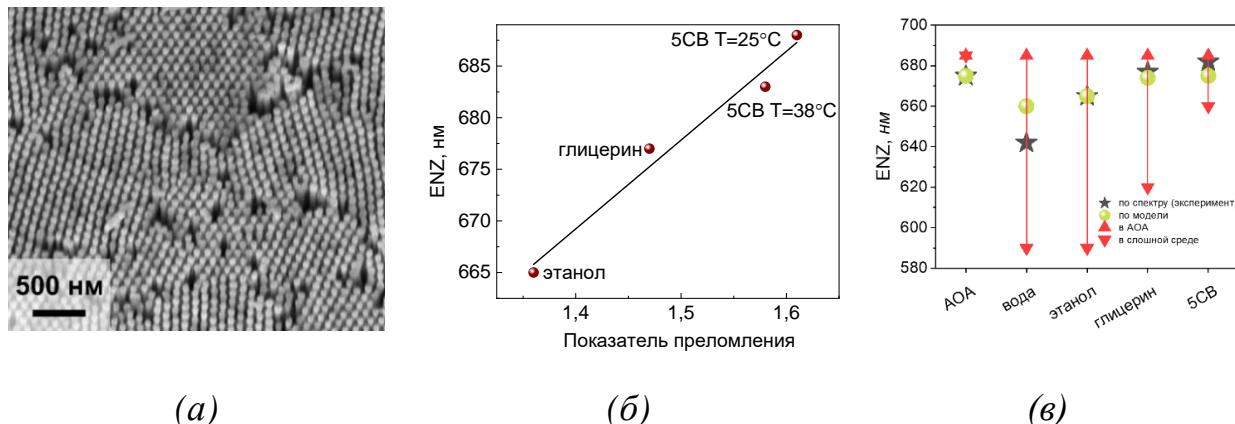


Рис. 1. РЭМ-изображение выступающих наностержней Au-NWs после частичного растворения темплаты АОА в течение 30 минут (а). Зависимость положения ENZ от показателя преломления в различных средах для образца с длиной Au-NWs 650 нм, и длиной выступающей части 100 нм (б). Моделирование положения ENZ в рамках модели эффективной анизотропной среды Максвелла Гарнетта (в).

В работе продемонстрирована возможность управления оптическими свойствами ГММ на основе Au-NWs как за счёт изменения их длины, так и с помощью замены среды, окружающей металлические наноструктуры. Средняя скорость растворения матрицы АОА, рассчитанная на основе РЭМ-изображений, составляет 4 нм/мин (рис. 1а). С ростом длины Au-NWs от 435 до 1260 нм ENZ смещается в длинноволновую область на 15 нм. При увеличении показателя преломления среды, окружающей ГММ, положение ENZ также смещается в область больших длин волн со скоростью 86 нм/RIU (рис. 1б), что делает такие структуры перспективными для создания материалов с управляемыми свойствами, а также оптических сенсоров. Оптические свойства ГММ были описаны в рамках модели эффективной среды (Максвелла Гарнетта): полученные данные по спектрофотометрии и моделированию согласуются друг с другом (рис. 1в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-10176.

- [1] Damm S. et al. *Plasmonics*. Springer Science and Business Media 9(6) (2014) 1371–1376.
 [2] T. Stefaniuk et al. *Advanced Materials* 35(34) (2023) 2107023.

Структурирование пленок анодного оксида алюминия для создания планарных сенсоров горючих газов

**Дербенев В.А.¹, Калинин И.А.^{1,2}, Плешаков Г.А.¹, Росляков И.В.¹,
Напольский К.С.^{1,2}**

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

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

deabaderb@gmail.com

Анодный оксид алюминия (АОА) — пористый материал с высокоупорядоченной структурой, который благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в современной микроэлектронике, в том числе при создании термокаталитических газовых сенсоров. Использование АОА в качестве материала подложки для микронагревателей открывает новые возможности для разработки надежных и высокоэффективных сенсорных устройств. Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность работы и унификацию характеристик таких сенсоров, является возможность структурирования АОА с высоким пространственным разрешением.

Целью данной работы является разработка методики фотолитографического структурирования пористых пленок анодного оксида алюминия для создания микронагревателей, являющихся основой для планарных термокаталитических сенсоров.

Пористые пленки АОА были получены путем анодирования в 0,3 М растворе $H_2C_2O_4$. Анодирование электрохимически отполированной алюминиевой фольги толщиной 100 мкм проходило при напряжении 100 В, температуре 0,5 °C и перемешивании 400 об/мин. Были получены пленки АОА толщиной 34 мкм. Далее на поверхность образца методом магнетронного напыления наносили жертвенный слой хрома толщиной 140 нм. Затем методом спинкоатинга формировали пленку фоторезиста AZ 5214E толщиной около 2 мкм. Экспонирование фоторезиста проводили через фотошаблон требуемой геометрии в контактном режиме, доза излучения составила 118 мДж/см², время проявления 35 с. Для удаления хрома с незащищенных маской фоторезиста областей использовали раствор 0,20 М $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ + 0,42 М $HClO_4$. После этого на поверхность образца методом магнетронного напыления наносили слой платины толщиной 200 нм. Затем производили удаление фоторезиста в ультразвуковой ванне и селективное травление хрома с помощью указанного выше травителя. В результате на поверхности АОА была сформирована пленка платины в виде двумерного микронагревателя в форме меандра (Рис. 1а).

Вторую фотолитографию проводили по аналогичной методике. Структурирование АОА осуществляли в 0,6 М растворе H_3PO_4 при температуре 60 °С и перемешивании 300 об/мин в течение 18 минут. Использованная методика химической фотолитографии позволяет структурировать пленку АОА с высоким пространственным разрешением (Рис. 1б). РЭМ изображения показали, что поверхность платины после структурирования осталась неповрежденной: отсутствуют сквозные дефекты, вызванные химическим травлением на стадии удаления хрома (Рис. 1в). РСМА подтвердил полное удаление хрома с поверхности образца после его химического травления (Рис. 1г).

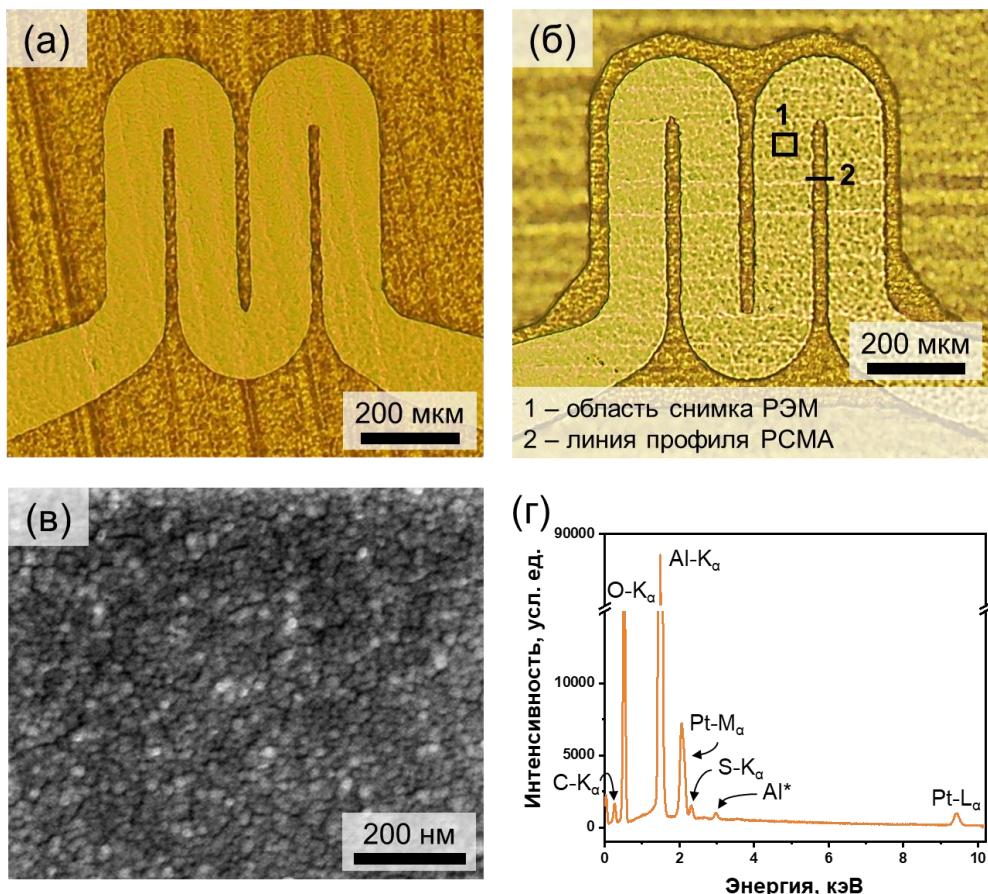


Рис. 2. Изображение оптического микроскопа поверхности платинового меандра, изготовленного на поверхности АОА до (а) и после (б) структурирования АОА. РЭМ изображение поверхности платины (в) и РСМА спектр (г), полученные с областей, обозначенных на панели (б).

Разработанная методика с использованием жертвенного слоя хрома позволяет проводить структурирование АОА в мягких условиях с высоким пространственным разрешением. Успешное формирование платиновых меандров на поверхности АОА без повреждений металлической пленки демонстрирует совместимость предложенной методики с процессом получения планарных термокатализитических сенсоров.

Наноструктуры электрокатализаторов восстановления H_2O_2 на основе берлинской лазури с управляемой микропористостью

Казакова К.А.¹, Дубов Л.А.¹, Комкова М.А.²

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

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

kkazakova190800@mail.ru

Наиболее эффективным (электро)катализатором восстановления H_2O_2 , сочетающим высокую активность и селективность в присутствии O_2 , является каталитически синтезированная берлинская лазурь (БЛ) [1]. С одной стороны, данный эффект достигается за счёт синтеза БЛ в условиях максимальной каталитической активности. С другой стороны, использование H_2O_2 в качестве восстановителя приводит к образованию микропористого материала, что снижает диффузионные ограничения в объёме катализатора. В работе для синтеза материалов катализаторов с управляемой микропристостью предложен метод темплатного синтеза в присутствии различных гидропероксидов, а также подход синтеза из реакционных смесей с различными соотношениями концентраций солей железа в исходной реакционной смеси.

Темплатный каталитический синтез электрокатализитических покрытий и наноструктур БЛ осуществляли путем восстановления растворимого комплекса феррицианида железа (III) пероксидом водорода, а также трет-бутилгидропероксидом и 2-бутанонгидропероксидом, выступающих в качестве молекулярных темплатов. Методом адсорбции БЭТ установлено, что, тогда как средний размер пор для наноструктур, полученных традиционным методом, составляет около 8 Å, для частиц, синтезированных в присутствии H_2O_2 , характерно также наличие пор с диаметром 1.6 нм, для частиц, синтезированных в присутствии 2-бутанонгидропероксида – 3.1 нм, а с трет-бутилгидропероксидом – 36 нм. Таким образом, предложенный подход действительно позволяют регулировать микропристость синтезируемого материала.

Для сравнения химических составов образцов, полученных в присутствии различных гидропероксидов, проведено *in situ* спектроэлектрохимическое исследование с использованием рамановской спектроскопии. Установлено, что для покрытия, синтезированного путем смешения Fe^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (традиционным методом), соотношение интенсивностей пиков $I([Fe(CN)_6]^{n-})/I([Fe(CN)_5(OH_2)]^{n-})$ примерно в 2 раза выше, чем для образцов, полученных каталитически в присутствии гидропероксидов. Согласно данным

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

спектроэлектрохимических измерений, восстановление берлинской лазури до менее устойчивой, но каталитически активной формы берлинского белого сопровождается увеличением доли $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{n^-}$ в структуре катализатора. При этом для всех синтезированных образцов достигается предельное значение $I([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n^-}) / I([\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{n^-})$ около 1.5. Установлено, что по сравнению с характеристиками, полученными для катализаторов в присутствии пероксида водорода, использование 2-бутанон-гидропероксида обеспечивает увеличение чувствительности до 2 раз, которая составляет $1.1 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ по отношению к гидропероксиду-тепмплату и $1.3 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ по отношению к H_2O_2 .

С целью синтеза наноструктур БЛ с контролируемой дефектностью использованы реакционные смеси с различным соотношением солей железа. Исследована электрокатализическая активность покрытий на основе полученных структур в зависимости от количества адсорбированного электрокатализатора. Для образцов, полученных как традиционным, так и катализитическим методом в присутствии H_2O_2 , коэффициент чувствительности линейно зависит от $\Gamma_{\text{БЛ}}$, достигая насыщения при больших количествах адсорбированного материала, что вероятно, обусловлено ограниченным транспортом электронов через интерфейс БЛ/электрод. При этом для малых количеств адсорбированной БЛ (до $5 \text{ нмоль} \cdot \text{см}^{-2}$) катализитический синтез обеспечивает увеличение чувствительности до 3 раз по сравнению с традиционным методом синтеза. Для образцов, синтезированных катализитически, эффект увеличения электрокатализической активности проявляется и в случае больших $\Gamma_{\text{БЛ}}$: максимальные значения чувствительности достигают $0.86 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, что до 30% выше, чем для образцов, синтезированных традиционным методом. При этом более высокие значения (до 40%) характерны для образцов, полученных в десятикратном избытке $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, что, вероятно, связано с неполной координацией железа атомами азота в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-10015.

[1] M.A. Komkova, E.E. Karyakina, A.A. Karyakin. *Journal of American Chemical Society* 140(36) (2018) 11302–11307.

**Синтез и исследование свойств гибридных
нанокомпозитов с разделением зарядов на основе
квантовых точек CdSe и нанодисперсного ZnO**

Карпич Ф.А., Скрыпник М.Ю., Васильев Р.Б.

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

feliks.karpich@chemistry.msu.ru

На сегодняшний день гибридные материалы на основе квантовых точек (КТ) и полупроводниковых оксидов находят широкое применение в оптоэлектронике при разработке осветительных приборов и дисплеев устройств. Данные системы имеют высокие квантовые выходы люминесценции, узкие спектры испускания и стабильность оптических свойств, что вызывает научный интерес в разработке подходов к получению гибридных материалов.

Объектом исследования данной работы стали гибридные нанокомпозиты, состоящие из КТ CdSe, покрытых органическим лигандом в качестве карбоновой кислоты, и нанодисперсного ZnO.

Синтез КТ CdSe проводился с использованием коллоидного метода с тщательным контролем размера частиц посредством оптической спектроскопии и времени синтеза. В качестве стабилизирующего лиганда использовалась длинноцепочечная олеиновая кислота (ОА), с последующим её обменом на короткоцепочечный *N*-ацетил-*L*-цистеин, содержащий SH группу для связывания с КТ CdSe и карбоксилатную группу для связывания с ZnO. Обмен и сшивание лигандов подтверждалась ИК-спектроскопией. Размер КТ, рассчитанный по спектру поглощения, составил 3,5 нм.

Наночастицы ZnO были получены путём добавления к раствору ацетата цинка в диметилсульфоксиде раствора триметилгидроксида аммония в метаноле. Оптическая спектроскопия ZnO показала интенсивную полосу поглощения при 325 нм, что характерно для полупроводника с шириной запрещённой зоны 3,8 эВ.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа было выявлено, что КТ CdSe не содержат примесных ионов, а соотношение Cd:Se = 1:1. Также по проведенной порошковой дифракции ZnO было доказано, что полученный материал содержит только одну фазу – вюрцита; при этом все рефлексы оказались уширены, что подтвердило наноразмерность полученных частиц. По формуле Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов, который составил 3 нм.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Таким образом, коллоидным методом был синтезирован нанокомпозитный материал, состоящий из КТ CdSe и наночастиц полупроводникового ZnO с переносом заряда. Проведенные исследования элементного, фазового состава и оптических свойств указывают на перспективное развитие данного направления и актуальность полученных нанокомпозитов.

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

[1] Y. Sun et al. *Chemical Record* 19 (2019) 1729–1752.

[2] A. Issac, S. Jin, T. Lian. *Journal of American Chemical Society* 130 (2008) 11280–11281.

Композитные сцинтиляционные экраны на основе гибридных бромомanganатов как детекторы рентгеновского излучения

Кузнецов К.М., Фатеев С.А.

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

kirillkuz210801@gmail.com

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

Предпосылками для применения материала в качестве эффективного сцинтилятора являются сочетание высокого квантового выхода фотолюминесценции, минимального поглощения собственной эмиссии, а также наличия в составе тяжёлых элементов, эффективно поглощающих рентгеновское излучение. Ряду заявленных требований отвечает пока малоизученный класс тройных галогонеманганатов. Таким образом, целью данной работы стал подбор и оптимизация методики создания сцинтиляционного экрана на основе бромомanganатов, обладающих перспективными оптическими свойствами (в частности, высокими квантовыми выходами, большим Стоксовым сдвигом и высокими световымиходами рентгенолюминесценции). В качестве объекта исследования был выбран гибридный бромомanganат $TEA_2Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br_4$, легированный цинком (TEA^+ = тетраэтиламмоний).

$TEA_2Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br_4$ был синтезирован в виде поликристаллического порошка. Анализ его оптических свойств показал, что он обладает рекордным значением квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) близким к 100%, характеризующийся также Стоксовым сдвигом около 70 нм.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

TEA₂Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br₄ также обладает большим временем жизни возбужденного состояния, равным 0.38 мс.

Одной из важных характеристик сцинтилляторов является линейный коэффициент ослабления (л.к.о.) ионизирующего излучения, характеризующий способность сцинтиллятора поглощать ионизирующие излучение. При этом повышение толщины сцинтиллятора приводит к повышению коэффициента поглощения и, как следствие, увеличению интегральной интенсивности спектра рентгенолюминесценции (иРЛ). Однако увеличение толщины материала будет усиливать вклад самопоглощения и приводить к большим потерям испускаемого излучения при регистрации РЛ. Таким образом, для каждого материала необходимо определение оптимальной толщины для достижения максимальных значений иРЛ.

Для этого были исследованы серии полимерных композитов на основе TEA₂Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br₄, этилвинилацетата (ЭВА) и полистирола (ПС) с различными значениями приведенной толщины сцинтиллятора (толщина композита, приходящаяся только на объем сцинтиллятора). Так максимум иРЛ под возбуждением полным спектром медного анода локализован в диапазоне приведенных толщин от 240 до 640 мкм для ПС и выше 300 мкм для ЭВА. Так же можно наблюдать снижение иРЛ с увеличением полной толщины композита, что связано с большим вкладом рассеяния в объеме материала.

Полученные прототипы сцинтилляционных экранов из гибридного бромоманганата TEA₂Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br₄ показали превосходящую по сравнению с коммерческим стандартом фторида кальция (20000 фотонов/МэВ) рентгенолюминесценцию со световым выходом 26000 фотонов/МэВ, что говорит о перспективных рентгенолюминесцентных свойствах полученного материала. Показано, что метод является перспективным для получения сцинтилляционных экранов, но требует дальнейшей оптимизации.

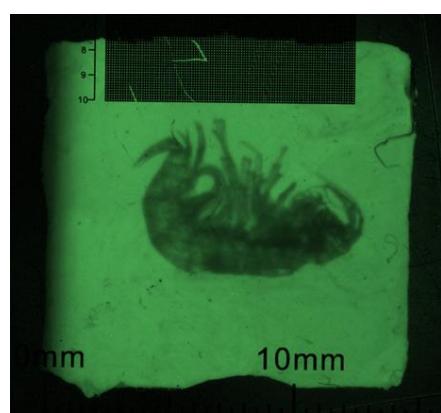


Рис. 1. Рентгеновское изображение, полученное на прототипе сцинтилляционного экрана на основе TEA₂Mn_{0.95}Zn_{0.05}Br₄ и ЭВА.

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

Получение Gd_2O_3 золь-гель методом

Куприянов А.В.¹, Суслова Е.В.¹

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

kupriyanovant@yandex.ru

В настоящее время активно развиваются подходы создания мультиmodalных контрастных агентов для методов магниторезонансной и компьютерной томографии на основе Gd-содержащих наночастиц. При этом форма и размер частиц заметным образом влияют на свойства материала как контрастного агента. Цель настоящей работы – получение наночастиц Gd_2O_3 золь-гель методом из различных прекурсоров и выявление корреляций между природой прекурсоров, температурой их обработки и морфологией и размером частиц Gd_2O_3 .

Все полученные образцы исследованы методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопией, фазовый состав подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА), размер частиц в золях и ксерогелях определен методами динамического светорассеяния и с помощью лазерного анализатора размера частиц.

Частицы Gd_2O_3 синтезировали при разложении $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или цитрата $\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, полученных при взаимодействии разбавленных растворов $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или лимонной кислотой. Температуры термообработки прекурсоров варьировались от 600 до 700 °С. Согласно данным РФА, все полученные препараты Gd_2O_3 однофазные. Размер кристаллических доменов, рассчитанный по формуле Шеррера, сильно зависел от прекурсора Gd_2O_3 и был минимальным 7-10 нм для Gd_2O_3 , полученного из $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Согласно данным СЭМ, все полученные частицы Gd_2O_3 имели хлопьевидную морфологию (рис. 1 а, б), несмотря на существенные отличия морфологии частиц ксерогелей $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 1 в, г).

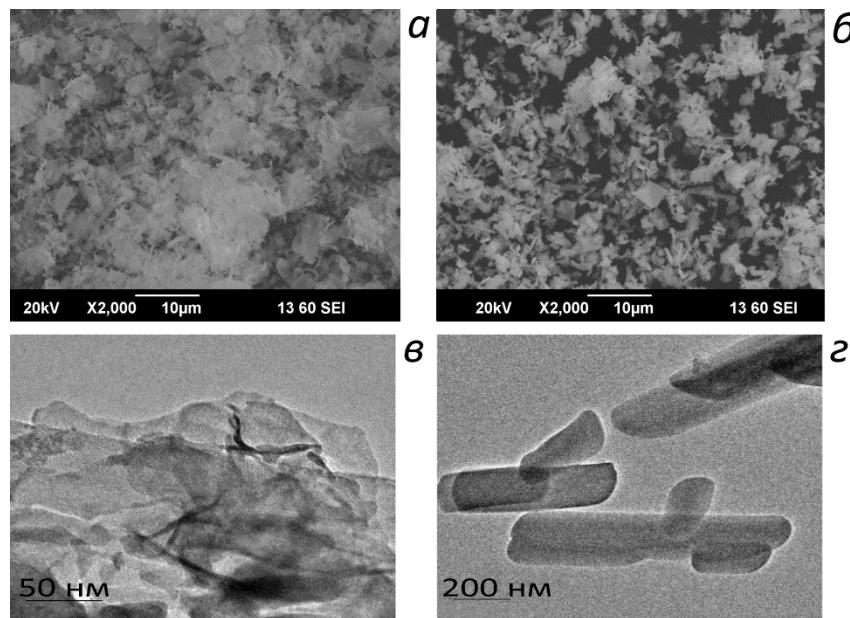


Рис. 1. Изображения СЭМ Gd_2O_3 , полученных термообработкой на воздухе (а) цитрата и (б) оксалата гадолиния. Изображения ПЭМ (в) $Gd(OH)_3$ и (г) $Gd_2(C_2O_4)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-15-00072.

Реакционная способность и сенсорные свойства нанокристаллических полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации при детектировании ЛОС

Кутуков П.С., Клунный В.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н.

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

kutukovps@my.msu.ru

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500 °C (термическая активация). Перспективным способом снижения энергопотребления сенсоров является замена термической активации на фотонную активацию. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова в диапазоне температур 30–150 °C в атмосфере, содержащей гексан или бензол (30–300 ppm в сухом воздухе), в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 nm) методами *in-situ* масс-спектрометрии, масс-спектрометрии в режиме *operando* и *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS).

Образцы исследуемых оксидов были синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In₂O₃ и SnO₂ – золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Отжиг производился при температуре 300 °C. Для проведения масс-спектрометрических экспериментов в режиме *operando* была изготовлена специальная подложка из материала ФАФ-4Д с электродной сеткой с золотым покрытием (рис. 1).

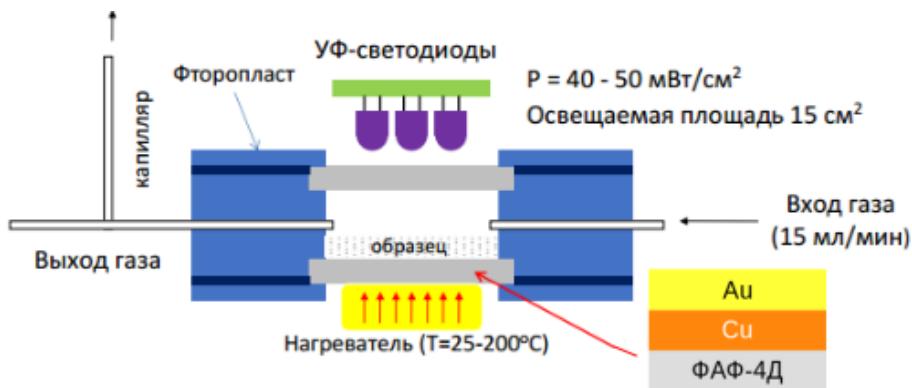


Рис. 1. Конструкция ячейки для масс-спектрометрии в режиме *operando*.

Методами *in-situ* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии было установлено, что УФ-облучение приводит (как и при детектировании ацетона [1]) к фотоадсорбции газа-аналита на поверхности исследуемых

оксидов, причём фотоадсорбция сохраняется даже при повышенных температурах (100 °C). Для оксида цинка УФ-активация делает сенсорный сигнал в принципе измеримым, т. к. в темновых условиях материал имеет слишком высокое электрическое сопротивление.

В случае бензола фотоадсорбция приводит к ускорению окисления бензола на поверхности материала (рис. 2) и накоплению на поверхности различных продуктов окисления (карбоксилаты, карбонаты). Также методом *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного отражения установлено, что в случае ZnO в окислении участвуют поверхностные гидроксильные группы. При комнатной температуре УФ-активация приводит к увеличению сенсорного сигнала исследуемых материалов к бензолу (3–15 ppm) в 5–15 раз.

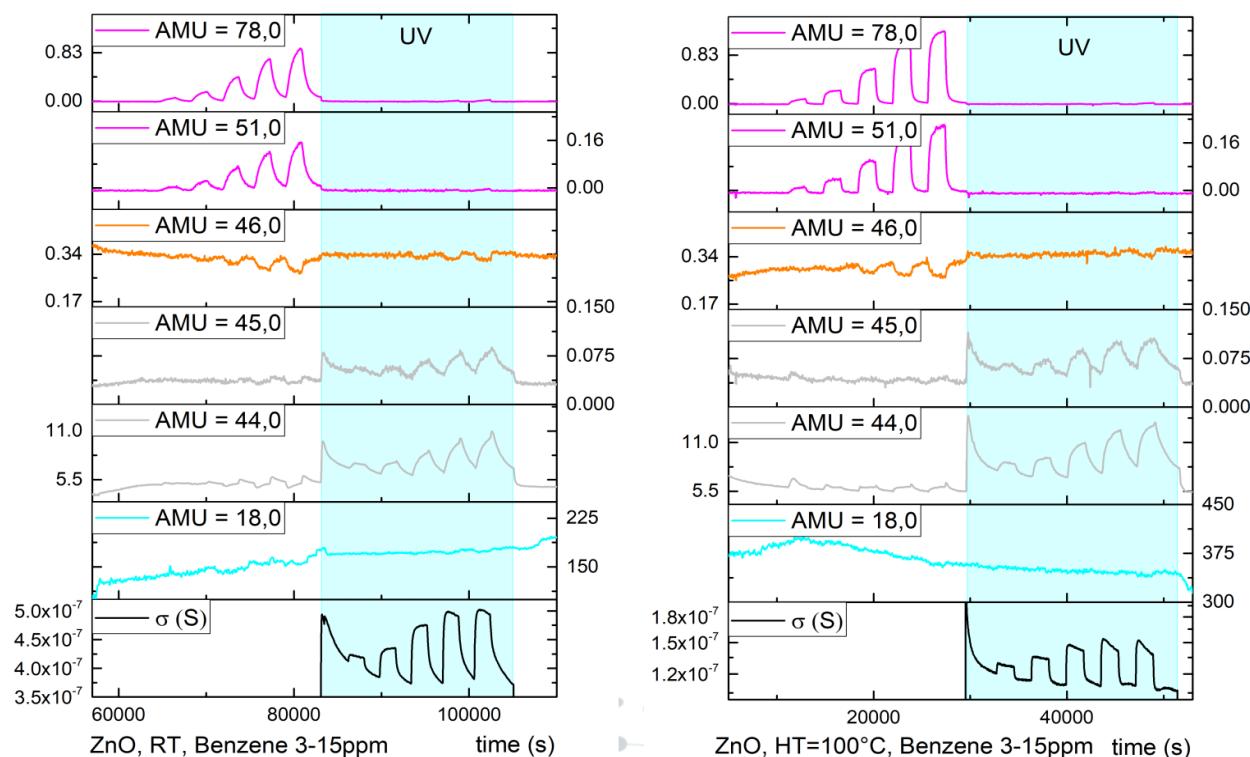


Рис. 2. Результаты масс-спектрометрического эксперимента в режиме *operando* для оксида цинка в атмосфере бензола при температурах 30 и 100 °C.

При детектировании гексана УФ-активация так же приводит к фотоадсорбции газа-аналита, однако это не приводит к увеличению сенсорного сигнала. Напротив, во всём исследуемом диапазоне температур УФ-активация практически полностью подавляет сенсорный сигнал.

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

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

**Исследование свойств нановолокон $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$,
синтезированных методом электроспиннинга,
как материалов для газовых сенсоров**

Малинин Н.М.¹, Платонов В.Б.²

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

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

malinin2123@gmail.com, agnes1992@yandex.ru

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

Волокна LaFeO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.02, 0.044, 0.058$ согласно данным элементного анализа) были получены методом электроспиннинга (ЭС) из прекурсорсодержащего полимерного раствора с дальнейшим отжигом. Для определения оптимальной температуры отжига была проведена термическая обработка материалов на основе чистого LaFeO_3 в диапазоне 500-900°C с последующим анализом полученных веществ методом порошковой дифракции (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и исследованием сенсорных свойств. По итогам проведенной работы была выявлена оптимальная температура отжига полимерных волокон – 600°C, при которой были синтезированы все последующие материалы.

Далее методом ЭС была получена серия образцов LaFeO_3 с различным содержанием бария. Анализ фазового состава показал, что введение бария в состав LaFeO_3 не привело к появлению дополнительных фаз, что может свидетельствовать об успешном замещение катионов La^{3+} на Ba^{2+} в А-позициях перовскита. Было выяснено, что решетка получаемых перовскитов искажена и имеет ромбическую симметрию (пространственная группа Pnma), кроме того, несмотря на значительное гетеровалентное замещение La^{3+} (1.36 Å) более крупными катионами Ba^{2+} (1.61 Å) рефлексы на рентгенограммах очень несущественно смещаются в сторону меньших углов. Подобные результаты можно объяснить как увеличением концентрации точечных дефектов (кислородных вакансий и железа со степенью окисления +4) в материалах при увеличении содержания гетеровалентного донора, так и изменением

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

взаимного расположения октаэдров VO_6 друг относительно друга (например, за счёт качания-вращания).

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

Зарядовое состояние элементов было изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование показало тенденцию к увеличению степени окисления железа и доли адсорбированного кислорода при увеличении количества бария в материалах.

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

Для объяснения высокого сенсорного сигнала датчика при работе в температурном диапазоне 200-250°C был проанализирован процесс окисления ацетона в режиме DRIFT, а также методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) ацетона с масс-спектральным анализом продуктов его окисления. Была выявлена связь высокой чувствительности легированных материалов с образованием на поверхности формиатных групп, как промежуточного этапа окисления ацетона до CO_2 и H_2O .

Таким образом, по отработанной методике синтеза LaFeO_3 была получена серия образцов феррита лантана с различным содержанием Ba. Для $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ было проведено исследование структуры, состава, электрофизических свойств и реакционной способности при взаимодействии с газами. Выявлено значительное увеличение сенсорного сигнала на ацетон при замещении La на Ba, обнаружена взаимосвязь между высокой чувствительности допированных образцов к ацетону с промежуточным образованием на поверхности формиатных групп при его окислении.

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

Роль щелочной фосфатазы *E. coli* и кишki телёнка в синтезе фосфатов кальция

Михайлов Г.С.¹, Ратова Д.-М.В.¹, Михеев И.В.¹, Чернышева М.Г.¹,
Бадун Г.А.¹, Николаев А.Л.¹

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

georgii.mikhailov@chemistry.msu.ru

Синтезированы и проанализированы фосфаты кальция, синтезированные в присутствии щелочной фосфатазы (ЩФ) *E. coli* или кишки телёнка; изучено влияние времени синтеза, присутствия гуминовых веществ (ГВ), избытка CaCl_2 на свойства продукта реакции. Синтез проводили по реакции ферментативного гидролиза глицерофосфата кальция при 37°C в Tris-буфере (рН 8.8), ионная сила которого обеспечена добавлением NaCl и MgCl_2 . В результате этого доля кальция (до 15%) в составе фосфатов была замещена на магний. Синтез проводили в течение 1, 4, 5 и 7 сут. Эксперименты с добавлением ГВ проводили для обоих ферментов в течение 1 и 7 сут, это привело к увеличению массы осадка. Эксперимент с добавлением CaCl_2 с целью установления отношения $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ проводили для синтеза с ЩФ кишки телёнка в течение 5 сут, что привело к меньшей на 40% массой осадка по сравнению с контролем. Анализ полученных соединений производили методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

На ИК-спектрах полученных образцов наблюдали полосы поглощения, характерные колебаниям воды (вал. 3600-3000 cm^{-1} ; деф. 1645 cm^{-1}), фосфат-аниона ($\nu_3 = 1124, 1090, 1026 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_1 = 952 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4 = 635, 600, 560 \text{ cm}^{-1}$) и полосу 880 cm^{-1} , отнесенную к гидрофосфат-аниону ввиду отсутствия других характеристических полос карбонат-аниона. Для высококристаллических образцов, синтезированных с избытком Са в течение 5 сут и синтезированных в течение 7 сут с ЩФКТ, наблюдали красные сдвиги максимумов (до $+5 \text{ cm}^{-1}$), полосу $\nu_2 = 470 \text{ cm}^{-1}$ и полосы в дальней ИК области ($260, 220$ и 190 cm^{-1}), отнесенные к колебаниям ионных связей $\text{Ca}^{2+}-\text{X}^-$. Набор спектральных линий соответствует структурам октокальциевого фосфата (ОКФ) или нестехиометрического гидроксиапатита (нГАП). ИСП-АЭС и ЭДС-СЭМ было показано, что при синтезе с ЩФ кишки телёнка за 1 сут $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 1.33 \pm 0.04$, что соответствует ОКФ, за 7 сут – нГАП с $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 1.53 \pm 0.04$, за 5 сут – смесь с $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 1.42 \pm 0.04$. Продукт синтеза с ЕЩФ за любое время синтеза – нГАП с $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 1.53 \pm 0.04$. Добавление ГВ или CaCl_2 не влияет на $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$. Присутствие Mg^{2+} , Zn^{2+} дестабилизирует структуру ОФК с формированием нГАП и аморфной фазы.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Синтез с ЕЩФ за 1 сут приводит к структуре, напоминающей полимерные цепи, остальные фосфаты кальция сформировались как сферические пористые наночастицы радиусом 50-2000 нм, пустые изнутри от ~1 мкм, с равным распределением Ca, Mg, P. ИК-спектроскопия подтверждает, что фосфат, синтезированный с ЩФ *E. coli* за 1 сут имеет слабую кристаллическую структуру (уширенную полосу 560 см⁻¹), характерную аморфному фосфату кальция, но другие характеристические линии отсутствуют. Использование ЩФ кишки телёнка приводит к более плотной агрегации частиц по сравнению с ЩФ *E. coli*, добавление ГВ ингибирует агрегацию. Вероятно, ГВ, будучи высокомолекулярными поверхностно-активными веществами, образуют полимерную пленку на частицах фосфатов кальция, предотвращая их агрегацию. Показан рост радиуса с увеличением времени синтеза: средний размер частиц при синтезе с использованием ЕЩФ составлял 505 нм при времени синтеза 1 сут, 285 нм – 4 сут, 220 нм – 7 сут; с использованием ЩФ кишки телёнка 530 нм – 1 сут, 495 нм – 5 сут, 230 нм – 7 сут.

Результаты работы свидетельствуют о том, что с помощью ферментативного синтеза могут быть синтезированы различные фосфаты кальция, которые при длительном хранении в виде реакционной смеси превращаются в гидроксиапатит. Природа начального продукта реакции контролируется источником фермента, присутствием биополимеров и стехиометрией реагентов в реакционной смеси. Сферические наночастицы кальцийдефицитного гидроксиапатита были получены в качестве конечного продукта как для ЩФ *E. coli*, так и кишки теленка в течение 7-дневного синтеза. В присутствии ионов магния в реакционной смеси в качестве буферного компонента, они равномерно включаются в структуру полученного фосфата. Полученные данные могут быть полезны для объяснения процесса кальцификации биологических объектов, а также для применения ферментативного синтеза фосфатов кальция для разработки медицинских материалов.

Работа выполнена в рамках госзадания 122012600116-4 (в части синтеза фосфатов кальция), госзадания AAAA-A21-121011590089-1 (в части проведения ИК-спектроскопии и ИСП-АЭС), СЭМ-ЭДС проведено в центре коллективного пользования «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ имени М.В. Ломоносова (УНУ «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия»).

Полупроводниковые нанокристаллические ванадаты металлов (Bi, In) с избирательной газовой чувствительностью

Можаров Я.М.¹ Марикуца А.В.²

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

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

yarik.mozh@gmail.com

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Они используются в контроле токсичных выбросов в окружающую среду, контроле качества воздуха в помещении, обнаружении пожара, контроле качества пищи и медицинской диагностике [1,2]. Среди известных видов газовых сенсоров перспективным направлением являются полупроводниковые газовые сенсоры. Полупроводниковые сенсоры, используемые в промышленности, обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Тем не менее, они не лишены недостатков, самыми значимыми из которых являются высокая рабочая температура и низкая селективность [3]. Одним из возможных способов решения проблемы низкой селективности является переход к газовым сенсорам на основе сложных оксидов металлов. За счёт наличия различных катионов в структуре сложного оксида на поверхности материала присутствуют различные активные центры, что позволяет добиться более специфичного взаимодействия с газами и как следствие более высокой селективности [4]. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной.

Целью данной работы является определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере сложных оксидов $InVO_4$ и $BiVO_4$, а также простых оксидов In_2O_3 и V_2O_5 как образцов сравнения, и определение механизма взаимодействия сложных оксидов с исследуемыми газами.

Образцы In_2O_3 и $BiVO_4$ -CP были получены методом осаждения, а образцы V_2O_5 , $InVO_4$ и $BiVO_4$ -HT – гидротермальным методом. Согласно результатам рентгеновской дифракции, выбор метода синтеза определяет кристаллическую структуру $BiVO_4$: образец $BiVO_4$ -CP представляет собой преимущественно тетрагональную фазу дреерита, а $BiVO_4$ -HT – моноклинную фазу клинобисванита.

С помощью ТПД аммиака было показано, что кислотность поверхности увеличивается в ряду $In_2O_3 < InVO_4 < V_2O_5$ в соответствии с увеличением

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

отношения заряда катиона к радиусу. Кислотность поверхности образцов $\text{BiVO}_4\text{-CP}$ и V_2O_5 оказалась сопоставима, а кислотность поверхности $\text{BiVO}_4\text{-HT}$ оказалась значительно ниже. Из результатов ТПВ- H_2 следует, что InVO_4 и BiVO_4 более склонны к восстановлению по сравнению с простыми оксидами, а с помощью РФЭС и ЭПР было показано, что InVO_4 больше склонен к образованию кислородных вакансий по сравнению с In_2O_3 .

Согласно сенсорным измерениям, InVO_4 и BiVO_4 обладают более высокой газовой чувствительностью к газам-восстановителям, чем простые оксиды, что согласуется с результатами ТПВ, а V_2O_5 практически не чувствителен к измеряемым газам. InVO_4 обладает высокой селективностью к NO_2 при температуре 150 °C. Сенсорный сигнал InVO_4 на 1 ppm NO_2 в два раза превышает сигнал In_2O_3 , и не зависит от влажности при относительной влажности до 60 %. С помощью ИК-in-situ-спектроскопии было показано, что на поверхности InVO_4 помимо образования NO_2^- и NO_3^- протекает реакция восстановления NO_2 до NO , протеканию которой, вероятно, способствовало большое количество кислородных вакансий в структуре InVO_4 . Данная реакция является предполагаемой причиной более высокой газовой чувствительности InVO_4 к NO_2 по сравнению с In_2O_3 .

Сенсоры $\text{BiVO}_4\text{-HT}$ и $\text{BiVO}_4\text{-CP}$ обладают высокой селективностью к H_2S при температурах 100 °C и 200 °C соответственно, а при более высокой температуре данные сенсоры обладают высокой чувствительностью к ацетону. Чувствительность $\text{BiVO}_4\text{-HT}$ к H_2S и $\text{BiVO}_4\text{-CP}$ к ацетону не зависела от влажности, что связано с различной кислотностью поверхности данных двух образцов. Было установлено, что структурные фрагменты VO_4 в BiVO_4 и VO_5 в V_2O_5 взаимодействуют с газами-восстановителями, формируя донорные центры V^4 , за счёт которых появляется сенсорный сигнал. Селективность BiVO_4 по отношению к H_2S предположительно обусловлена взаимодействием частиц Bi^{3+} и VO_4^{3-} при адсорбции и окислении целевого газа. Изменение селективности с температурой объясняется балансом между адсорбцией и термоактивируемой реакцией окисления, которая требует более высокой температуры в случае ацетона [5,6].

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

- [1] A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki. *Angewandte Chemie* 49(42) (2010) 7632–7659.
- [2] D. J. Kohl. *Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 125–149.
- [3] M.V. Nikolic et al. *Sensors* 20(22) (2020) 1–31.
- [4] D. Zhang et al. *Coordination Chemistry Reviews*. 413 (2020) 213272.
- [5] Y. Mozharov et al. *Sens Actuators B Chem.* 417 (2024) 136054.
- [6] Y. Mozharov et al. *Sens Actuators B Chem.* 390 (2023) 134000.

**Применение метода полного рентгеновского рассеяния
для анализа полиядерных карбоксилатов церия
с флюоритоподобными остатками и наночастиц CeO_2**

Никандров Н.М.¹, Спасская С.А.², Цымбаренко Д.М.²

¹ *ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

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

Nikita_nikandrov@inbox.ru

Наночастицы диоксида церия привлекает интерес в области катализа за счет высокой активности в реакциях окисления. При этом необходимо контролировать размеры получаемых наночастиц. Перспективным методом синтеза является гидролиз полиядерных оксо- и гидроксокарбоксилатов церия, содержащих флюоритоподобные остатки, например $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$, $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}(\text{deta})_2$ и $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}$ (Нpiv – пивалевая кислота, deta – диэтилентриамин) [1]. Выбор предварительно организованного прекурсора влияет на размеры получаемых наночастиц CeO_2 . Традиционно рутинным методом анализа структуры как металл-органических соединений, так и наночастиц считается порошковая рентгеновская дифракция. Метод порошковой рентгеновской дифракции является чувствительным к дальнему порядку, который определяется упаковкой молекул, но рентгенограммы металл-органических соединений трудно анализировать вследствие малого числа интенсивных пиков, что делает нетривиальной задачей определение локальной структуры полиядерной молекулы. При анализе наночастиц уширение рефлексов приводит к высокой погрешности при определении размеров ОКР, а также параметров элементарной ячейки.

В качестве альтернативы рентгеновской дифракции можно использовать полное рентгеновское рассеяние с анализом функции парного распределения (PDF, pair distribution function) [2]. PDF представляет собой гистограмму межатомных расстояний и позволяет анализировать не только кристаллы, но и наночастицы, а также аморфные образцы. На сегодняшний день подавляющее большинство исследований методом PDF проведено с использованием синхротронных источников. В настоящей работе впервые в лабораторных условиях методом PDF были изучены детали локальной структуры комплексов $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$, $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}(\text{deta})_2$ и $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}$ (Рис. 1А). Экспериментальные данные подтверждены данными дифракции монокристаллов при 300К.

Исследование *in situ* процесса гидролиза комплекса $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ в растворе с помощью полного рентгеновского рассеяния (Рис. 1Б) позволяет сделать вывод, что при нагревании раствора локальная структура молекулы

сохраняется, а при выдерживании раствора при 120°C наблюдается возникновение новых пиков, соответствующих расстояниям Ce–Ce. Экспериментальные данные показывают, что по мере выдерживания раствора происходит постепенное увеличение размеров остова $[Ce_xO_y]$ и кристаллизация наночастиц CeO_2 .

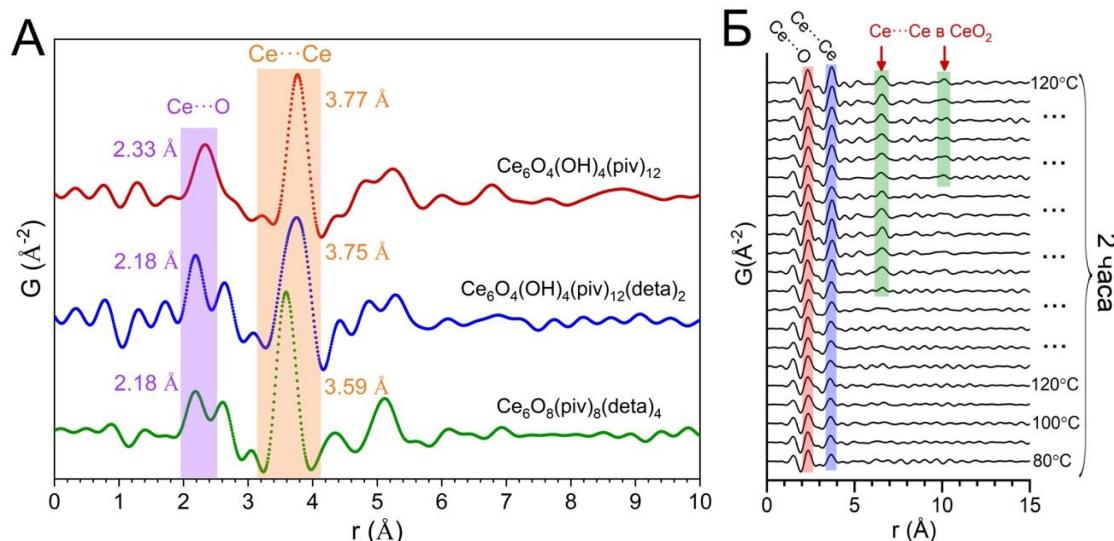


Рис. 1. A – PDF комплексов $Ce_6O_8(piv)_8(data)_4$ и $Ce_6O_4(OH)_4(piv)_{12}(data)_2$. Б – функции парного распределения (PDF), полученные из *in situ* эксперимента.

Исследование наночастиц диоксида церия, синтезированных в сольватермальных условиях из $Ce_6O_8(piv)_8(data)_4$ методом PDF позволяет рассчитать средний размер наночастиц, а также параметр элементарной ячейки. Результаты согласуются с данными ПЭМ (Рис. 2).

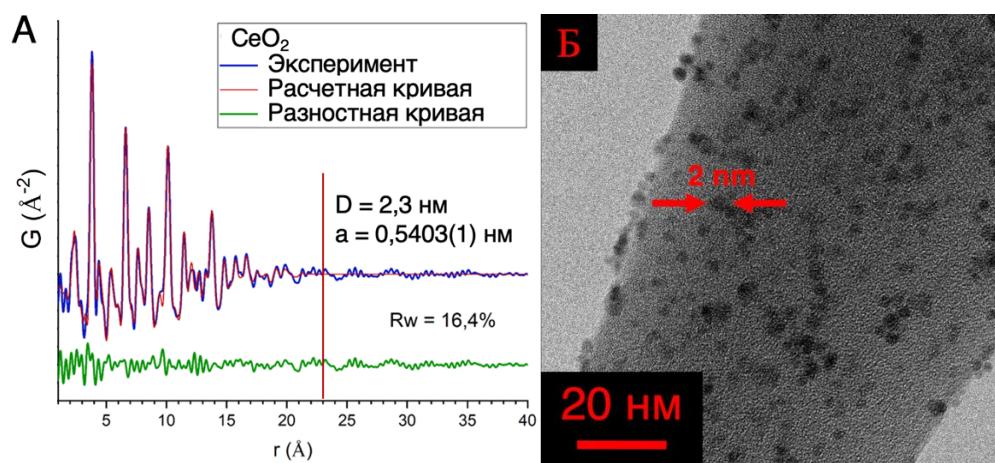


Рис. 2. A – PDF наночастиц CeO_2 , синтезированных в сольватермальных условиях из $Ce_6O_8(piv)_8(data)_4$. Б – изображение тех же наночастиц CeO_2 , полученное с помощью ПЭМ.

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

[1] D. Grebenyuk, I. Martynova, D. Tsymbarenko. *Eur J Inorg Chem.* 26 (2019) 3103–3111.

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

Создание термокаталитических газовых сенсоров на основе триметаллических катализаторов Pd-Pt-Ni

Плешаков Г.А.¹, Калинин И.А.^{1,2}, Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}

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

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

georgij.pleshakov.03@mail.ru

Термокаталитические газовые сенсоры представляют собой один из наиболее эффективных типов устройств для выявления горючих газов как в промышленности, так и в быту. Их преимуществами являются низкая себестоимость, малое энергопотребление, надежность и простота конструкции. Наибольшей чувствительности сенсоров удается добиться при использовании в качестве катализатора окисления горючих газов наночастиц 3Pd-Pt. Однако существенной проблемой является низкая долговременная стабильность 3Pd-Pt при рабочих температурах около 500 °C. Для повышения стабильности в состав наночастиц добавляют промоторы на основе переходных металлов, таких как никель или кобальт. В настоящий момент для получения каталитических частиц существует два основных подхода: 1) пропитка пористого оксидного носителя растворами прекурсоров с последующим их термическим разложением и 2) коллоидный синтез по методике «горячей инжекции», позволяющий точно контролировать размер и состав Pd-содержащих наночастиц с высокой степенью кристалличности.

Таким образом, целью данной работы стало создание термокаталитических сенсоров метана на основе наночастиц 3Pd-Pt с различным содержанием добавки Ni с последующей аттестацией их функциональных свойств. В качестве ключевой характеристики сенсоров, позволяющей оптимизировать состав катализатора, в данной работе выбрана долговременная стабильность сенсорного отклика.

Для получения термокаталитических сенсоров на разогретые до 200°C платиновые нагревательные элементы наносили суспензию γ -Al₂O₃. После нанесения нагреватель выдерживали в течение 4 мин при 600°C для высыхания суспензии. Затем, в первом случае, наночастицы катализатора формировали на γ -Al₂O₃ методом пропитки водными растворами 0,6 М PdCl₂ + 0,2 М H₂PtCl₆ + 2,2 М HCl и Ni(NO₃)₂ с различным содержанием никеля (0,05 и 0,2 М).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) средний размер частиц нанесенного γ -Al₂O₃ составил 53 ± 16 нм. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхности материала носителя составила $237 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 10 ± 1 нм. Размер

наночастиц металлов, полученных на оксидном носителе методом пропитки, оказался менее 5 нм.

Исследование долговременной стабильности полученных сенсоров в течение 7 дней постоянной работы при температуре активной зоны 500°C показало, что для всех сенсоров наблюдается падение сенсорного отклика в процессе старения катализатора (рис. 1). Наибольшую стабильность работы демонстрируют сенсоры с наночастицами состава 3Pd-Pt-1/4Ni. Для них падение сенсорного отклика за 7 дней непрерывной работы составило $9,2\% \pm 3,4\%$, для сенсоров, не промотированных никелем, данной значение оказалось равным $12,6\% \pm 3,7\%$.

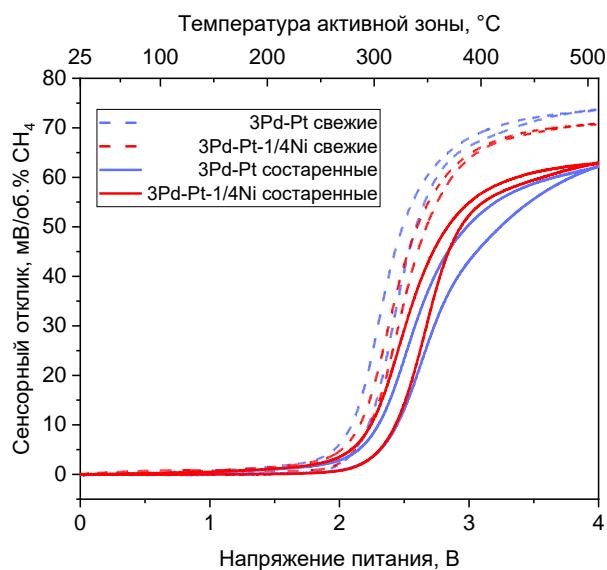


Рис. 1. Зависимость сенсорного отклика от напряжения питания и температуры активной зоны.

Коллоидный синтез наночастиц проводили в высококипящем растворителе октаде-1-ене при температурах 280 – 290 °C. В качестве прекурсоров использовали ацетилацетонаты палладия и никеля, в качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц использовали н-триоктилфосфин, олеиламин и олеиновую кислоту. По данным просвечивающей РЭМ, размер наночастиц Pd, полученных по методике коллоидного синтеза, составил 7 ± 2 нм.

Таким образом, было показано, что использование промоторов из переходных металлов может приводить к улучшению долговременной стабильности работы термокаталитических сенсоров. В последующих работах будет подробно проанализирована зависимость стабильности сенсорного отклика от метода получения наночастиц и распределения промоторов в пределах отдельной наночастицы.

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

Исследование (электро)катализитических свойств железосодержащих нанозимов с пероксидазной активностью

Повага Е.С.¹, Шнейдерман А.А.^{1,2}, Комкова М.А.²

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

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

povagaelena01@gmail.com

Катализитические метки на основе ферментов, в частности пероксидаз, широко используются при детектировании биомаркеров различных заболеваний. Однако из-за ограничений, связанных с использованием биомолекул, ведётся активный поиск альтернативных материалов для создания меток. Наибольший интерес в данном направлении представляют нанозимы – наночастицы с ферментной активностью. В отличие от ферментов, нанозимы имеют ряд преимуществ: устойчивость к денатурации, широкие возможности функционализации поверхности, в том числе биомолекулами, а также потенциально высокая (электро)катализитическая активность, что позволяет использовать такие метки как для колориметрических, так и электрохимических тест-систем. В качестве миметиков пероксидазы, катализирующей реакцию восстановления H_2O_2 , наибольший интерес представляют нанозимы на основе соединений железа, имитирующих гем фермента. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященным синтезу нанозимов, механизм их действия (за исключением берлинской лазури (БЛ)) детально не изучен. Детальное исследование физико-химических и электрокатализитических свойств нанозимов открывает возможности для систематического подхода к созданию нанозимов с каталитической активностью превосходящей ферментную.

В работе были исследованы катализитические и электрокатализитические свойства железосодержащих наночастиц на основе БЛ, Fe_3O_4 , $LiFePO_4$, $Fe_{1-x}S$ с учетом собственной электроактивности материала и редокс-потенциала субстрата. Показано, что редокс-переходы исследованных наночастиц соответствуют потенциалу полуволны электрокатализитического восстановления H_2O_2 на их поверхности. Это указывает на то, что перечисленные материалы являются редокс-катализаторами, а протекание реакции восстановления H_2O_2 определяется термодинамикой их редокс-превращений.

Исследована кинетика реакции восстановления H_2O_2 , катализируемой нанозимами, в присутствии трёх субстратов с различной восстановливающей способностью (пирокатехина, желтой кровяной соли (ЖКС), о-фенилендиамина). Для аппроксимации зависимости начальной скорости

от концентрации субстрата и оценки каталитической константы ($k_{\text{кат}}$) использовали уравнение Михаэлиса-Ментен. Показано, что уменьшение редокс-потенциала материала нанозима на 70 мВ приводит к падению $k_{\text{кат}}$ на 3 порядка величины. С другой стороны, для одного и того же материала нанозима увеличение редокс-потенциала субстрата на 150 мВ приводит к уменьшению $k_{\text{кат}}$ почти на порядок величины (см. Рисунок 1). В сравнении с другими исследованными железосодержащими нанозимами самую высокую каталитическую активность демонстрируют наночастицы БЛ ($k_{\text{кат}} = 3,8 \text{ с}^{-1}$) в присутствии ЖКС, что вероятно обусловлено схожим с гемом окружением атомов железа в структуре БЛ.

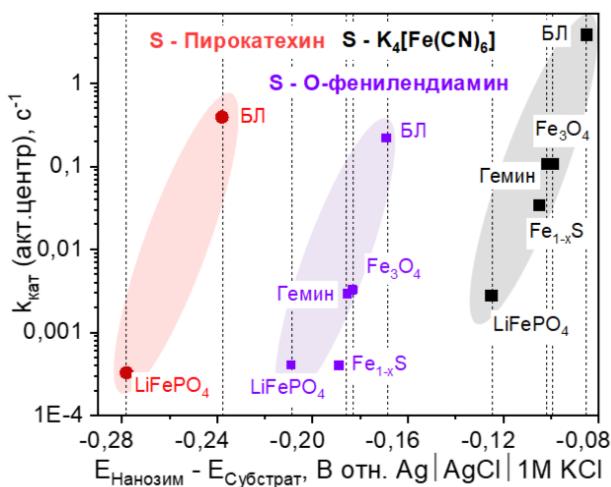


Рис. 1. Зависимость каталитической константы от разницы потенциалов восстановления субстрата и нанозима.

Высокая электрохимическая активность нанозимов на основе БЛ отражается в высокой чувствительности к H_2O_2 сенсоров на их основе. Сравнение коэффициентов чувствительности электродов, модифицированных равными количествами электроактивного вещества, показало, что для БЛ ($S = 1,1 \text{ A/M}\cdot\text{см}^2$) значения чувствительности на порядки выше, чем для Fe_3O_4 ($S = 0,04 \text{ A/M}\cdot\text{см}^2$), LiFePO_4 ($S = 0,09 \text{ A/M}\cdot\text{см}^2$) и природного фермента пероксидазы ($S = 0,4 \text{ A/M}\cdot\text{см}^2$ [1]), что делает перспективной разработку сенсоров на их основе.

Выявление кинетических закономерностей катализа восстановления H_2O_2 нанозимами, зависимости от собственной редокс-активности материала, электрон-донорных свойств восстановляющего субстрата и строения активного центра позволяет провести сопоставительный анализ каталитических и электрохимических свойств нанозимов для оптимизации химического состава и условий их применения в качестве миметиков пероксидаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-10015.

[1] A. Lindgren, et al. *Biosensors and Bioelectronics* 9–10 (15) (2000) 491–497.

Экологичные сенсоры на основе магнетита для определения сульфатов в минеральной воде

Рашитова К.И.¹, Кирсанов Д.О.¹, Вознесенский М.А.¹, Осмоловская О.М.¹

¹ Институт химии СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Россия,

rashitovaki@gmail.com

Одной из актуальных задач в области мониторинга качества природной воды является количественное определение сульфатов, концентрация которых выше 20 ммол/л может приводить к негативным последствиям, включая коррозию оборудования и ухудшение органолептических свойств воды. Современные дорогостоящие приборные методы, такие как ионообменная хроматография и капиллярный электрофорез, не позволяют проводить мониторинг в реальном времени. В связи с этим актуальной является разработка альтернативных методов, таких как потенциометрические сенсоры на основе ион-селективных электродов (ИСЭ), которые обеспечивают возможность экспресс-анализа.

Цель работы заключалась в создании нового типа потенциометрических сенсоров для определения сульфатов в природной воде на основе полимерных мембран, модифицированных наночастицами магнетита (Fe_3O_4). Такой подход позволяет улучшить аналитические характеристики сенсоров, а также их экологичность и безопасность, по сравнению с существующими альтернативами.

В ходе работы наночастицы магнетита были синтезированы методом соосаждения раствором аммиака из сульфата железа (II) и хлорида железа (III). Фазовый состав образца был подтверждён методом порошковой рентгеновской дифракции; размер частиц по результатам просвечивающей электронной микроскопии составил 20 нм. Состав поверхности частиц был изучен методом ИК-спектроскопии.

Далее проводили получение и исследование пластифицированных ПВХ мембран для ион-селективных сенсоров. Для определения оптимального состава мембран и изучения влияния неорганического модификатора было разработано 6 вариантов мембран, содержащих различные комбинации наночастиц Fe_3O_4 и коммерческих органических модификаторов, таких как нейтральный сульфат-селективный ионофор и ионный обменник.

Характеризация мембран проводилась с использованием методов ИК-спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Было изучено распределение наночастиц магнетита в мембранах методом EDX-картирования, а также проведены измерения контактного угла смачивания для оценки их гидрофильности.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Установлено, что добавление наночастиц практически не изменяет гидрофильность поверхности мембранны. В то же время внедрение наночастиц в полимерную матрицу способствует формированию "полостей" в структуре, что усиливает сорбцию анионов на поверхности модификатора. Дополнительно проведено исследование магнитных свойств мембран, которое подтвердило равномерное распределение наночастиц в мембранный матрице.

Для проверки аналитических характеристик сенсоров были проведены измерения в растворах анионов SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , NO_3^- и Cl^- , а также в смешанных растворах с хлоридом, который может оказывать высокое мешающее влияние при определении целевого анализа. Сенсоры, модифицированные наночастицами магнетита, продемонстрировали высокий отклик на сульфаты и низкую чувствительность к мешающим липофильным анионам. Таким образом, разработанные сенсоры являются перспективными для определения сульфата в многокомпонентных природных средах.

Для подтверждения применимости разработанных сенсоров в реальных условиях были проведены измерения содержания сульфатов в пробах минеральной воды «Donat» и «Stelmas». Результаты измерений потенциометрическими сенсорами были сопоставлены с данными, полученными методом комплексонометрического титрования по ГОСТ 31940-2012. Различие в результатах составило менее 3%, что подтверждает высокую точность разработанных сенсоров.

По результатам данной работы была опубликована статья в журнале *Surfaces and Interfaces* (10.1016/j.surfin.2024.104326).

Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности», «Наноконструирование фотоактивных материалов (Нанофотоника)», «Оптические и лазерные методы исследования» и «Нанотехнологии».

Оптимизация магнитооптического отклика коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция

Семина А.А.¹, Елисеев А.А.²

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

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

samstayteen@gmail.com

Гексаферриты (гексагональные ферриты М-типа) $XFe_{12}O_{19}$, где $X = Ba, Sr, Pb$ — широко известные магнитные материалы, наиболее активно использующиеся для изготовления постоянных магнитов [1]. Однако для их высокотехнологичных применений, развивающихся в настоящее время, необходимы наночастицы в неагрегированном состоянии, что возможно в коллоидных растворах. Соответственно, требуется формирование стабильных коллоидных растворов, в которых анизотропная форма и постоянный магнитный момент могут вызывать появление анизотропии макроскопических свойств объекта, в частности, оптических свойств. Подобный эффект может быть крайне интересен для сенсорных и биомедицинских приложений. Несмотря на то, что он уже был показан в литературе [2], данные о попытках оптимизации величины этого эффекта отсутствуют.

Поэтому целью работы стала оптимизация магнитооптического отклика коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция.

В результате термообработки при различных температурах отжига в интервале 650-750 °C были получены анизотропные магнитотвердые наночастицы гексаферрита стронция $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ в составе стеклокерамики, что подтверждается результатами магнитометрии, в частности, полученными из них значениями коэрцитивной силы, возрастающими от 2,2 до 5,2 кЭ с увеличением температуры отжига. Путем циклической обработки 3% HCl наночастицы были выделены из боратной матрицы и диспергировались в воде, в результате чего образовались стабильные коллоидные растворы серии «pH=2»; при повторном диспергировании получена серия «pH=4». Концентрация растворов серии «pH=2» убывает с увеличением температуры отжига. Зависимость концентраций для серии «pH=4» немонотонная и достигает максимума при температуре 710 °C. Данные закономерности согласуются с результатами ПЭМ серии «pH=4», которые показывают увеличение среднего диаметра наночастиц с ростом температуры. По результатам РФА можно утверждать, что основной фазой во всех образцах является гексаферрит стронция. Результаты магнитометрии осадков показывают, что значения их коэрцитивной силы после диспергирования

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

несколько выше, чем значения для стеклокерамики при аналогичных температурах.

С увеличением температуры отжига величина магнитооптического отклика возрастает для обеих серий, но ввиду меньшего среднего размера частиц для серии «рН=2» она оказывается ниже. Выше 700 °С величина отклика серии «рН=2» практически не изменяется, что свидетельствует о достижении предельного размера наночастиц, стабильных при данной величине ионной силы. Несмотря на то, что наибольшее значение МО достигается для образца серии «рН=4», полученного из отожжённой при 750 °С стеклокерамики, использование его для практического применения представляется маловероятным ввиду крайне низкой концентрации 60 мг/л. Оптимальными условиями синтеза в таком случае представляются 710 °С и рН=4 ввиду максимальной концентрации и высокого значения магнитооптического отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23–73–10045.

- [1] R.C. Pullar. *Progress in Materials Science*. 57(7) (2012) P. 1191–1334.
- [2] S.E. Kushnir et al. *Journal of Materials Chemistry Royal Society of Chemistry* 22(36) (2012) 18893–18901.

Палладиевые нанонити в порах анодного оксида алюминия, полученные электроосаждением при переменном напряжении

Сердюков И.С.¹, Ширин Н.А.², Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}

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

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

serdyukovis@my.msu.ru

Нанонити палладия вызывают интерес ввиду каталитических способностей металла, а также способности палладия аккумулировать водород. Это обуславливает перспективы применения данных структур в сенсорах водорода, катализаторах и мембранах для газоразделения. Известным методом получения палладиевых нанонитей является темплатное электроосаждение в поры анодного оксида алюминия (АОА). Поскольку АOA является диэлектриком, при его использовании в темплатном потенциостатическом электроосаждении требуется нанесение проводящего слоя, что усложняет процесс получения нанонитей. Альтернативным подходом является электроосаждение при переменном напряжении. Данный способ не требует напыления токопроводящего слоя, однако для обеспечения возможности инициирования осаждения необходимо уменьшение толщины барьера слоя АOA до нескольких нанометров в процессе его получения.

Целью данной работы является получение палладиевых нанонитей путем электроосаждения в поры АOA при переменном напряжении.

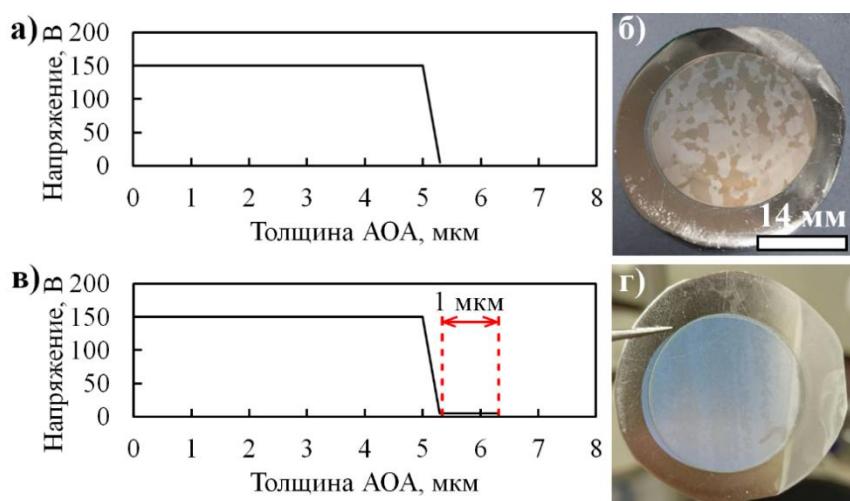


Рис. 1. Графики зависимости напряжения от толщины анодного оксида алюминия (АОА) (а, в) и фотографии полученного АOA (б, г) в случае завершения анодирования при достижении 5 В (а, б) и с дополнительным анодированием при 5 В (в, г).

Исходя из линейной зависимости толщины барьера слоя от напряжения (U), утончение барьера слоя достигали снижением U в ходе анодирования. Процесс проводили в 1 М H_3PO_4 при 5 °С. Начальное значение U задавали равным 150 В с последующим понижением до 5 В со скоростью 278 В·см²/Кл. В ходе работы были получены две серии образцов: с завершением анодирования при достижении 5 В (рис. 1а) и с продолжением анодирования до образования слоя толщиной 1 мкм при напряжении 5 В (рис. 1в).

Электроосаждение проводили при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке. Ячейку заполняли электролитом состава 0,27 М PdCl_2 , 0,28 М NH_4Cl ($\text{pH} = 9$). При осаждении подавали переменное напряжение частотой 50 Гц в течение 30 минут. Напряжение электроосаждения было выбрано в диапазоне 5 – 7,5 В, поскольку при меньших напряжениях электроосаждение не протекало, а при больших наблюдали отслоение АОА от алюминия. Отметим, что в указанном диапазоне напряжение электроосаждения не влияет на морфологию нанонитей.

В случае отсутствия дополнительного анодирования при 5 В на поверхности АОА видны заметные неоднородности, по форме и размеру соответствующие зернам используемого алюминия (рис. 1б). При дальнейшем электроосаждении процесс также проходит неоднородно: заполнения пор металлом на отдельных зернах не происходит (рис. 2а). В случае анодирования с выдержкой при 5 В после стадии снижения напряжения данных неоднородностей не наблюдали (рис. 1г), осаждение однородно по площади (рис. 2б,в). Длина палладиевых нанонитей в порах АОА составляет около 2 мкм при продолжительности осаждения 30 минут (рис. 2г).

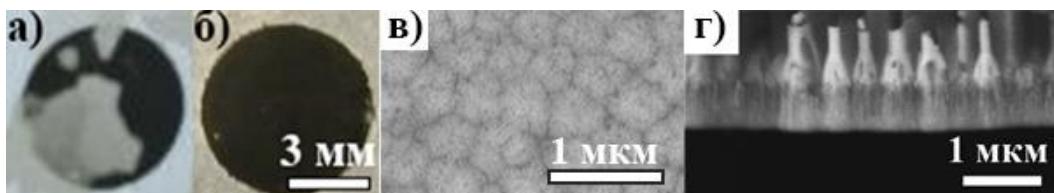


Рис. 2. Фотографии АОА с осаждённым палладием при напряжении 7 В при использовании в качестве темплата АОА без выдержки при 5 В (а) и с дополнительным анодированием при 5 В (б). РЭМ изображение нижней поверхности АОА (в) с осаждённым палладием при напряжении 5 В. РЭМ изображение скола (г) образца, представленного на панели (б).

Неоднородное осаждение при переменном напряжении может свидетельствовать о различной толщине барьера слоя в структуре АОА на различных зернах алюминия. Это свидетельствует о различной кинетике анодирования зерен алюминия с разной кристаллографической ориентацией. Дополнительное анодирование при постоянном напряжении после стадии снижения приводит к выравниванию параметров пористой структуры, в т.ч. толщины барьера слоя, что делает возможным равномерное осаждение.

Система распознавания летучих органических молекул на основе гибридных нанокомпозитов с переносом заряда

Скрыпник М.Ю., Платонов В.Б., Васильев Р.Б.

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

skrypnikmy@my.msu.ru

Определение органических молекул в газовой фазе с применением компактных и недорогих устройств является актуальной задачей на сегодняшний день. Живые организмы используют биохимические реакции на обонятельных рецепторах для достижения этой цели, обеспечивая высокую степень селективности в распознавании запахов [1]. В технике данная задача решается с помощью полупроводниковых газовых сенсоров на основе оксидов металлов с участием хемосорбированного кислорода, которые требуют высокие температуры и обладают недостаточной селективностью, что является ограничением их использования [2]. В настоящей работе предложена новая концепция работы газового сенсора с использованием фотокатализа на квантовых точках (КТ) с переносом фотовозбужденных электронов в транспортную матрицу оксидного полупроводника и нанопластинах.

В данной работе изучены гибридные нанокомпозиты на основе КТ и нанопластиноок CdSe с органическими лигандами и нанодисперсного SnO₂. Модельной реакцией для фотокатализа было выбрано фотоокисление алифатических спиртов в инертной атмосфере без участия окислителя и нагрева, требуемые в традиционных газовых сенсорах.

Синтез КТ и нанопластиноок CdSe проводился в коллоидной системе с контролем размеров с помощью оптической спектроскопии. Нативные лиганды длинноцепочечной олеиновой кислоты на поверхности КТ и нанопластиноок были заменены на ряд короткоцепочечных молекул, содержащих сульфигидридную группу для связывания с поверхностью КТ и нанопластиноок CdSe и карбоксильную группу для связывания с поверхностью оксида металла, что доказано результатами ИК-спектроскопии.

Нанопластины выступали в качестве фотокатализатора в жидкой фазе для реакции фотоокисления этилового спирта в атмосфере аргона и под действием зеленого света. Фотокатализатор на основе КТ CdSe был получен путем иммобилизации и химического связывания КТ на поверхности матрицы ультрадисперсного SnO₂. Фотохимические реакции, наблюдаемые на поверхности системы, детектировались путем контроля сопротивления оксидной матрицы. Изучено взаимодействие поверхности фотокатализатора с газовой фазой на примере метанола, этанола, бутанола-2, ацетона. Для контроля электрического сопротивления были изготовлены прототипы устройств при нанесении фотокатализатора на микроэлектронный чип.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Образцы SnO_2 , модифицированные КТ, имеют меньшее базовое сопротивление, что обусловлено переходом электронов из КТ в матрицу оксида. При введении 100-1000 ppm паров анализируемого спирта наблюдается большая амплитуда увеличения сопротивления по сравнению с инертной атмосферой, что определяется взаимодействием фотовозбужденной дырки с молекулами спирта. Также исследована концентрационная зависимость на разные соотношения метанола. Изучена зависимость сенсорного отклика от расстояния КТ – матрица оксида металла путем изменения длины цепи органического лиганда, также исследовано влияние координации лигандов (карбоксилатное и тиолатное), доказан процесс фотоокисления спиртов фотокатализаторами с естественным анализом продуктов фотокатализа с помощью ИК-, DRIFT- и ЯМР-спектроскопии.

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

[1] C. Bushdid et al. *Science* 343(6177) (2014) 1370-1372.

[2] Y. Yuan et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12(30) (2021) 7180-7193.

Приготовление и исследование эмульсий Пикеринга, стабилизованных наноразмерным диоксидом титана, и влияние добавки ПАВ в качестве дополнительного стабилизатора на стабильность

Скурихина Д.Д.¹, Крапивко А.Л.¹

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, 119571, Москва, Россия

Daria.skurikhina03@gmail.com

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, называются эмульсиями Пикеринга. Эмульсии Пикеринга содержат твердые частицы на границе раздела жидких фаз, которые служат в качестве стабилизирующих агентов. В данной работе были получены прямые эмульсии Пикеринга, стабилизированные наноразмерными частицами диоксида титана. Наночастицы диоксида титана обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, которые используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий [1].

Была получена серия прямых (масло в воде) эмульсий. В качестве масляной фазы был взят гексадекан, обладающий гидрофобными свойствами. Была исследована их стабильность в зависимости от концентрации стабилизатора – наноразмерного диоксида титана в водной фазе (Табл. 1).

Также была исследована стабильность эмульсий в зависимости от времени и pH. Спустя 24 часа эмульсии не расслоились полностью (Рис. 1), под оптическим микроскопом были видны капли масла, покрытые диоксидом титана (Рис. 2, а).

Табл. 1. Номер эмульсии, соотношение масляной и водной фаз, содержание наноразмерного диоксида титана.

№ эмульсии:	Соотношение масляной фазы к водной фазе	ω (TiO ₂), %масс.
1		0,25
2		0,5
3	1/1	1
4		2,5
5		5

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Увеличение концентрации наноразмерного диоксида титана положительно влияет на стабильность эмульсии, а также на размер получаемых капель масла в эмульсии. При добавлении катионного ПАВ (Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид) в качестве дополнительного стабилизатора, капли масла в эмульсии стали меньше (Рис. 2, б). А также сама эмульсия показала большую стабильность в сравнении с эмульсией с тем же содержанием диоксида титана, без добавления ПАВ, спустя 24 часа (Рис. 3).

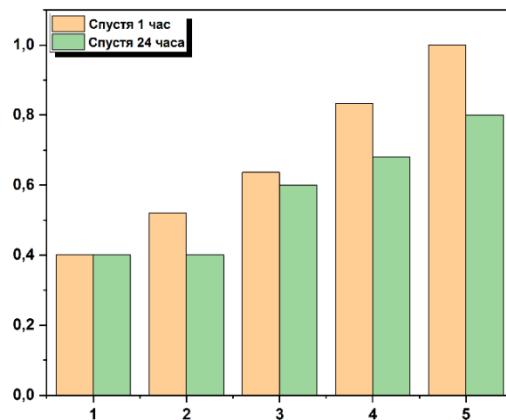


Рис. 1. Доля стабильной эмульсии в объёме.

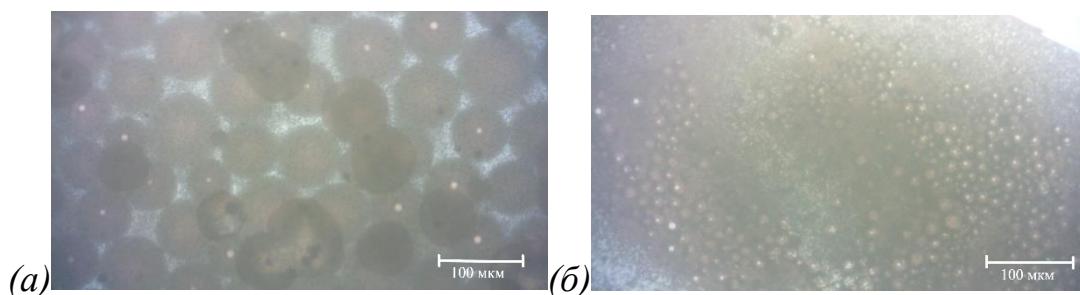


Рис. 2. Эмульсии под оптическим микроскопом без добавления ПАВ (а) и с добавлением ПАВ (б).

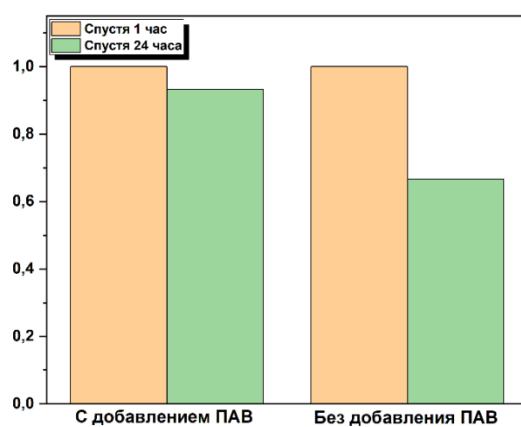


Рис. 3. Доля стабильной эмульсии с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ в объёме.

[1] A. Adilbekova, A. Yertayeva. *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 100(1) (2021) 30-49.

Синтез наноразмерного SnO_2 и его применение в качестве рецепторного компонента резистивных газовых сенсоров на пары этилового спирта

**Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹,
Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Е.П.¹**

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия*

² *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Россия*

ivan.solomatov@outlook.com

Как известно, диоксид олова является востребованным материалом в газовой сенсорике при детектировании ряда аналитов: этилового спирта, водорода, монооксида углерода, диоксида азота и других, что важно для контроля концентрации токсичных газов в атмосфере на производствах и мониторинга экологической обстановки. Зачастую при изготовлении газовых сенсоров возникают такие проблемы как низкая селективность рецепторного материала к газу-аналиту, низкая воспроизводимость сигнала, высокая рабочая температура и энергопотребление сенсора. В данной работе были продемонстрированы различные методы синтеза наноразмерного диоксида олова и его применение в качестве рецепторного компонента газовых сенсоров, проявляющих высокую селективность к парам этилового спирта при рабочих температурах 200-275°C.

Наноразмерный SnO_2 был синтезирован сольвотермальным методом и методом химического осаждения. В первом случае в качестве предшественника был использован ацетилацетонат олова. В рамках метода химического осаждения использовали раствор SnCl_2 в разбавленной соляной кислоте и 5%-й водный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве осадителя. При изучении характеристик полученных материалов применяли следующие физико-химические методы анализа: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия (Табл. 1). Также была разработана методика синтеза наноразмерного диоксида олова без использования высокотемпературной обработки с применением H_2O_2 для окисления олова(II) до олова(IV), что позволяет уменьшить размер частиц SnO_2 , а также снизить их склонность к агломерации.

Толстые плёнки SnO_2 были сформированы методом микроэкструзионной печати, которая позволяет контролировать толщину и адресно наносить исследуемый материал на заданную область модифицируемой подложки [1].

Табл. 1. Свойства порошков SnO_2 , полученных методом прямого химического осаждения при варьировании концентрации H_2O_2 в реакционной системе.

Концентрация H_2O_2 в реакционной системе, моль/л	Состав продукта	Пространственная группа	Размер частиц, нм	Ширина запрещённой зоны, эВ
2	$Sn_3O_2(OH)_2$	$P42_1c$	$3\pm0,4$	4,32
4	SnO_2	$P4_2/mnm$	$2,4\pm0,2$	4,82
6	SnO_2	$P4_2/mnm$	$2,2\pm0,2$	4,85

Для создания функциональных чернил наноразмерный диоксид олова был диспергирован в α -терpineоле в присутствии этилцеллюлозы (массовая доля твёрдой фазы составляла 25%). В работе в качестве подложек использовали специализированные $Pt/Al_2O_3/Pt$ чипы различной конструкции. Так, на поверхность чипов были нанесены плёнки чернил на основе SnO_2 , полученного с помощью разных методов, после чего были изучены хемосенсорные свойства материалов при детектировании следующих аналитов: CO , NH_3 , C_6H_6 , C_3H_6O , C_2H_5OH , H_2 , CH_4 . В результате была продемонстрирована высокая селективность полученных материалов к парам этилового спирта [2], а в случае образца, полученного методом химического осаждения, наблюдается высокая воспроизводимость сигнала.

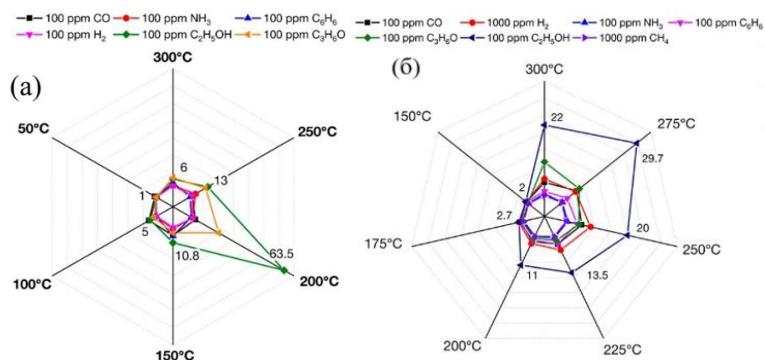


Рис. 1. Диаграммы селективности, отражающие хемосенсорный отклик плёнок на основе SnO_2 , полученного сольвотермальным методом (а) и методом прямого химического осаждения (б), на различные газы-аналиты при рабочих температурах 50-300°C.

[1] N.P. Simonenko et al. *Sensors* 22 (2022) 3473.

[2] N.A. Fisenko et al. *Sensors* 22 (2022) 9800.

Синтез и исследование наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 2, 4, 6$ и 8) и магнитных жидкостей на их основе

Ся Цзыянь¹, Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.², Казин П.Е.², Елисеев А.А.²

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

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

1606298850@qq.com

Магнитотвёрдые гексаферриты с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr, Pb}$) – важнейшие материалы для производства постоянных магнитов. Особый интерес представляет получение наночастиц, поскольку гексаферриты относятся к редкому типу материалов, которые сохраняют свои магнитотвёрдые свойства при очень маленьких размерах частиц и при этом также являются химически и термически устойчивыми. Большой интерес возникает в изучении легирования гексаферрита хромом. Во-первых, на сегодняшний день мало работ, посвященных этой теме. Во-вторых, в отличие от алюминия, хром имеет неспаренные d -электроны, что предполагает увеличение намагниченности материала. Радиусы хрома и железа близки, а значит внедрение атомов хрома в структуру гексаферрита должно происходить легче. При этом коэрцитивная сила увеличивается. Наиболее эффективным методом получения наночастиц гексаферрита высокого качества является кристаллизация оксидных стёкол. При таком подходе получаемые наночастицы также можно выделить из матрицы в виде стабильных коллоидных растворов.

Соответственно, целью настоящей работы является синтез и исследование однодоменных высококоэрцитивных наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 2, 4, 6$ и 8) и коллоидных растворов на их основе.

Образцы стекла получали быстрой закалкой расплава между вращающимися стальными валками. Далее, для кристаллизации магнитных частиц, стекло отжигали в интервале температур $650 - 850^\circ\text{C}$. Определены температура Кюри методом ТГА в магнитном поле, и температуры плавления, кристаллизации и стеклования методами ДТА для стеклокерамики. При увеличении степени легирования хромом, температура Кюри уменьшается до 292°C , что связано с влиянием хрома на энергию обменного взаимодействия, а температуры плавления, кристаллизации и стеклования незначительно увеличиваются. По данным РФА стеклокерамики установлено, что все образцы содержат целевую фазу гексаферрита и набор «побочных» фаз, определяемых как «боратная матрица».

После растворения боратной матрицы 3% соляной кислотой были получены стабильные коллоидные растворы для всех серий. Определены концентрации коллоидных растворов на основании данных спектрофотометрии и гравиметрии и динамический радиус частиц методом DLS. При низких температурах отжига частицы имеют меньшие размеры, а растворы более концентрированы. При высоких температурах отжига размеры и, соответственно, магнитный момент частиц оказываются слишком велики, и они сложнее стабилизируются в растворе, что приводит к снижению концентрации. При этом оптимальное сочетание концентрации и размера частиц соответствует интервалу температур 700 – 800°C. По данным РФА осадка после выделения наночастиц установлено, что последний содержит единственную фазу – гексаферрит стронция. Это подтверждает, что коллоидные частицы также относятся к фазе гексаферрита.

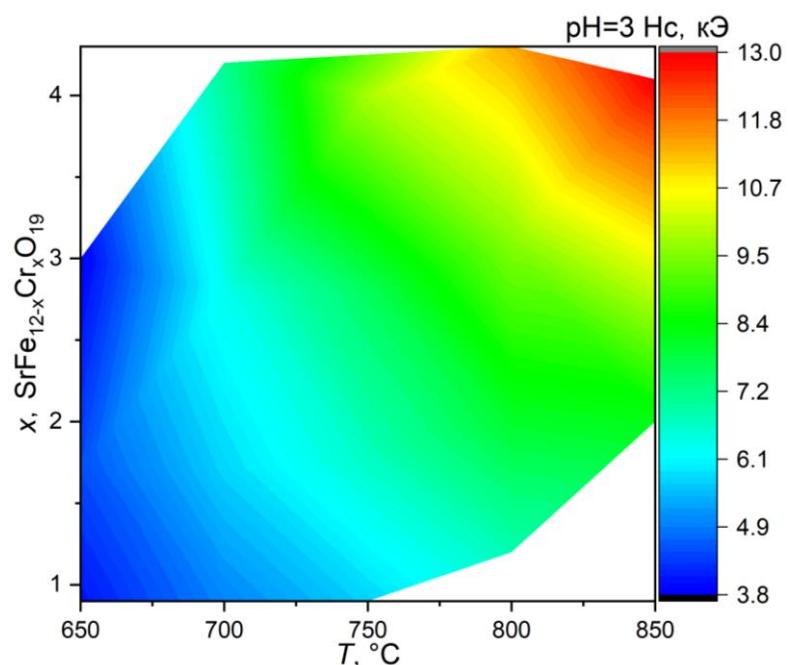


Рис. 1. Зависимости коэрцитивной силы коллоидных частиц разных степеней замещения хромом от температуры отжига (при $pH = 3$).

По данным магнитометрии коэрцитивная сила коллоидных частиц увеличивается с ростом степени легирования и температуры отжига, что соответствует цели данной работы. В рамках данной работы впервые были получены коллоидные высококоэрцитивные наночастицы гексаферрита стронция с рекордным значением, превышающим 10 кЭ (до 13 кЭ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10045.

Разработка нейронной сети для извлечения информации о структурной организации координационных соединений из функции парного распределения

Шаульская М.Д.¹, Гребенюк Д.И.^{1,2}, Колпинский С.В.^{3,4}, Цымбаренко Д.М.¹

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

² Faculty of Materials Science, MSU-BIT University, Shenzhen 518172, China

³ АО «ИнфоТeKC», 127273, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет «Московский энергетический
институт», 111250, Москва, Россия

shaulskaya.m@inbox.ru

Развитие современного материаловедения неразрывно связано с пониманием атомной структуры материалов. Рентгеновская дифракция - один из ключевых методов исследования структуры, но традиционные подходы часто оказываются неэффективны для изучения аморфных и нанокристаллических материалов, а также сложных молекулярных соединений. Метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (Pair Distribution Function, PDF) [1,2] открывает новые возможности для исследования материалов, в том числе материалов со сложной молекулярной структурой [3]. Однако извлечение информации из PDF без исходной модели является сложной задачей.

Машинное обучение предлагает эффективные решения этой проблемы. Алгоритмы машинного обучения успешно применяются для определения пространственных групп и сингоний [4], улучшения алгоритмов глобальной оптимизации для решения атомных структур [5] и даже для самостоятельного извлечения структурного мотива [6] по данным XRD (X-Ray Diffraction, рентгеновская дифракция) и PDF.

Цель настоящего исследования - разработка нейронной сети для извлечения информации о структурной организации координационных соединений на основании расчетных и экспериментальных данных PDF. На данный момент успешно реализована конволюционная нейронная сеть (CNN), определяющая размерность координационного полимера. Новизна работы заключается в адаптации алгоритмов машинного обучения для анализа PDF сложных молекулярных соединений.

На вход модели подается вектор размером (1,285), каждый элемент которого содержит величину вероятности нахождения пары атомов на определенном расстоянии от 1.5 Å до 29.9 Å. Для обучения, валидации и тестирования нейронной сети были получены теоретические PDF на основе

структур координационных соединений из базы данных The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

В первую очередь была реализована бинарная классификация (Рис.1.1, 1.2), где нейронная сеть определяет, является ли координационное соединение полимером. На тестовой выборке достигнуто значение F1-score = 0.88. Модификация полученной модели для определения размерности полимера (0, 1, 2 и 3D) также привела к многообещающему результату – на тестовой выборке достигнуто значение F1-score = 0.75, однако наблюдаются сложности в распознавании полимеров соседних размерностей (Рис.1.3), что требует дальнейшего изучения.

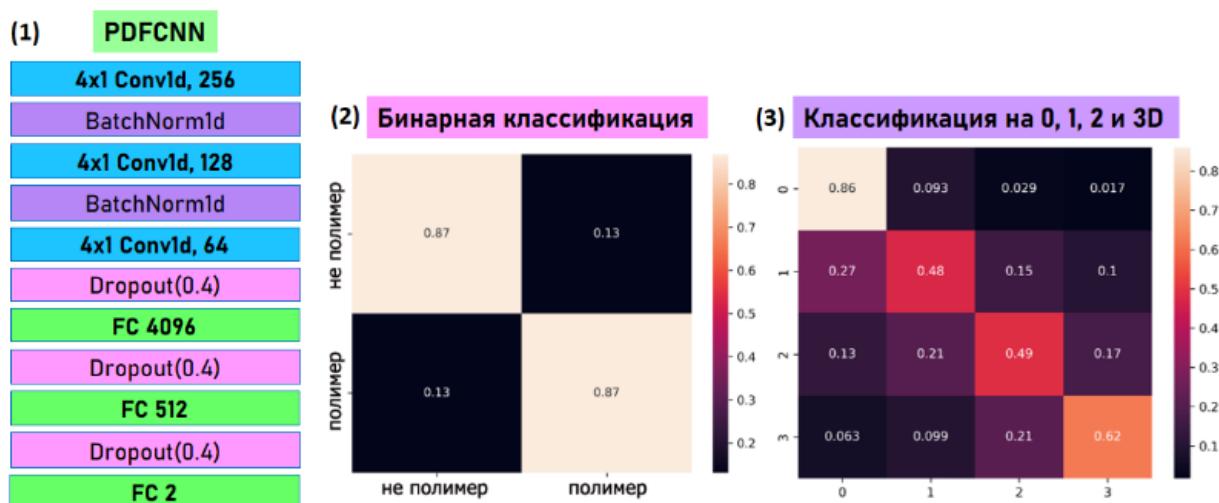


Рис. 1. (1) Архитектура нейронной сети PDFCNN для бинарной классификации (2) матрица ошибок обученной модели бинарной классификации на тестовой выборке (3) матрица ошибок обученной модели многоклассовой классификации на тестовой выборке.

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

Автор выражает благодарность фонду «Интеллект» за финансирование и доступ к вычислительным ресурсам для выполнения проекта с использованием методов машинного обучения.

- [1] S.J.L. Billinge. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 377 (2019) 20180413.
- [2] S. Billinge. *Powder Diffr.* 16 (2008) 464–493.
- [3] M.W. Terban, S.J.L. Billinge. *Chemical Reviews.* 122(1) (2022) 1208-1272.
- [4] C.H. Liu, Y. Tao, D. Hsu, Q. Du, S.J.L. Billinge. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 75 (2019) 633–643.
- [5] M. Klove, S. Sommer, B.B. Iversen, B. Hammer, W.A. Dononelli. *Adv. Mater.* 35 (2023) 1–8.
- [6] A.S. Anker, et al. *Comput. Mater.* 8 (2022) 1–11.

Темплатное электроосаждение индивидуальных нанонитей и измерение их электрического сопротивления

Шашков А.В.¹, Ноян А.А.², Напольский К.С.^{1,3}

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

² Факультет физики Высшей школы экономики, 105066, Москва, Россия

³ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

shashkovav@my.msu.ru

Металлические нанонити представляют большой научный интерес, так как вследствие своих геометрических и структурных параметров некоторые физические свойства нанонитей отличаются от свойств объемных материалов. Благодаря своим особенностям нанонити перспективны для применения в сверхпроводящей микроэлектронике, например, в качестве компонентов джозефсоновских контактов, а также в нанофотонике. Среди прочих к свойствам, зависящим от размера, относится электронный транспорт, в связи с чем целью данной работы было разработать методику получения массивов In нанонитей и измерить сопротивление единичных In нанонитей разного диаметра.

Получение массивов индивидуальных нанонитей путем темплатного электроосаждения в матрицу анодного оксида алюминия является одной из наиболее эффективных методик синтеза, так как позволяет формировать упорядоченные массивы нанонитей цилиндрической формы с управляемыми геометрическими параметрами (диаметром и длиной). Благодаря чему в данной работе были получены индивидуальные нанонити с диаметром 40, 50 и 200 нм. Процесс электроосаждения проводился из сульфаматно-хлоридного электролита при постоянном перенапряжении в -200 мВ.

Для измерения электрического сопротивления нанонитей был нанесен токопроводящий слой на верхнюю часть образцов. Измерение осуществлялось при развертке потенциала от -1 до 1 мВ. В результате были получены значения сопротивления массивов In нанонитей разного диаметра. Для определения сопротивления единичных нанонитей была предложена методика измерения без извлечения нанонитей из темплата, основанная на анализе вольт-амперных характеристик. При развертке потенциала до 1 В удавалось зарегистрировать дискретные скачки тока, соответствующие последовательному перегоранию нанонитей внутри темплата, сопровождающемуся отключением нанонитей из цепи. Это явление позволило рассчитать сопротивление единичной нанонити (рис. 1).

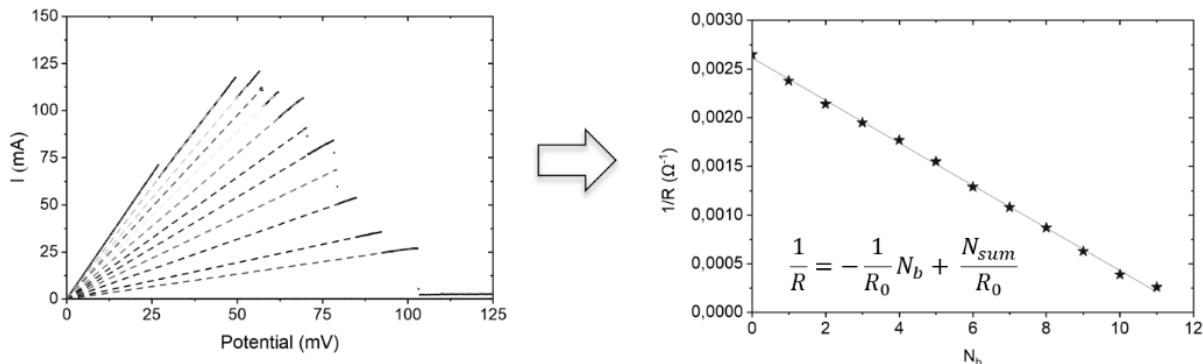


Рис. 1. Определение сопротивления единичной нанонити.

Результаты измерений нанонитей с диаметром 40, 50 и 200 нм представлены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты измерений электрического сопротивления In нанонитей.

Диаметр (нм)	R_0 (Ом)	Длина (см)	ρ (мкОм·см)
40 ± 3	4620 ± 20	0,00435	$13,4 \pm 2,0$
50 ± 3	2550 ± 30	0,00440	$11,4 \pm 1,4$
200 ± 5	155 ± 6	0,00525	$9,3 \pm 0,5$

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются теоретической моделью Fuchs-Sondheimer [1]. По аппроксимации была сделана оценка длины свободного пробега электрона в In – 57 ± 5 нм.

[1] E.H. Sondheimer. *Advances in physics* 1 (1952) 1–42.

Качественное и количественное определение марганца в нанокомпозитах состава $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ для газовых сенсоров

Шерстобитов А.В., Эшмаков Р.С., Филатова Д.Г.

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

SherstobitovAV@my.msu.ru

В полупроводниковых газовых сенсорах в качестве чувствительного материала используются оксиды металлов. Диоксид олова – один из широко используемых материалов. Несмотря на доступность и простоту синтеза, он имеет ряд недостатков, устранимых путем химической модификации каталитическими оксидами, в частности оксидами марганца. В данной работе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП МС) исследовано распределение марганца между поверхностной сегрегацией MnO_x и кристаллической структурой SnO_2 , а также определено химическое состояние марганца в синтезированных нанокомпозитах.

Материалы $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ с атомным содержанием марганца $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}]$: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 ат. % получены методом пропитки оксида олова (IV) спиртовым раствором ацетилацетоната марганца (III) ($\text{Mn}(\text{acac})_3$) с последующим отжигом на воздухе при 600°C . Также путем отжига $\text{Mn}(\text{acac})_3$ получали образец MnO_x . Образец с содержанием 10 ат. % получали путем гомогенизации сухой смеси SnO_2 и $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с прокаливанием в тех же условиях. По данным ИСП МС содержание марганца в материалах соответствует содержанию по приготовлению, также установлены количественные характеристики распределения марганца в материале (рис. 1, (а)).

Серия образцов с соотношением $\text{Sn}:\text{Mn}$ 98,5:1,5 была получена с различным временем отжига: 1, 3 и 7 суток. Методом ИСП МС было охарактеризована растворимость марганца в системе $\text{Sn}:\text{O}:\text{Mn}$ (рис. 1, (б)). Показано, что марганец распределен между объемом и поверхностью образов неравномерно, причем, с увеличением времени отжига, происходит увеличение количества марганца в объеме.

При рассмотрении спектров Mn 3s, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 2, (а)), видно, что разностный спектр для $\text{SnO}_2\text{-}600$ и $\text{SnO}_2\text{-Mn10}$ по форме схож с спектром для MnO_x . Поскольку по данным рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и РФЭС, образец MnO_x соответствует оксиду марганца (III), то можно считать, что марганец в поверхностной сегрегации MnO_x образует фазу типа маггемита ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$).

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показала присутствие низкоспиновых катионов Mn^{2+} , сигнал катионов Mn^{3+} не регистрируется из-за уширения линий. Количественная оценка содержания ионов Mn^{2+} свидетельствует о том, что весь марганец в составе кристаллической структуры SnO_2 находится в этом состоянии. По-видимому, катионы Mn^{3+} , попадая в решетку, снижают количество электронов ионизированных кислородных вакансий, что наблюдаемо по снижению сигнала парамагнитных Sn^{3+} и V_O^+ с увеличением общего содержания марганца в материалах (рис. 2, (б)).

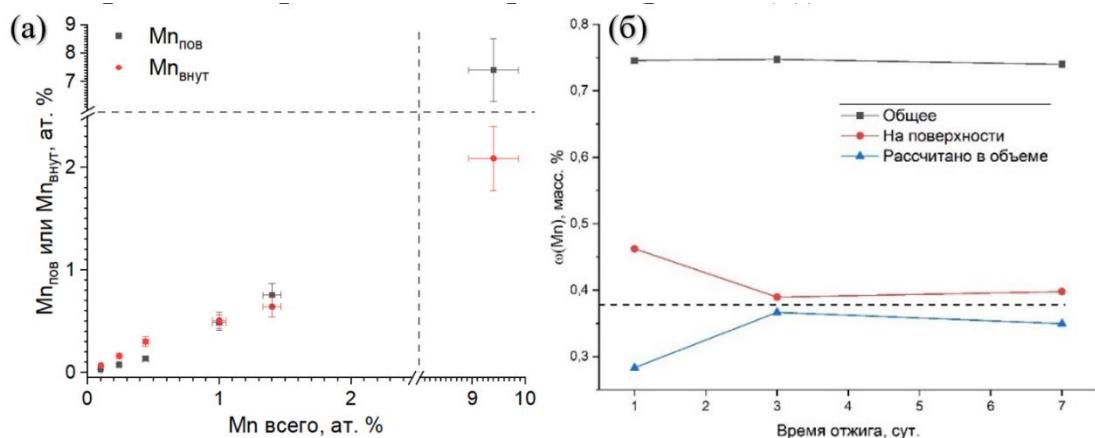


Рис. 1. (а) Распределение марганца по поверхности в нанокомпозитах вида SnO_2/MnO_x по методу ИСП МС: Mn внут – Mn, локализованный в кристаллической структуре SnO_2 , Mn пов – Mn, локализованный в поверхностной сегрегации; (б) Распределение марганца между поверхностью и объемом в зависимости от времени отжига.

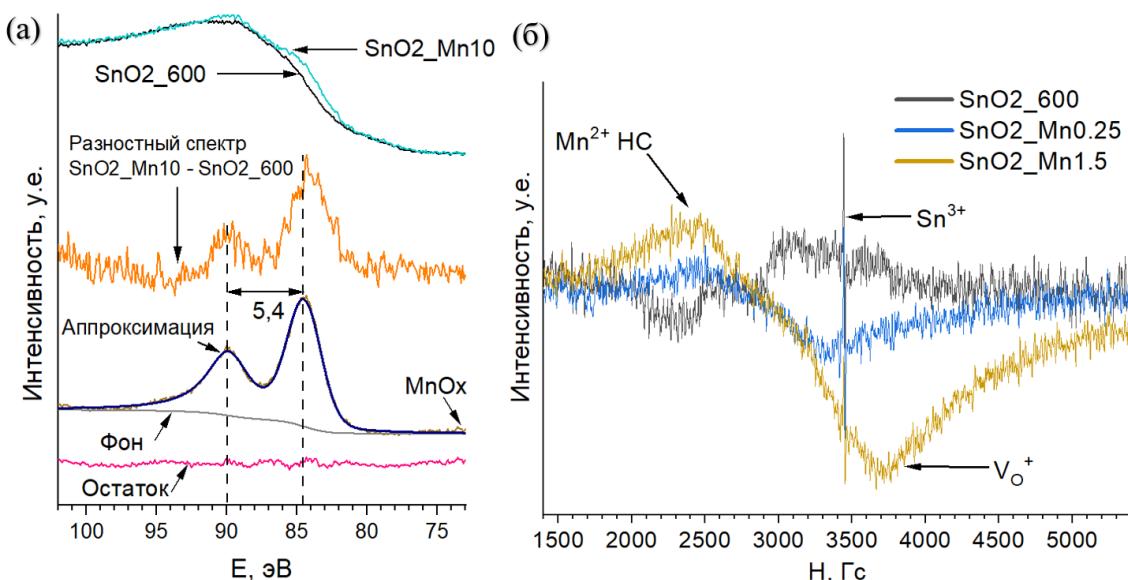


Рис. 2. (а) Спектры РФЭС поверхности для образцов SnO_2_600 , SnO_2_Mn10 , спектр их вычета; (б) Спектр ЭПР для образцов SnO_2_600 , $SnO_2_Mn0,25$, $SnO_2_Mn1,5$.

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

Влияние взаимодействия фотонных и плазмонных мод на чувствительность оптических биосенсоров на основе перфорированных тонких пленок золота

Шокова М.А., Боченков В.Е.

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

shokova-masha@mail.ru

Одним из перспективных видов современных оптических биохимических датчиков являются плазмонные биосенсоры. Принцип работы этих устройств основан на металлических наноструктурах, в которых под действием света возбуждаются коллективные осцилляции электронной плотности – поверхностный плазмонный резонанс (ППР). В качестве основной характеристики таких биосенсоров используют параметр чувствительности S , который определяется спектральным сдвигом резонансного пика $\Delta\lambda$ вызванным изменением показателя преломления Δn в результате адсорбции молекул аналита: $S=\Delta\lambda/\Delta n$. Известно, что упорядоченные массивы наноотверстий (NHA) обладают умеренной чувствительностью к объемному показателю преломления порядка 200–300 RIU/нм [1], которая может быть повышена на 25–30% за счет уменьшения эффекта подложки путем добавления перфорированного диэлектрического слоя [2]. В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD++) предпринята попытка дополнительно повысить чувствительность таких систем за счет введения дополнительного слоя золота под перфорированной пленкой. Изучена чувствительность трехслойной системы золото-диоксид кремния-золото с массивами наноотверстий в диэлектрическом и верхнем металлическом слоях (рис.1). Толщина слоев золота составляет 20 нм, а толщина диэлектрического слоя h варьируется от 20 до 200 нм.

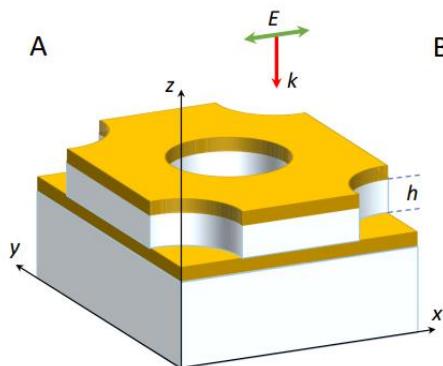


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемой структуры: элементарная ячейка $Au/SiO_2/Au$ с наноотверстиями в верхнем металлическом и диэлектрическом слоях.

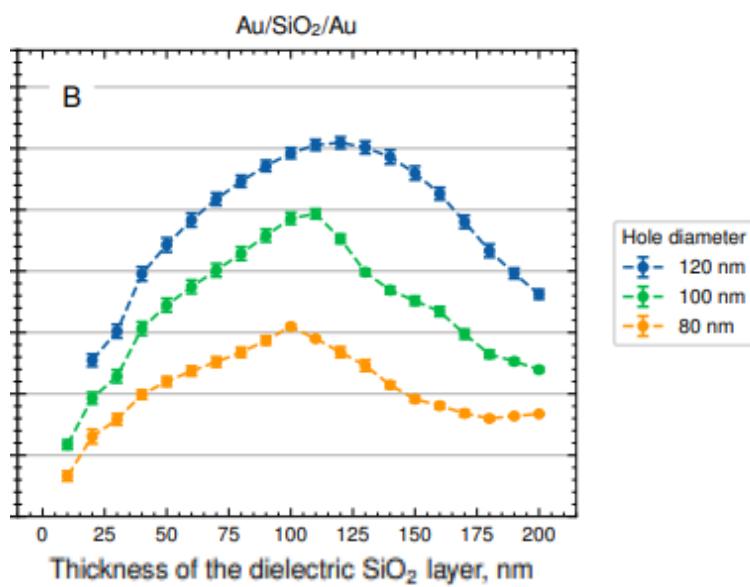


Рис. 2. Влияние толщины диэлектрического слоя h на чувствительность показателя преломления.

Кривые чувствительности, показанные на рис. 2, для структур с различным диаметром отверстий 80, 100 и 120 нм демонстрируют тенденцию с максимумом при толщине слоя SiO_2 110–130 нм, что связано с возникновением разности фаз, накопленной волной при ее циркуляции в резонаторе. Таким образом, в данной работе показано, что путем настройки размера резонатора и расстояния между отверстиями можно оптимизировать производительность биосенсора и достичь добротности порядка 5–7.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-13-00126.

- [1] V. Bochenkov, D. Sutherland. *Optics Express* 26(21) (2018) 27101.
- [2] V.E. Bochenkov, M. Frederiksen, D.S. Sutherland. *Optics Express* 21 (2013) 14763.

Материалы $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ для газовых сенсоров

Эшмаков Р.С., Глазков Д.С.

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

rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Получены и исследованы образцы новых тройных нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$, содержащих $[\text{Si}]/[\text{Si}+\text{Sn}] = 15$ ат. % и $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0.25$ ат. %, при разном порядке введения модификаторов. Образец SnSiMn синтезирован путем сольвотермальной обработки $\beta\text{-H}_2\text{SnO}_3$ золем кремниевой кислоты с последующими сушкой и отжигом при 600°C , пропиткой спиртовым раствором $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и отжигом при 600°C . Композит SnMnSi получали путем пропитки раствором $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ отожженного при 600°C SnO_2 с последующими отжигом и введением SiO_2 аналогичным для предыдущего образца образом. Также с целью сравнения свойств были приготовлены двойные нанокомпозиты $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ с теми же содержаниями модификаторов.

Соответствие элементного состава синтезированных нанокомпозитов заданному подтверждало методом TXRF. Характеризация образцов методами рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота по модели БЭТ показала влияние последовательности введения модификаторов на микроструктуру SnO_2 (Табл. 1). Так, SiO_2 , вводимый до кристаллизации SnO_2 , выполняет роль стабилизатора структуры – в этом случае SnO_2 по морфологии соответствует более мелкокристаллическому оксиду, получаемому при температуре отжига 300°C .

Табл. 1. Параметры микроструктуры и состав полученных образцов.

Наименование образца	d_{XRD} , нм	d_{BET} , нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Найдено $[\text{Si}]/[\text{Si}+\text{Sn}]$, ат. %	Найдено $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}]$, ат. %
$\text{SnO}_2\text{-}600$	14	60	14	-	-
SnMn025	14	85	10	0 ± 0.4	0.19 ± 0.02
SnMnSi	14	-	40	15 ± 1	0.21 ± 0.02
SnSi	3.6	-	110	16 ± 1	0 ± 0.003
SnSiMn	3.6	-	110	16 ± 2	0.18 ± 0.01
$\text{SiO}_2\text{-HT}$	-	0.3	330	-	-

Сенсорные измерения проводили по отношению к CO (20 м.д.) при температурах $140\text{-}500^\circ\text{C}$ и значениях относительной влажности анализируемой смеси 0-85%. С увеличением влажности до 30% и далее для образцов SnMn025 и $\text{SnO}_2\text{-}600$ наблюдается общая тенденция уменьшения отклика к 20 м.д. CO , что связано с конкурентной адсорбцией воды

(~9000 м.д. и более) на поверхности SnO_2 (рис. 1, б-г). Дальнейшее увеличение влажности почти не изменяет их чувствительность, потому что, вероятно, количества воды при относительной влажности 30% достаточно для отравления большинства активных центров SnO_2 . Стоит отметить, что негативное влияние влажности на сенсорные свойства нанокомпозита SnMn025 проявляется сильнее, чем для немодифицированного SnO_2 .

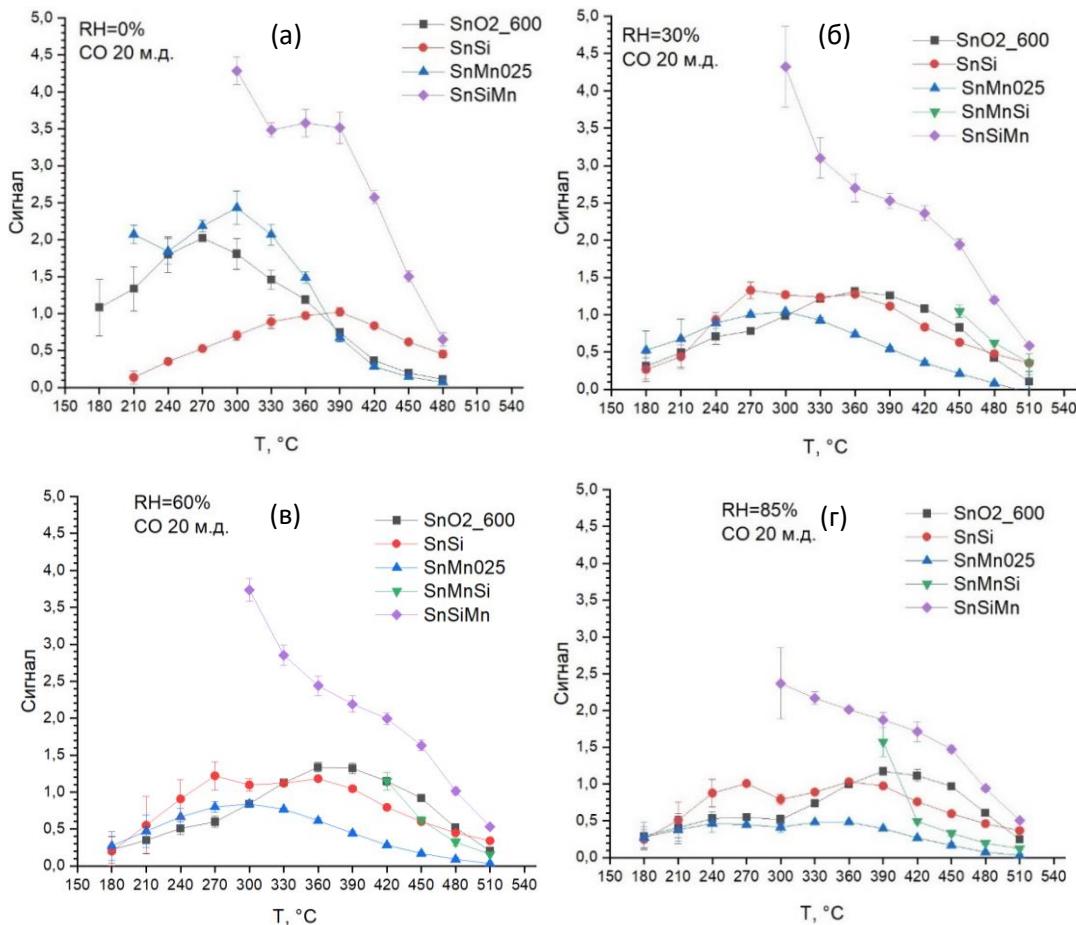


Рис. 1. Температурная зависимость сигнала SnO_2 и полученных нанокомпозитов при детектировании 20 м.д. CO в условиях относительной влажности: а) 0%, б) 30%, в) 60%, г) 85%.

Для образца SnSi при варьировании влажности практически не происходит изменения чувствительности к CO , при этом величина отклика по отношению к CO у двойного нанокомпозита SnSi не оказывается лучше в сравнении с немодифицированным SnO_2 . Наконец, тройной нанокомпозит SnSiMn продемонстрировал наилучшую чувствительностью по отношению к CO как в сухом, так и во влажном воздухе, тем самым показывая совместное положительное действие двух модификаторов: оксидов марганца и аморфного диоксида кремния.

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

СЕКЦИЯ III. Неорганические материалы

Синтез фотонных кристаллов при помощи анодирования Al в 4 М H₂SO₄

Буздыган А.А.¹, Кушнир С.Е.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

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

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

BuzdyganAA@my.msu.ru

Фотонный кристалл (ФК) – материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления с периодом, сравнимым с длиной волны света. Главным свойством ФК является наличие фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ) – области частот фотонов, которые не могут распространяться внутри материала. Фотонные кристаллы являются перспективными материалами для использования в оптических фильтрах, поэтому поиск эффективного способа получения ФК с управляемым положением ФЗЗ является актуальной проблемой. Режим анодирования алюминия с модуляцией напряжения от оптической длины пути ($U(L)$) – один из лучших методов получения одномерных ФК на основе анодного оксида алюминия (АОА), поскольку, в отличие от других режимов, позволяет с большой точностью поддерживать единое значение оптической длины пути периода по всей толщине ФК. Опубликованные методики синтеза ФК с использованием режима $U(L)$ не позволяют получить образцы большой толщины, из-за чего коэффициент пропускания в области ФЗЗ оказывается достаточно большим.

В ходе настоящей работы проводили анодирование Al в H₂SO₄ с концентрацией 4 М при температуре 0 °С при постоянном напряжении в диапазоне 10 – 15 В. Алюминиевую подложку селективно растворяли в насыщенном растворе хлорида меди. Полученные плёнки АОА исследовали с помощью спектроскопии пропускания под различными углами падения. В результате анализа спектров пропускания были определены толщина и эффективный показатель преломления плёнок АОА.

На основе полученных данных была разработана методика анодирования Al в 4 М H₂SO₄ при 0 °С, при помощи которой синтезировали ФК АОА с 200 периодами с заданными положениями ФЗЗ в интервале длин волн от 250 до 700 нм (Рис. 1).

Положения ФЗЗ отклонялись от заданных на <1%, а минимум пропускания света в области ФЗЗ не превышал 8%, что значительно меньше, чем у ФК, полученных ранее в 2 М H₂SO₄ при 2 °С с использованием режима $U(L)$ [1]. Значения коэффициентов добротности у полученных образцов

превышают соответствующие значения для образцов, полученных в литературе с использованием других режимов анодирования (Рис. 2). Наименьшее значение коэффициента пропускания в области Ф33 составило 1,5%, что делает разработанную методику перспективной для получения оптических фильтров на основе АОА.

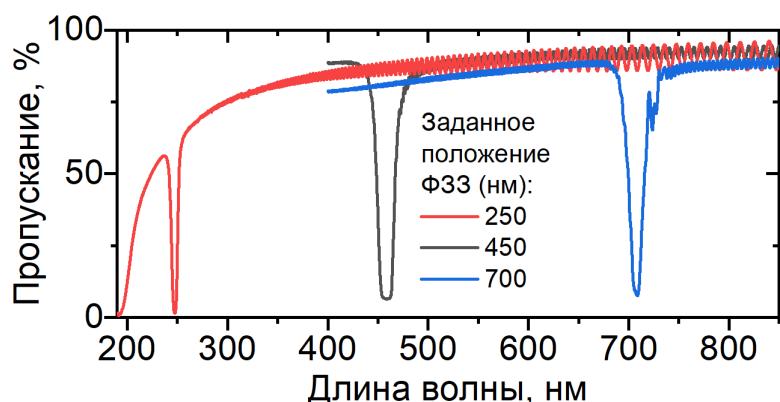


Рис. 1. Спектры пропускания полученных фотонных кристаллов.

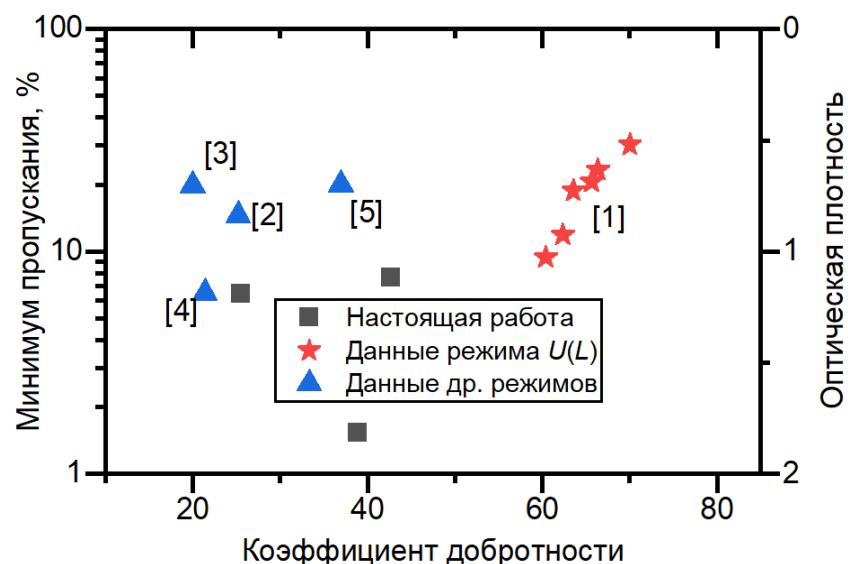


Рис. 2. Соотношения минимума пропускания и коэффициента добротности для полученных образцов и образцов из литературы, синтезированных при использовании режима $U(L)$ [1] и других режимов анодирования [2–5].

- [1] S.E. Kushnir, T.Yu. Pchelyakova, K.S. Napolskii. *Journal of Materials Chemistry C* 6 (2018) 12192–12199.
- [2] S.E. Kushnir, K.S. Napolskii. *Materials & Design* 144 (2018) 140–150.
- [3] P. Yan, G.T. Fei, G.L. Shang, B. Wu, L.D. Zhang. *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 1659–1664.
- [4] C.S. Law, S.Y. Lim, A. Santos. *Science Reports* 8 (2018) 4642.
- [5] A. Santos, C.S. Law, D.W. Chin Lei, T. Pereira, D. Losic. *Nanoscale* 8 (2016) 18360–18375.

Способы активации галлуазита в синтезе цеолитов со структурами MFI и FAU

Булгаков М.И., Касьянов И.А.

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

BulhakauMI@my.msu.ru

Переход к новым ресурсосберегающим и эффективным технологиям невозможен без поиска новых источников для создания материалов с заданными характеристиками. За последнее десятилетие количество публикаций по модифицированию и способам применения нанотрубок галлуазита (HNT) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot\text{nH}_2\text{O}$ выросло в несколько раз из-за особенностей структуры и широкого распространения этого объекта в природе [1]. В частности, этот алюмосиликат используют для получения цеолитов, однако представленные в научной литературе способы на сегодняшний день недостаточно систематизированы, иногда являются противоречивыми, либо изложены неполно. Целью данной работы является рассмотрение методов активации галлуазита для создания цеолитов со структурами MFI и FAU(Y), применяемых как катализаторы широкого круга процессов нефтехимического синтеза, и определение влияния активации галлуазита на свойства конечных продуктов.

Галлуазит не является реакционноспособной формой алюмосиликата, поэтому в работе были использованы 3 подхода его активации, а также их комбинации, приведённые в таблице 1: термическая обработка, спекание со щёлочью (NaOH) при различных температурах и временах обработки, обработка кислотой (H_2SO_4) с последующей термической обработкой. Гидротермальный синтез цеолитов FAU(Y) проводили в течение 2 суток при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, а цеолитов со структурой MFI – в течение 3 суток при $175\text{ }^{\circ}\text{C}$; синтезы проводили как с использованием затравки, так и без неё (в таблице 1 образцы обозначены как «s» или «ns», соответственно).

Образцы, полученные в ходе синтеза цеолитов из галлуазита, были охарактеризованы комплексом методов анализа: порошковая рентгеновская дифракция (РФА), рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФЛА), низкотемпературная сорбция азота, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и динамическое светорассеяние водных дисперсий.

Варьирование условий термической обработки или температуры спекания исходного галлуазита со щёлочью позволило установить область перехода исходного образца в метакаолин $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что было подтверждено данными термогравиметрического анализа. Показано, что при термическом воздействии ниже указанного температурного интервала никакие цеолитные структуры не кристаллизуются. По данным РФЛА и анализа

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

текстурных характеристик оба цеолита содержат избыточное количество алюминия, который частично заблокировал каналы и поры конечных продуктов синтеза.

Табл. 2. Способы активации структуры галлуазита и результаты анализов продуктов кристаллизации. А – термическая обработка при 700 °С в течение 2 ч; Б – обработка образцов серной кислотой различной концентрации при 70 °С в течение 12 ч, БА – то же, что и в п. Б, только с последующей термической обработкой при 550 °С в течение 4 ч; В – спекание с твёрдой щёлочью при различной температуре.

Метод «активации»	Структура	Фазы по РФА	Мольное отношение Si/Al	Удельная площадь поверхности, м ² /г
Термический (А)	MFI	Цеолит типа ZSM-5	37	390
	FAU	ns: кварц s: цеолит Y + галлуазит + кварц	s: 4	s: 370
Кислотный (Б)	MFI	Цеолит типа ZSM-5	41	Не определяли
	FAU	ns: галлуазит s: цеолит Y + галлуазит + кварц	Не определяли	
Кисл. + терм. (БА)	MFI	Цеолит типа ZSM-5	38	Не определяли
	FAU	ns: кварц s: кварц	Не определяли	
Щелочной + терм. (В)	MFI	Цеолит типа ZSM-5	Не определяли	Не определяли
	FAU	400 °С: аморфное 450 °С: цеолит Y 500 °С: цеолит Y		

По результатам фазового анализа можно сделать вывод, что цеолит со структурой MFI (аналог коммерческого продукта ZSM-5) может быть легко получен при использовании любого из предложенных подходов активации галлуазита, тогда как цеолит Y не был синтезирован без использования затравки ни при каком из способов активации нанотрубок. Кроме того, получение фазы цеолита со структурой FAU(Y) возможно только в случае последовательной щелочной и термической обработки при температурах не ниже 450 °С.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 19-73-10160.

[1] Л.Ф. Атяшева, И.А. Касьянов. *Современные молекулярные сист*а 3(2) (2021) 124–143.

Изменение нелинейно-оптических свойств с помощью допирования сложного ванадата стронция ниобат-анионами

Вакшин А.И., Галлямов Э.М., Титков В.В., Лазоряк Б.И.

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

artemfox57@gmail.com

В настоящее время вещества со структурой минерала витлокита вызывают интерес у учёных из-за возможности изменения свойств при допировании. Эти вещества обладают нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, люминесцентными свойствами, ионной проводимостью [1]. Выраженность этих свойств зависит от состава. Изменение состава может влиять на свойства этих соединений в широком диапазоне. В отличие от фосфатов кальция, сложные ванадаты стронция остаются значительно менее изученными [2].

В качестве исходного сложного ванадата был выбран $\text{Sr}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$. В этом исследовании поставлены цели увеличения интенсивности сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ), изучение люмисценции. Для достижения этих целей было решено привнести ниобий в анионную часть. Этот d-элемент, находясь в анионной подрешётке, увеличивает интенсивность сигнала ГВГ. В катионную часть добавлено небольшое количество европия для изучения локального окружения. Дополнительно поставлена цель нахождения границы неоднофазности.

Результаты показали, что нелинейно-оптические свойства несколько возрастают при привнесении ниobia, после этого остаются постоянными вплоть до границы неоднофазности.

Табл. 1. Зависимость интенсивности сигнала ГВГ от содержания ниobia для $\text{Sr}_9\text{Yb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$

x	0	0.07	0.14	0.21	0.28
Сигнал ГВГ (кварцевый эталон)	14	20	20	20	20

Таким образом, для составов $\text{Sr}_9\text{Yb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{NbO}_4)_x$ установлено соответствие состав-структура-свойства. Нелинейно-оптические свойства превосходят кварцевый эталон в значительной степени.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00148.

[1] Б.И. Лазоряк. *Успехи химии* 65(4) (1996) 307-325.

[2] А.А. Белик. *Chem. Mater.* 17(1) (2005) 122–129.

Получение термически и механически стабильных пористых плёнок анодного оксида алюминия в фосфористой кислоте

**Витковский В.В.¹, Сотничук Е.О.¹, Филиппов Я.Ю.², Росляков И.В.¹,
Напольский К.С.^{1,3}**

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

²*НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119192, Москва, Россия*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

vitalyvitkovsky2003@mail.ru

Пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА) обладают уникальной сотоподобной структурой, обуславливающей их применение в различных областях науки и техники. Перспективным является использование АОА в качестве несущей основы для газовых сенсоров, катализаторов и твердооксидных топливных элементов. В этом случае исходно аморфные пористые плёнки необходимо отжечь, сохранив их пористую структуру и обеспечив механическую стабильность при высоких температурах эксплуатации. Отдельной важной задачей является подбор электролита, в котором АОА формируется с высокой скоростью, поскольку несущая основа должна обладать толщиной, превышающей 100 мкм. Хорошим кандидатом является фосфористая кислота, однако в литературе нет информации о термическом и механическом поведении АОА, полученном в данном электролите.

Целью работы является получение пористых плёнок АОА в 1 М растворе фосфористой кислоты (H_3PO_3) и исследование их термических и механических свойств.

В ходе исследования алюминиевую фольгу подвергали анодному окислению в 1 М растворе H_3PO_3 при температуре 0 °C и напряжении 170 В. При этих условиях скорость формирования АОА составляет 9,4 мкм/ч. Согласно растровой электронной микроскопии расстояние между порами составляет 403 ± 39 нм, диаметр пор на верхней стороне 139 ± 12 нм (пористость $11 \pm 1\%$), на нижней стороне 153 ± 13 нм (пористость $13 \pm 1\%$).

По данным рентгенофазового анализа исходный АОА является рентгеноаморфным материалом. При термической обработке с максимальной температурой 950 °C происходит кристаллизация в смесь γ -, θ -, δ - Al_2O_3 . Отжиг с максимальной температурой 1310 °C приводит к образованию α - Al_2O_3 . По данным растровой электронной микроскопии пористая структура сохраняется, диаметр пор увеличивается на 25% (рис. 1).

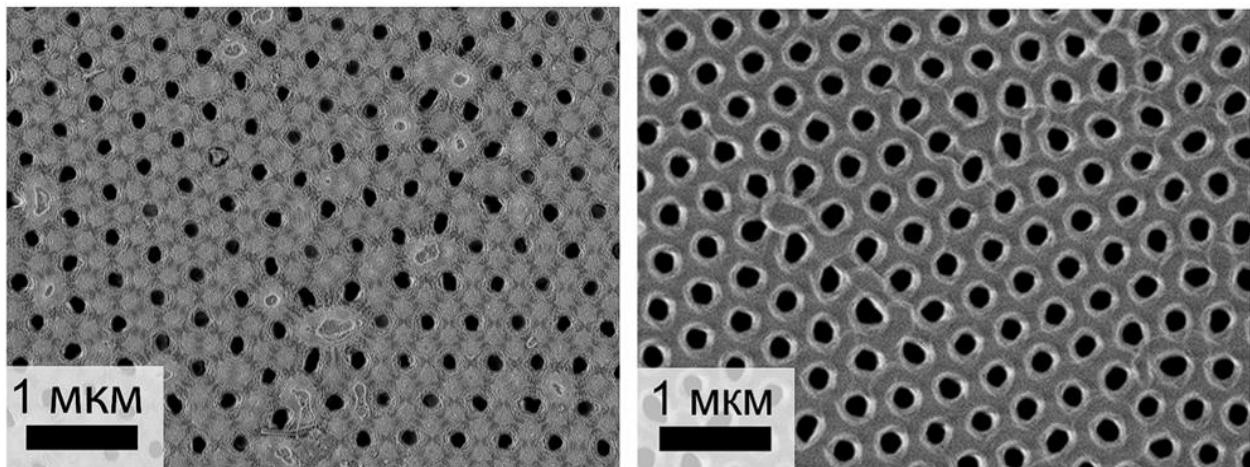


Рис. 1. РЭМ-изображения верхней поверхности АОА до и после отжига при температуре 1310 °С.

Механические параметры пористых плёнок рассчитывали на основании измерений на одноосное растяжение. Предел прочности и модуль Юнга исходного АОА толщиной 100 мкм составляют 93 ± 30 МПа и 15 ± 4 ГПа, соответственно. Увеличение пористости АОА путем химического травления стенок пор в 0,6 М H_3PO_4 до 66% приводит к уменьшению механических характеристик в $\sim 2,5$ раза. При термической обработке при температуре 1310 °С модуль Юнга практически не изменяется, предел прочности уменьшается в ~ 2 раза.

Таким образом, анодное окисление алюминия в 1 М H_3PO_4 позволяет формировать термически и механически стабильные пористые структуры, пригодные для использования в качестве несущей основы в высокотемпературных применениях.

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

**Влияние радиуса иона допанта на параметры
элементарной ячейки и антиоксидантные свойства
коллоидных частиц золей диоксида церия,
стабилизированных поливиниловым спиртом**

Гордеев А.А., Кузнецова С.А.

Химический факультет НИ ТГУ, 634045, Томск, Россия

gaa1998sukh-mo@mail.ru

Образование кислородных вакансий в кристаллической структуре частиц диоксида церия сопровождается уменьшением степени окисления ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} [1]. В связи со способностью частиц диоксида церия многократно восстанавливаться и возвращаться в четырехвалентное состояние, обусловленное подвижностью атомов кислорода, материалы на его основе являются перспективными антиоксидантами. Ранее, нами было показано, что золи диоксида церия, стабилизированные поливиниловым спиртом (ПВС) проявляют антиоксидантную активность [2]. Одним из известных способов увеличения подвижности атомов кислорода в структуре CeO_2 является допирирование диоксида церия ионами трехвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. В связи с этим, целью настоящей работы является установление влияния радиуса иона донора на кислородную стехиометрию, параметры элементарной ячейки и антиоксидантную активность (АОА) частиц диоксида церия в золях, стабилизированных ПВС. В качестве доноров были выбраны ионы следующих РЗЭ: La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} в следующих мольном соотношении $\text{Ce}/\text{РЗЭ}$: 9/1. Таким образом было получено 6 образцов: CeO_2 , $\text{CeO}_2:\text{La}$, $\text{CeO}_2:\text{Sm}$, $\text{CeO}_2:\text{Gd}$, $\text{CeO}_2:\text{Er}$, $\text{CeO}_2:\text{Yb}$.

Фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Miniflex 600 с использованием Cu К α -излучения (1,5405 Å) при напряжении и токе 40 кВ и 15 мА соответственно. Диапазон $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$). Параметры элементарных ячеек и размеры области когерентного рассеяния определяли методом Ритвельда. АОА определяли по реакции с перманганатом калия, согласно методике, приведенной в работе Фадеевой Д.А. [3].

Согласно результатам РФА, формируемые на рентгенограммах пики коррелируют со значениями максимумов на шкале 2θ , характерных кубической структуре флюорита, диоксида церия (рис.1). Формирование твердого раствора диоксида церия с РЗЭ подтверждается смещением дифракционных максимумов в область больших углов по сравнению с рентгенограммой диоксида церия.

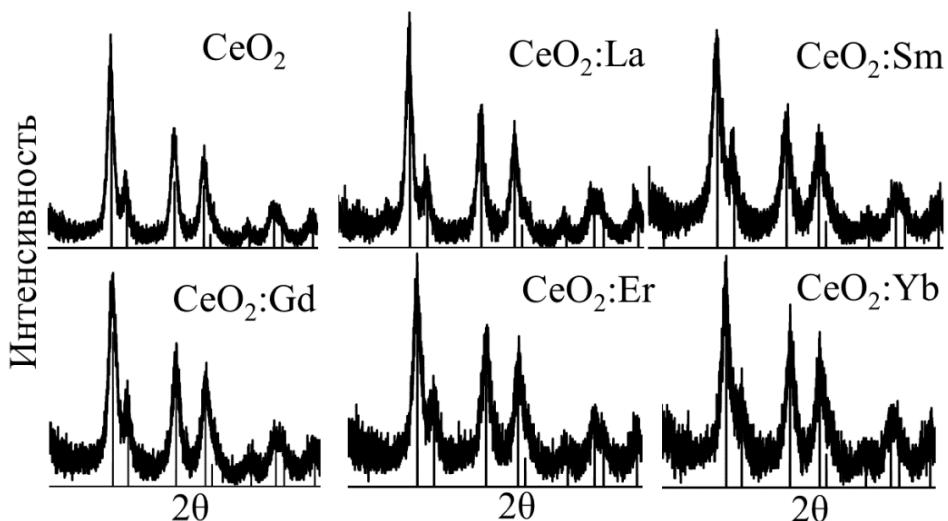


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CeO_2 с РЗЭ, полученных из золей.

Методом Ритвельда показано, что увеличение ионного радиуса РЗЭ приводит к росту параметра ячейки (табл.1). С помощью уравнения Кима [4] оценена стехиометрия по кислороду: нестехиометричность, и, соответственно, число кислородных вакансий, возрастает для образцов допированного диоксида церия и меняется диапазоне от 0,038 до $0,025 \pm 0,002$. Величины АОА золей CeO_2 с РЗЭ, приведенные в таблице 1, находится в диапазоне 4000 – 5300 мл/г. Полученные значения коррелируют с изменениями стехиометрии твердых растворов и превосходят по величине АОА глутатион (2857 мл/г) [3].

Табл. 1. Результаты анализов частиц CeO_2 , допированного РЗЭ, с ПВС

Допант	R_i , нм	a , нм	Формула твердого раствора	АОА, мл/г
Нет	0,092 (Ce)	0,5423	$\text{CeO}_{1,983}$	3226
La	0,106	0,5430	$\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,962}$	5215
Sm	0,096	0,5429	$\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,962}$	5062
Gd	0,094	0,5425	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,974}$	4017
Er	0,088	0,5423	$\text{Ce}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{O}_{1,975}$	4289
Yb	0,086	0,5414	$\text{Ce}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{1,967}$	4473

- [1] А.Б. Щербаков и др. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та 116 (2016) 118.
 [2] A.A. Gordeev et al. Ceramics International 49(5) (2023) 7580-7588.
 [3] Д.А. Фадеева и др. Научные Ведомости Серия Медицина, Фармация 99(4) (2011) 178-180.

Синтез и исследование эпитаксиальных пленок феррограната лютеция на подложках $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

Гу Жосюань¹, Хафизов А.А.¹, Маркелова М.Н.², Кауль А.Р.²

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

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

grxuan969@outlook.com

Сложный оксид $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (LuIG) имеет кристаллическую структуру типа граната и является разновидностью магнитных диэлектриков, применяющихся в технике СВЧ. При осаждении эпитаксиальных пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на монокристаллические подложки $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) вакуумными высокотемпературными методами большой проблемой является то, что Ga_2O_3 имеет тенденцию улетучиваться с поверхности подложки GGG, что отрицательно влияет на структуру и магнитные свойства $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Поэтому мы впервые попытались осадить тонкие пленки на подложках $\text{Ce:Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG)*, в которых часть галлия заменена алюминием, что должно помочь уменьшить испарение оксида галлия и, таким образом, способствовать уменьшению концентрации ростовых дефектов в пленках LuIG. Кроме того, частичное замещение Ga на меньший по размеру Al должно привести к уменьшению рассогласования параметров элементарной ячейки (ЭЯ) на границе пленка/подложка и уменьшению эпитаксиальных напряжений в пленке $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

В нашей работе пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (LuIG) были синтезированы методом химического осаждения из паров металл-органических прекурсоров (MOCVD) с использованием в качестве последних дипивалоилметанатов лютеция и железа. Для осаждения использовали монокристаллические подложки GAGG(110) и GAGG(100), а также GGG(111) в качестве подложки сравнения. Полученные образцы были исследованы методами XRD, AFM и ферромагнитного резонанса (FMR).

В соответствии с литературными данными [0] параметры ЭЯ LuIG меньше, чем у подложек GGG и GAGG. Из этого следует ожидать, что пленки подвергаются растяжению вдоль границы раздела пленка-подложка и, напротив, сжатию перпендикулярно поверхности подложки, так как их деформация носит упругий характер. Однако результаты XRD показывают, что пики пленок, полученных на подложках GAGG(110) и GAGG(100), лежат левее соответствующих пиков недеформированного LuIG (их положение определено по XRD порошка). Это означает, что параметры пленки ЭЯ заметно увеличиваются вдоль нормали к поверхности, что невозможно объяснить влиянием эпитаксиальных напряжений. Мы считаем, что другой причиной

увеличения параметров ЭЯ пленок граната может быть отклонение катионного состава пленок от стехиометрии 3:5 при возникновении антиструктурных дефектов типа $[Lu^{3+}_{Fe3+}]_{\text{октаэдр}}$ [2].

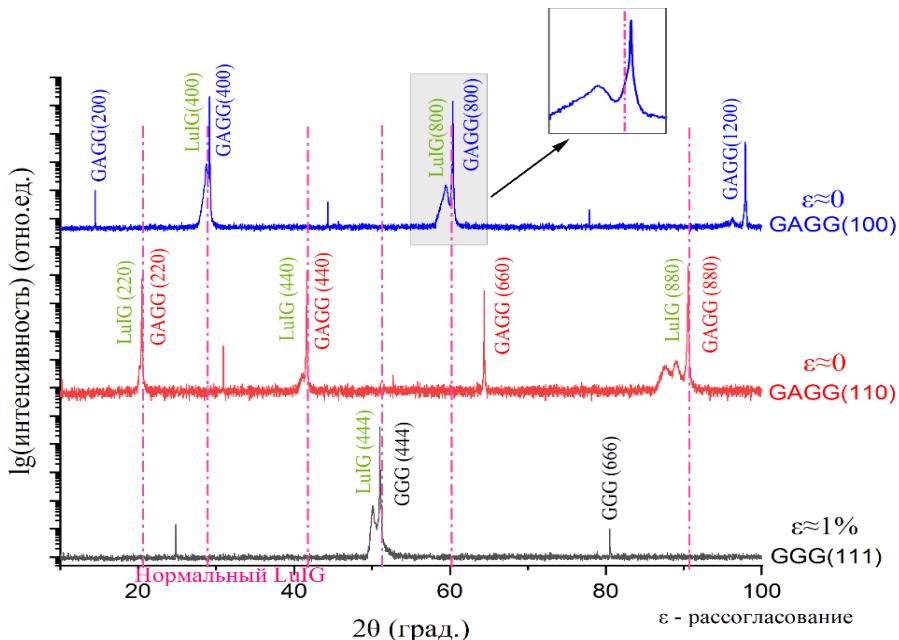


Рис. 1. Дифрактограмма Θ - 2Θ тонких пленок $Lu_3Fe_5O_{12}$ (LuIG) на подложках GGG(111)(черный), GAGG(110)(красный) и GAGG(100)(синий).

Для проверки последней гипотезы был предпринят анализ пленок методом рентгеновского флюоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФЛА ПВО), с помощью которого установлено, что отношение содержания элементов Fe/Lu в фактически полученных пленках LuIG равно 1,24 (меньше теоретического значения 1,67), что свидетельствует об избытке лютения и относительном недостатке железа в пленках граната. Для более детального исследования влияния состава на параметр ЭЯ LuIG были нанесены пленки с увеличенным и уменьшенным соотношением Fe/Lu. Полученные результаты позволили продемонстрировать, что LuIG в эпитаксиальных пленках, в отличие от порошков, действительно обладает катионной нестехиометрией. Они также дают возможность разделить вклад изменения параметра ЭЯ за счет нестехиометрии и вклад напряжений на границе раздела пленка/подложка. После оптимизации состава пара прекурсоров на подложке GAGG(110) получены пленки с рекордно-низкой шириной линии ФМР ($\Delta H=13$ Э).

Подложки $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ любезно предоставлены компанией АО "Фомос-Материалы". Работа выполнена при финансовой поддержке Китайского совета по стипендиям (CSC).

[1] K. Kamada et al. *Crystal Growth & Design* 11(10) (2011) 4484-4490.

[2] S. Geller. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 125(1-6) (1967) 1-47.

Высокотемпературное исследование термодинамических свойств керамики на основе системы $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Жинкина О.А.¹, Шугуров С.М.^{1,2}, Балабанова Е.А², Репин Д.А.^{1,2}, Лопатин С.И.²

¹*Институт химии, СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, Россия*

ozhinkina@gmail.com

Керамические системы на основе диоксида церия применяются в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов [1], датчиков кислорода [2], люминесцентных устройств [3], а также как различного рода катализаторы [4]. Эксплуатация данных систем, как правило, осуществляется при высоких температурах при которых возможен частичный или полный переход в пар компонентов системы. Для прогнозирования подобных процессов и для их более полного описания необходимы термодинамические данные для компонентов конденсированной фазы.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза были синтезированы образцы в системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x/2}$ (где $x=0.1\div0.9$ с шагом в 0.1) при изотермической выдержке в течение 12.5 ч при 1400°C. Фазовый и элементный составы полученных образцов определялись с помощью рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализа, соответственно. Сохранение степеней окисления Ce(IV) и Ti(IV) во время синтеза подтверждалось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Температуры плавления образцов были определены на высокотемпературном микроскопе методом визуального термического анализа [5].

Синтезированные образцы в диапазоне $x=0.1\div0.5$ имели зеленоватый оттенок, образцы $x=0.6\div0.8$ бежевый, а образец $x=0.9$ был желтого цвета исходного CeO_2 . При возбуждении образцов на длинах волн 254 и 365 нм, фотолюминесценция не была зарегистрирована.

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). Исследование проводилось на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизации 30 эВ. Испарение образцов осуществлялось с помощью сдвоенной однотемпературной вольфрамовой эмиссионной ячейки, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ИОП-66 с точностью ±10 К в диапазоне температур 1900–2500 К.

В масс-спектре над образцами при температурах 2000–2500 К были зарегистрированы ионы CeO_2^+ , CeO^+ , TiO^+ , TiO_2^+ . Пар над образцами состоит из молекул CeO_2 , CeO , TiO , TiO_2 , O_2 , O . При изотермической выдержке

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

давление Се-содержащих частиц уменьшалось, а Ті-содержащих нарастало, указывая на обеднение конденсированной фазы оксидом церия.

Используя индивидуальный оксид в качестве стандарта, с помощью дифференциального метода ВТМС, были определены температурные зависимости активности CeO_2 в конденсированной фазе для образцов $x=0.3\div0.9$ в диапазоне температур 2100-2300 К и получены значения парциальных энталпий смешения для данных образцов. По уравнению Гиббса-Дюгема для того же диапазона концентраций, были получены активности TiO_2 в расплаве при температуре 2150 К. Используя значения активностей компонентов для данной температуры, были рассчитаны энергия Гиббса смешения и избыточная энергия Гиббса для образующихся в системе расплавов.

Было показано, что система $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ характеризуется отрицательным отклонением от идеальности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-00047. Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за проведение рентгенофазового, рентгенофлюоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также криогенному отделу Научного парка СПбГУ за бесперебойную подачу жидкого азота.

- [1] Y. Zhang, J. Liu, M. Singh, *et al. Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 178.
- [2] N.A.M. Fadzil, M.H.A.B. Rahim, G.P. Maniam. *Mater. Res. Express* 5 (2018) 085019.
- [3] L. He, Y. Su, J. Lanhong, S. Shi. *J. Rare Earths* 33 (2015) 791–799.
- [4] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero. *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041.
- [5] Н.А. Торопов, Э.К. Келер, А.И. Леонов, П.Ф. Румянцев. *Вестник АН СССР.* 3 (1962) 46–48.

Халькогениды на основе железа с ван-дер-ваальсовыми связями: новые двумерные магнитные материалы

Каниболовский А.В.¹, Чередниченко К.А.², Богач А.В.³, Соболева Я.С.^{1,4},
Соболев А.В.^{1,4}, Пресняков И.А.^{1,4}, Шевельков А.В.¹, Верченко В.Ю.¹

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

²*Кафедра физической и коллоидной химии Губкинского университета,
119991, Москва, Россия*

³*Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия*

⁴*Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, 518175, Шэньчжэнь, Китай*

kanibolotskiya@list.ru

2D-материал – двумерный кристалл с толщиной в один или несколько атомных слоев. Если взять любой материал, обладающий магнитными свойствами, и сделать из него 2D-материал, то при комнатной температуре магнитные свойства вероятнее всего исчезнут из-за тепловых флюктуаций, которые легко разрушают магнитный порядок. Недавно получены первые магнитные 2D-материалы [1-3], но большинство из них неустойчивы на воздухе, что мешает практическому применению. Рассматриваемые соединения демонстрируют новые магнитоэлектрические и магнитооптические свойства, которые крайне важны для спинtronики.

Целью настоящей работы является изучение новых слоистых магнитных соединений $FeAl_2S_4$, $FeAl_2Se_4$, $FeGa_{2-x}Cr_xS_4$, разработка методики синтеза, исследование строения и свойств. Объёмные кристаллы целевых соединений можно использовать для получения 2D-материалов с помощью механического отслаивания, поскольку структурные слои, ограниченные атомами халькогена, связаны между собой только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. В докладе будут представлены условия синтеза поликристаллических образцов, а также роста объёмных кристаллов с помощью химических транспортных реакций. Кристаллическое строение всех соединений изучено с помощью порошковой рентгеновской дифракции, а также мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для соединений алюминия. Для системы $FeGa_{2-x}Cr_xS_4$ определена область гомогенности. Были выполнены квантовохимические расчёты зонной структуры, транспортных и магнитных свойств. Измерения магнитных свойств объёмных образцов показывают низкотемпературное поведение типа спинового стекла с замороженными магнитными моментами, которое было бы интересно реализовать в новых двумерных устройствах спинtronики.

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

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

- [1] B. Huang et al. *Nature* 546 (2017) 270–273.
- [2] C. Gong et al. *Nature* 546 (2017) 265–269.
- [3] C. Tan et al. *Nature Communications* 9 (2018) 1554.

Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил-3-октилимидаэолия, заключенной в порах Аэросила

Котцов С.Ю.^{1,2}, Баранчиков А.Е.¹, Иванов В.К.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия

² Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

sergey12-17@yandex.ru

Ионными жидкостями (ИЖ) называют соли, плавящиеся при комнатной температуре. ИЖ нелетучи, хорошо проводят электричество, обладают высокой термической стабильностью и способны растворять широкий спектр веществ. Для практических применений ИЖ удобно заключить в твёрдой пористой матрице, получая ионогели – материалы, в которых свойства ИЖ сочетаются с постоянной формой и механическими свойствами твёрдой фазы. Для пространственной структуры ИЖ характерно упорядочивание частиц под действием кулоновских сил (катионы–анионы) и полярных–неполярных взаимодействий (ионы–алкильные фрагменты). При заключении частиц ИЖ в нанопоры твёрдой фазы, их пространственная структура искажается под действием эффекта конфайнмента – адсорбции частиц ИЖ на поверхности матрицы и стерических затруднений, – что приводит к существенному изменению свойств ИЖ по сравнению со свободным состоянием. В настоящее время эффект конфайнмента исследован недостаточно хорошо.

В работе были получены ионогели SiO_2 путем пропитки порошка аэросила А380 ионной жидкостью 1-метил-3-октил-имидаэолия тетрафтороборатом (ОМИМ BF_4^-). Содержание ИЖ в ионогелях варьировалось от 16,3 до 79,9 мол.%. Конфайнмент ИЖ в Аэросил был подтвержден сдвигом, уширением и расщеплением сигнала ^{19}F ЯМР BF_4^- , а также заметным ($\sim 50^\circ\text{C}$) снижением температуры разложения ИЖ. Частоты колебаний в ИК спектрах отличались для свободной ИЖ и ИЖ в ионогеле, что служит дополнительным подтверждением эффекта конфайнмента. Анализ текстурных характеристик показал, что при добавлении в аэросил ИЖ последовательно адсорбировался в микропорах, мезопорах и межчастичном пространстве, что приводило к качественному и количественному различию наблюдавшихся эффектов конфайнмента для ионогелей с различной долей ИЖ.

Измерения ионогелей методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения показали, что в порах твердой матрицы характеристический размер неполярных корреляций (анион – алкил – алкил – анион) частиц ИЖ значительно увеличился, с 21,5 Å в свободной ИЖ до 25,6 Å в ионогеле, содержащем 28,1 мол. % ИЖ. При этом в ионогеле с наименьшим содержанием

ИЖ (16.3 мол.%) неполярные корреляции не наблюдались совсем, что свидетельствует о сильном искажении структуры ионной жидкости, адсорбированной в микропорах матрицы. Насколько известно авторам, это первое сообщение о регулярных изменениях неполярных корреляций в ионных жидкостях под действием эффекта конфайнмента. Эти структурные корреляции могут быть с лёгкостью изменены путём варьирования доли ИЖ в ионогеле.

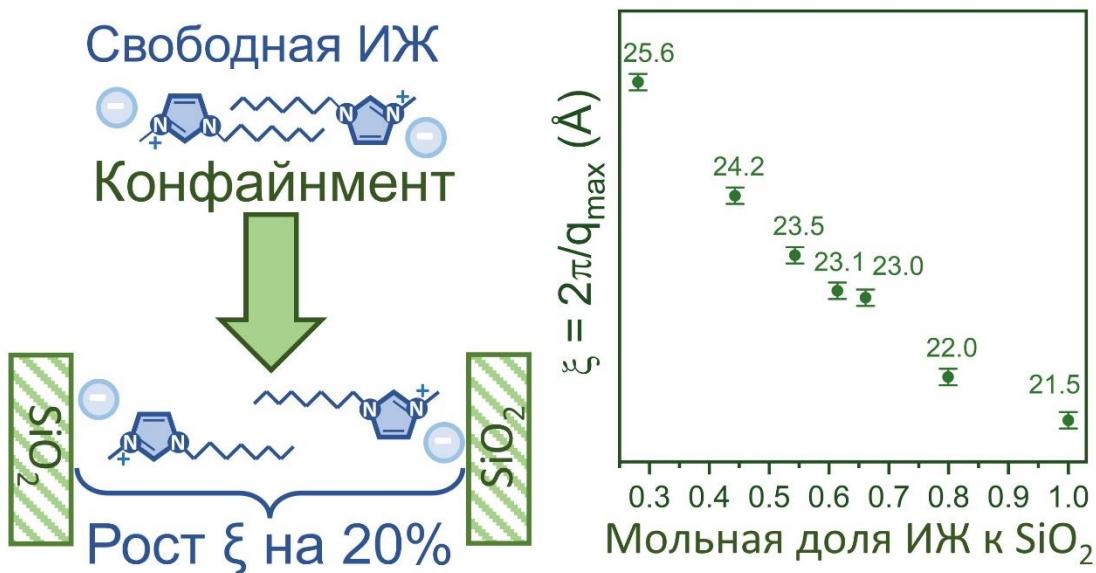


Рис. 1. Схема изменения структуры ИЖ при конфайнменте в порах Аэросила A380 и изменение характерного радиуса межчастичных корреляций, ξ , в зависимость от доли ИЖ в ионогеле.

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

Композиционные материалы на основе карбонатапатита и L-поли(лактид-со-метилгликолида)

Кретов Е.А.^{1, 2}, Нифантьев И.Э.^{1, 2}

**¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Россия**

**² Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчева РАН,
119991, Москва, Россия**

ekretov@edu.hse.ru

Скорость и химия гидролитической деградации являются одной из важнейших характеристик биорезорбируемых полимеров и композитов на их основе. Среди таких полимеров поли(лактид-со-гликолид) (PLGA) имеет особое значение из-за высокой биосовместимости, регулируемой гидрофильности и гидрофильной стабильности, на которые влияют соотношение лактидных и гликолидных фрагментов (L/G), характеристики молекулярной массы и микроструктура PLGA. PLGA с высоким содержанием лактидных фрагментов (например, PLGA 85/15) успешно применяются в практике костной хирургии и ортопедии. Традиционный подход к получению PLGA, основанный на сополимеризации с раскрытием циклов L-лактида (LA) и гликолида (GL), не обеспечивает в полной мере статистический характер из-за большой разницы в реакционной способности LA и GL [1]; сополиконденсация молочной и гликолевой кислоты, а также недавно разработанный метод полимеризации с помощью сегмерной сборки не позволяют получить PLGAs с высокой молекулярной массой [2].

Для достижения высокой статистичности PLGA представляется перспективным использование такого сомономера, как L-метилгликолид (L- MeGL) с промежуточной реакционной способностью между LA и GL. В данной работе впервые сообщается о сополимеризации L-LA (85 или 70 мол. %) с L-MeGL в присутствии классического катализатора Sn(Oct)₂ с получением высокостатистических сополимеров, L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 (PLMG 85/15 содержал (L)_nG(L)_n фрагменты). Разница в микроструктуре полученных сополимеров привела к более высокой термической и гидролитической стабильности. Были получены композиционные материалы на основе PLLA, PLGA 85/15, L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 с пластинчатым карбонатапатитом в качестве наполнителя. Сравнительное изучение изменения M_n при обработке расплава литьём под давлением и гидролитической деградации, поглощения воды при гидролизе в PBS, изменение модуля изгиба и прочности выявило преимущества новых сополимеров на основе L-MeGL перед PLGA 85/15.

Ключевыми моментами данной работы являются:

- Впервые получены сополимеры на основе L-MeGL и L-лактида
- Сополимеры на основе L-MeGL имеют высокостатистический характер, а PLMG 85/15 содержит только $(L)_nG(L)_n$ фрагменты
- L-PLMG оказались термически и гидролитически стабильнее, чем PLGA 85/15
- Композиты на основе PLMG демонстрируют более высокий модуль упругости на изгиб по сравнению с композитами, матрицей которых являлся PLGA 85/15

Таким образом, новые материалы на основе PLMG можно рассматривать как многообещающую альтернативу традиционным PLGA на основе GL. Дальнейшее изучение таких систем может служить основой для разработки биомедицинских продуктов нового поколения с меньшим риском постоперационных осложнений.

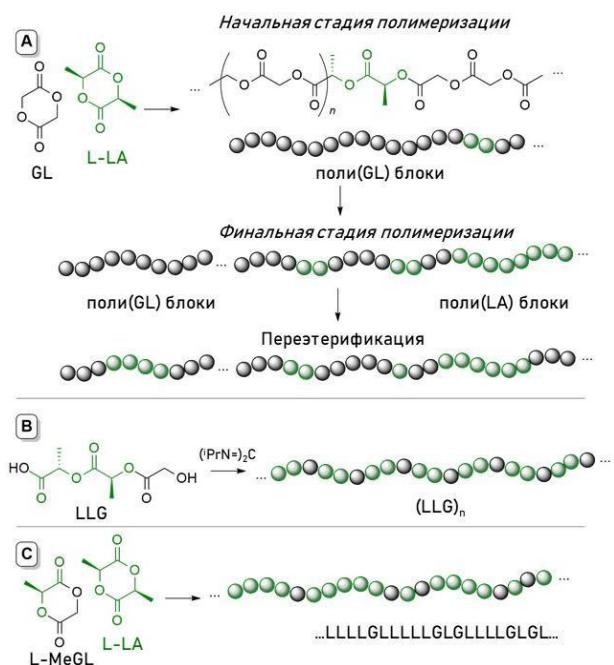


Рис. 1. (A) Традиционный синтез PLGAs [1]. (B) Полимеризация с помощью сегментной сборки с контролем микроструктуры [2]. (C) Получение высокостатистического PLMG на основе L-MeGL (эта работа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30010.

[1] I.E. Nifant'ev, A.V. Shlyakhtin, V.V. Bagrov, P.D. Komarov, A.N. Tavtorkin, M.E. Minyaev, P.V. Ivchenko. *Mendeleev Communications* 28 (2018) 412–414.

[2] R.M. Stayshich, T.Y. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10920–10934.

Получение трёхмерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана

**Кульгаева А.Р.¹, Саполетова Н.А.^{1,2}, Кушнир С.Е.^{1,2}, Росляков И.В.^{1,2},
Напольский К.С.^{1,2}**

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

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

kulgaevaar@my.msu.ru

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы, характеризующиеся периодическим изменением показателя преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света [1]. ФК на основе анодного оксида титана (АОТ) [2] благодаря своей уникальной нанотрубчатой структуре, оптическим и полупроводниковым свойствам перспективны для применения в качестве фотокатализаторов, оптических сенсоров, а также анодов в солнечных элементах. В оптических спектрах ФК наблюдаются максимумы отражения, отвечающие фотонным запрещённым зонам (ФЗЗ) – диапазонам частот фотонов, в пределах которых электроны не могут распространяться в материале. В настоящее время в научной литературе описаны лишь методы получения одномерных и двумерных ФК на основе АОТ, в которых периодичность наблюдается в одном или в двух направлениях. Получение трёхмерных ФК на основе АОТ позволит не только изучить их уникальные оптические свойства, но и открыть новый путь к синтезу ФК с полной ФЗЗ, когда распространение фотонов из некоторого диапазона частот запрещено в любом направлении.

Целью данной работы является разработка методики синтеза трёхмерных ФК на основе АОТ и исследование оптических свойств полученных материалов. Была проведена серия экспериментов по оптимизации состава электролита и условий анодирования. Показано, что изменение концентрации воды в электролите от 1,2 до 6,0 М приводит к увеличению среднего расстояния между центрами нанотрубок (D_{int}) от 132 до 214 нм, а также уменьшает отношение D_{int} на нижней и верхней поверхностях плёнки с 1,61 до 1,08 (рис. 1). Электролит на основе этиленгликоля состава 0,09 М NH_4F , 0,09 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 6 М H_2O был выбран для дальнейшего синтеза ФК на основе АОТ.

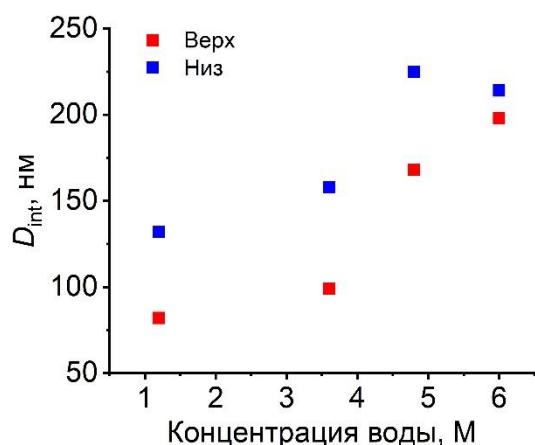


Рис. 1. Зависимость среднего расстояния между центрами нанотрубок (D_{int}) от концентрации воды в электролите анодирования.

Полученные одномерные ФК характеризуются наличием Ф33 в диапазоне длин волн 770 – 864 нм. Показано, что использование синусоидального вместо прямоугольно-волнового профиля модуляции напряжения анодирования (U) от заряда (Q) позволяет повысить интенсивность отражения ФК в области Ф33 с 35 до 45%.

Впервые был получен трёхмерный ФК на основе АОТ. Анодирование проводили на структурированной фокусированным ионным пучком (ФИП) титановой подложке с использованием синусоидального профиля $U(Q)$. Мозаичность структуры на площади 80×115 мкм² составила около 12°, а доля нанотрубок в гексагональном окружении около 75%. Положение Ф33, вызванной периодичностью вдоль оси нанотрубок, при нормальном падении излучения на поверхность пористой плёнки находится на длине волны 710 нм и смещается до ~ 660 нм при увеличении угла падения до 50°.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10176.

- [1] I. V. Roslyakov, S. E. Kushnir, V. B. Novikov, A. A. Dotsenko, D. M. Tsymbarenko, N. A. Sapoletova, T. V. Murzina, V. S. Stolyarov, K. S. Napolskii. *Journal of Physical Chemistry Letters* 15 (2024) 4319-4326.
- [2] N. A. Sapoletova, S. E. Kushnir, K. S. Napolskii. *Electrochemistry Communications* 91 (2018) 5-9.

Новые стронций-витлокитные фосфаты с антибактериальными свойствами

Лебедев В.Н.¹, Дейнеко Д.В.^{1,2}

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

² Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Анадырь, Россия

vladimir.lebedev@chem.msu.ru

Соединения на основе фосфатов кальция становятся все более перспективными в качестве восстановительного подхода к лечению поврежденной костной ткани. Среди таких соединений успешно зарекомендовал себя трикальцийфосфат (β -Ca₃(PO₄)₂, пр. гр. R3c; Z = 21; $a = b = 10.439$ Å и $c = 37.375$ Å) [1]. Широкий спектр исследований показывает множество вариаций изоморфных замещений в структуре β -Ca₃(PO₄)₂ и их влияние на физические и биологические свойства. Большой интерес представляет замена катиона кальция на катион стронция в структуре, поскольку его присутствие приводит к увеличению пролиферации клеток костной ткани и способствует улучшению антибактериального эффекта [2].

Образцы состава Ca_{8-x}Sr_xZnSm(PO₄)₇ и Ca_{8-x}Sr_xZnEu(PO₄)₇ с $x = 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 8$ были получены с использованием высокотемпературной твердофазной реакции. В качестве исходных реагентов использовались NH₄H₂PO₄ (99.9%), SrCO₃ (99.9%), CaCO₃ (99.9%), Sm₂O₃ (99.9%) и Eu₂O₃ (99.9%). Синтез состоял из трех стадий. На первой стадии проводили предварительный нагрев при 500 °C в течение 12 часов. Затем проводили отжиг при 900 °C в течение суток. На третьем этапе первую подсерию состава $x = 0, 1.5, 3, 4.5$ отжигали при 1050 °C, а для второй подсерии состава $x = 6, 7.5, 8$ температура синтеза составляла 1150 °C.

Полученные соединения были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Для составов с $x \leq 4.5$ определено, что все образцы являются однофазными и принадлежат структурному типу витлокит. При увеличении концентрации стронция в структуре при $x \geq 6$ наблюдается появление рефлексов примесной фазы эвлитина (Sr₃Sm(PO₄)₃, $a = b = c = 10.129$ Å). Полученные рентгеновские массивы использовали для расчета параметров элементарных ячеек. Определено, что параметры элементарной ячейки a, c и V уменьшаются с увеличением содержания катиона стронция в структуре. Биологические исследования продемонстрировали высокую жизнеспособность и остеогенную дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток (МСК). Антибактериальные испытания образцов проводили для пяти самых распространенных штаммов патогенных микроорганизмов в условиях больницы: *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis* и *C. albicans*.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Для всех возбудителей бактериальных инфекций было зафиксировано падение активности в присутствии фосфатных составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10007.

[1] B. Dickens, L. W. Schroeder, W. E. Brown. *Journal of Solid State Chemistry* 10(3) (1974) 232-248.

[2] Massimiliano Dapporto, Marta Tavoni, Elisa Restivo, Francesca Carella, Giovanna Bruni, Laura Mercatali, Livia Visai, Anna Tampieri, Michele Iafisco, Simone Sprio. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 10 (2022) 969641.

**Остеоиндуктивная керамика сложного состава
на основе глазеритоподобных фаз
для костно-тканевой инженерии**

Леонтьев Н.В.¹, Евдокимов П.В.¹, Путляев В.И.^{1,2}

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

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

nleontev@inorg.chem.msu.ru

В области разработки биомедицинских материалов регенеративный подход считается перспективным направлением; вместо заполнения дефекта биосовместимым имплантатом он ориентирован на ускорение процессов интеграции, растворения имплантата и ремоделирования нативной кости, этому способствуют остеоиндуктирующие свойства материала, выполняющего роль пористого каркаса. Включение дополнительных макро- и микроэлементов помимо основных (кальция, фосфора, кислорода) в состав биокерамического матрикса позволяет а) стабилизировать полиморфные модификации с оптимальным уровнем резорбции, б) обеспечить поступление в организм биоактивных элементов и, тем самым, специфически активировать именно те процессы, которые связаны с регенерацией костной ткани.

Остеокондуктивные функции материала, а именно содействие прорастанию костной ткани внутрь объема имплантата, образованию сети кровеносных сосудов, поддержание адгезии и пролиферации клеток, обеспечиваются благодаря архитектуре взаимосвязанных макропор, созданной с помощью стереолитографической 3D-печати.

Предложены остеокондуктивные имплантаты со специфической макропористой архитектурой, созданной с использованием технологий 3D-печати, на основе материалов по типу высокотемпературной керамики состава $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Zn})_a(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{GeO}_4)_b$, включающей остеоиндуктивные элементы. Каждый элемент сложного состава предлагаемого материала имеет четко определенное назначение. Быстрое охлаждение от 1500 °C приводит к стабилизации высокотемпературных полиморфов глазеритоподобных структур нагельшмидита ($a = 7, b = 4$) и карнотита ($a = 5, b = 3$). Рост эффективности стабилизации достигается усложнением элементного состава. В системах $\text{CaMPO}_4 - \text{Ca}_2\text{XO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) наблюдаются расширяющееся поля высокотемпературных твердых растворов со структурой глазерита ($a = 2, b = 1$). Оценка острой цитотоксичности керамик на основе простых фосфатов-силикатов-германатов, а также на основе составов, включающих более 8 элементов, показала биосовместимость полученных материалов. Керамики на основе высокотемпературных глазеритов показывают

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

улучшенную динамику растворения в модельной среде, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для резорбируемых костных имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-19-00219.

Получение тонких пленок CrO_2 методом CVD

Лю Чжипэн¹, Грабой И.Э.²

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

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

2636167493@qq.com

Тонкие пленки диоксида хрома (CrO_2) вызывают в последнее время повышенный интерес в связи с возможностью их применения в спинтронике. CrO_2 имеет кристаллическую структуру рутила, проявляет ферромагнетизм со 100% спиновой поляризацией ($T_c=391\text{K}$) и обладает полуметаллическим типом проводимости. Несмотря на то, что CrO_2 , как термодинамически равновесная фаза, существует в очень узком интервале температур при высоком давлении кислорода [1], его удается получать в виде эпитаксиальных пленок при атмосферном давлении [2].

В настоящей работе пленки CrO_2 на подложках $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ (0001) получали методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) при атмосферном давлении кислорода в установке, аналогичной [2]. В качестве прекурсора использовали оксид хрома (VI). Поток кислорода, как газа-носителя, фиксировали на уровне 6 л/ч, температуры в зоне испарения и зоне осаждения составляли 260°C и 400°C соответственно. Время осаждения варьировали в интервале 60-300 мин. Полученные пленки исследовали с помощью рентгеновской дифракции в различной геометрии, КР-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM).

Типичные спектры рентгеновской дифракции представлены на рис. 1 (а). Данные свидетельствуют о том, что при малых временах нанесения единственной фазой на поверхности подложки $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ является эпитаксиальный слой Cr_2O_3 . На дифрактограмме помимо рефлекса (006) Al_2O_3 присутствует только рефлекс (006) Cr_2O_3 . По мере увеличения продолжительности нанесения на поверхности тонкого (не более 50 нм) слоя Cr_2O_3 нарастает эпитаксиальный слой CrO_2 , толщина которого составляет ~ 800 нм при времени нанесения 300 мин. Наличие оксида хрома (III) подтверждено также данными КР-спектроскопии.

Ф-сканирование (рис. 1 (б)) позволило установить ориентационные соотношения кристаллических ячеек пленок и подложки. В случае пленки оксида хрома (III) (0001) Cr_2O_3 || (0001) Al_2O_3 ; в плоскости интерфейса [11-20] Cr_2O_3 || [11-20] Al_2O_3 . При этом существует небольшое количество блоков Cr_2O_3 , развернутых на 60° относительно оси “с” элементарной ячейки. В случае пленки CrO_2 (100) CrO_2 || (0001) Al_2O_3 ; в плоскости интерфейса можно

наблюдать три варианта ориентации: $[010] \text{CrO}_2 \parallel [-12-10] \text{Al}_2\text{O}_3$, $[010] \text{CrO}_2 \parallel [11-20] \text{Al}_2\text{O}_3$ и $[010] \text{CrO}_2 \parallel [2-1-10] \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2 (а)). Наличие таких вариантов приводит к блочнной структуре пленки, что было подтверждено данными HRTEM (рис. 2 (б)).

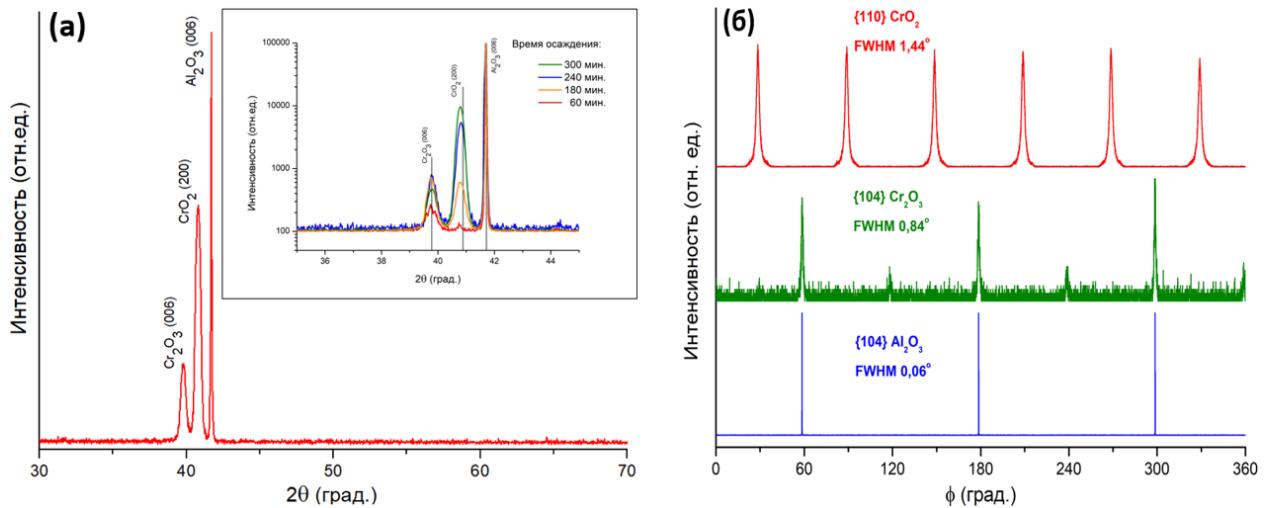


Рис. 1. Рентгенограмма пленки CrO_2 на $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а). ϕ -скан подложки $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, c -ориентированной пленки Cr_2O_3 и a -ориентированной пленки CrO_2 (б)

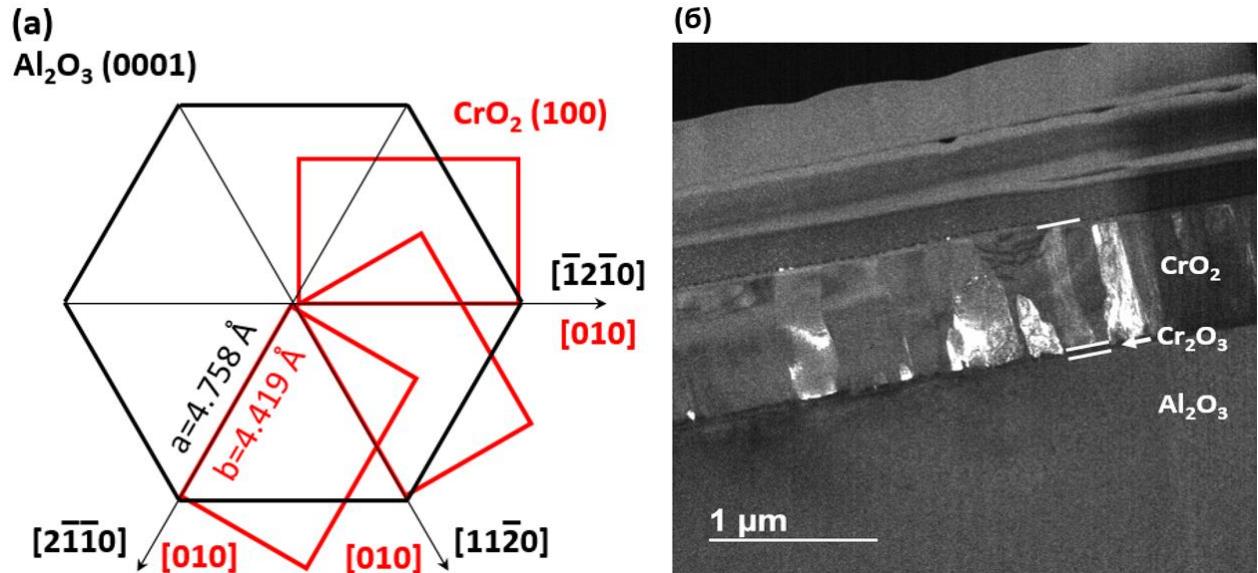


Рис. 2. Три варианта ориентации CrO_2 на $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а). Поперечное сечение пленки CrO_2 на $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным HRTEM (б).

Блочная структура пленки в существенной степени будет определять магнитные и транспортные свойства CrO_2 .

- [1] B.L. Chamberland. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 7:1 (1977) 1-31.
- [2] S. Ishibashi, T. Namikawa, M. Satou. *Journal of Applied Physics* 17 (1978) 249-250.

Ориентированное присоединение: особенности формирования наночастиц гидроксиапатита в присутствии ионов-регуляторов

Восканян Л.А.¹, Веселова Д.С.¹, Сюккалова Е. А.¹, Маркарян А.А.¹,
Оスマловский М.Г.¹, Вознесенский М.А.¹, Оスマловская О.М.¹, Борышева Н.П.¹

¹ *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, 198504, Россия*

art.markarian@mail.ru

Наночастицы гидроксиапатита (НАр, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) привлекают значительное внимание как в фундаментальной, так и в прикладной науке. Это связано с тем, что гидроксиапатит, будучи естественным компонентом зубной эмали и костной ткани, обладает высокой безопасностью и биосовместимостью, что делает его широко востребованным в стоматологии и хирургии для восстановления костей. Кроме того, уникальная структура его наночастиц позволяет использовать гидроксиапатит как сорбент, эффективно удаляющий различные загрязнители – от ионов токсичных металлов до крупных органических молекул.

Для оптимизации его функциональных свойств под специально заданные условия его использования необходимо научиться регулировать морфологические параметры самих наночастиц, что является ключом к созданию эффективных наноматериалов.

Формирование наночастиц по неклассическому механизму ориентационного присоединения позволяет в широких пределах регулировать их размер и форму. Он основан на получении исходных структурных блоков методом осаждения и инициировании их срастания с образованием более крупных частиц путем последующей гидротермальной обработки. В последние несколько лет количество работ в этой области резко возросло, однако, процессы формирования наночастиц НАр остаются до сих пор неизученными.

В данной работе были синтезированы две серии образцов наночастиц гидроксиапатита, полученных методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой в присутствии специально добавки, вводимой на разных этапах синтеза. Для характеристики наночастиц использован комплекс методов: рентгенофазовый анализ (РФА) для определения фазового состава, параметров решетки и размера кристаллитов, моделирование размеров и формы кристаллитов (МРФК), а также ПЭМ и БЭТ для анализа формы и размера наночастиц, и ИК-спектроскопия для изучения состава поверхности.

Первая серия образцов содержала добавку различных вводимых ионов (NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), которые не участвуют в образовании гидроксиапатита,

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

но могут влиять на процесс формирования наночастиц. Добавка вводилась сразу после этапа осаждения, перед гидротермальной обработкой. Установлено, что введение крупных экранирующих ионов способствует образованию более мелких частиц, при этом минимальный размер наночастиц (30 нм в толщину и 60 нм в длину) был достигнут при добавлении иона NH_4^+ .

Во второй серии образцов изучалась зависимость морфологии наночастиц от концентрации вводимого иона NH_4^+ . Для этой серии образцов добавка вводилась в реакционную среду непосредственно на этапе осаждения, перед введением осадителя. Показано, что иона аммония ограничивает рост частиц в длину, что подтверждается образцами с двумя фракциями по размерам, демонстрирующими переход от крупных частиц к более мелким.

С помощью квантово-химических расчетов был выявлен механизм взаимодействия ионов реакционной среды с поверхностными гранями частиц, который определяет процесс формирования наночастиц в присутствии NH_4^+ . Впервые показано, что состав реакционной среды существенно влияет на процессы формирования наночастиц, и продемонстрирована возможность регулирования этих процессов с использованием простых методик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №24-23-00225).

Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности».

Изучение фотокаталитических и сорбционных свойств цинк- и титансодержащих слоистых двойных гидроксидов

Мигулина Е.Е.¹, Кокошкина О.В.¹, Лебедева О.Е.¹

¹ *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), 308015, Белгород, Россия*

1514995@bsu.edu.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – класс природных и синтетических соединений сложной слоистой структуры. Данные соединения обладают рядом уникальных свойств, обусловливающих значительный диапазон их потенциального применения [1].

В ходе работы были синтезированы и изучены следующие образцы СДГ: $ZnAlNO_3$, $ZnAlTi(C_9H_7O_2)$, $ZnAl(C_9H_7O_2)$. Синтез материалов осуществляли двумя способами: соосаждением при переменном pH и механохимическим способом.

Идентификацию структуры синтезированных образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). Для всех порошковых дифрактограмм отмечено присутствие основных семи рефлексов, присущих классу СДГ. (рис.1).

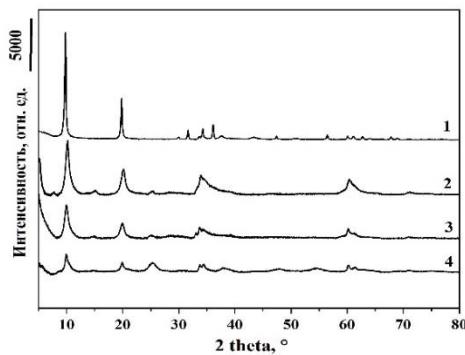


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов различного состава: 1 – $ZnAlNO_3$, 2 – $ZnAl(C_9H_7O_2)$, 3 – $ZnAlTi(C_9H_7O_2)$, 4 – $ZnAl(C_9H_7O_2)TiO_2$

Наибольшей степенью кристалличности обладает образец $ZnAlNO_3$. Однако, в тоже время, он характеризуется наибольшим количеством посторонних фаз. Для трех других образцов также зафиксированы слабовыраженные рефлексы, соответствующие оксидам цинка и титана. Интеркаляция катионов титана в структуру гидроталькита также понижает степень кристалличности.

Исследование особенностей поверхности образцов осуществляли методом ИК- и рамановской спектроскопии при комнатной температуре. Зарегистрированные ИК-спектры (рис. 2а) образцов имеют сходный между собой вид и характеризуются наличием типичных полос, отвечающих СДГ.

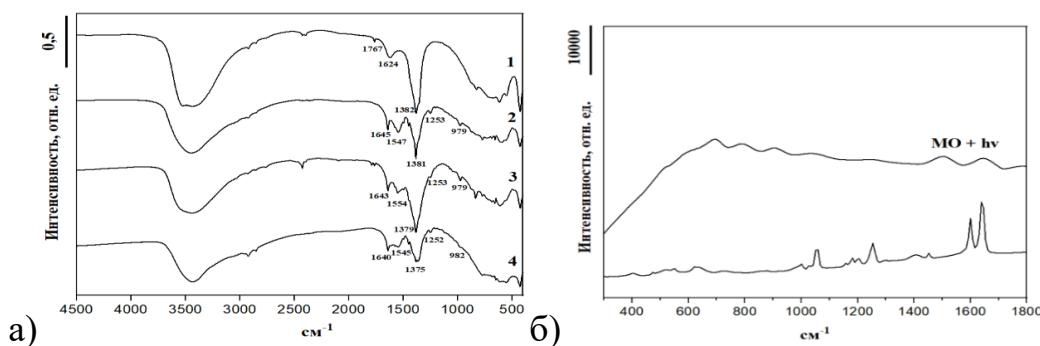


Рис. 2. а) ИК – спектр образцов различного состава: 1 – $ZnAlNO_3$, 2 – $ZnAl(C_9H_7O_2)$, 3 – $ZnAlTi(C_9H_7O_2)$, 4 – $ZnAl(C_9H_7O_2)TiO_2$ б) Спектр комбинационного рассеяния образца $ZnAl(C_9H_7O_2)TiO_2$ до и после деструкции

Для образцов с интеркалированной коричной кислотой зафиксированы полосы колебания карбонильной группы.

В ходе работы также были изучены фотокаталитические (рис. 3а) и сорбционные (рис. 3б) свойства синтезированных материалов по отношению к анионному красителю «Метиловый оранжевый». Разложение красителя проводили в фотолизной камере под УФ – излучением.

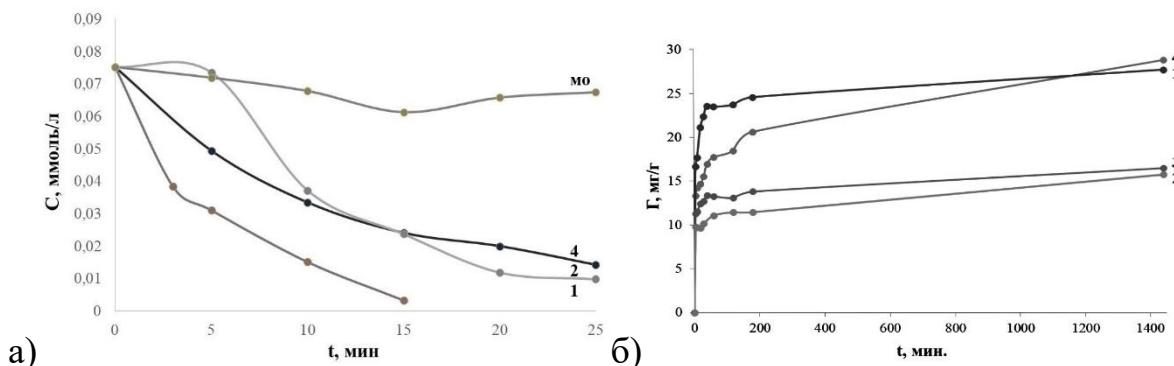


Рис. 3. а) Зависимость концентрации от времени метилового оранжевого, б) График кинетики сорбции метилового оранжевого образцов различного состава: 1 – $ZnAlNO_3$, 2 – $ZnAl(C_9H_7O_2)$, 3 – $ZnAlTi(C_9H_7O_2)$, 4 – $ZnAl(C_9H_7O_2)TiO_2$

Максимальной скоростью сорбции при 25°C обладает образец $ZnAlNO_3$. Спустя 24 часа сорбционное равновесие относительно МО для всех образцов не достигается.

[1] О.О. Balayeva. *NNC RK Bulletin 3 (2022) 45-54.*

Изучение влияния добавок $PbCl_2$ и PbI_2 на функциональные свойства светопоглощающих плёнок галогеноплюмбатов

Мисютин В.А.¹, Белич Н.А.¹

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

misyutinva@my.msu.ru

Развитие солнечной энергетики является одним из наиболее очевидных путей для удовлетворения долгосрочных потребностей человечества в электроэнергии. Недавно открытый новый класс материалов для солнечной энергетики – гибридные органо-неорганические перовскиты ABX_3 (A = катион метиламмония (MA^+), катион формамидиния (FA^+), Cs^+ ; $B=Pb^{2+}, Sn^{2+}$; $X=I^-, Br^-$) считается крайне перспективными благодаря высокому КПД перовскитных солнечных элементов наряду с низкими материальными затратами на их производство.

Один из способов улучшения полупроводниковых характеристик плёнок гибридных перовскитов – введение добавок иодида свинца в материал, что достигается при введении избытка PbI_2 или $PbCl_2$ в раствор прекурсоров. Эти добавки, в частности, существенно влияют на процесс кристаллизации материала и на его фотостабильность. Целью исследования является установление влияния добавок $PbCl_2$ и PbI_2 в раствор прекурсоров перовскита на морфологию, функциональные свойства и фото-термостабильность светопоглощающих плёнок. В ходе работы была сделана серия тонких плёнок гибридного перовскита $(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3$, отожжённых при 125°C в течение 60 минут, в качестве хлоридного прекурсора был использован $MACl$ с массовой долей 30% и $PbCl_2$ от 5% до 10%, а также добавка PbI_2 от 0% до 10%. Согласно данным рентгенофазового анализа, содержание PbI_2 в плёнках закономерно увеличивается при увеличении добавки PbI_2 и $PbCl_2$ в смеси прекурсоров.

Было выявлено, что относительная интенсивность фотолюминесценции у образцов с $PbCl_2$ выше образцов без добавки и с добавкой PbI_2 . Оптимальное количество добавки PbI_2 , при котором наблюдается наибольшая интенсивность фотолюминесценции образцов для добавки иодида свинца – 10% PbI_2 , для добавки хлорида свинца – 10% $PbCl_2$. По данным фотолюминесцентной спектроскопии наибольшая фотостабильность в инертной атмосфере наблюдается у образца без добавок $PbI_2/PbCl_2$ и образца с добавкой 2,5% FAI.

Изготовлены прототипы солнечных элементов на основе плёнок "(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})₃ + MACl + PbI₂/PbCl₂" с архитектурой "ITO / PTAА / промежуточный слой / перовскит / C₆₀ / BCP / Cu / SiO₂". Установлено, что с увеличением добавки PbCl₂ от 0 до 7,5% увеличивается средний начальный КПД образцов с ~17,2 до ~18,8% (рис. 1).

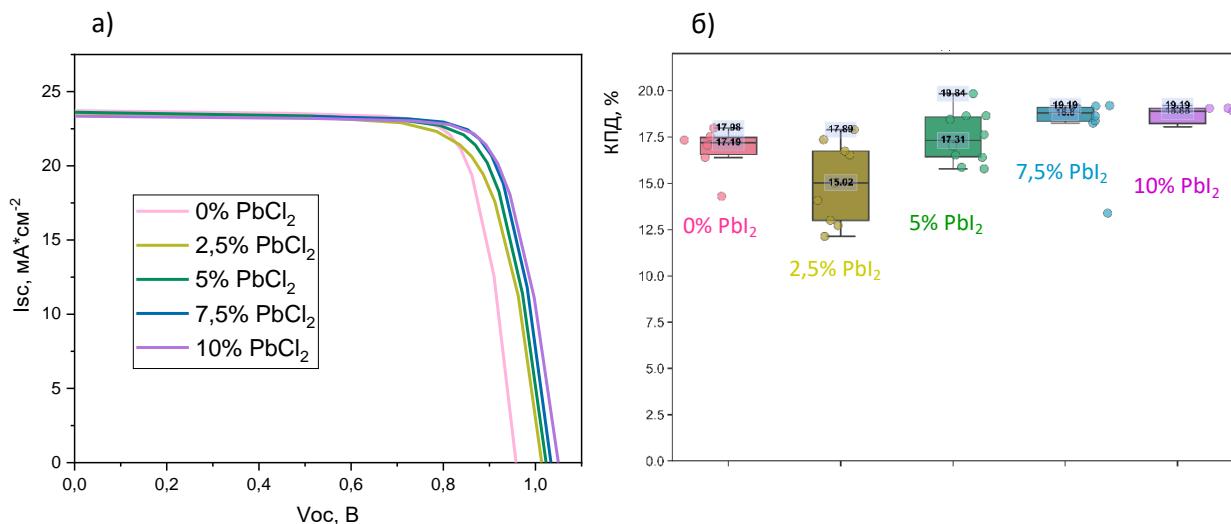


Рис. 1. а) Вольт-амперная характеристика для элементов на основе $(FA_{0.98}MA_{0.02})_{0.95}Cs_{0.05}Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3$ с добавлением $PbCl_2$ (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%); б) Распределение КПД серии образцов по мере увеличении добавки $PbCl_2$ (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% соответственно).

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122040100043-1.

Рентгеновская адсорбционная спектроскопия как универсальный метод характеристизации 3d металлов в катодных материалах для калий-ионных аккумуляторов

Морозова П.А., Федотов С.С., Абакумов А.М.

*Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки
и технологий, 121205, Москва, Россия*

p.morozova@skoltech.ru

Среди электрохимических систем хранения энергии наиболее универсальными и долговечными являются металл-ионные аккумуляторы. Однако в стационарных накопителях, логистическом транспорте, где используются аккумуляторы большой емкости, эксплуатационные расходы на литий-ионные аккумуляторы значительны, что приводит к экономической неэффективности их использования. Альтернативой литию в практических стационарных приложениях являются постлитий-ионные системы, в том числе на основе калия: они демонстрируют близкие эксплуатационные характеристики при вдвое меньшей цене [1].

Как известно, индивидуальные свойства катодного материала для положительного электрода определяют электрохимическую ёмкость, номинальное напряжение ячейки аккумулятора. Среди катодных материалов для калий-ионных аккумуляторов, аналоги Берлинской лазури (АБЛ) с формулой $K_2M^1[M^2(CN)_6] \cdot nH_2O$ (M^1 – 3d переходный металл, $n \geq 0$) являются перспективным решением с широкой вариативностью состава, что даёт возможность «настройки» окислительно-восстановительных реакций. Однако взаимодействия используемых 3d металлов через CN-связи изучены недостаточно, как и понимание последовательности их окислительно-восстановительной активности и общего влияния на электронную структуру и электрохимические свойства в целом. Одним из наиболее подходящих методов для одновременного изучения как электрохимической активности, так и электронных свойств, и локального окружения переходного металла (ПМ), является метод рентгеновской адсорбционной спектроскопии (РАС). Целью данной работы является изучение механизма окислительно-восстановительной активности в АБЛ состава $K_2Mn_{1-x}M_x^1[M^2(CN)_6] \cdot nH_2O$, где M^1 – «внешнесферные» катионы Fe, Co, Mg ($x=1$), имеющие октаэдрическое окружение M^1N_6 , M^2 – «внутрисферные» катионы Fe, Mn, имеющие октаэдрическое окружение M^2C_6 , $x=0-1$, $n \geq 0$.

Синтезированы и исследованы серии однофазных образцов гексацианоферратов и гексацианомanganатов. По данным, полученным

с помощью просвечивающей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции в гексацианоферратах установлено, что при увеличении содержания кобальта более 50 ат.%, кристаллическая структура изменяется от моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$) к кубической (пр. гр. $Fm-3m$), а объем элементарной ячейки уменьшается [2]. При увеличении содержания железа как в гексацианоферратах, так и в гексацианомanganатах выявлено уменьшение объема элементарной ячейки без изменения моноклинной сингонии. Кроме того, впервые синтезирован и охарактеризован модельный материал без ПМ состава $K_2Mg[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. Магнитные, электронные и электрохимические свойства полученных соединений были изучены методами мёссбауэровской, инфракрасной спектроскопии, магнитных и электрохимических измерений, а также эволюция электронной структуры переходных металлов в АБЛ в режимах *ex situ* и *operando* при разряде методами РАС и рентгенофазовым анализом (РФА) различных составов (рис. 1). Была выявлена корреляция между составом, электронной структурой и электрохимическими свойствами исследуемых материалов, а также предложены схемы эволюции электронной структуры в зависимости от составов.

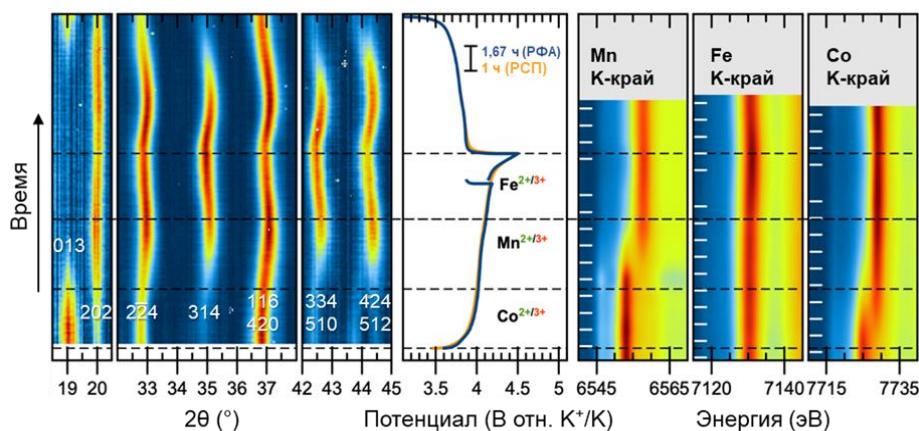


Рис. 1. Результаты *operando* РАС и РФА при циклировании катодного материала $K_2Mn_{0.5}Co_{0.5}[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$. Индексы Миллера самых интенсивных рефлексов для наблюдавшихся пиков приведены на цветовой карте рентгенограмм (слева). Белые временные метки спектральных измерений (момент снятия спектра) приведены на графиках цветовой карты ближнекраевой области К-краев Fe, Co, Mn (справа). Горизонтальные черные пунктирные линии делят зарядовую часть электрохимической кривой на три отдельные области, где происходят соответствующие окислительные и структурные изменения [2].

[1] Tomooki Hosaka, Kei Kubota, A. Shahul Hameed, Shinichi Komaba. *Chemical Reviews* 120 (14) (2020) 6358-6466.

[2] Polina A. Morozova, Sergey V. Ryazantsev, Artem D. Dembitskiy, Anatolii V. Morozov, Gangadhar Das, Giuliana Aquilanti, Mattia Gaboardi, Jasper R. Plaisier, Alexander A. Tsirlin, Igor A. Presniakov, Artem M. Abakumov, and Stanislav S. Fedotov. *Chemistry of Materials* 35 (9) (2023) 3570-3581.

Бифазная керамика в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ для регенерации костной ткани

Мурашко А.М.¹, Филиппов Я.Ю.², Евдокимов П.В.³, Путляев В.И.³

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

² НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

murashkoam@tu.msu.ru

Поиск подходов по созданию биорезорбируемых материалов для реконструкции костной ткани является важной задачей современного материаловедения. Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз трикальциевого фосфата (ТКФ) и смешанного фосфата кальция-натрия перспективна для применения за счет возможности контролировать скорость ее растворения в среде организма путем варьирования содержания компонентов в составе. С целью определения условий получения керамики с заданным соотношением $(\text{Ca}+\text{Na})/\text{P}$ требуется провести уточнение квазибинарного разреза фазовой диаграммы данной системы в высокотемпературной области. Помимо биорезорбируемости имплантат должен обладать связанной системой макропор, для создания которых применяют аддитивные технологии. В работе будет рассмотрена возможность создания макропористой кальций-фосфатной керамики с использованием подходов стереолитографической печати. Таким образом, целью данной работы стала разработка материала имплантата со сложной архитектурой порового пространства на основе бифазной керамики в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 .

Для исследования квазибинарного разреза фазовой диаграммы системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 в высокотемпературной области от 1000 до 1400 °C были изготовлены порошки ТКФ и фазы «А» состава $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ с целью уменьшения влияния диффузионных процессов на достижение равновесия при термообработке. По совокупности данных термического анализа и РФА проведено уточнение высокотемпературных областей фазовых равновесий в данной системе. Определены диапазоны составов и условия для стабилизации и получения высокотемпературной фазы «А». На основе уточненной фазовой диаграммы были выбраны режимы для получения бифазной керамики заданного состава с различным соотношением α - β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и фазы «А». Для проведения дальнейшего исследования использовали составы, попадающие в крайние точки существования области β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / фаза «А»: 30 мол. % фазы «А»/70 мол. % ТКФ и 70 мол. % фазы «А»/30 мол. % ТКФ, спекание которых проводили с использованием многостадийного режима термообработки с последующей закалкой, чтобы попасть в заданную фазовую область. Также

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

был выбран состав на основе смеси высокотемпературных фаз 50 мол. % $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /50 мол. % «А», который, согласно расчетам, должен формировать нейтральный pH в среде организма. Установлено, что повышение содержания фазы «А» в составе материала приводит к увеличению плотности получаемых керамик до 92%. Однако на зависимости предела прочности керамики от состава порошковой смеси наблюдается ярко выраженный максимум, соответствующий составу 50 мол. % $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /50 мол. % «А». Прочность при сжатии данной керамики составила 103 ± 22 МПа. Наблюдаемая тенденция связана с растрескиванием керамики из области составов $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /фаза «А» вследствие фазового перехода при многостадийной обработке.

Исследованы фоточувствительные характеристики суспензий, полученных на основе различных порошковых смесей ТКФ и фазы «А». Определены критические параметры полученных фоточувствительных суспензий, которые необходимы для определения режима проведения 3D печати. Разработаны температурные программы для удаления органической матрицы из композитных материалов, которые были получены с использованием стереолитографической печати.

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

Цементы на основе двойных Na или K содержащих кальциевых фосфатов

Одинаева А.Т.¹, Кнотько А.В.¹

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

an.odin02@mail.ru

При разработке новых материалов для изготовления медицинских имплантатов важно знать физические, химические и механические свойства естественной кости, потому что они дают необходимые количественные ориентиры [1]. Кость – это живая ткань, состоящая преимущественно из минерального (неорганического) материала и белка (органического материала). Основными составляющими кости являются: минералы фосфата кальция (примерно 70 мас. %), коллаген (22 мас. %), вода (8 мас.%) [2]. Твердость и жесткость кости обеспечивают фосфаты кальция в виде кристаллического гидроксиапатита и аморфного фосфата кальция с небольшим количеством включенных ионов, таких как CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , и F^- , Cl^- . Кристаллы гидроксиапатита представляют собой иглы длиной до 60 нм, шириной около 20 нм и толщиной до 5 нм. В костной ткани гидроксиапатит имеет примеси ионов F^- , Mg^{2+} , Na^+ , и др. Апатит костной ткани – всегда кальций-дефицитный и содержащий карбонат. [3]. Основные требования, предъявляемые к биопокрытиям – химическая и фазовая стабильность, высокая величина адгезионной прочности к титановой подложке, пористость, способствующая интеграции с костной тканью, улучшенная биосовместимость.

Исходя из всего вышеперечисленного, мною было исследовано формирование Na или K замещенных фосфатов кальция как потенциальных материалов, обеспечивающих реакционное твердение в кальций-фосфатных системах. Конверсия брушита в растворах фосфатов натрия и калия или гидроксида натрия приводит к формированию нестехиометричного апатита с катионным замещением Са на Na или K и изменением состава продукта реакции при длительном выдерживании его в растворе. Эти процессы могут быть исследованы как способы получения реакционно твердеющих фосфатных материалов

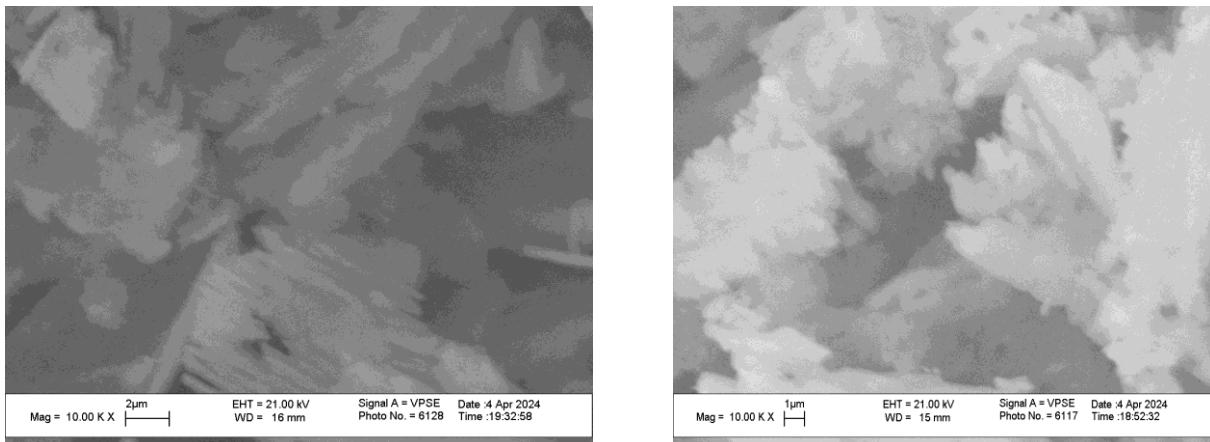


Рис. 1. РЭМ изображения образцов монетита (1) и пирофосфата кальция (2) после конверсии конверсией в 0.75 M растворе Na_3PO_4 при мольном соотношении 1:10

Исследовано формирование Na или K замещенных фосфатов кальция как потенциальных материалов, обеспечивающих реакционное твердение в кальций-фосфатных системах.

Конверсия брушита в растворах фосфатов натрия и калия или гидроксида натрия приводит к формированию нестехиометричного апатита с катионным замещением Ca на Na или K и изменением состава продукта реакции при длительном выдерживании его в растворе. Эти процессы могут быть исследованы как способы получения реакционно твердеющих фосфатных материалов.

- [1] М. И. Штильман М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с
- [2] Ю.П. Шаркеев и др. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
- [3] Y. Wang, H. Yu, C. Chen, Z. Zhao. *Materials & Design* 85 (2015) 85 640–652.

Условия формирования и упорядочения пористых пленок анодного оксида алюминия в смешанных электролитах на основе серной и щавелевой кислот

Пизин М.М., Росляков И.В., Напольский К.С.

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

pizinmm@my.msu.ru

В работе проведен комплексный анализ электрохимических процессов, протекающих при анодировании алюминия в электролите состава $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а также морфологии и химического состава пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) в зависимости от напряжения анодирования.

Методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) определена природа лимитирующей стадии анодирования алюминия. Зависимости плотности тока (J) от напряжения анодирования (U) при использовании в качестве анода чистого алюминия и алюминия с АОА на поверхности совпадают ниже 35 В и расходятся при более высоких напряжениях (рис. 1). Это свидетельствует о кинетическом режиме анодирования АОА ниже 35 В (скорость анодирования ограничена скоростью процессов у основания пор). Выше 80 В плотность тока плавно уменьшается несмотря на увеличение напряжения. При этом для данного интервала обратная плотность тока линейно зависит от толщины АОА при толщинах больше 100 мкм, что соответствует диффузионному режиму формирования АОА (скорость анодирования ограничена транспортом реагентов/продуктов в каналах АОА). Промежуточные напряжения (35 – 80 В) соответствуют смешанному режиму формирования АОА.

По данным растровой электронной микроскопии с последующей статистической обработкой результатов показано формирование упорядоченной пористой структуры с расстоянием между соседними порами (D_{int}) 81 – 82 нм и долей пор в гексагональном окружении более 84% в кинетическом режиме при напряжении 31 – 32 В. В диффузионном режиме при напряжении 80 – 95 В D_{int} составляет 113 – 134 нм, а доля пор в гексагональном окружении около 80% (рис. 2).

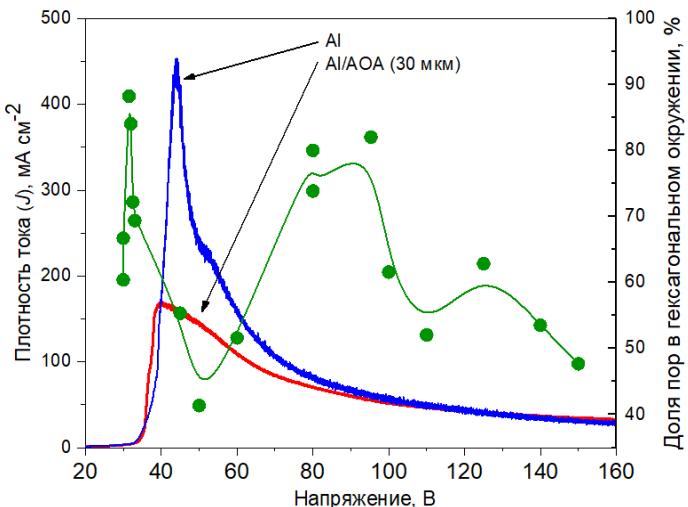


Рис. 1. Данные линейной вольтамперометрии для чистого алюминия и алюминия с АОА на поверхности. Доля пор в гексагональном окружении от напряжения (точки на графике).

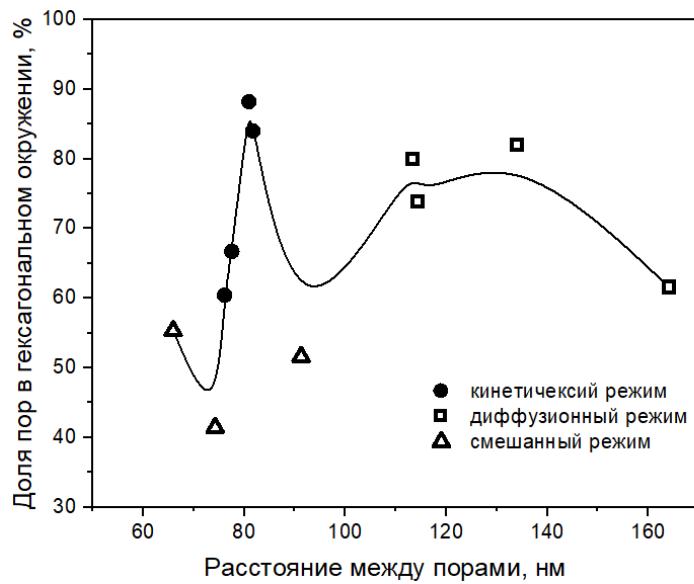


Рис. 2. Доля пор в гексагональном окружении от расстояния между порами.

Плотность тока, которая определяет скорость формирования АОА, оказывается существенно больше в диффузионном режиме, что приводит к уменьшению коэффициента пропорциональности (k) между D_{int} и U до 1,4 нм/В по сравнению с $k = 2,6$ нм/В в кинетическом режиме. По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), количество серосодержащих примесей в материале составляет около 10 масс. % и слабо зависит от напряжения анодирования.

Биокерамические материалы на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_2P_2O_7$

Рассолова Ю.Р.¹, Мурашко А.М.^{1,2}, Исаева В.Е.¹, Климашина Е.С.²,
Филиппов Я.Ю.²

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

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

rassolovayr@my.msu.ru

Перспективным материалом с точки зрения создания биорезорбируемых имплантатов является керамика на основе фосфатов магния, благодаря стимулирующему действию ионов магния на рост и пролиферацию клеток, а также более высокой растворимости по сравнению с фосфатами кальция. Метод пиролиза аэрозоля позволяет получать мелкодисперсные высокоактивные порошковые прекурсоры, которые могут быть использованы для создания мелкозернистой керамики с высокой прочностью. В связи с чем, целью данной работы стало получение составов в системе $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_2P_2O_7$ с помощью метода пиролиза аэрозоля.

Для получения порошковых прекурсоров методом пиролиза в емкость ингалятора заливали 0.1 М растворы, содержащие $Mg(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ в различных соотношениях в расчете на конечные продукты реакции: $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$ и $3Mg_3(PO_4)_2/2Mg_2P_2O_7$ (эвтектический состав). С током воздуха капли аэрозоля с диаметром до 3 мкм попадали в нагретую до 600°C область кварцевого реактора, где происходило разложение нитратов и образование рентгеноаморфного порошка со сферической морфологией. Для получения порошковых прекурсоров также может быть использован твердофазный метод синтеза из MgO ($Mg_2(OH)_2CO_3$) и $(NH_4)_2HPO_4$, который характеризуется более высоким выходом, однако для частиц характерна крупная морфология.

На основе данных дилатометрического анализа было установлено, что обжиг составов после пиролиза приводит к растрескиванию материалов на основе пирофосфата и эвтектического состава, поэтому было предложено использовать предварительный обжиг при 700°C в течение 30 минут для удаления непрореагировавших нитратов и влаги. Согласно данным РЭМ, после термообработки размер частиц преимущественно сохраняется.

Было установлено, что среди выбранных составов ортофосфат магния начинает спекаться при наиболее низких температурах (930°C), однако для получения плотной керамики необходимы длительные времена обжига (5 дней). Эвтектический состав наиболее эффективно спекается при температуре 1100°C и позволяет достигнуть наибольшего значения плотности

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

до 93%. Предварительное прокаливание составов, полученных методом пиролиза аэрозоля, при температуре 700°C позволяет получить наиболее плотную керамику. Для образцов, полученных твердофазным методом, не удается осуществить эффективное спекание при температурах 1100°C и ниже, что подтверждают низкие значения плотности.

Было проведено исследование вытяжек материалов с применением МТТ-теста, который показал отсутствие цитотоксичности керамических материалов, полученных с использованием метода пиролиза аэрозоля, о чем говорит высокая выживаемость клеток относительно контроля. Тем не менее, вытяжки из эвтектического состава, полученного твердофазным методом, демонстрируют наименьшую выживаемость клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-29-00396.

Получение и применение коньюгатов клозо-боратных анионов и аминокислот в БНЗТ

Рябчикова М.Н.¹, Нелюбин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИУ ВШЭ, 101000, Москва, Россия

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

ryabchikovaarita@gmail.com

¹⁰В-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения злокачественных образований. На данный момент единственным разрешённым к применению препаратом является борфенилаланин (БФА). Его недостатками являются низкая массовая доля атомов бора в молекуле, а также малая растворимость препарата в воде. В ходе работы было предложено получение альтернативных структур-кандидатов, подобраны условия максимизации выхода целевого продукта, решена проблема конфликтности растворимостей реагентов, исследована кинетика гидролиза сложноэфирной защитной группы.

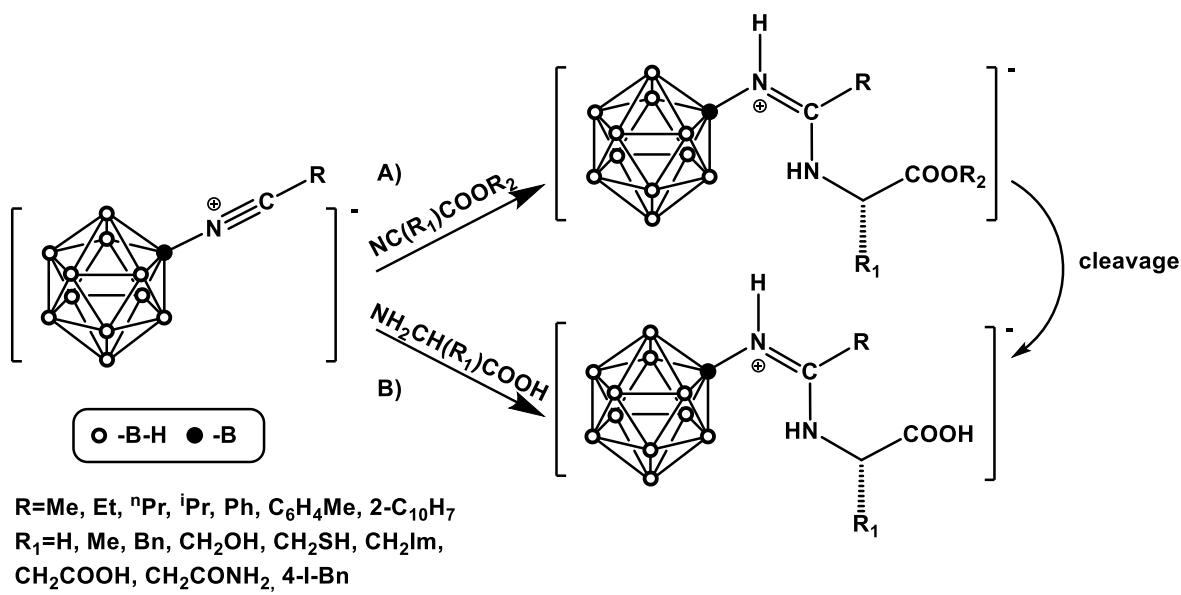


Рис. 1. Схема получения коньюгатов клозо-боратных анионов и различных аминокислот на примере клозо-додекаборатного аниона.

Дополнительно нами были получены производные на основе природных и неприродных диаминокислот, являющиеся потенциально таргетными молекулами рецепторов семейства Large Neutral Amino acid Transporter (LAT), благодаря консервативным α -амино и α -карбоксильной группам и исследована их биологическая активность.

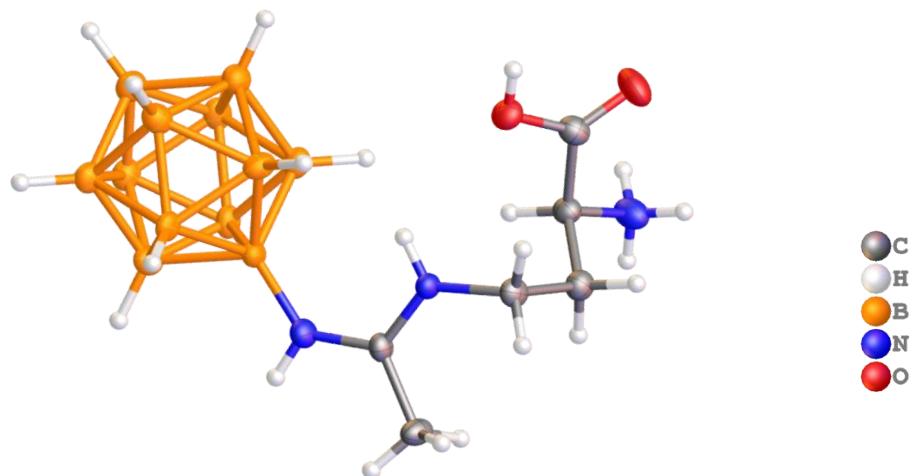


Рис. 2. Структура производного на основе диаминоутановой кислоты и клозо-додекаборатного аниона по данным РСА.

Таким образом, нами был предложен ряд методов получения конъюгатов клозо-додекаборатного аниона с аминокислотами в качестве структур-кандидатов препаратов БНЗТ. Оптимизированы методики получения целевых продуктов, исследованы процессы гидролиза сложных эфиров аминокислотных производных. Получен ряд соединений для прижизненной оценки распределения *in vivo* методом КТ, содержащих рентгеноконтрастную метку. Предложенные методы и подходы были использованы для направленного синтеза ряда производных, содержащих необходимый набор функциональных групп, распознаваемых центрами связывания белков системы LAT, являющимися мишениями для применяемого в клинической БНЗТ препарата *пара*-борфенилаланина (BPA). Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

**Создание композитных скаффолов состава
поликапролактон/аморфный фосфат кальция
для обеспечения пролонгированного высвобождения
модельного белка альбумина**

Самофалов П.С.¹, Голубчиков Д.О. ², Путляев В.И.^{1,2}

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

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

samofalovpavel638@gmail.com

В настоящее время в задачи костно-тканевой инженерии входит создание биоматериала, способного заменить поврежденные участки костной ткани и в дальнейшем служить резорбируемой основой для регенерации нативной ткани. Одним из перспективных вариантов для восстановления объемных дефектов являются трёхмерные скаффолды – каркасы различного состава, в том числе композитные, состоящие из полимерной матрицы с частицами фосфатов кальция, необходимыми для поддержания механической прочности поврежденного участка ткани, а также для инициации процесса восстановления ткани и дифференцировки клеток. Чтобы обеспечить ускоренную и эффективную регенерацию нативной ткани, в материал помещают стволовые клетки вместе с факторами роста – сигнальными молекулами, дающие биохимические сигналы к стимуляции роста, пролиферации и дифференциации живых клеток. Как правило, факторами роста являются пептиды и гормоны, которые разделяют по семействам в зависимости от типов тканей, регенерацию которых они обеспечивают. При их доставке в организм учитываются такие важные факторы, как размер, заряд, форма и многое другое.

Мгновенный выход всего загруженного белка вызывает онкологию, неврологические расстройства и неправильный рост костной ткани, а действующее вещество подвергается воздействию агрессивных протеаз, понижая эффективность восстановления [1]. Таким образом, возникает фундаментальная задача замедления скорости выхода белка сразу после имплантации и обеспечения пролонгированного выхода фактора с помощью помещения фактора роста в полимерную матрицу материала. В данной работе для воспроизведения процесса выхода факторов роста и морфогенетических белков (BMP) был использован бычий альбумин, который имеет схожие физико-химические свойства с конкретным семейством факторов роста. В ходе работы были изучены состав и свойства композитного скаффолда состава ПКЛ/АФК. АФК был получен направленным синтезом с использованием серии различных ингибиторов и подтвержден рентгенофазовым анализом. Подбор ингибиторов осуществлялся на основе констант устойчивости комплексов

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

соответствующих анионов с Ca^{2+} [2]. Для уточнения состава АФК была применена ИК-спектроскопия. Важным параметром получаемых порошков является распределение по размеру, которое было исследовано методом динамического лазерного светорассеяния и растровой электронной микроскопии. Удельную поверхность материала, которая является определяющим фактором степени функционализации, изучали методом БЭТ, обосновывая его применимость результатами термогравиметрического анализа. Для анализа выхода модельного белка определяли его концентрацию в определенные временные промежутки спектрофотометрически с помощью микробиуретового метода и метода Лоури.

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

- [1] R. Subbiah, R.E. Guldberg. *Advanced healthcare materials.* 8(1) (2019) 180100.
- [2] D.M. Zuev et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 67 (2022) 940–951.

Влияние состава электролита на циклируемость натрий-ионных электрохимических ячеек

Сафиуллина А.Р.^{1,2}, Бобылёва З.В.², Дрожжин О.А.²

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

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

alls25.11.03@gmail.com

Натрий-ионные аккумуляторы являются многообещающей альтернативой литий-ионным. Разработка натрий-ионных аккумуляторов требует поиска подходящих катодных и анодных материалов, а также электролитов [1]. Большое внимание уделяется поиску наиболее подходящей рецептуры при приготовлении электролита, чтобы улучшить и электрохимические характеристики аккумулятора, и аспекты безопасности. Целью исследования является изучение электролитных систем. Исследования проводились в полных ячейках, поскольку данная модель близка к прототипам аккумуляторов. Помимо влияния электролита на электрохимические свойства системы, было изучено влияние таких параметров, как морфология анодного материала, состав катодного материала и массовое соотношение катодного и анодного материалов [2].

В ходе работы были приготовлены электролиты с органическими карбонатами в качестве растворителей и различными концентрациями соли NaPF_6 . В качестве анодных материалов мы использовали неграфитизируемый углерод (НС), а в качестве катодного материала – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP). Полные ячейки исследовали методом гальваностатического зарядно-разрядного циклирования и определяли разрядную емкость, кулоновскую эффективность, циклируемость и мощностные характеристики.

Показано, что морфология неграфитизируемого углерода оказывает влияние на емкость и циклируемость полной ячейки: при использовании монолитоподобного неграфитизируемого углерода в качестве анодного материала ячейка отличается более высокой емкостью на первых циклах, однако ячейка с микросферическим твердым углеродом демонстрирует меньшие потери емкости при длительном циклировании. Для циклирования полных ячеек и прототипов аккумуляторов подходят электролиты на основе 0,8М и 1М р-ра NaPF_6 в двухкомпонентных (EC:DEC), так и трехкомпонентных системах растворителей (EC:PC:DEC в соотношении 1:1:2) и с использованием 1% FEC. Полная ячейка NVP/НС и электролита 1М NaPF_6 в EC:DEC (1:1) продемонстрировала разрядную емкость 60 мАч/г на 1000-м цикле.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-20052.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

- [1] Y. Lu et al. *Joule* 2(9) (2018) 1747-1770.
- [2] H.S. Hirsh et al. *Energy Storage Materials*. 42 (2021) 78-87.
- [3] Z.V. Bobyleva et al. *ACS Applied Energy Materials*. 6(1) (2022) 181-190.

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

Фрундинина В.С.¹, Кушнир С.Е.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

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

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

frundinavs@my.msu.ru

Анодный оксид алюминия (АОА) – наноматериал, получаемый путём электрохимического окисления алюминия. На его основе можно получать фотонные кристаллы (ФК) – материалы, структура которых характеризуется периодическим изменением показателя преломления с периодом, сравнимым с длиной волны света. ФК обладают одной или несколькими фотонными запрещёнными зонами (ФЗЗ) – областями энергий, в которых свет практически полностью отражается от ФК, а не распространяется внутри него.

Одномерные ФК на основе АОА являются перспективным материалом в области фотоники и сенсорики [1]. Лучшие характеристики таких ФК были получены при анодировании высокочистого алюминия в 2 М H_2SO_4 при 2 °С с использованием режима анодирования с обратной связью, позволяющего задавать зависимость напряжения от оптической длины пути, $U(L)$ [2-4]. В процессе анодирования программа постоянно вычисляет прирост плотности заряда и толщины АОА, а также на основе модели растрравливания пор рассчитывает эффективный показатель преломления АОА. Это позволяет определить значение оптической длины пути плёнки АОА и задать новое значение напряжения, соответствующее заданной зависимости $U(L)$.

Ранее в литературе [5] поднималась проблема высокой токсичности серной кислоты и её опасности при использовании для анодирования в промышленном масштабе. Вместо неё авторы предложили использовать гидросульфат натрия, который позволяет получать высокоупорядоченную пористую структуру АОА. Кроме того, NaHSO_4 – более безопасное вещество, которое используется для обработки поверхностей и в качестве пищевой добавки, однако для получения ФК электролиты на основе NaHSO_4 ранее не использовались.

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

Al анодировали в 2 М NaHSO_4 при температуре 20 °С вместо 2 °С, чтобы сократить время синтеза. Для получения ФК со 100 периодами в структуре и с положением ФЗЗ 700 нм время синтеза снизилось до 4 ч (по старой методике

требовалось 8,6 ч). При помощи растровой электронной микроскопии была найдена зависимость количества пор, приходящихся на единицу образца, от напряжения анодирования. Из анализа спектров отражения и пропускания была получена зависимость эффективного показателя преломления от среднего времени травления АОА в электролите, а также зависимость отношения толщины АОА к плотности заряда анодирования от напряжения анодирования.

Полученные данные были использованы для реализации метода $U(L)$ для получения одномерных ФК со 100 периодами в структуре при периодическом изменении напряжения в диапазоне от 15 до 20 В (Рис. 1). Для синтезированных ФК были найдены положения ФЗЗ, толщина и средний эффективный показатель преломления. Экспериментально полученные значения ФЗЗ отличаются от заданных не более чем на 1,8% в диапазоне от 250 до 1500 нм. Коэффициент добротности (отношение положение ФЗЗ к ширине пика на половине высоты) варьируется от 30 до 56.

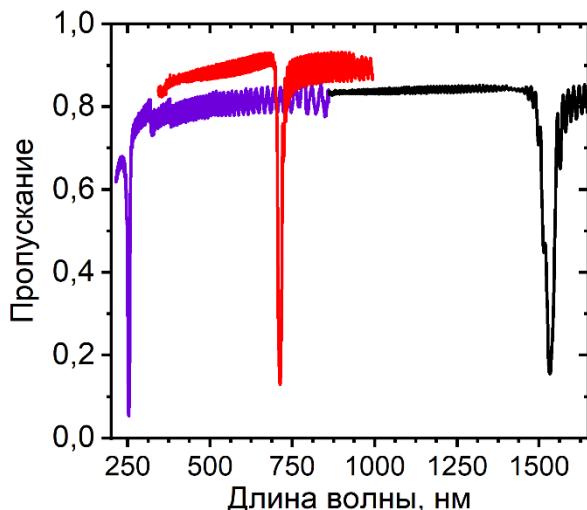


Рис. 1. Спектры пропускания синтезированных фотонных кристаллов. Заданное положение фотонной запрещённой зоны: 250 (фиолетовый), 700 (красный) и 1500 нм (чёрный).

- [1] A. Santos. *Journal of Materials Chemistry C* 5(23) (2017) 5581–5599.
- [2] S.E. Kushnir, T.Yu. Pchelyakova, K.S. Napolskii. *Journal of Materials Chemistry C* 6(45) (2018) 12192–12199.
- [3] S.E. Kushnir, T.Yu. Komarova, K.S. Napolskii. *Journal of Materials Chemistry C* 8(12) (2020) 3991–3995.
- [4] T.Yu. Komarova, S.E. Kushnir, K.S. Napolskii. *ACS Applied Nano Materials* 7(18) (2024) 21882–21892.
- [5] R. Kondo, T. Kikuchi, S. Natsui, R. Suzuki. *Materials Letters* 183 (2016) 285–289.

Кальцийфосфатные керамические материалы на основе природного источника фосфата кальция

Фэн Синъянь¹, Сафонова Т.В.^{1,2}, Шаталова Т.Б.^{1,2}, Филиппов Я.Ю.^{1,3},
Мурашко А.М.¹, Филиппова Т.В.², Воробьев В.И.⁴

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

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

³ Институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

⁴ Химический факультет КГТУ, 236022, Калининград, Россия

1024023838@qq.com

Рыбья чешуя, как отходы рыбной и пищевой промышленности, представляет серьезную экологическую и экономическую проблему. Основными составляющими рыбьей чешуи являются белки (в основном коллаген) и минералы. Основным компонентом неорганической минеральной составляющей рыбьей чешуи является гидроксиапатит. Из-за близости химического и минерального состава рыбьей чешуи к составу костной ткани человека рыбья чешуя может быть использована для изготовления материалов для костных имплантатов. Такие материалы должны обладать биосовместимостью и способностью к резорбции в среде организма. Резорбция неорганических материалов напрямую связана с их способностью растворяться. Поскольку гидроксиапатит нерастворим в воде поэтому было принято решение о разработке материалов, которые состояли бы из обладающих способностью резорбироваться минералов, а именно трикальцийфосфата β -Ca₃(PO₄)₂ и пирофосфата кальция β -Ca₂P₂O₇.

Керамика в системе Ca₂P₂O₇–Ca₃(PO₄)₂ была получена из порошковых смесей, включающих гидроксиапатит кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ природного происхождения и монокальцийфосфат моногидрат Ca(H₂PO₄)₂·H₂O. В качестве источника гидроксиапатита кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ природного происхождения использовали порошок рыбьей чешуи с содержанием неорганического компонента 63,5 %.

Гомогенизацию компонентов проводили с использованием многократного пропускания порошковой смеси через сито из полиэфирной сетки с размером ячеек 200 мкм. Затем к полученной порошковой смеси добавляли достаточное для получения формовочной массы количество спирта или воды. Полученную формовочную массу укладывали в латексную форму размером 30x10x10 мм для получения пред-керамических образцов. После сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 1 недели образцы взвешивали, обмеряли и для получения керамики обжигали при 900, 1000

и 1100 °С (скорость нагрева – 5 °С/мин, продолжительность выдержки при заданной температуре – 2 ч).

Табл. 1. Условия подготовки порошковых смесей и составов для формования.

Маркировка	Целевой фазовый состав керамики	Мольное соотношение		Состав для формования			
		Ca/P	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Состав исходной порошковой смеси, г	Объем на 20 г смеси, мл		
				FS	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Pyro	Ca ₂ P ₂ O ₇	1,00	1/4	12,21	7,79	15	15
Pyro-Orto	Ca ₂ P ₂ O ₇ ⁺ Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,25	3/5	15,49	4,51	17	17
Orto	Ca ₂ P ₂ O ₇	1,50	2/1	18,52	1,48	20	20

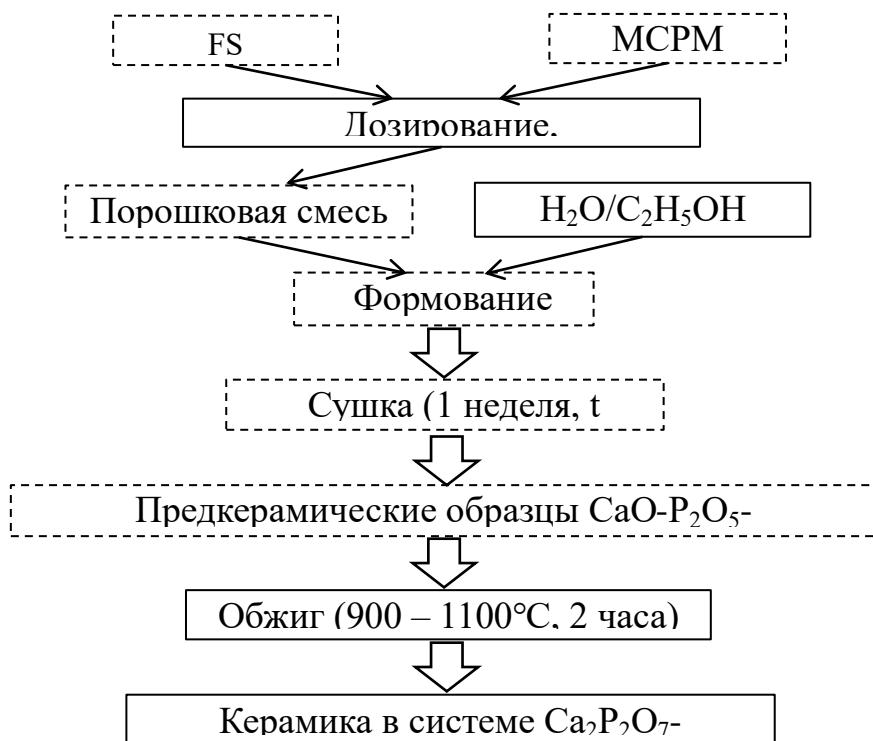


Рис. 1. Схема получения образцов керамики.

Фазовый состав формованного образца был представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монетитом CaHPO_4 , а также исходными компонентами, не вступившими в реакцию. Фазовый состав образцов после обжига был представлен β -пирофосфатом кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и/или β -трикальцийфосфатом $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Полученные керамические материалы включают биосовместимые резорбируемые фазы и могут быть рекомендованы для изготовления костных имплантатов.

Синтез, структура и ферримагнитные свойства эпитаксиальных пленок граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Хафизов А.А.¹, Маркелова М.Н.¹, Волков Д.А.^{2,3}, Габриелян Д.А.^{2,3},
Сафин А.Р.^{2,3}, Амеличев В.А.⁴, Васильев А.Л.⁵, Кауль А.Р.¹

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Институт радиотехники и электроники имени В.А.Котельникова,
125009, Москва, Россия

³ Научный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, Россия

⁴ ООО «С-Инновации», 117246, Москва, Россия

⁵ НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, Россия

abduvosithafizov220@gmail.com

Для создания устройств спинtronики необходимы пленки гранатов с узкой полосой ферримагнитного резонанса (ФМР). Для некоторых составов феррогранатов линия ФМР составляет единицы эрстед (например, для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), тогда как для других составов линия уширяется. В то же время среди гранатов редкоземельных элементов имеются составы, обладающие большой намагниченностью насыщения (например, $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), что также благоприятно для работы спиновых устройств. Возможность получения тонких пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с узкой линией ФМР стала бы значительным достижением на пути расширения арсенала материалов спинtronики, однако для этого необходимо понять природу уширения линии ФМР, которая до сих пор не вполне известна.

В работе впервые показано, что методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоганических прекурсоров (MOCVD) можно получать эпитаксиальные пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 30 нм, демонстрирующие ферримагнитный резонанс. Выявлены ключевые факторы, влияющие на ширину линии ФМР - рассогласование параметров элементарных ячеек пленки и подложки, ориентация подложки в плоскости роста, толщина пленки и температура осаждения, что позволило получить пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с узкой резонансной полосой ФМР (20 Э). Показано образование антиструктурных дефектов $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Fe}3+}]_{\text{VI}}$ в пленках гранатов, рассчитана их концентрация в октаэдрических позициях граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, равная ~20%. Выявлена концентрационная гетерогенность пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на наноуровне, возникающая вследствие образования антиструктурных дефектов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Моноионные магниты на основе галлатов, легированных Tb и Dy

Хуан Шуци

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

13622372001@163.com

Для перспективных вычислительных устройств будет необходимо значительное увеличение быстродействия, что может быть достигнуто за счет перехода к спинtronике и квантовым компьютерам. Одним из вариантов реализации памяти с минимальным геометрическим размером ячейки, содержащей один бит информации, является переход на молекулярный или ионный масштаб объектов. Так, в качестве единичного носителя информации может быть использован магнитный ион d- или f-металла.

В нашей научной группе ранее были получены образцы $\text{CaLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{AlO}_4$ со структурой K_2NiF_4 , характеризующиеся медленной релаксацией намагниченности в нулевом магнитном поле. Соединений с этим типом структуры много, структура проста и высокосимметрична, что предоставляет возможность отслеживать закономерности в параметрах магнитных свойств моноионных магнитов и оптимизировать их. Затем были изучены магнитные свойства SrLaGaO_4 , которые обладали той же кристаллической структурой, отличавшейся от алюмината более крупным катионом галлия. Далее рассматривались магнитные свойства галлатов, замещённых диспрозием, которые также характеризовались медленной магнитной релаксацией магнитного момента, однако, образцы содержали около 3% примесей. Радиус иона тербия ближе к радиусу иона лантана, чем у диспрозия, что потенциально может приводить к однофазности. К тому же у тербия всего на один наспаренный электрон меньше. Поэтому было бы интересно изучить влияние замещения тербия на лантан в галлатах (SrLaGaO_4). Ион бария имеет больший радиус, чем ион стронция, что должно приводить к увеличению степени замещения лантана на тербий в галлатах. Для этого были синтезированы образцы составов: $\text{BaLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{GaO}_4$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Tb}_x\text{GaO}_4$, где $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,3$. Ранее было замечено, что образцы галлатов стронция и лантана имели примеси оксида лантана. Чтобы получить более чистую фазу, мы также попробовали параллельное легирование двумя катионами состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{GaO}_4$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{GaO}_4$. С целью расширения спектра матриц пригодных для дизайна моноионных магнитов мы использовали перовскитоподобные фазы ряда Радлсдена-Поппера состава $\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ga}_3\text{O}_7$, и $\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Al}_2\text{O}_7$.

Для синтеза образцов в нашей работе использовали твердофазный метод. Исходные прекурсоры берутся в стехиометрических количествах,

соответствующих номинальным значениям состава образцов, смешиваются и измельчаются в агатовой ступке. Полученную смесь предварительно отжигают при 1000 °C в течение 3 часов для разложения карбоната. Полученный порошок измельчают в агатовой ступке и прессуют в таблетки, которые отжигают при 1300°C в течение 2 часов. После таблетки снова перетираются, прессуются и отжигаются. Отжиги повторяются трижды.

Для изучения фазового состава и кристаллической структуры образцов мы применяли метод порошковой рентгеновской дифракции. По данным РФА установлено, что при малом содержании тербия и диспрозия (до 10%) получаются образцы, содержащие целевую фазу галлата, при этом содержание примесей менее 5%. Образцы состава $Sr_{1-x}Ca_xLa_{1-x}Dy_xGaO_4$ и $Sr_{1-x}Ca_xLa_{1-x}Tb_xGaO_4$ содержат значительно меньше примесей, чем образцы $Sr_1La_{1-x}Dy_xGaO_4$ и $Sr_1La_{1-x}Tb_xGaO_4$ соответственно.

Для определения магнитных свойств, проводим магнитные измерения образцов в переменных и постоянных магнитных полях. Образцы, легированные диспрозием, проявляют медленную релаксацию намагниченности при более высоких температурах. Тербийсодержащие образцы демонстрируют лишь индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности, в то время как диспрозийсодержащие галлаты проявляют релаксацию и в нулевом поле.

- [1] P.E. Kazin et al. *Chemical Communications* 58 (2022) 12572.
- [2] A.V. Vasiliev et al. *Dalton Transactions* 52 (2023) 17747-17751.

Влияние примесных фаз на магнитокалорический эффект в оксиде хрома (IV)

Чжао Чжиюань¹, Лю Ч.¹, Грабой И.Э.¹, Гамзатов А.Г.²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Институт физики ДФИЦ РАН, 367015, Махачкала, Россия

2283266092@qq.com

Материалы с магнитокалорическим эффектом (МКЭ) представляют большой интерес в связи с возможностью создания на их основе магнитных холодильников и устройств для достижения очень низких температур (~0,001 К). В данной работе исследовали МКЭ в CrO₂. Этот оксид хрома является ферромагнетиком с T_c~391 К, обладает полуметаллическим типом проводимости и проявляет 100% спиновую поляризацией на уровне энергии Ферми.

Порошки CrO₂ синтезировали при высоких давлениях кислорода (110-150 атм.) в интервале температур 380-500°C, используя CrO₃ в качестве исходного вещества [1]. Фазовый состав полученных образцов определяли с помощью РФА. Было установлено, что состав порошков зависит от температуры отжига. Максимальное содержание CrO₂ наблюдали в узком температурном интервале в районе 420°C. В качестве примесных фаз выступали Cr₂O₅ (в случае понижения температуры) и Cr₂O₃. (при повышении температуры). Это согласуется с данными равновесной фазовой диаграммы хром – кислород [2].

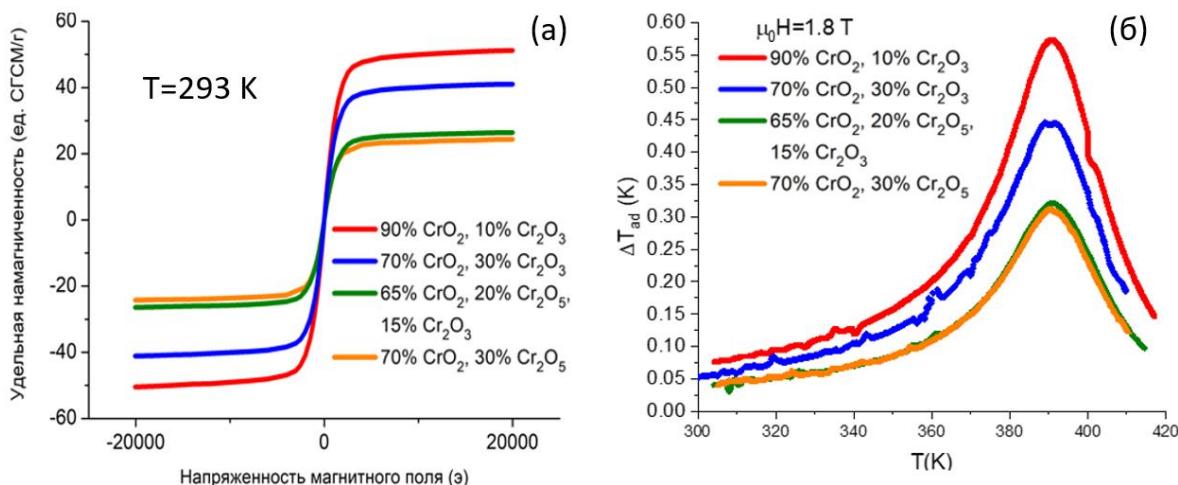


Рис. 1. Удельная намагниченность образцов различного состава (а). Адиабатические вариации температуры образцов различного состава (б).

Измерения магнитной восприимчивости порошков с различными примесными фазами, показало, что увеличение количества CrO₂ приводит к росту удельной намагниченности (рис. 1 (а)). В то же время тип примесных

фаз так же оказывает существенное влияние. Так образцы, содержащие одинаковое количество Cr_2O_3 и Cr_2O_5 , различаются по величине удельной намагниченности в два раза. Образцы, с меньшим содержанием CrO_2 , содержащие помимо Cr_2O_5 небольшое количество Cr_2O_3 , также демонстрируют большую величину удельной намагниченности по сравнению с образцами, содержащими только Cr_2O_5 в качестве примесной фазы.

Измерения адиабатических вариаций температуры (ΔT_{ad}), вызванных изменениями магнитного поля, проводили, используя метод модуляции [3]. Типичные зависимости в циркулирующем магнитном поле 1,8 Т постоянной частоты представлены на рис. 1 (б). Обнаружено такое же влияние фазового состава, как и в случае удельной намагниченности.

Данный эффект, вероятно связан не только с различием магнитных свойств диамагнитного Cr_2O_5 и антиферромагнитного Cr_2O_3 , но со способностью Cr_2O_3 образовывать когерентные границы с кристаллами CrO_2 .

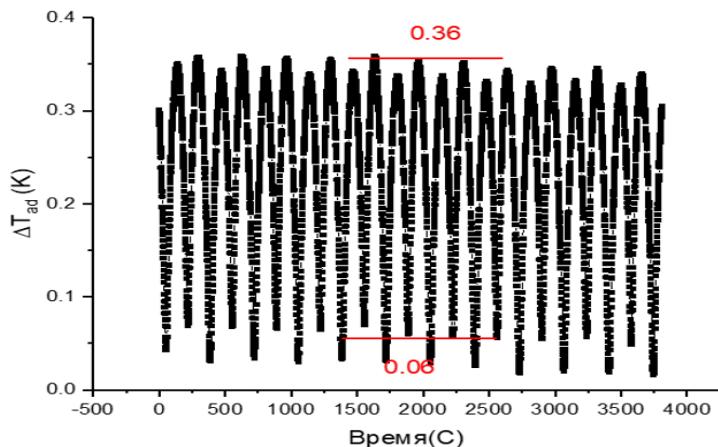


Рис. 2. Адиабатическое изменение температуры в циклическом магнитном поле образца, содержащего 90% CrO_2 и 10% Cr_2O_3 .

Было установлено, что МКЭ в CrO_2 зависит от величины и частоты циклического магнитного поля, как и в случае всех материалов, обладающих МКЭ [4]. В то же время, долговременное воздействие циклического магнитного поля на CrO_2 показывает высокую стабильность МКЭ без признаков деградации (рис. 2), что свидетельствует о перспективности данного материала для применения в магнитных охлаждающих устройствах.

- [1] X.L. Wang, P.Z. Si, H.L. Ge, K.P. Shinde, K.C. Chung, C.J. Choi. *Solid State Science* 67 (2017) 72-75.
- [2] T.S. Kannan, P.K. Panda, V.A. Jaleel, R. Ramachandra Rao, H.N. Roopa, L. Mariappan, A. Cheluvaraju. *Metals Materials and Processes* 12 (2000) 161-180.
- [3] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.V. Mashirov, E.T. Dil'mieva, V.V. Koledov, V.G. Shavrov. *Physics of the Solid State* 62 (2020), 837–840.
- [4] A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, N. Z. Abdulkadirova, Gebara. *International Journal of Refrigeration* 151 (2023) 146-151.

Синтез и фотолюминесцентные свойства броминдатов и бромовисмутатов со структурой двойного перовскита

Чжу Чжилинь¹, Лепнев Л.С.², Иброхимов М.М.¹, Камилов Р.Х.¹,
Григорьева А.В.¹

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119333, Москва, Россия

Zzl2295869529@163.com

Общую химическую формулу двойных галогенидных перовскитов можно представить как $A_2B^{+}B^{3+}X_6$, где А - небольшой органический или неорганический катион в кубооктаэдрической позиции, В - катионы металлов в октаэдрических позициях, а Х - галогенид-анион. Такие соединения имеют кубическую структуру двойного перовскита с пространственной группой Fm3m. Среди возможных составов $A_2B^{+}B^{3+}X_6$ соединение $Cs_2AgBiBr_6$ является одним из немногих успешно синтезированных, стабильных при комнатной температуре и относительно нетоксичных двойных перовскитов. По данным фотолюминесцентного анализа, величина запрещенной зоны соединения $Cs_2AgBiBr_6$ составляет 1,95 эВ. По данным анализа спектра диффузного отражения, величина запрещенной зоны соединения $Cs_2AgBiBr_6$ составляет 2,19 эВ. Несмотря на термо- и фотостабильность этого соединения, непрямая запрещенная зона ограничивает его применение фотоэлектрических устройствах. Чтобы решить эту проблему, были предприняты попытки регулировать ширину запрещенной зоны путем легирования материала [1,2,3].

В исследовании [4] двойного галогенидного перовскита $Cs_2AgBi_{0,125}In_{0,875}Cl_6$ анализ спектров фотолюминесценции показал, что нарушается запрещенный по четности переход и сохраняется структура с прямой запрещенной зоной, имеет излучение теплого белого света с квантовой эффективностью фотолюминесценции (PLQE) 70,3%, что намного выше, чем PLQE известных свинцовых перовскитных материалов. Целью научной работы являлся синтез и изучение серии фотоабсорбционных и фотолюминесцентных свойств сложных галогенидов общего состава $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$, $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$, $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ и $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$.

Образцы двойного перовскита теоретического состава $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ и $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ были синтезированы твердофазным или гетерофазным ампульным методами. Отжиг $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ проводился при $T=300^{\circ}C$ в течение 24 ч. Расплавным ампульным методом с закалкой получали составы $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$: первичный отжиг при $T=500^{\circ}C$ и $t_{\text{отж.}} = 48$ ч, после чего производилось промежуточное перетирание и повторный отжиг при $T=550^{\circ}C$,

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

$t_{отж.} = 48$ ч. По результатам РФА образцов $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ и $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ было показано образование фазы двойного перовскита $Cs_2AgBiBr_6$, однако в образцах присутствовали и примесные фазы. Среди них двойной галогенид $Cs_3Bi_2Br_9$ является основной примесью. Образцы замещенных двойных бромовисмутатов теоретического состава $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ и $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$, где $x = 0 - 1$, был получен основной продукт $Cs_3Bi_2Br_9$.

По спектрам диффузного отражения образцов $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ ($x = 0 - 1$) видно, что край поглощения образцов смещается в красную область спектра с ростом степени замещения x от 2,29 эВ до 2,39 эВ, что может означать изменение (уменьшение) ширины запрещенной зоны материала. Смещение края поглощения в красную область спектра может быть связано дефектными состояниями, вызванными легированием двойного перовскита.

Исследование спектров фотолюминесценции образцов серии $Cs_2AgBiBr_6$ показало, что в спектре нет смещения характерного максимума при 650 ± 30 нм, как ожидалось. В образцах серии $Cs_2AgSbBr_6$ в спектре нет смещения характерного максимума при 400 ± 20 нм. Для серии образцов $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ также практически не было смещения, что показывает, что расчетные значения ширины запрещенной зоны материала изменяются в пределах погрешности измерений. Для серии образцов замещенных двойных бромовисмутатов теоретического состава $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ и $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$, где $x = 0 - 1$, что показывает также небольшие изменения. Мы предполагаем, что при выбранных условиях измерений ширина максимумов фотолюминесценции в спектрах исследуемых образцов довольно велика, что приводит к высокой погрешности измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00339).

- [1] S. Dai et al. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 25(45) (2023) 30993-31002.
- [2] A.H. Slavney et al. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2138-2141.
- [3] E.T. McClure E.T. et al. *Chem. Mater.* 28 (2016) 1348-1354.
- [4] P. Han et al. *Science China Chemistry* 62 (2019) 1405-1413.

Синтез и изучение магнитных свойств легированных диспрозием ферритов лантана-стронция

Шаврин И.О.¹, Шарифуллин Т.З.¹, Васильев А.В.¹, Казин П.Е.¹

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

shavrinivan1208@gmail.com

Моноионные магнитные – объекты молекулярного масштаба, способные ниже определенной температуры сохранять намагниченность в течение достаточно долгого времени, что делает их перспективными материалами для сверхплотной записи информации и спинтронике. Моноионные магниты характеризуются наличием оси легкого намагничивания, необходимым условием существования которой является аксиальная анизотропия окружения парамагнитного иона f-металла, являющегося магнитным центром. Локализация ионов Dy^{3+} в кристаллографической позиции A соединений A_2BO_4 структурного типа K_2NiF_4 обеспечивает достаточно высокую анизотропию кристаллического поля [1], в связи с чем для данные фрагменты проявляют медленную релаксацию намагниченности [2].

В данной работе методом твердофазного синтеза при различных температурах и золь-гель метода, с дальнейшим отжигом при высокой температуре, были получены легированные различным количеством диспрозия ферриты лантана-стронция со структурой, принадлежащей к ряду Радлесдан-Поппера, общей формулой $Sr_{1,0y}Dy_xLa_{1-x}O_4$, где $x = 0, 0.05, 0.1$ и $y = 0, 5$ и $SrDy_xLa_{2-x}Fe_2O_7$, где $x = 0, 0.05$ и 0.1 . Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что основными фазами являются $SrLa_2Fe_2O_7$ и $SrLaFeO_4$. Примесными фазами являются Dy_2O_3 , La_2O_3 и, предположительно, $Sr_2Fe_2O_5$, причем содержание фаз La_2O_3 и $Sr_2Fe_2O_5$ значительно снижается при повторном отжиге; при понижении температуры отжига до $900^{\circ}C$ резко увеличивается доля фазы La_2O_3 . В диапазоне температур $900^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ наблюдается равновесие между фазами $SrLaFeO_4$ и $SrLa_2Fe_2O_7$, причем доля фазы $SrLa_2Fe_2O_7$ увеличивается с ростом температуры отжига и закладываемого содержания диспрозия. Результаты анализа дифрактограмм методом Ритвельда демонстрируют уменьшения параметров a и c с ростом содержания оксида диспрозия в исходной смеси, что свидетельствует о внедрении диспрозия в структуру.

Методами магнетометрии в постоянных полях показано, что диспрозий в образце $SrLa_{1.95}Dy_{0.05}Fe_2O_7$ находится в степени окисления +3. Методами магнетометрии в переменном магнитном поле показано, что данное соединение демонстрирует медленную релаксацию намагниченности в нулевом постоянном поле. При этом распределение медленно релаксирующих центров по временам релаксации оказывается весьма широким, что может быть обусловлено

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

взаимодействием магнитных центров с антиферромагнитно-упорядоченной кристаллической матрицей.

[1] Kazin P.E. et al. *Chemical Communications* 58(90) (2022) 12572–12575.

[2] Vasiliev A. V. et al. *Dalton Transactions* 52(47) (2023) 17747–17751.

Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $Tm_3Fe_5O_{12}$ и исследование их свойств в терагерцовом диапазоне

Ши Сяоюй¹, Маркелова М.Н.²

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

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

s1169608828@gmail.com

Среди обширного семейства гранатов магнитные феррогранаты $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE – редкоземельный элемент) представляют особый интерес благодаря своим уникальным свойствам: они являются ферромагнитными изоляторами, обладают сверхнизким затуханием намагниченности и высоким магнитооптическим откликом, а также имеют сильную и перестраиваемую магнитную анизотропию. Кроме того, излучение терагерцового (ТГц) диапазона потенциально может воздействовать на спиновое состояние феррогранатных систем, и с его помощью можно получить важные результаты при исследовании магнитной динамики под действием лазерного излучения. Поэтому большой интерес представляют систематические исследования спектральных свойств пленок феррогранатов в ТГц-диапазоне и их изменение по ряду РЗЭ.

Целью данного исследования были синтез эпитаксиальных пленок феррограната $Tm_3Fe_5O_{12}$, сравнительный анализ результатов эпитаксии на различных подложках [$Gd_3Ga_5O_{12}(111)$ и $Y_3Al_5O_{12}(111)$] и исследование полученных пленок методами спектроскопии комбинационного рассеяния и импульсной ТГц-спектроскопии с временным разрешением.

Тонкие пленки $Tm_3Fe_5O_{12}$ синтезированы на монокристаллических подложках $Ga_3Ga_5O_{12}$ (GGG) и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) в ориентации (111) методом химического осаждения из паров металлоганических соединений (MOCVD). В качестве летучих соединений (прекурсоров) использованы дипивалоилметанаты $Tm(thd)_3$ и $Fe(thd)_3$ (thd – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион). Температура горячих линий, по которым поступают пары прекурсоров, и температура подложкодержателя составляли 190 и 910°C, соответственно; общее давление – 10 мбар, парциальное давление кислорода – 1 мбар. Толщина пленок составила около 900 нм.

По данным рентгеновской дифракции подтверждено получение методом MOCVD эпитаксиальной пленки граната $Tm_3Fe_5O_{12}$ на подложке YAG(111). На подложке GGG(111) ситуация отличается: в дополнение к фазе $Tm_3Fe_5O_{12}(111)$ в пленке был также обнаружен приподложечный слой состава

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Тм₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂, что связано с летучестью Ga₂O из подложки GGG(111) в ходе осаждения. Таким образом, деградация подложек на основе Gd₃Ga₅O₁₂ в ходе газофазного осаждения приводит к образованию дополнительных фаз в составе пленки Тм₃Fe₅O₁₂ и к невозможности использования подложек GGG(111) для получения феррогранатных пленок для прикладных исследований, в том числе для исследований их поведения в терагерцовой области.

Поведенные нами измерения спектров поглощения в ТГц диапазоне частот также свидетельствуют о большей перспективности подложки YAG(111) по сравнению с GGG(111), поскольку в характеризующем ее спектре не наблюдается значительного поглощения в более широком диапазоне частот от 0.25 до 3.0 ТГц. Таким образом, пленки Тм₃Fe₅O₁₂, полученные на подложке YAG(111), представляются более перспективными для дальнейших терагерцовых исследований.

Спектры комбинационного рассеяния на синтезированной пленке Тм₃Fe₅O₁₂/YAG(111) снимались на длинах волн 532 и 785 нм. Показано, что в спектрах присутствуют характеристические колебания от пленки Тм₃Fe₅O₁₂: при $\lambda=532$ нм полосы 117, 469, 648, 1293 см⁻¹ и при $\lambda=785$ нм полосы 116 и 251 см⁻¹.

По результатам спектроскопии пропускания с временным разрешением в терагерцовом диапазоне частот для пленки Тм₃Fe₅O₁₂/YAG(111) наблюдали отсутствие разницы между спектрами чистой подложки и тонкой пленки (с подложкой), что объясняется недостаточной чувствительностью методики в данной геометрии, поэтому ведутся измерения терагерцовой спектроскопии в геометрии на отражение.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке китайского совета по стипендиям.

Математическое и экспериментальное моделирование регенеративного потенциала фосфатов кальция

Шлыков М.А.¹, Тетерина А.Ю.¹, Смирнова П.В.¹

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Россия*

ceshakov@gmail.com

Несмотря на множество исследований, посвящённых материалам для замещения костной ткани, общей концепции взаимодействия имплантат-организм до сих пор не разработано и не выявлен оптимальный остеопластический материал (универсальный, эффективный, с минимальным риском отторжения). Это связано с тем, что процесс регенерации затрагивает широкую область научного знания – от кристаллохимии и коллоидной химии (для описания поведения имплантата) до биохимии и иммунологии (для описания отклика организма). Междисциплинарность и параллельность протекающих процессов в значительной степени осложняют выявление причинно-следственных связей [1]. Решением проблемы нам представляется численное описание каждого важного этапа в рамках единой физико-математической модели, ведь только в таком случае возможно полное понимание протекающих реакций (а, соответственно, и полный контроль за направлением процесса). Также глобальное повышение доступных вычислительных мощностей позволяют рассчитывать все более сложные зависимости, поэтому в научном сообществе давно разрабатывается концепция «лаборатории на чипе» – замена экспериментов на живых организмах на математические модели в совокупности с новыми экспериментальными методиками *in vitro*.

В рамках данной работы были проведены эксперименты по растворимости дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД) в статичной неорганической системе (раствор SBF), динамичной органической системе (смесь 90% DMEM+10% фетальной бычьей сыворотки), а также *in vivo* в условиях подкожной имплантации крысам линии Вистар. Полученные данные описаны в терминах химической кинетики, разработанная математическая модель хорошо предсказывает скорость фазового превращения ДКФД→ОКФ, влияние материала на среду (изменение pH, pCa и pP), и взаимодействие материал-белки, а также отлично экстраполируется для описания поведения имплантата *in vivo*.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

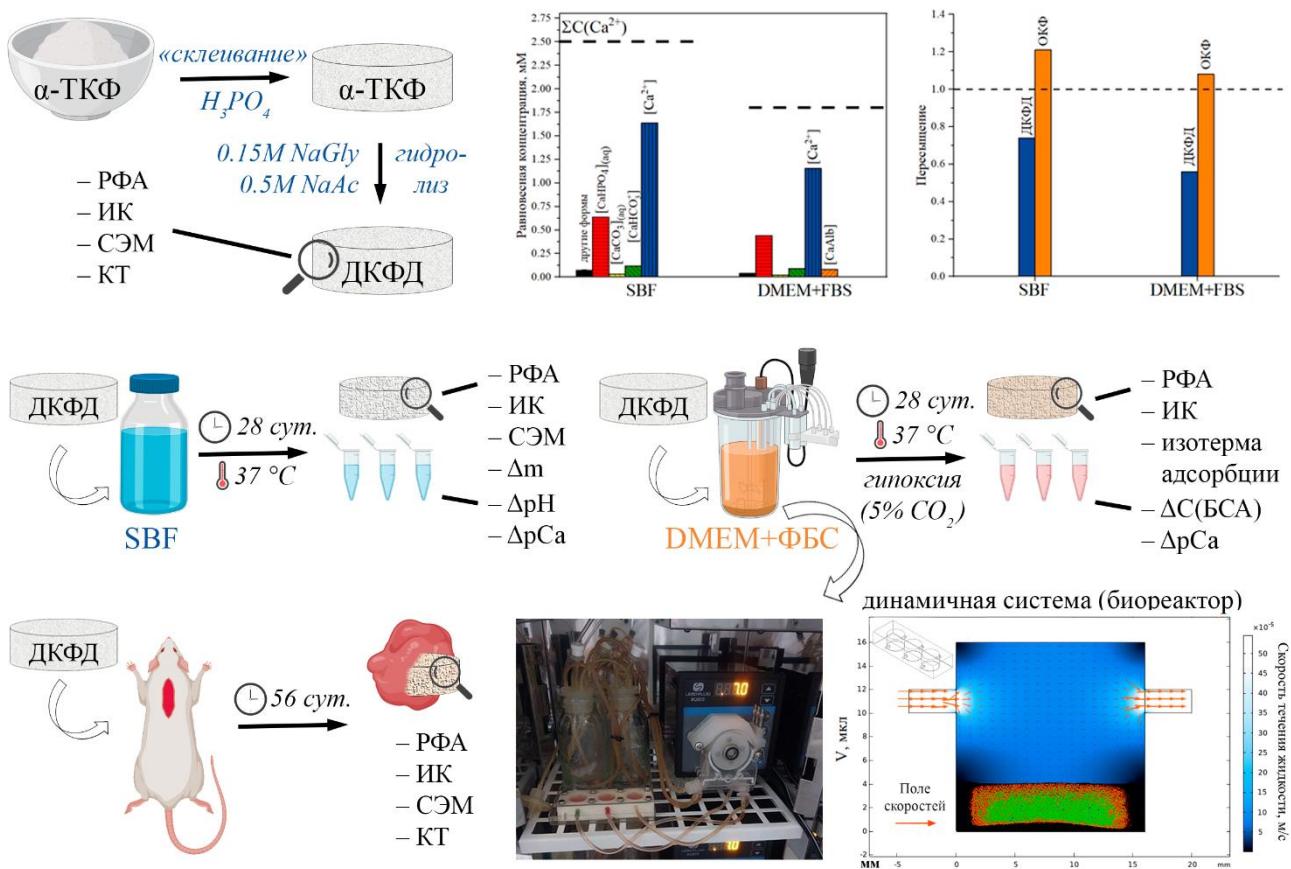


Рис. 1. Схема эксперимента: (а.) метод синтеза; (б.) характеристики используемых сред – распределение ионных форм в SBF и 90% DMEM + 10% FBS; (в.) схема Модели I и используемые методы анализа; (г.) схема Модели II и используемые методы анализа; (д.) схема эксперимента *in vivo* и используемые методы анализа; (е.) биореактор: распределение скоростей в культуральной ячейке.

Автор выражает благодарность Смирновой П.В., Смирнову И.В., к.б.н. Сенотову А.С., Салынкину П.С., к.т.н. Тетериной А.Ю. и чл.-корр. РАН, д.т.н. Комлеву В.С., а также коллективам Лаборатории №20 ИМЕТ РАН и Лаборатории Биомедицинских Технологий ИТЕБ РАН за неоценимую помощь!

Проект был выполнен в рамках гранта РНФ №24-73-10208.

[1] S. Ehnert, H. Rinderknecht, R. H. Aspera-Werz, V. Häussling, A. K. Nussler. *Archives of toxicology* 94(12) (2020) 3937-3958.

СЕКЦИЯ IV. Координационные соединения

Синтез и структурная динамика координационных полимеров на основе пропионатов редкоземельных элементов

Ануреева М.О.¹, Кендин М.П.^{1,2}, Цымбаренко Д.М.²

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

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

anureevam@gmail.com

Карбоксилаты металлов представляют собой богатое семейство координационных соединений, привлекающих интерес исследователей благодаря разнообразию кристаллических структур и физико-химических свойств. В частности, для алифатических карбоксилатов металлов неоднократно сообщалось о существовании необычной структурной динамики, обусловленной конформационным вращением алифатических групп и проявляющейся в аномальном тепловом расширении и/или фазовых переходах. Так, недавно был описан слоистый координационный полимер на основе моногидрата пропионата церия, существующий в виде двух политипов, один из которых демонстрирует аномальное тепловое расширение с колоссальными отрицательным (-427 МК^{-1}) и положительным ($+899 \text{ МК}^{-1}$) линейными КТР [1]. Схожие соединения также были описаны для иттрия и тяжелых (Ln=Ho–Lu) лантанидов, однако систематического исследования их теплового поведения не проводилось. Таким образом, в настоящей работе ставятся цели разработки методики синтеза слоистых координационных полимеров на основе пропионатов РЗЭ, поиска кристаллических фаз в данной системе, демонстрирующих необычную структурную динамику, а также установления взаимосвязи между радиусом иона РЗЭ и кристаллохимическими особенностями соответствующих соединений.

В рамках работы выполнен синтез сольватов пропионатов РЗЭ всего ряда, для которых совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА установлены состав и строение. Отработана методика воспроизводимого синтеза моно- и поликристаллических образцов $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ho). Согласно экспериментальным данным, соединение $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ изоструктурно описанному ранее моногидрату пропионата церия, а соединения $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ (Ln = Nd, Sm) образуют иной структурный тип, отличающийся от пропионатов La и Ce мотивом связывания металл-лиганд. Более того, для $[\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ удалось выделить две полиморфные модификации, принадлежащие к структурным типам La–Ce и Nd–Sm (рис. 1).

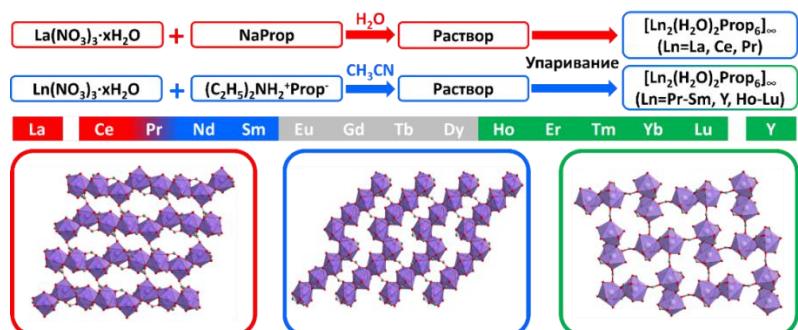


Рис. 1. Схема синтеза и структурная организация $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$.

Для ряда представительных соединений $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ho$) впервые выполнены политетмические дифракционные эксперименты на порошках и монокристаллах в температурном диапазоне 100–300 К. Соединения $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ ($Ln = La, Pr$) демонстрируют немонотонную зависимость параметров элементарной ячейки от температуры, причем в диапазонах 195–215 К и 160–170 К в случае $Ln=La$ и $Ln=Pr$, соответственно, наблюдается аномальное тепловое расширение с колоссальными положительным и отрицательным линейными КТР – по аналогии с изоструктурным соединением церия. Напротив, для $[Nd_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ температурные зависимости параметров элементарной ячейки хорошо ложатся на линейный тренд во всем диапазоне 100–300 К; а положительные и отрицательные линейные КТР по абсолютному значению уступают таковым для соединений La–Pr. Наконец, для двух политипов (α, β) - $[Ho_2(H_2O)_2Prop_6]$ выявлено положительно определенное тепловое расширение, причем мотив упаковки слоев существенно влияет на значение линейного КТР вдоль нормали к слою. Согласно данным АС-калориметрии, кривые $C_p(T)$ для $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ ($Ln = La, Pr, Nd$) не содержат скачков и/или острых пиков в 7–250 К, что исключает протекание фазовых переходов первого рода в данном температурном интервале.

Таким образом, в рамках работы синтезированы новые слоистые координационные полимеры на основе пропионатов РЗЭ, которые демонстрируют анизотропное тепловое расширение с колоссальными линейными КТР. Показано, что характер теплового поведения для данных соединений зависит не только от строения конкретного структурного типа, но также и от радиуса иона РЗЭ, что позволяет создавать кристаллические материалы с тонко настраиваемым тепловым расширением.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-73-10089.

[1] M. Kendin, M. Shaulskaya, D. Tsymbarenko. *Crystal Growth and Design* 24(3) (2024) 1474–1484.

**Координационные соединения перхлоратов РЗЭ
с некоторыми органическими лигандами, изучение
возможности их применения в качестве прекурсоров
при получении оксихлоридов в наноразмерном состоянии**

Беттельс Е.К.¹, Савинкина Е.В.¹, Дубовая О.А.¹, Караваев И.А.¹,
Волчкова Е.В.¹, Бузанов Г.А²., Григорьев М.С.³

¹*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА–Российский технологический университет, фундаментальная и
прикладная химия, 119571, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
119071, Москва, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия*

elizavetabettels@yandex.ru

Синтезированы и идентифицированы новые комплексные соединения перхлоратов лантанидов с некоторыми органическими лигандами, так с карбамидом выделены соединения составом $[\text{Ln}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_2\text{Ur}$, где **I** – Ce, **II** – Pr, **III** – Nd, **IV** – Sm, **V** – Eu, **VI** – Gd, **VII** – Tb, **IX** – Ho, **IX** – Tm, **X** – Lu; с формамидом выделены комплексные соединения составом $[\text{Ln}(\text{FA})_8](\text{ClO}_4)_3$, где **XI** – La, **XII** – Ce, **XIII** – Pr, **XIV** – Nd, **XV** – Sm, **XVI** – Eu, **XVII** – Gd, **XVIII** – Tb, **XIX** – Dy; с N,N – диметилацетамидом закристаллизовались соединения составами **XX** – $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMA})_6][\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMA})_5](\text{ClO}_4)_6$ и **XXI** – $[\text{Yb}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3]$, изучено термическое поведение описанных комплексов и охарактеризован состав и размерность конечных продуктов их термической деструкции [1-3].

Предварительный состав и строение выделенных комплексов изучено CHN - анализом и инфракрасной спектроскопией и подтвержден с помощью рентгенографических методов исследования.

Данные рентгеноструктурного анализа указывают на то, что выделенные комплексы имеют ионное строение, во внутренней сфере находится центральный атом лантанида, связанный с молекулами органического лиганда через донорный атом кислорода, перхлорат - ионы составляют внешнюю сферу комплексных соединений. Выделена закономерность в особенностях кристаллической структуры выделенных комплексов в зависимости от входящего в состав амидного лиганда.

Методами ТГ-ДСК изучен процесс термического разложения комплексов **I** – **XXI**, а также установлено, что конечными продуктами их термолиза являются оксихлориды лантаноидов. Стоит отметить, что температура

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

образования целевых LnO_xCl_y , где $x = 0\text{--}0.5$, $y = 0\text{--}1.5$, варьируется в зависимости от используемого органического лиганда и лежит в пределах от 356 до 423°C.

Дифрактограммы образцов, полученных после отжига комплексов до 800°C, находятся в хорошем согласии с дифрактограммами оксихлоридов лантаноидов из базы данных, что подтверждает их стабильность от температуры образования ($\approx 400^\circ\text{C}$) до высоких температур.

Анализ порошковых дифрактограмм продуктов, указывает на образование небольших кристаллических доменов, о чем свидетельствует значительное уширение пиков, а расчет средних размеров кристаллитов по уравнению Шеррера лежит в пределах от 41 до 60 нм, что подтверждает формирование продуктов в наноразмерном состоянии.

В результате описанной работы получены новые координационные соединения перхлоратов РЗЭ, которые могут практически применяться как прекурсоры при получении оксихлоридов в наноразмерном состоянии.

- [1] E.V. Savinkina, et al. *Inorganica Chimica Acta* 532(7) (2022) 120759.
- [2] E.V. Savinkina, et al. *Polyhedron* 192(7) (2020) 114875.
- [3] М.И. Петричко и др. *Журнал неорганической химии* 4(9) (2022) 482.

Stimuli-responsive координационные полимеры на основе пентафторпропионатов РЗЭ: синтез, структура, свойства

Блинникова Д.А.¹, Цымбаренко Д.М.²

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

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

d.blinnikovaa@gmail.com

Соединения, способные изменять своё строение и свойства в ответ на внешнее воздействие (stimuli-responsive materials) представляют большой интерес для науки и технологии в связи с возможным применением в качестве искусственных мышц, молекулярных машин и других умных функциональных материалов. Координационные полимеры на основе перфторкарбоксилатов РЗЭ – материалы, проявляющие фотолюминесцентный отклик на температурное воздействие в связи с изменением структуры, что открывает возможности для создания молекулярных сенсоров на их основе.

Гидраты пентафторпропионатов РЗЭ $[Ln(pfp)_3(H_2O)_n]$ синтезированы взаимодействием $Hpfp$ и $Ln_2(CO_3)_3$ в водном растворе и исследованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии ($Ln = Eu - Lu$, pfp - пентафторпропионат-анион), изучен процесс дегидратации и сопутствующие этому структурные изменения. Получены соединения $[Sc(pfp)_3]_\infty$, $[Ln(pfp)_3]_\infty$ и $[Tb_{1-x}Eu_x(pfp)_3]_\infty$ ($x = 0.01-0.1$). Показано, что соединение состоит из полимерных цепей $[Sc(pfp)_3]_\infty$, образованных мостиковыми pfp -анионами, которые упакованы параллельно друг другу по гексагональному мотиву.

Показано, что при комнатной температуре $[Ln(pfp)_3]$ изоструктурны $[Sc(pfp)_3]$, методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура $[Tm(pfp)_3]$ и $[Ho(pfp)_3]$. При понижении температуры по данным рентгеновской дифракции соединения $[Ln(pfp)_3]$ демонстрируют анизотропное тепловое расширение (сжатие), а при температурах 120-130К происходит искажение гексагональной кристаллической структуры.

Исследовано влияние температуры на фотолюминесценцию полученных смешанныеметаллических соединений состава $[Tb_{1-x}Eu_x(pfp)_3(H_2O)_n]$ и $[Tb_{1-x}Eu_x(pfp)_3]$ ($x = 0.01-0.1$).

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-73-10089).

Получение и фотолюминесцентные свойства бензоатно-пентафторбензоатных комплексов европия с различными N-донорными лигандами

Болотко А.Е.^{1,2}, Шмелев М.А.², Вараксина Е.А.^{2,3}, Тайдаков И.В^{2,3},
Сидоров А.А.², Ерёменко И.Л.²

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, 101000, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, 119071, Москва, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Москва, Россия

al.bolotko@gmail.com

Люминесцирующие координационные соединения лантанидов привлекают внимание широким разнообразием потенциальных практических применений. Актуальной задачей является повышение эффективности фотолюминесценции комплексов лантанидов. Например, было показано, что совмещение анионов нескольких ароматических кислот в структуре комплексов может способствовать стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения ряда нековалентных взаимодействий [1], а также приводить к улучшению люминесцентных характеристик [2]. Так, одновременная координация анионов бензойной (Hbz) и пентафторбензойной (Hpfb) кислот к иону металла приводит к формированию супрамолекулярных цепей, стабилизированных нековалентными взаимодействиями, что может оказывать влияние на фотолюминесцентные свойства соединений. Введение N-донорных солигандов позволяет получать соединения различной структуры, а варьирование заместителей в составе молекул лигандов может приводить к возникновению ряда дополнительных нековалентных взаимодействий.

В рамках данной работы в структуре комплексов европия были совмещены анионы бензойной и пентафторбензойной кислот в сочетании с N-донорными лигандами – производными 1,10-фенантролина (4,7-дифенил-1,10-фенантролином (batphen), 3,4,7,8-тетраметилфенантролином (Me₄phen)) и 2,2'-дипиридила (bpy) (4,4'-диметил-2,2'-дипиридилом (Me₂bpy), 4,4'-динонил-2,2'-дипиридилом (dnbpy)). Были получены соединения [Eu₂(batphen)₂(pfb)₄(bz)₂]⁺[Eu₂(batphen)₂(pfb)₂(bz)₄]²⁻ (1), [Eu₂(H₂O)₂(Me₄phen)₂(pfb)₄(bz)₂]⁺ (2), [Eu₂(bpy)₂(pfb)_{2.4}(bz)_{3.6}]²⁻ (3), [Eu₂(Me₂bpy)₂(pfb)_{2.6}(bz)_{3.4}]²⁻ (4), [Eu₂(dnbpy)₂(pfb)₄(bz)₂]²⁻ (5) различного состава и строения. Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и CHN-анализа. В структурах комплексов 3-4

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

заселённости анионов являются нецелочисленными – bz- и pfb-анионы занимают близкие позиции, вследствие чего эти соединения могут быть описаны как твёрдые растворы молекул $[\text{Eu}_2(\text{L})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]$ и $[\text{Eu}_2(\text{L})_2(\text{pfb})_2(\text{bz})_4]$ (L – bpy или Me_2bpy) близкого строения в различных соотношениях. В случае использования batphen образуется сокристалл **1** двух биядерных молекул с разным соотношением bz- и pfb-анионов (1:2 и 2:1), причем увеличение избытка pfb-анионов в реакционной смеси не приводит к получению других продуктов, что свидетельствует об устойчивости данного соединения. Показано, что одновременная координация bz- и pfb-анионов к иону европия в сочетании с N-донорными лигандами приводит к возникновению ряда нековалентных взаимодействий (C-H...F, C-F... π , π ... π), стабилизирующих кристаллическую упаковку.

Для соединений **1-3** были исследованы фотолюминесцентные свойства (табл. 1), и было показано, что совмещение bz- и pfb-анионов в структуре комплексов европия позволяет получать соединения, обладающие более эффективной фотолюминесценцией, чем их гомоанионные аналоги ($[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{bz})_6]$ (**1bz**, [3]) и $[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{pfb})_6]$ (**1pfb**, [4])). Квантовые выходы фотолюминесценции и времена жизни значительно увеличиваются при переходе от гомоанионных комплексов **1bz** и **1pfb** к смешаннокарбоксилатному соединению **1**. Соединения **1** и **2**, содержащие производные 1,10-фенантролина (batphen, Me₄phen), демонстрируют высокую эффективность сенсибилизации, однако при переходе к соединению **3**, содержащему bpy, эта характеристика снижается, как и его квантовый выход. Это может указывать на bpy и его производные как на менее эффективные антенны для данного типа комплексов, чем производные 1,10-фенантролина.

Табл. 1 Величины времен жизни (τ^{obs}), эффективности сенсибилизации (η_{sens}), абсолютного ($Q_{Ln/L}$) и внутреннего ($Q_{Ln/Ln}$) квантовых выходов.

Комплекс	τ^{obs} , мс	$Q_{Ln/Ln}$, %	$Q_{Ln/L}$, %	η_{sens} , %
$[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]^*$	1.565	70	69	~100
$[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{pfb})_2(\text{bz})_4]$				
$[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{bz})_6]$ [3]	0.96	50	50	~100
$[\text{Eu}_2(\text{batphen})_2(\text{pfb})_6]$ [4]	1.0	45	40	89
$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_4\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]$	0.705	26	19	74
$[\text{Eu}_2(\text{bpy})_2(\text{pfb})_{2,4}(\text{bz})_{3,6}]$	1.365	65	23	35

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10192.

- [1] J.K. Cockcroft, A. Rosu-Finsen., A.N. Fitch, J.H. Williams. *CrystEngComm* 20(42) (2018) 6677-6682.
- [2] L.L. Melo, G.P. Castro Jr., S.M. Gonçalves. *Inorganic chemistry* 58(5) (2019) 3265-3270.
- [3] S. González-Pérez et al. *Journal of Luminescence* 201 (2018) 148-155.
- [4] V.V. Utochnikova et al. *Dalton Transactions* 50(37) (2021) 12806-12813.

Исследование галогенидных и сульфат-галогенидных систем висмута(III) и сурьмы(III) с аминогуанидиином

Бурцев Б.С.¹, Киреев В.Е.², Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксенов С.М.², Шевельков А.В.¹

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

² ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,
Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

sharldegoll.1926@gmail.com

Соединения стехиометрии $MPn(SO_4)X_2$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4^+$; $Pn = Sb, Bi$; $X = Cl, F$) достаточно хорошо исследованы, благодаря наличию двулучепреломления, нелинейно-оптической активности, сегнетоэлектричности и других свойств, вызванных нецентросимметричностью. Тем не менее, почти нет данных про производные с однозарядными органическими катионами, кроме $(CN_3H_6)Bi(SO_4)Cl_2$, который обладает центром инверсии. Хотя во многих работах и было показано, что внедрение органических катионов приводит к образованию нецентросимметричных структур, но до сих пор не было обнаружено общих тенденций к возникновению нецентросимметричности в зависимости от симметрии или асимметрии однозарядного катиона.

В настоящей работе проведен поиск новых соединений в псевдотройных системах $PnX_3 - Pn_2(SO_4)_3 - CN_4H_6 \cdot H_2O$. Были получены не описанные ранее соединения. (Кристаллографические данные представлены в таблице 1.), в том числе соединения, включающие дипротонированный аминогуанидиний, а также соединение состава $(CN_4H_7)(CN_4H_8)[BiCl_6]$, в котором наблюдается как монопротонированный, так и дипротонированный аминогуанидиний. Примечательно, что подобное наблюдалось в литературе для $(CN_4H_7)(CN_4H_8)[SbCl_6]$ [1]. Все полученные нами соединения оказались центросимметричными. Большая часть соединений содержит сложные системы водородных связей. Структуры, аналогичные $MPn(SO_4)X_2$, (M = катион щелочного металла или гуанидиния), получить не удалось. Одновременное вхождение в состав сульфатных и галогенидных анионов наблюдается только для висмутсодержащих хлоридов.

В большинстве структур полученных соединений катионы висмута и сурьмы находятся в октаэдрическом окружении из анионов галогена. В сульфат-хлоридах координационное число висмута возрастает до восьми. Активность неподеленной электронной пары проявлялась в искажении октаэдрических углов и длин связей.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Табл. 1. Кристаллографические параметры полученных соединений.

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °
$(CN_4H_7)_4[Bi_2Br_{10}]$	<i>P</i> -1	7.9163(2)	10.6257(3)	11.0389(4)	100.024(2)
$(CN_4H_7)[BiBr_4]$	<i>P</i> -1	7.3109(4)	9.2971(6)	9.3340(6)	69.269(6)
$(CN_4H_8)_3^-$ $[SbBr_6]_2 \cdot H_2O$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	7.8009(2)	13.8798(4)	30.0618(10)	92.328(3)
$(CN_4H_7)(CN_4H_8)$ - $[Bi(SO_4)Cl_4]$	<i>Pccn</i>	12.7656(4)	16.0658(5)	15.1851(4)	90
α -($CN_4H_7)(CN_4H_8)$ - $[BiCl_6]$	<i>P</i> -1	7.56710(10)	13.8587(3)	24.0059(4)	93.9462(14)
β -($CN_4H_7)(CN_4H_8)$ - $[BiCl_6]$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	7.5648(2)	13.9296(4)	15.5862(4)	94.690(2)
(CN_4H_8) - $[Bi_2Br_8] \cdot 3H_2O$	<i>P</i> -1	10.0121(7)	10.1761(8)	12.1515(8)	66.193(7)
$(CN_4H_8)[BiCl_5] \cdot H_2O$	<i>P</i> -1	7.7453(7)	8.6863(7)	9.8756(8)	78.769(7)
$(CN_4H_8)[Bi(SO_4)_2Cl]$	<i>C</i> 1 2/ <i>c</i> 1	6.6375(2)	14.9899(4)	10.5879(2)	102.651(2)

[1] M. Bujak, P. Osadczuk, J. Zaleski. *Acta Crystallographica Section C*. 57 (2001) 338–391.

Оптические и структурные свойства металлоорганических каркасных структур гетерометаллических терефталатов $(Eu_xM_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ ($M = La, Gd, Y$)

Буторлин О.С.¹, Петрова А.С.¹, Тойкка Ю.Н.¹, Колесников И.Е.¹,
Богачев Н.А.¹, Скрипкин М.Ю.¹, Мерещенко А.С.¹

¹ Институт химии СПбГУ, 119991, Санкт-Петербург, Россия

olbuse@mail.ru

Металлоорганические каркасные структуры (МОКС) на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают внимание как перспективные люминесцентные материалы. Они используются в медицине, в качестве сенсоров на тяжелые металлы, как катализаторы, биомаркеры, в люминесцентной термометрии и т.д. Особое внимание в исследованиях этих соединений уделяется повышению интенсивности и квантового выхода фотолюминесценции. В частности, актуальным является поиск оптимального состава гетерометаллических МОКС-РЗЭ, который обеспечил бы наибольшую интенсивность свечения и квантовый выход (далее PLQY – photoluminescence quantum yield).

В настоящем исследовании [1] были исследованы структура и оптические свойства ярко люминесцирующих гетерометаллических терефталатных антенных МОКС, а именно $(Eu_xM_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Y, La, Gd$) ($x = 0,001\text{--}1$), полученных осаждением из водных растворов. Кристаллическая фаза всех синтезированных соединений соответствует $Ln_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln = Ce - Yb$) [2]. Параметры элементарных ячеек полученных соединений уточнялись методом Pawley [3]. Зависимость изменения объема элементарной ячейки от концентрации иона-допанта (замещающего иона) подчиняется закону Вегарда (Vegard) [4], что позволяет рассматривать исследуемые системы как твердые растворы.

Все соединения демонстрируют выраженный антенный эффект. При возбуждении синглетного состояния S_n иона терефталата на длине волн 300 нм полученные соединения демонстрируют излучение, соответствующее переходам $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 1, 2, 4$) Eu^{3+} : $^5D_0 - ^7F_1$ (587,9 и 591,6 нм), $^5D_0 - ^7F_2$ (614 нм, максимальная интенсивность) и $^5D_0 - ^7F_4$ (696 нм). Форма спектров излучения для соединений, легированных Y, Gd и La, идентична форме спектра излучения чистого терефталата европия из-за одинаковой локальной симметрии Eu^{3+} в исследованных твердых растворах вследствие изоморфизма кристаллических фаз. Время жизни возбужденного состояния 5D_0 не зависит от состава образца и составляет $0,45 \pm 0,03$ мс. Интенсивности излучения и квантовые выходы фотолюминесценции увеличиваются с ростом концентрации Eu^{3+} от 1 до 10 ат.-% (ат.-% – относительное содержание атомов определенного

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

металла ко всем атомам металла) за счет увеличения числа центров люминесценции. При больших концентрациях Eu^{3+} для рядов Eu–Y и Eu–La PLQY и интенсивности излучения остаются прежними (около 9–11%), тогда как в ряду Eu–Gd они достигают максимума 15% при содержании Eu^{3+} 10 ат.%, а затем уменьшаются, достигая 10% в чистом терефталате европия(III). Были рассчитаны такие фотофизические параметры как квантовая эффективность состояния $^5\text{D}_0$ и квантовые выходы образования $^5\text{D}_0$, которые являются количественной оценкой антенного эффекта. По результатам расчетов было получено, что квантовые выходы образования $^5\text{D}_0$ больше для терефталатов, легированных Gd^{3+} . В МОКС, обладающих самыми высокими зарегистрированными значениями соединений PLQY, а именно, $(\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, значение квантового выхода образования $^5\text{D}_0$ близко к 100%, что свидетельствует об очень высокой эффективности передачи энергии от антенны терефталата к светоизлучающему иону Eu^{3+} . Наблюдаемые явления обусловлены присутствием ионов Gd^{3+} , которые имеют конфигурацию f^7 и, следовательно, увеличение вероятности (скорости) интеркомбинационной конверсии $\text{S}_1\text{-T}_1$ в ионе терефталата связано с эффектом тяжелого атома парамагнитных ионов Gd^{3+} , что приводит к увеличению интенсивности излучения, PLQY и квантовых выходов образования $^5\text{D}_0$.

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10040.

- [1] O.S. Butorlin, A.S. Petrova, Yu.N. Toikka, I.E. Kolesnikov, S.N. Orlov, M.N. Ryazantsev, N.A. Bogachev, M.Y. Skripkin, A.S. Mereshchenko. *Molecules* 29 (2024) 3558
- [2] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O.M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 1651–1657
- [3] G. S. Pawley. *Journal of Applied Crystallography* 14 (1981) 357–361
- [4] A. R. Denton, N. W. Ashcroft. *Physical Review A* 43 (1991) 3161–3164

Особенности фотолюминесценции галогенометаллатов(III) предельных циклических диаммониевых катионов

Быков А.В.¹, Львов А.П.¹, Шестимерова Т.А.¹, Метлин М.Т.², Тайдаков И.В.²,
Гончаренко В.Е.^{2,3}, Кузнецов А.Н.¹, Шевельков А.В.¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Россия

bykov.andrey.sw@gmail.com

Высокоэффективная и настраиваемая люминесценция органо-неорганических галогенидных комплексов постпереходных элементов (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}) в сочетании с недорогими и простыми методами их синтеза делает эти соединения привлекательными материалами для создания продвинутых белых светодиодов, рентгеновских сцинтилляторов и фотодетекторов. [1] Уникальность их светоизлучающих свойств предопределется наличием неподеленной электронной пары у центрального атома металла, что в наибольшей степени наблюдается в комплексах с 0D и 1D галогенометаллатными анионами. Для подобных соединений характерно сильное электрон-фононное взаимодействие при фотовозбуждении, которое приводит к генерации самозахваченных экситонов (STE). Рекомбинация носителей заряда в STE сопровождается значительной структурной перестройкой, что порождает широкополосный характер люминесценции, большие времена жизни возбужденного состояния и большие стоксовые сдвиги. [2] Несмотря на демонстрацию возможности регулирования люминесценции гибридных галогенометаллатов в широком диапазоне, в настоящее время отсутствует систематическое понимание взаимоотношений «структуро-свойство», возможных механизмов и пределов люминесцентных характеристик проявляемых ими светоизлучающих свойств.

Руководствуясь требованиями экологичности и высокой стабильности к потенциальным светоизлучающим материалам, в данной работе в качестве объектов исследования нами выбраны хлоридные и бромидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III) с катионами предельных циклических диаминов – пиперазинием (PiprE_2^{2+}) и гомопиперазинием (HprE_2^{2+}), которые играют роль структуроуправляющих агентов за счет формирования прочных водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Мы представляем результаты подробного исследования влияния структурных параметров, таких как степень искажения геометрии координационного окружения Bi и Sb и особенности

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

супрамолекулярной упаковки, на эффективность проявления и механизм фотолюминесценции (ФЛ).

Характерная картина фотолюминесценции по механизму STE с одной широкой полосой эмиссии наблюдается при охлаждении до температуры жидкого азота в соединениях $(\text{PipH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PipH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с дискретными изолированными друг от друга биоктаэдрическим анионами. Наличие контактов $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ в анионной подструктуре схожего типа в соединении $(\text{PipH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению второй полосы эмиссии в более коротковолновой части спектра ФЛ, что можно связать с возникновением состояния свободного экситона и рекомбинацией носителей заряда в нём. Двухполосная фотолюминесценция также была обнаружена в комплексе $(\text{PipH}_2)_2[\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и объясняется возможностью испускания фотона как из состояния свободных носителей заряда, так и из STE.

Для 1D-бromoантимоната(III) $(\text{PipH}_2)_3\{\text{Sb}_2\text{Br}_9\}_2$ наблюдается высокая степень искажения координационного окружения сурьмы(III), превосходящая таковую в большинстве 0D-хлороантимонатов(III). Широкая красная полоса эмиссии (максимум при 645 нм) соответствует рекомбинации носителей зарядов в STE, что подтверждено экспериментом по определению температурной зависимости ФЛ. Кроме того, для данного соединения наблюдается также эмиссия в ближней ИК области (максимум полосы испускания – 880 нм), которая, вероятно, соответствует рекомбинации носителей зарядов в дефектных состояниях.

Наличие двух типов изолированных анионов с разными координационными числами Sb в 0D-бromoантимонате(III) пиперазиния $(\text{PipH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к красной многополосной ФЛ при комнатной температуре. Это соединение, помимо того, демонстрирует сильную зависимость картины фотолюминесценции от длины волны возбуждения ФЛ и температуры. Доказательство механизма ФЛ из различных состояний STE, строение термов вместе с электронной структурой комплекса $(\text{PipH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ также подробно рассматривается в данной работе.

- [1] H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist, B. Ma. *ACS Energy Letters* 3(1) (2018) 54-62.
- [2] K.M. McCall, V. Morad, B.M. Benin, M.V. Kovalenko. *ACS Materials Letters* 2(9) (2020) 1218-1232.

Циклометаллированные комплексы рутения(II) с различными замещенными 2-арилбензимидазолами: синтез, оптические и электрохимические свойства

Быцкевич Ю.М., Феоктистова А.В., Верзун С.А., Мишуринский С.А.,
Лаврова М.А.

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

julbytskevich@yandex.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют широкую область применения. Большой исследовательский интерес к этим соединениям вызван их рекордной эффективностью в сенсибилизированных красителями солнечных элементах (DSSC). Стандартные рутениеевые красители содержат лабильные изотиоцианатные лиганды. Чтобы повысить устойчивость комплексов, можно вводить циклометаллированный антенный лиганд, однако, при этом меняются фотофизические свойства комплексов, что приводит к падению эффективности ячейки, поэтому изучение влияние электронной структуры красителя на его свойства остается актуальной задачей. В качестве объектов исследования в нашей работе выбраны комплексы рутения(II) со стандартными якорными лигандами – дикарбоксилипирдинами – и замещенными бензимидазолами в качестве якорных лигандов. Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы без заместителя и с метилом в бензимидазольном фрагменте, представленные на рисунке 1 под шифрами Ru-H-R и Ru-Me-R. Сравнение оптических и электрохимических свойств показало, что введение метильной группы не оказывает значительное влияние на характеристики комплексов. Поэтому в данной работе в качестве объектов исследования выбраны комплексы с донорной метокси-группой в бензимидазольном фрагменте (Ru-OMe-R).

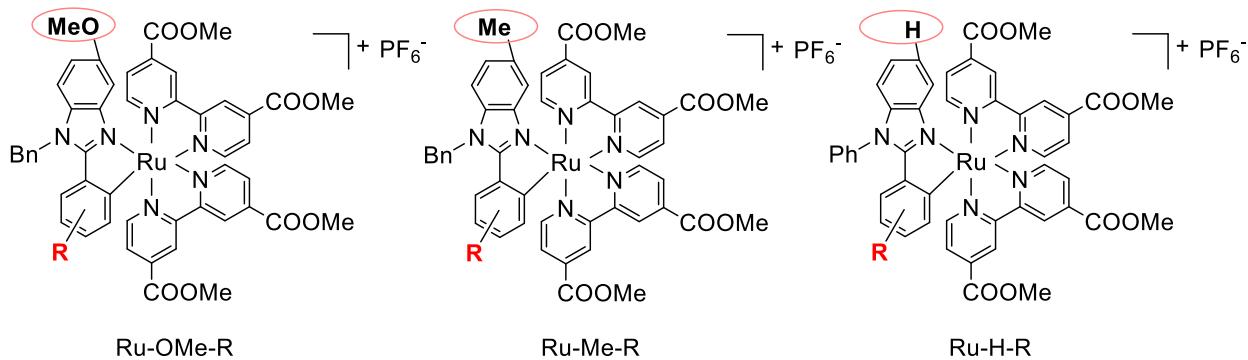


Рис. 1. Строение и обозначения комплексов, полученных в ходе данной работы и в ходе ранее проведенных в лаборатории исследований.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Синтезирована серия комплексов $[\text{Ru}(\text{L}-\text{R})(\text{dmdcbp})_2]\text{PF}_6$, где dmdcbp = диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, а $\text{L}-\text{R}$ = 1-бензил-2-(R-фенил)-5-метоксибензимидазол ($\text{R} = \text{-H, 4-NMe}_2, 3,4-(\text{OMe})_2$). Для полученных комплексов зарегистрированы спектры поглощения и испускания. Также было проведено сравнение между сериями. При введении разных заместителей в бензимидазольный фрагмент максимум испускания сдвигается незначительно. Также провели сравнение синтезированных нами комплексов с $-\text{OMe}$ в бензимидазольном фрагменте и с разными заместителями в фенильном кольце. Для комплекса Ru-OMe-H обнаружили появление еще одной полосы люминесценции.

Табл. 1. *Оптические и электрохимические свойства комплексов.*

Комплекс	E_{ox} , В	E_{red} , В	Положения максимумов поглощения, нм	Длина волны испускания, нм
Ru-OMe-H	$0,34 \pm 0,01$	$-1,48 \pm 0,01$	750, 594, 432	713, 842
Ru-OMe-NMe_2	$0,19 \pm 0,01$	$-1,46 \pm 0,01$	803, 606, 393	863
Ru-Me-H	$0,29 \pm 0,01$	$-1,55 \pm 0,01$	747, 591, 430	836
Ru-Me-NMe_2	$0,17 \pm 0,01$	$-1,56 \pm 0,01$	773, 602, 398	861
Ru-H-H	$0,35 \pm 0,01$	$-1,52 \pm 0,01$	751, 588, 427	842
Ru-H-NMe_2	$0,16 \pm 0,01$	$-1,56 \pm 0,01$	776, 604, 393	874

[1] M.A. Lavrova et al. *Molecules* 28 (18) (2023) 6541.

[2] M.A. Lavrova et al. *Dalton Transactions* 49 (46) (2020) 16935–16945.

Галогенометаллаты β -аланиния и переходных металлов

Дорогов Д.А.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Киреев В.Е.², Аксенов С.М.²

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

² ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Анатиты, Россия

dima-dorogov2005@yandex.ru

Использованием аминокислот как темплатов является перспективным инструментом для получения необычных кристаллических структур. Аминокислоты можно рассматривать как функционализированные амины, которые могут быть, в частности, использованы для направленного синтеза металл-галогенидных перовскитов [1, 2].

В рамках систематического исследования двойных галогенидов β -аланиния и d -металлов получены и структурно охарактеризована серия соединений. Синтез проводили методом изотермического испарения растворов, содержащих β -аланин, галогенид металла и соответствующую галогеноводородную кислоту в мольном соотношении 2:1:3. Выпадение кристаллов наблюдали через 5 – 10 дней.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S. Положение атомов водорода определяли исходя из разностных карт электронной плотности.

В результате идентифицирована серия новых соединений. Двойные галогениды $(C_3H_8NO_2)_2CuCl_4$, $(C_3H_8NO_2)_2CdCl_4$ и $(C_3H_8NO_2)_2CdBr_4$ являются аналогами $(C_3H_8NO_2)_2CuBr_4$ [2] ($C2/c$, $a \sim 25 \text{ \AA}$, $b \sim 8 \text{ \AA}$, $c \sim 8 \text{ \AA}$, $\beta \sim 105^\circ$) и относятся к классу слоистых перовскитов. В этой структуре (производной от $TlAlF_4$) катионы β -аланиния образуют характерные димеры за счет образования водородных связей между карбоксильными группами.

Двойные галогениды $(C_3H_8NO_2)_2Mn(H_2O)_2Cl_4$ и $(C_3H_8NO_2)_2Co(H_2O)_2Cl_4$ кристаллизуются в собственной структуре ($C2/c$, $a \sim 22 \text{ \AA}$, $b \sim 7 \text{ \AA}$, $c \sim 11 \text{ \AA}$, $\beta \sim 109^\circ$). Она также является слоистой, но окружение иона переходного металла в этом случае смешанно-лигандное и представляет собой изолированный октаэдр *транс*- $[MCl_4(H_2O)_4]^{2-}$. В этом случае карбоксильные группы органических катионов не образуют «внутренние» димеры, а участвуют в образовании межслоевых водородных связей $O-H\cdots Cl$ с анионами $[MCl_4(H_2O)_4]^{2-}$.

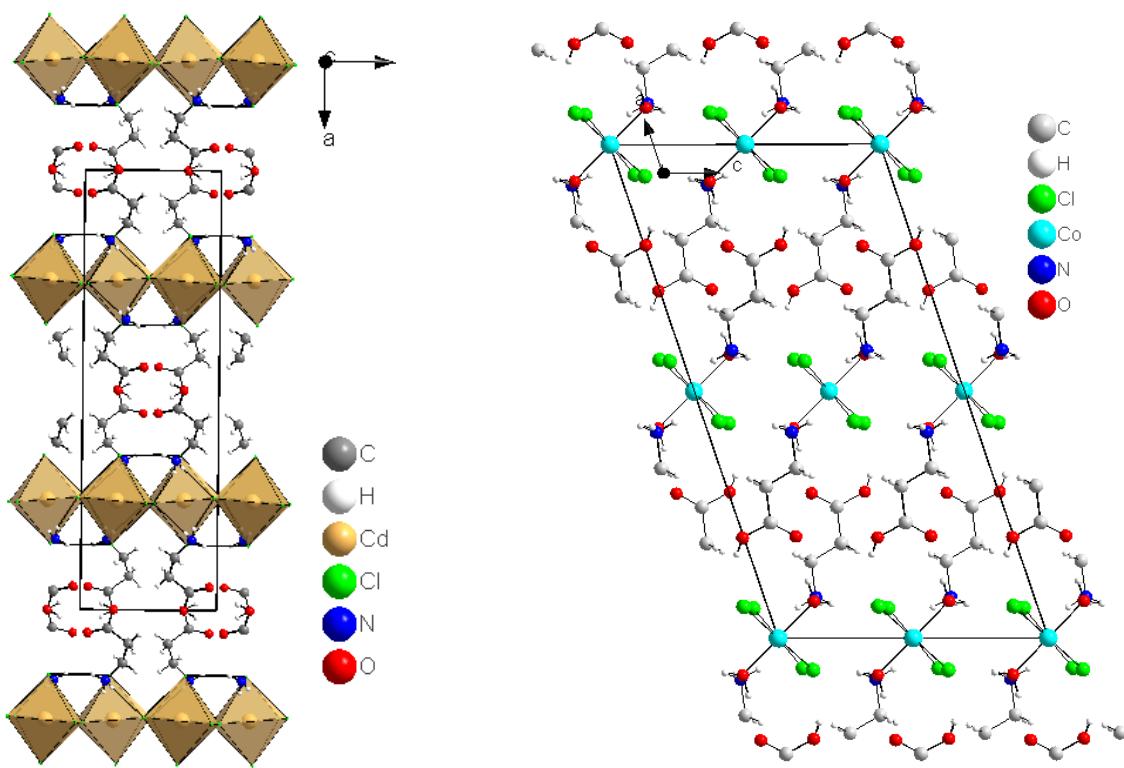


Рис. 1. Кристаллические структуры $(C_3H_8NO_2)_2CdCl_4$ (слева) и $(C_3H_8NO_2)_2CoCl_4(H_2O)_2$ (справа).

- [1] C.S. Stoumpos, M.G. Kanatzidis. *Accounts of Chemical Research* 48(10) (2015) 2791–2802.
[2] R.G. Willett, R.J. Wong, M. Numata. *Inorganic Chemistry* 22 (1983) 3189–3194.

Исследование фотолюминесцентных свойств гетероанионных комплексов

Ефромеев Л.М.^{1,2}, Шмелёв М.А.¹, Сидоров С.С.¹, Еременко И.Л.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071, Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Москва, Россия

lmefromeev@edu.hse.ru

В настоящее время соединения, обладающие фотолюминесцентными свойствами, используются повсеместно, например, в различных источниках света, для люминесцентного анализа и люминесцентных красок.

Поэтому поиск новых соединений, проявляющих люминесцентную активность, является одной из самых актуальных тем для изучения химиками, физиками и материаловедами.

Одним из наиболее перспективных объектов, способных проявлять интенсивные фотолюминесцентные свойства, являются комплексы РЗЭ с анионами фторзамещенных бензойных кислот. Для данных соединений характерны высокая устойчивость, хорошая растворимость в органических растворителях, а также высокая фотолюминесцентная активность. Например, у представленного на рисунке 1 пентафторбензоата европия квантовый выход люминесценции равен 97,7% [1]

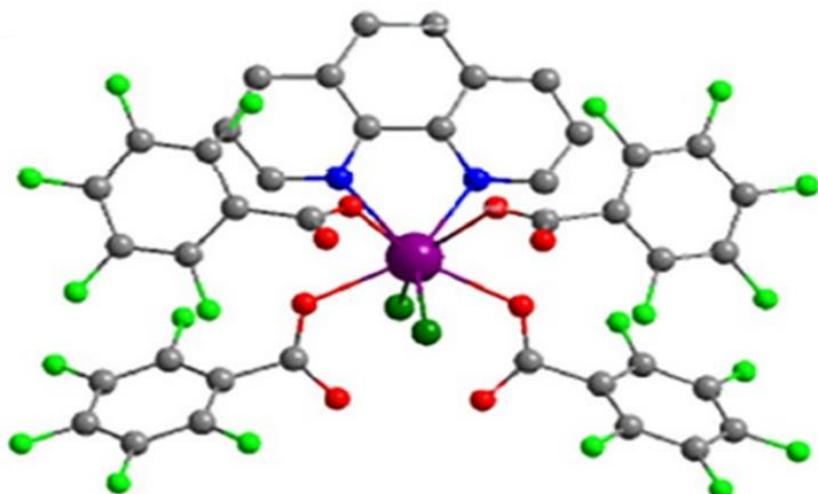


Рис. 1. Мономерный фрагмент соединения $[Eu(C_6F_5COO)_2(phen)Cl]_n$.
Eu, фиолетовый; F, ярко-зелёный; Cl, зелёный; O, красный; N, голубой; C, серый; Атомы водорода не показаны.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Дополнение таких комплексов различными лигандами может приводить к изменению металлоостова и его дополнительной стабилизации, что влечёт повышение параметров люминесценции.

Нами исследовались комплексы европия и тербия в структуре, которых совмещались фторированные ароматические лиганды с нефторированными или неорганическими.

В ходе синтетической работы было обнаружено, что соотношение введенных лигандов значительно влияет на состав итогового продукта, так при совмещении в структуре комплекса РЗЭ пентафторбензоат аниона с другими ароматическими лигандами были получены соединения в которых соотношение лигандов свободно изменяется от 0,8:5,2 до 2:4. Выявлено, что основными структурообразующими мотивами для всех соединений такого типа являются перекрывания систем типа арен-перфторарен и многочисленные Н-Ф водородные связи.

Также отдельно стоит отметить, что совмещение анионов карбоновых кислот с неорганическими лигандами в комплексе РЗЭ, помимо изменения соотношения лигандов может приводить к значительной трансформации металлоостова [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект номер 22-73-10192)

[1] M.Y. Ye et al. *Science China Chemistry* 66(5) (2023) 1400–1405.

[2] B.K. Ling et al. *Chemical Communications* 56(64) (2020) 9130-9133.

Платиновые комплексы на основе перфторарилзамещённых пиразолов

Иванцов А.И.^{1,2}, Шаповалов С.С.^{1,2}, Скабицкий И.В.²

¹ Национальный исследовательский университет Высшая Школа Экономики,
101000, Москва, Россия

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

artem221104@mail.ru

В последнее десятилетие многие исследователи уделяют повышенное внимание к химии пиразолов из-за открытия у них ряда полезных свойств [1]. Они занимают доминирующее место в области фармацевтической и медицинской химии [2] в качестве основы для синтеза биологически активных молекул и лекарств. Пиразолы редко встречаются в природе из-за трудностей образования N-N связей живыми организмами, но в последнее время количество научных исследований в этом направлении среди химиков сильно возросло, что свидетельствует об актуальности синтеза данных гетероциклов.

Производные пиразола играют важную роль [3] для синтеза некоторых лекарственных препаратов: противораковых (Avapritinib, Crisotinib), обезболевающих (Lonazolac, Celecoxib) и др. Активно проводится изучение противовирусных, противомикробных и противогельминтных свойств пиразолов, содержащих заместители в 3 и 4 положении. Данный класс соединений из-за своей биологической активности также нашёл применение в качестве инсектицидов (например, фипронил – для борьбы с блохами; пирипрол – акарицид) и гербицидов для защиты растений от различных вредителей.

На сегодняшний день активно изучается биологическая активность комплексов платины с лигандами на основе различных гетероциклов, а также их применение в медицине в качестве противоопухолевых средств [4]. Применение цисплатина, оксалиплатина и карбоплатина ограничено рядом побочных эффектов, что заставляет ученых искать более эффективные соединения. Было обнаружено, что комплексы Pt(II), содержащие пиразольные кольца, вызывают более интенсивную фрагментацию ДНК, чем цисплатин.

В данной работе представлен модифицированный метод синтеза фторсодержащих трехзамещенных пиразолов, а также получения комплексов платины на их основе и изучения свойств новых соединений. Такие комплексы проявляют люминесценцию под воздействием ультрафиолетового излучения.

[1] S. Fustero, M. Sanchez-Rosello, P. Barrio, S. Fuentez. *Chemistry Review* 111 (2011) 6984.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

- [2] V. Kumar, K. Kaur, G.K. Gupta, A.K. Sharma. *European Journal of Medicinal Chemistry* 69 (2013) 735–753.
- [3] El. Ameziane, I. Hassani, K. Rouzi, H. Assila, K. Karrouchi, M. Ansar. *Reactions* 4 (2023) 478–504.
- [4] Y.N. Nosova. *Dissertation* (2018).

Влияние кристаллической структуры молекулярных и полимерных комплексов Eu(III) с β -дикетонами на люминесцентные свойства

Исламов М.М.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Белоусов Ю.А.^{1,3}, Тайдаков И.В.³

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

² Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия

³ Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева,
119991, Москва, Россия

marat310105@gmail.com

Люминесцентные комплексы РЗЭ являются объектами большого интереса с точки зрения практического применения в качестве маркеров для банкнот, сенсорных материалов и OLED-дисплеев. Связано это с узким характером линий в спектрах люминесценции лантанидов, обусловленным высоким экранированием $f-f$ орбиталей, внутри которых происходят электронные переходы. Также из-за экранирования f -орбиталей, лантаниды обладают малым коэффициентом молярной экстинкции, соответственно малой интенсивностью собственной люминесценции. Введение органического лиганда с высоким коэффициентом поглощения позволяет при помощи «эффекта антенны» увеличивать интенсивность люминесценции соответствующих комплексов, а благодаря большому радиусу РЗЭ возможна большая вариативность координационных полизэров (КЧ=6-12), что позволяет создавать металлоганические каркасные полимеры (МОКП), применимые в качестве сенсоров (в частности, на содержание H_2O в D_2O или катионы 3d металлов).

Реакция $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и 4,4,4-трифтор-1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)бутан-1,3-диона (HL) в различных неводных средах привела к образованию 9 новых кристаллических структур с общей формулой $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Solv})_x]$, где Solv и x зависят от выбора растворителя (Solv = MeOH, EtOH, *i*-PrOH, *n*-PrOH, *i*-BuOH, *n*-BuOH, *tret*-BuOH, H_2O ; x=1, 2). Кроме того, из раствора этанола был кристаллизован линейный полимер с формулой $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$. Мы показали, что природа растворителя играет решающую роль в кристаллообразовании полимерных дикетонатов Eu^{3+} , мало описанных в предыдущих исследованиях. Также были исследованы люминесцентные свойства для всех представленных комплексов и установлены времена жизни возбуждённых состояний. Для ряда растворителей (*n*-PrOH, *i*-BuOH, *n*-BuOH, *tret*-BuOH) кристаллическая фаза состава $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Solv})_2]$ является метастабильной, и со временем происходит ее постепенная аморфизация и переход в полимерную фазу состава $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Была проведена классификация комплексов по рентгеноструктурным данным, что привело к нахождению 3 структурных типов с различными пространственными группами и структурными мотивами.

Аномальное тепловое расширение и фазовые переходы в пропионатах металлов

Кендин М.П.^{1,2}, Ануреева М.О.¹, Шаульская М.Д.², Цымбаренко Д.М.²

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

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

mr.kendin@mail.ru

Всестороннее положительное тепловое расширение – широко распространенное явление в физике твердого тела. С другой стороны, известно немало кристаллических систем, демонстрирующих при нагревании отрицательные деформации в одном или нескольких направлениях. Эффективным подходом к дизайну подобных соединений является введение в структуру т.н. «энтропийных резервуаров» – молекулярных фрагментов, способных к вращению при повышении температуры, приводящему к анизотропным деформациям кристалла. Настоящая работа посвящена структурному исследованию и поиску новых соединений, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и фазовые переходы, среди пропионатов металлов – в данном случае роль «энтропийных резервуаров» выполняют гибкие алифатические группы в анионных лигандах.

В рамках работы получена обширная серия гомо- и гетерометаллических пропионатов металлов s-, d- и 4f-блоков, для которых установлены состав и структура, а также исследованы особенности теплового расширения методами политермической рентгеновской дифракции.

Среди сольватов пропионатов РЗЭ получено семейство соединений с общей формулой $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$, представленное кристаллическими структурами трех типов: **I-Ln** ($Ln = La, Ce, Pr$), **II-Ln** ($Ln = Pr-Sm$), **III-Ln** ($Ln = Ho-Lu, Y$). Согласно данным РСА, все $[Ln_2(H_2O)_2Prop_6]_\infty$ обладают слоистым строением, а различия между структурными типами **I-Ln** – **III-Ln** заключаются в мотиве связывания металл-лиганд внутри полимерных слоев. Дополнительно для соединений **I-Ln** и **III-Ln** обнаружена политипия, т.е. вариативность упаковки структурных слоев при неизменной конфигурации последних. По данным политермической рентгеновской дифракции, соединения **I-Ln** – **III-Ln** показывают разительные различия в тепловом расширении, которое в случае политипных структур **I-Ln** и **III-Ln** оказывается также чувствительным к упаковке слоев. В частности, параметры ячейки для триклинического политипа **Ia-Ln** ($Ln = La, Ce, Pr$) демонстрируют немонотонный температурный ход с характерной аномалией, соответствующей анизотропному тепловому расширению с колоссальными отрицательными ($-390 \div -660 \text{ МК}^{-1}$) и положительными ($+880 \div +1100 \text{ МК}^{-1}$) линейными КТР (рис. 1) [1],

численные значения которых закономерно возрастают при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. Напротив, образцы моноклинного политипа **I β -Ln**, а также представители иных структурных типов (**II-Ln**, **III-Ln**) демонстрируют умеренное тепловое расширение без каких-либо аномалий. Наблюдаемые особенности теплового расширения соединений $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ были теоретически интерпретированы с привлечением методов квантовохимического моделирования.

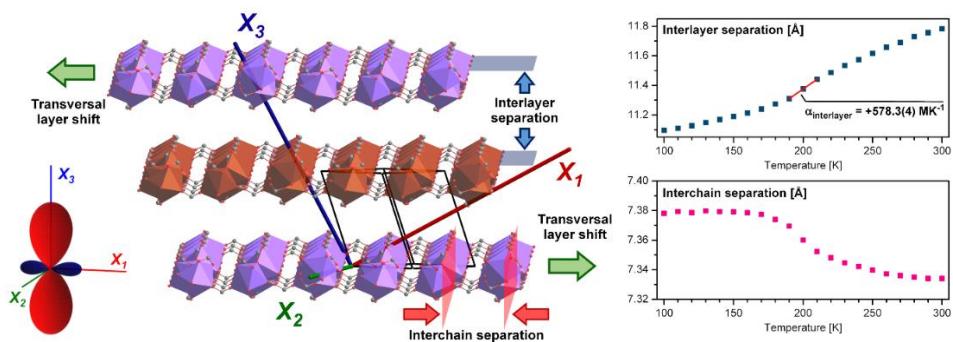


Рис. 1. Термовое расширение **Ia-Ce**: направления главных осей и индикаторы тензора теплового расширения для диапазона 190–210 K; температурные зависимости выбранных параметров структуры.

Помимо континуального теплового расширения, для ряда систем на основе пропионатов металлов обнаружены фазовые переходы, сопровождающиеся сверхструктурным упорядочением алифатических групп и периодическимиискажениями супрамолекулярной организации. В частности, соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ ($\text{M} = \text{K}^+$ [2], Rb^+ , NH_4^+) каркасного строения демонстрируют соразмерную структурную модуляцию ниже точки перехода, конкретное положение которой изменяется в широких пределах (130–270 K) в зависимости от природы М-катиона. Сходные структурные переходы, а также знакопеременное тепловое расширение были обнаружены для молекулярных ($[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$ [2]) и ионных ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$) кристаллов.

Таким образом, в работе обнаружена большая группа соединений, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и фазовые переходы, что, в частности, представляет интерес для создания термомеханических преобразователей и прецизионных датчиков температуры.

Авторы выражают благодарность Сарапиной А.В. и Гашигуллину Р.А. за помощь в проведении ряда синтетических экспериментов.

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

- [1] M.Kendin, M. Shaulskaya, D. Tsymbarenko. *Crystal Growth & Design* 24(3) (2024) 1474–1484.
- [2] M. Kendin, A. Nikiforov, R. Svetogorov, P. Degtyarenko, D. Tsymbarenko. *Crystal Growth & Design* 21(11) (2021) 6183–6194.

Супрамолекулярные ансамбли смешанновалентных бромометаллатов и их оптические свойства

**Клыкова А.П.¹, Шестимерова Т.А.¹, Хрусталев В.Н.², Быков М.А.¹,
Шевельков А.В.¹**

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

² ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского»,
119991, Москва, Россия

angelinaklykova120712@mail.ru

Гибридные галогенметаллаты(III) представляют собой обширный класс соединений, обладающих такими полезными физическими свойствами, как сегнетоэлектричество, сегнетоупругость, низкая нелинейная оптическая способность, а также способность к люминесценции [1]. Ширина запрещенной зоны галогенантимонатов(III) имеет весьма высокие значения, по сравнению с более токсичными и неэкологичными аналогами – галогенплюмбатами(II), что обусловлено низкой размерностью их анионных подструктур. Варьируя условия проведения синтезов и выбор катиона, возможно получение соединений с более низкими значениями ШЗЗ.

В нашей работе был выбран катион диметилбиспидиния, сочетающий жесткий бициклический каркас и два атома азота, близко расположенных друг к другу, и способный образовывать устойчивые хелатные циклы при взаимодействии с ионами металлов. Комплексные соединения с биспидиновыми фрагментами характеризуются необычной геометрией и высокой стабильностью. Уникальные комплексообразующие свойства биспидинов обусловлены жесткой диазаадамантильной основной цепью, содержащей два предварительно организованных третичных амина и два боковых донора пиридина.

В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу смешанновалентных галогенметаллатов. Получены соединения $(1,5\text{-DmbpH}_2)_4[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}(\text{SbBr}_6)_2(\text{Br})_2]$ (1) и $(1,5\text{-DmbpH}_2)[\text{BiBr}_6\text{SbBr}_6](\text{H}_2\text{O})$ (2) ($1,5\text{-Dmbp}$ = бис[1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан]), с необычной для бромметаллатов темно-красной окраской и соответствующими низкими значениями ШЗЗ. Соединение 1 имеет супрамолекулярную структуру: сильно искаженные биоктаэдры $\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Br}_{10}^{4-}$ соединены катионами $1,5\text{-DmbpH}_2^{2+}$ в слои, цепей катионов $1,5\text{-DmbpH}_2^{2+}$ чередующихся с бромид анионами, и полностью изолированные правильные октаэдры $\text{Sb}_2^{\text{V}}\text{Br}_6^-$. В рамках двух протяженных подструктур катионы и анионы связаны водородными связями N-H—Br. Соединение весьма устойчиво и начинает разлагаться при температуре 225°C. Примерная ширина запрещенной зоны в случае предположения онепрямозонной электронной структуре соединения (1) составляет 1,28 эВ.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Структуру соединения **2** можно описать как слои правильных октаэдров $\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6^-$, расстояние Br—Br 3,35 Å, и слои, сформированные фрагментами $[(1,5\text{-DmbspH}_2\text{H}_2\text{O})_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6]^+$, октаэдры $\text{Bi}^{\text{III}}\text{Br}_6^{3-}$ сильно искажены. Катионный и анионный слои связаны между собой связями Br—Br длиной 3,58 Å. Соединение начинает терять массу при температуре выше 90°C, а полное разложение происходит при 200°C. ШЗЗ непрямозонной электронной структуры соединения составляет примерно 1,60 эВ.

Таким образом, катион 1,5-DmbspH₂²⁺ обеспечивает сложную организацию структур смешанновалентных галогенметаллатов, стабилизирует структуры комплексов, что в результате, вероятно, обеспечивает перенос заряда с трехвалентного на пятивалентный металл, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Дальнейшие исследования смешанновалентных соединений можно рассматривать как инструмент уменьшения значений ШЗЗ.

Работа поддержана государственной программой #AAAA-A21-121011590082-2.

[1] Q.L. Li et al. *Inorganic Chemistry* 63(7) (2024) 3411-3417.

Синтез, кристаллическое строение и исследование магнитных свойств комплексов серебра II, III

Коржова А.Н.¹, Глазунова Т.Ю.¹, Лесникова А.С.¹, Лермонтова Э.Х.²,
Фионов А.В.¹, Воробьева А.А.³

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

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

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

aminakorzhova@yandex.ru

Впервые синтезированы и кристаллографически изучены трифторацетатные комплексы серебра в переменной степени окисления (I, II) $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$ (пр.группа $P-1$, $a=11.4096(8)$ Å $b=12.5053(9)$ Å $c=14.0561(10)$ Å $\alpha=92.335(3)^\circ$ $\beta=100.850(3)^\circ$ $\gamma=113.070(3)^\circ$) и в степени окисления (III) $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$. (пр.группа $P-1$, $a=7.6709(5)$ Å $b=9.1306(6)$ Å $c=11.0404(7)$ Å $\alpha=105.267(2)^\circ$ $\beta=90.741(2)^\circ$ $\gamma=113.434(2)^\circ$).

В полученной структуре $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$ можно выделить четыре кристаллографически независимых атома серебра, три из которых находятся в степени окисления +1 (Ag_2 , Ag_3 , Ag_4) и одно в +2 (Ag_1).

Серебро(I) находится в двух координационных полиддрах - искаженная тетрагональная пирамида и плоские “фонарики”. Координацию серебра(II) можно представить как плоский, слабоискаженный квадрат. Ag_1 и Ag_2 связаны четырьмя трифторацетатными группами в объемный “китайский фонарик”. Димерные фрагменты “ $Ag - Ag$ ” находятся на расстоянии ~ 3.8 Å.

Ag (III) в $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$ находится в плоскоквадратном окружении атомов кислорода, углы O- Ag -O составляют соответственно 90.4° и 89.6° , а расстояния Ag -O – 2.116 и 2.173 Å. В структуре присутствует один кристаллографически независимый атом калия, связывающий фрагменты $\{Ag(CF_3COO)_4\}$ в цепи.

Показано, что комплексы $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$ и $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$ начинают разлагаться при температуре $100^\circ C$, с образованием металлического серебра и фторида калия.

ЭПР спектр трифторацетата комплекса серебра(I, I, I, II) указывает на анизотропию g-фактора, что характерно для соединений с цепочечной структурой. ($g_{||}=2.310 \pm 0.005$ и $g_{\perp}=2.060 \pm 0.005$)

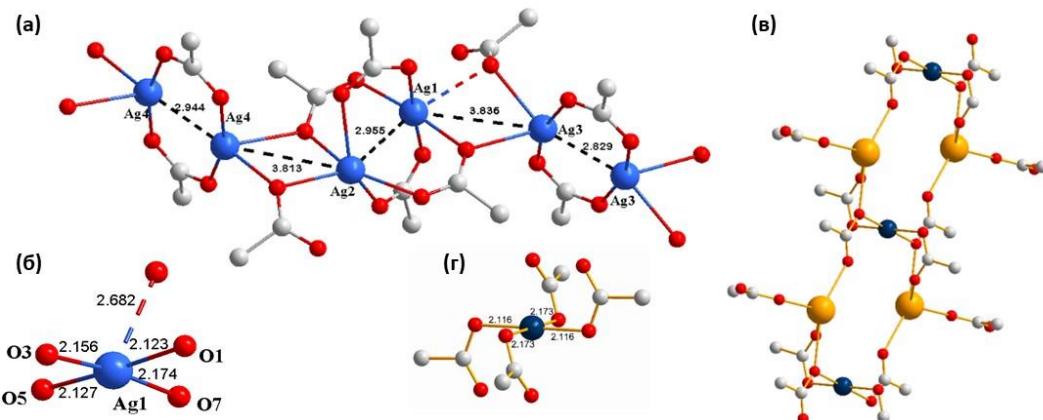


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур: а) строение цепи $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$ б) координационное окружение $Ag(II)$ в $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$ в) строение цепи $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$ г) координационное окружение $Ag(III)$ в $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$

Для трифторацетата серебра(III), несмотря на электронную конфигурацию d^8 , также наблюдается сигнал ЭПР. Сравнивая спектры X и Q диапазонов можно сделать выводы о наличии выраженной СТС в случае $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$ ($g_{||} = 2.260 \pm 0.005$, $g_{\perp} = 2.050 \pm 0.005$, $A_{||} = 214$ Гс, $A_{\perp} = 136$ Гс для Q-диапазона, $A_{||} = 225$ Гс, $A_{\perp} = 136$ Гс для X-диапазона.)

В растворе содержатся ионы $Ag(II)$, которые могут быть выделены в составе впервые полученного в настоящей работе трифторацетатного комплекса серебра(II) $K_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)$. Образование $K_3Ag(TFA)_6(H_2O)$ это единственный пример карбоксилата серебра (III), представленный в литературе на данный момент.

Влияние введения хлора в заместитель R_1 на структуру и свойства ацилпиразолонатов лантаноидов

**Крюков П.П.¹, Шикин Д.Д.^{1,2}, Кискин М.А.³, Поликовский Т.А.², Метлин М.Т.²,
Белоусов Ю.А.^{1,2}**

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

² Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии имени Н.С Курнакова РАН,

119991, Москва, Россия

krukoplato@gmail.com

Известно, что некоторые комплексы лантаноидов с органическими лигандами проявляют характерную узкополосную люминесценцию как в видимой (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy и Tm), так и инфракрасной областях спектра (Nd, Yb и Er). В роли «антенн» для сенсибилизации люминесценции ионов лантаноидов могут выступать различные органические соединения, относящиеся к классу карбоновых кислот или β -дикетонов.

Использование для этих целей гетероциклических аналогов β -дикетонов – 4-ацилпиразол-5-онов вызывает особый интерес. Данный тип лигандов имеет множество преимуществ: относительная легкость синтеза как самих соединений, так и комплексов на их основе; широкая вариативность системы (возможность варьирования заместителей в лиганде сразу в трех положениях); возможность возбуждения люминесценции излучением ближнего УФ-диапазона по сравнению с карбоксилатами и классическими дикетонатами; однозначность координации донорных атомов лигандов (структуры с мостиковыми атомами кислорода встречаются редко, в основном получаются металлоциклы); относительно высокое значение энергии возбужденного триплетного уровня по сравнению с β -дикетонами, что позволяет сенсибилизировать такие ионы, как Tb^{3+} и Dy^{3+} . Кроме того, наличие атомов в пиразольном цикле способствует получению гетерометаллических комплексов, в том числе координационных полимеров.

В то же время имеется и ряд недостатков, устранение которых необходимо для получения высокоэффективных эмиттеров. Такими недостатками является наличие в структуре ацилпиразолонатов большого количества связей N-H, O-H и C-H как в структуре лиганда, так и в координационной сфере лантаноида, на колебаниях которых возможна безызлучательная релаксация энергии возбуждения. Также, при возбуждении таких систем могут реализовываться состояния с переносом заряда (LMCT и ILCT), появление которых сложно прогнозировать и которые могут приводить как к улучшению люминесцентных характеристик, так и к их ухудшению.

Для устранения этих недостатков была предложена замена атомов водорода в лиганде на галоген. Заместитель 2,4,6-трихлорфенил в положении R_1 был выбран как наиболее доступный. С предложенным лигандром 5-метил-2-(2,4,6-трихлорфенил)-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-оном ($HQ^{TcPMePh}$) из раствора в ДМФА были получены комплексы Sm, Eu, Gd, Tb, Dy и Yb. РСА показано, что полученные вещества имеют состав $[LnQ^{TcPMePh}_3(DMF)_2]$ (Рис. 1), в структуре которых в отличие от комплексов с нехлорированным аналогом в координационном окружении лантаноида отсутствует молекула воды, способные к образованию водородных связей, и присутствуют контакты галоген-галоген и галоген-ароматическая система. Однофазность полученных образцов была доказана методом рентгеновской порошковой дифракции.

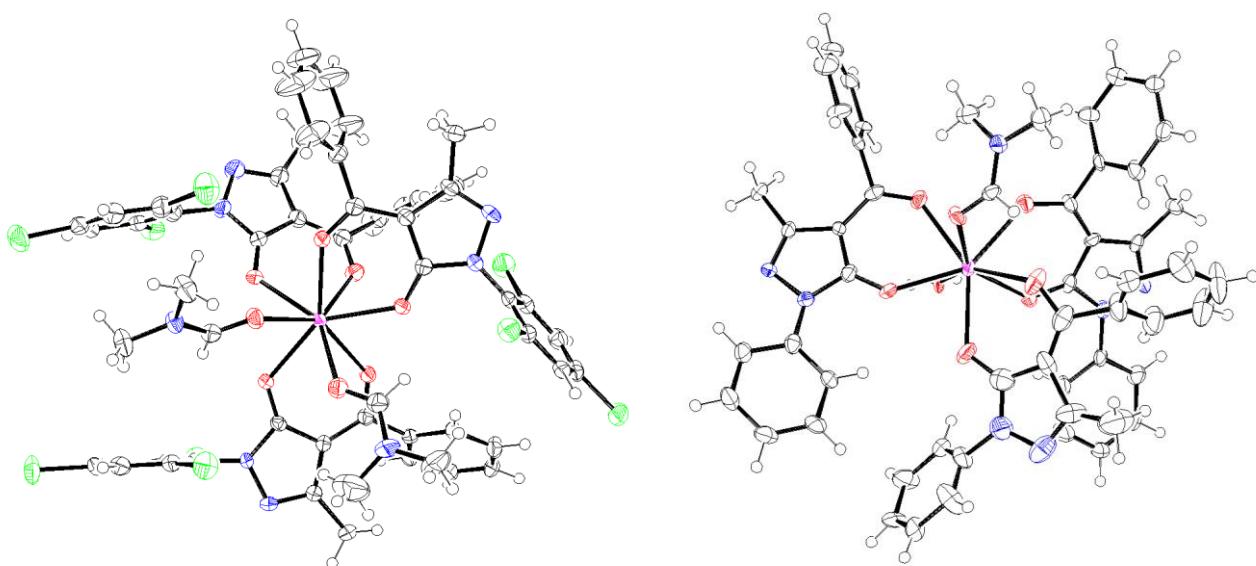


Рис. 1. Слева – структура комплекса $[SmQ^{TcPMePh}_3(DMF)_2]$, справа – его нехлорированного аналога $[EuQ^{PhMePh}_3(DMF)(H_2O)]$.

Выявлено, что в отличие от комплексов с нехлорированным лигандром комплексы европия и тербия с предложенным пиразолоном проявляют характерную люминесценцию уже при комнатной температуре.

Таким образом, введение заместителя 2,4,6-трихлорфенила в положение R_1 лиганда приводит к изменению структуры ацилпиразолонатов лантаноидов и, как следствие, к уменьшению тушения люминесценции ионов Eu³⁺ и Tb³⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00393.

Люминесцентная термометрия с использованием смешаннометаллических комплексов европия и тербия с β -дикетонами

Лишова-Дворецкая С.Д.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Белоусов Ю.А.³

¹ Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 19991, Москва, Россия

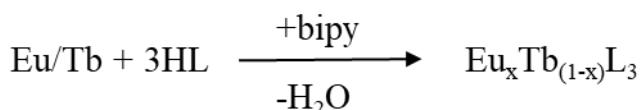
² Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия

³ Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева,
119991, Москва, Россия

lishova.sofia@icloud.com

Комpleксы лантаноидов привлекают внимание из-за уникальных оптических свойств (высокий квантовый выход, проявление в очень узком диапазоне [1]), которые находят применение в таких областях, как органические светодиоды, биометки, защита ценных бумаг, сенсорные материалы. Особенно интересны смешаннометаллические комплексы европия и тербия, так как они могут применяться в источниках света с настраиваемыми цветовыми координатами [2] (в том числе в источниках белого света), в ратиометрических сенсорных материалах, люминесцентных термометрах (в настраиваемом температурном диапазоне). Люминесцентная термометрия является одним из наиболее перспективных бесконтактных термометрических методов благодаря быстрому отклику, высокому пространственному и тепловому разрешению [1,2].

В ходе работы были синтезированы и исследованы смешаннометаллические комплексы европия и тербия с β -дикетоном (4,4,4-трифтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-3-ил) бутан-1,3-дион) вида $[\text{Eu}_x \text{Tb}_{1-x}(\text{L})_3(\text{bipy})]$, где bipy - 2,2-бипиридин [2]. В ходе изучения полученных комплексов были получены их кристаллические структуры методом РСА (рис.1), и методом ICP-MS был подтвержден состав.



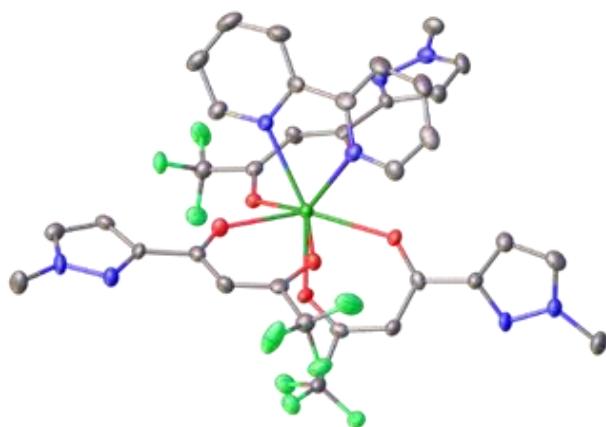


Рис. 1. Структура комплексного соединения, определенная методом РСА монокристалла.

Для исследования применимости системы в качестве люминесцентного термометра был выбран комплекс с содержанием тербия 90% и европия 10%, так как лиганд хорошо сенсибилизирует оба лантанида, а фторы подавляют тушение С-Н связях.

Для образца была получена зависимость чувствительности отклика от температуры (рис.2). Для этого же комплекса из данных кривых затухания люминесценции рассчитаны времена жизни.

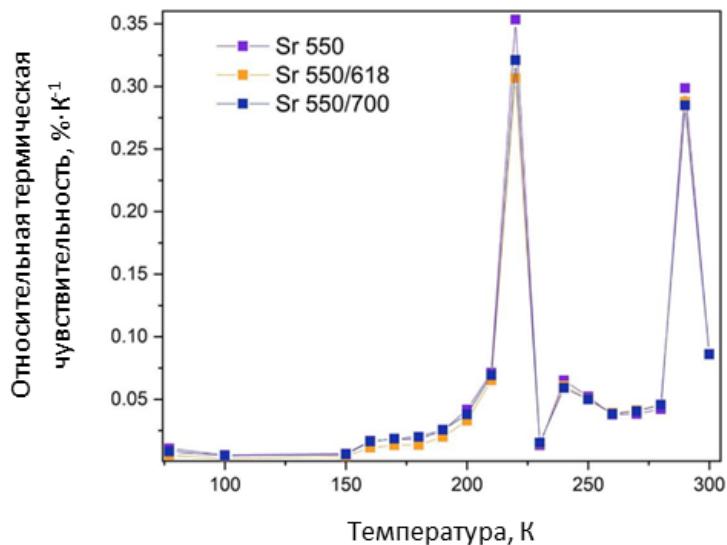


Рис. 2. Зависимость относительной чувствительности сенсорного температурного отклика выбранного образца от температуры.

[1] И.Е. Колесников. *Дисс. д.ф-м.н. М., СПБГУ (2022)*.

[2] A.A. Ivanova et al. *Sensors and Actuators, A: Physical*. 379 (2024) 115969.

**Синтез и изучение новых бромоантимонатов(III)
пиперазиния – потенциальных соединений
с эффективной широкополосной люминесценцией**

Львов А.П.¹, Быков А.В.¹, Кузнецов А.Н.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3}, Шевельков А.В.¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Россия

artem.lvov@chemistry.msu.ru

Гибридные галогенометаллаты элементов 14-15 групп (Sn^{+2} , Pb^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3}) привлекают материаловедов, специалистов в области фотоники и смежных дисциплин своими функциональными свойствами: светопоглощение, сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм. Но наибольший интерес вызывает широкополосная люминесценция, поскольку подробное изучение этого физического явления может способствовать созданию и улучшению новых белых светодиодов, фотосенсоров, рентгеновских детекторов. Так как производные сурьмы(III) малоизучены, то они представляют собой интерес и с точки зрения развития фундаментальной науки, выяснения закономерностей построения кристаллической структуры, выяснения механизма люминесценции.

Главной проблемой направленного синтеза гибридных галогенометаллатов является отсутствие знаний о взаимосвязи условий синтеза со строением и функциональными свойствами продукта. В данной работе мы представляем результаты систематического поиска новых комплексных бромоантимонатов(III) с потенциальной широкополосной люминесценцией, в которых органической составляющей является катион 1,4-диазоциклогексана (пиперазин, Pipe).

Синтез бромоантимонатов(III) проводился кристаллизацией из водных растворов HBr , при этом варьировались концентрация кислоты и реагентов. Из концентрированного раствора в независимости от соотношения прекурсоров был получен единственный комплекс сурьмы(III), ранее не описанный в литературе – $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В анионной подструктуре нового соединения можно выделить дискретные октаэдры $[\text{SbBr}_6]^{3-}$, пары квадратных пирамид $[\text{SbBr}_5]^{2-}$, в которых каждая из двух пирамид своим основанием направлена к основанию соседней, а также изолированные бромид-ионы. В разбавленных растворах бромоводородной кислоты было получено ранее известное в литературе соединение $(\text{PipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Неводные и смешанные среды оказались

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

не оптимальны для синтеза новых бромидных комплексов сурьмы(III) с пиперазином.

Для $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оценена ширина запрещённой зоны, значение которой составило 2.62 эВ по непрямозонной модели. Электронная структура подтверждена квантовохимическими рассчётами. У нового соединения обнаружена широкополосная люминесценция при комнатной температуре, что послужило поводом для более детального исследования. Была изучена зависимость спектра эмиссии от длины волны возбуждения, спектра возбуждения от длины волны испускания, а также температурная зависимость фотолюминесценции, определены времена жизни возбужденного состояния. За счет наличия двух изолированных анионов, $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ и $[\text{SbBr}_5]^{2-}$, в спектре фотолюминесценции $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_3\text{O})[\text{SbBr}_6][\text{SbBr}_5]_2(\text{Br})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются три широкие полосы эмиссии при 440, 575 и 650 нм, соотношение интенсивностей которых драматически меняется в зависимости от длины волны возбуждения и температуры. На спектрах возбуждения фотолюминесценции присутствует три максимума при 325, 355 и 395 нм. Из полученных данных следует, что такое люминесцентное поведение комплекса обусловлено конкуренцией излучательных процессов их трёх состояний самозахваченного экситона – синглетного и триплетного для эмиссионного центра с КЧ(Sb)=5 и триплетного для эмиссионного центра с КЧ(Sb)=6. Соединение $(\text{PipeH}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре не люминесцирует, однако при 77 К и длине волны возбуждения 350 нм имеет широкую полосу с максимумом при эмиссии 700 нм.

Для полученных соединений изучена термическая устойчивость, строение подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии.

[1] M. Bujak, D. Siodłak. *Molecules* 25(6) (2020) 1361.

**Экспериментальное и теоретическое исследование
циклометаллированных комплексов Ir (III)
для разработки красных люминофоров в OLED**

Мещерякова Е.А.^{1,2}, Татарин С.В.², Беззубов С.И.²

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

² Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова,
119071, Москва, Россия

elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III) являются перспективными люминофорами в OLED, однако низкие квантовые выходы люминесценции в области длинноволновой эмиссии препятствуют их активному применению. В настоящей работе для получения комплексов, излучающих в красной области спектра, исследованы донорно-акцепторные арил-хиноксалины в качестве циклометаллированных лигандов. Дополнительная жесткость лигандной системы, уменьшающая вклад внутримолекулярной колебательной релаксации, достигается за счет использования бензофеназиновых фрагментов.

В настоящей работе изучены серии комплексов с (ди)бензофеназиновыми и арил-хиноксалиновыми циклометаллированными лигандами и ацетилацетоном (рис.1).

Представлено методологическое исследование для быстрого и точного (MAD~10 нм) предсказания положения максимума фосфоресценции комплексов Ir (III) четырех различных типов электронной структуры. Исследовано влияние подбора функционалов и базисных наборов, учета растворителя на результаты расчётов.

Обнаружено, что димерный комплекс с незамещенным дibenзофеназином демонстрирует узкую (FWHM – 40 нм) и сравнительно интенсивную (квантовый выход в толуоле при комнатной температуре – 30%) фосфоресценцию, что нехарактерно для класса *bis*-циклометаллированных хлоридов. Для объяснения данного феномена были применены квантово-химические расчеты: получены оценки энергии граничных орбиталей, распределения электронной и спиновой плотности, рассчитаны электронные спектры поглощения и положение максимума фосфоресценции для серии комплексов. Показано, что локализация спиновой плотности на органической части металлоцикла препятствует фосфоресценции большинства димерных комплексов Ir (III) (рис.2).

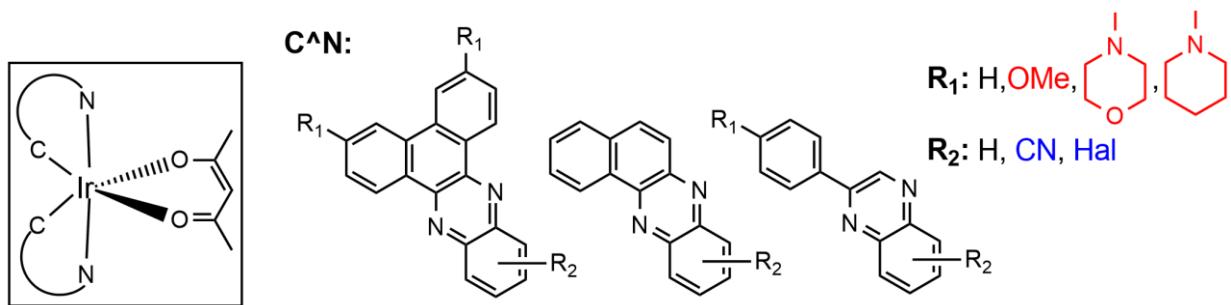


Рис. 1. Комплексы, исследованные в данной работе.

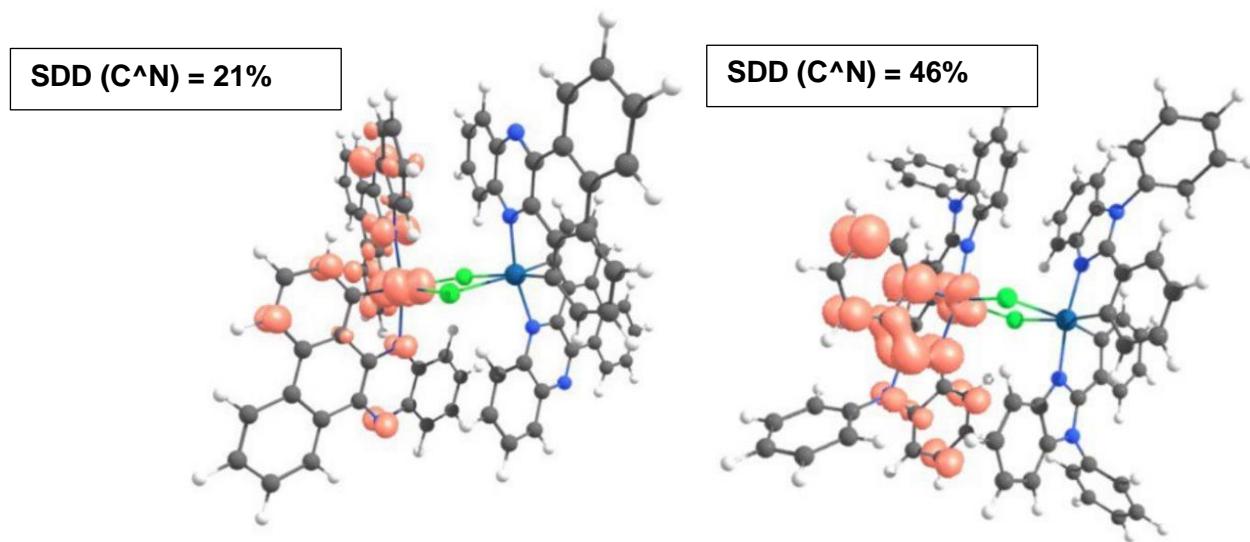


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в T_1 состоянии для люминесцентного димера с дibenзофеназином (слева) и референсного нелюминесцентного димера (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-73-10232.

**Структурные и оптические свойства люминесцентных
металл-органических каркасных структур
гетерометаллических терефталатов тербия легированных
ионами иттрия, гадолиния и лантана**

Петрова А.С.¹, Буторлин О.С.¹, Тойкка Ю.Н.¹, Колесников И.Е.¹,
Богачев Н.А.¹, Скрипкин М.Ю.¹, Мерещенко А.С.¹

¹ Институт химии СПбГУ, 119991, Санкт-Петербург, Россия

an.petra04.floreo@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры, в основе которых лежат редкоземельные элементы (МОКС-РЗЭ), представляют большой интерес как потенциальные люминесцентные материалы. Благодаря уникальным фотолюминесцентным свойствам, МОКС-РЗЭ могут использоваться в светодиодах, люминесцентных датчиках, контрастных агентах, катализаторах и аналитических инструментах. Одно из направлений исследований этих соединений — поиск способов увеличения интенсивности и квантового выхода люминесценции. В частности, актуальным является поиск оптимального состава гетерометаллических МОКС-РЗЭ, которые обладают максимальной интенсивностью люминесценции и высоким квантовым выходом.

В данном исследовании были подробно изучены структурные и люминесцентные свойства гетерометаллических МОКС-РЗЭ состава $(\text{Tb}_x\text{M}_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$; $x = 0,001-1$), в широком диапазоне концентраций редкоземельного элемента. Было определено, что все исследованные соединения имеют одинаковую кристаллическую фазу, соответствующую структуре $\text{Ln}_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Yb}$). Это также подтверждают ИК-спектры и спектры люминесценции. Установлено, что объемы элементарных ячеек линейно зависят от концентрации ионов Tb^{3+} . Когда в соединениях $(\text{Tb}_x\text{La}_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ионы Tb^{3+} заменяют на La^{3+} , размер ионов которых больше, параметры элементарной ячейки увеличиваются. Если же вместо ионов Tb^{3+} использовать ионы Y^{3+} с меньшим радиусом, то параметры уменьшаются. В случае соединений серии $(\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x})_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ объемы элементарных ячеек остаются почти неизменными. Это происходит потому, что ионные радиусы Tb^{3+} и Gd^{3+} близки по значению. С помощью сканирующей электронной микроскопии мы обнаружили, что синтезированные соединения состоят из крупных частиц со средним размером от 5 до 20 мкм и порами, размер которых 10-200 нм. Все описанные МОКС демонстрируют антенный эффект. Их спектры излучения состоят из узких полос, соответствующих $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_J$ ($J = 3-6$) переходам иона Tb^{3+} . Возбуждение синглетного состояния иона терефталата происходило

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

на 320 нм. Время жизни возбужденного состояния 5D_4 уменьшается с 1,1 до 0,7 мс по мере увеличения концентрации Tb^{3+} . Было определено, что интенсивность и квантовые выходы фотолюминесценции полученных соединений в основном зависят от концентрации легирующего иона, но не от типа этого иона. По мере увеличения содержания легирующего иона до 50 ат.-% (ат.-% - относительное содержание атомов определенного металла ко всем атомам металлов), значения квантового выхода и интенсивность растут, после чего уменьшаются вплоть до значений соответствующих незамещенному терефталату тербия. Максимальные значения квантового выхода наблюдаются для 50 ат.-% замещенных терефталатов $(Tb_{0.5}M_{0.5})_2(1,4\text{-}bdc)_3\cdot 4H_2O$ ($M = Gd, La, Y$). Для ионов Gd^{3+} , La^{3+} и Y^{3+} значения квантового выхода составили 63%, 66% и 60% соответственно, что превышает значение квантового выхода незамещенного терефталата тербия $Tb_2(1,4\text{-}bdc)_3\cdot 4H_2O$ (46%). Таким образом в данном исследовании было продемонстрировано, что 50%-ная замена иона Tb^{3+} на ионы Y^{3+} , Gd^{3+} или La^{3+} приводит к значительному увеличению квантового выхода фотолюминесценции до 1.6 раза.

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10040.

Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с N,N-диметилацетамидом: синтез, особенности кристаллических и молекулярных структур, термическое поведение

**Полухин М.С.¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г. А.²,
Кубасов А.С.², Григорьев М.С.³, Ретивов В.М.⁴**

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет, 119571, Москва, Россия

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

³ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия

⁴ ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский
институт», 123182, Москва, Россия

polukhin.max2019@yandex.ru

Получение наноразмерных частиц оксидов РЗЭ является одной из актуальных задач химии, это связано с их широким спектром свойств, позволяющим применять их в технологиях получения различных функциональных материалов. Одним из распространенных методов получения наноразмерных оксидов РЗЭ является «метод горения в растворе», одной из особенностей которого является присутствие в системе как молекул окислителя, так и восстановителя (топлива), что является предпосылкой для протекания внутримолекулярной ОВР. Роль окислителя часто выполняют нитраты РЗЭ, а восстановителя – различные органические лиганды, в частности, амиды [1–3].

Таким образом, целью данной работы является подбор условий синтеза, выделения и идентификации ряда комплексных соединений редкоземельных элементов с DMAA, а также изучение процессов их термического разложения в широком интервале температур.

В настоящей работе были получены и охарактеризованы совокупностью различных методов анализа следующие комплексные соединения: $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sc}](\text{NO}_3)_2$ (рис. 1. (a)), $[\text{La}(\text{DMAA})_4(\text{NO}_3)_3]$ (рис. 1. (b)), $[\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]_{\text{монокл.}}$, (где $\text{Ln}=\text{Pr–Dy}$) (рис. 1. (c)), $[\text{Ln}'(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]_{\text{ромб.}}$ (где $\text{Ln}'=\text{Ho–Lu}$) (рис. 1. (d)), $[\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2][\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4]$ (рис. 1. (e)). Методом РСА показано, что выделенные комплексы имеют как молекулярное, так и ионное строение, в котором молекулы DMAA монодентатно координируются к центральному

иону, а нитрат-ионы проявляют бидентатно-хелатирующий характер координации.

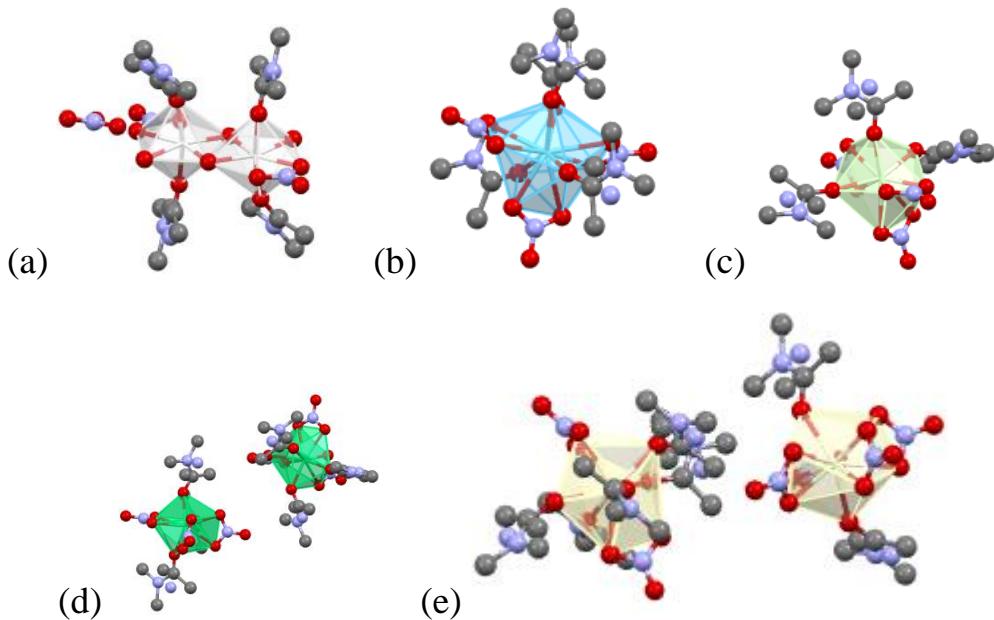


Рис. 1. Координационные полиэдры представленных в работе соединений.

Изучение процессов термодеструкции комплексов методами ТГА-ДСК показало, что термический путь веществ одинаков, температуры формирования оксидных фаз лежат в интервале от 450 до 650 °С. Конечными продуктами термолиза являются фазы оксидов. РФА было показано, что образуются серии флюоритоподобных фаз Ln_2O_3 пр.гр. $Ia3$, а также серии фаз дефектного флюорита CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 пр.гр. $Fm\bar{3}m$.

На микрофотографиях ПЭМ (рис. 2.) видно, что получаются агломераты, размер которых варьируется от 50 до 100 нм. Удельная площадь поверхности в соответствии с теорией БЭТ находится в интервале от 18 до 65 $\text{m}^2/\text{г}$.

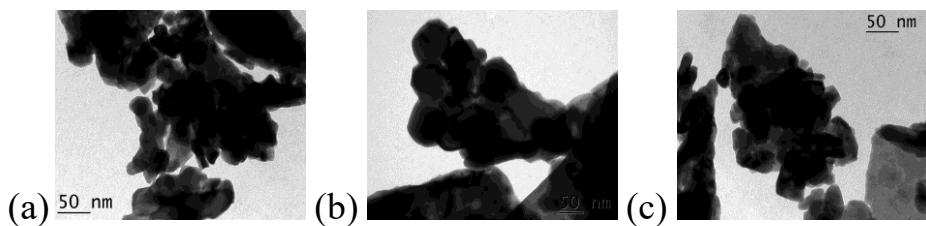


Рис. 2. Микрофотографии оксидов (a)– Sm_2O_3 , (b)– Tb_4O_7 , (c)– Er_2O_3 .

[1] Elena V. Savinkina, et al. *Polyhedron* 192 (2020) 114875.

[2] Igor A. Karavaev, Elena V. Savinkina et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 67 (2022) 1178–1183.

[3] Elena V. Savinkina, Igor A. Karavaev, Mikhail S. Grigoriev, Grigorii A. Buzanov, Margarita N. Davydova. *Inorganica Chimica Acta* 532 (2022) 120759.

Координационные соединения тербия и европия с производным биспирина для люминесцентной термометрии и катализа в растворе

Полякова Д.С.¹, Орлова А.В.²

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

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

danyapolyakova2006@gmail.com

Температура является важным параметром в катализе и мониторинге биохимических процессов. Традиционные контактные термометры имеют ряд ограничений, поэтому в последние годы распространение получил альтернативный метод – люминесцентная термометрия, которая основана на фиксировании изменения характеристик люминесценции при нагревании. Это позволяет измерять температуру внутри клеток, температуру движущихся объектов и др. Развитием этого направления является совмещение функций термометрии и катализа в одной молекуле.

Особенно перспективны люминесцентные термометры на основе координационных соединений (КС) лантанидов благодаря узким полосам их излучения и высокой яркости люминесценции. В частности, пара катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} удобны для термометрии за счёт высокой эффективности люминесценции в видимой области и температурно-зависимого переноса энергии. Дизайн КС для получения гомогенного катализатора и термометра в одной молекуле должен обеспечивать растворимость и каталитическую активность. Для апробации выбранного подхода была выбрана реакция Михаэля, и в качестве лиганда выбран замещенный биспирин, связанный линкером с фрагментом бензойной кислоты, способной координировать и сенсибилизировать люминесценцию выбранных ионов лантанидов.

Цель работы – синтезировать и изучить люминесцентные, термометрические и каталитические свойства гетерометаллических комплексов лантанидов с конъюгатом биспирина и бензойной кислоты с триазольным линкером.

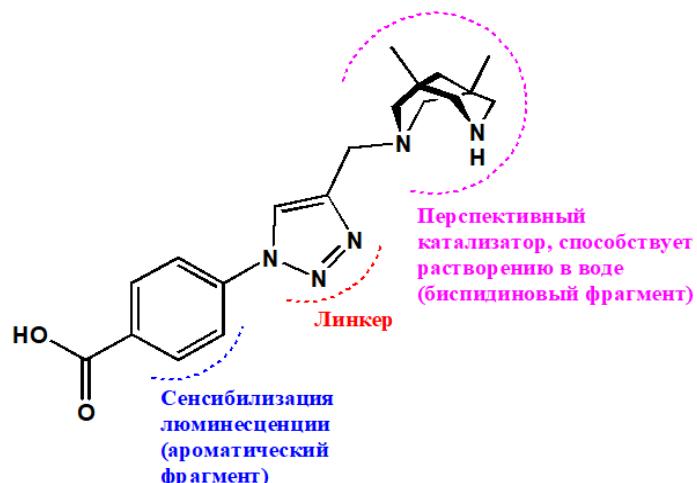


Рис. 1. Структурная формула лиганда HL .

КС тербия и европия были синтезированы и охарактеризованы по совокупности методов ИК-спектроскопии, ТГА и ^1H -ЯМР-спектроскопии. При этом было показано, что координация происходит при помощи карбокси-группы лиганда, и это связывание не нарушается в спиртовом растворе. Состав КС в порошке $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Eu}$), соединения аморфны. Люминесцентные свойства изучались в смеси $\text{Eu}(\text{L})_3 : \text{Tb}(\text{L})_3 = 1:4$, обладающей соизмеримой интенсивностью испускания металлов. Наблюдается линейная температурная зависимость люминесценции, причем температура влияет как на соотношение полос ($S_{\max} = 2.03\% \text{K}^{-1}$), так и на время жизни возбужденного состояния ($S_{\max} = 0.53\% \text{K}^{-1}$). Соединения растворимы в воде и этаноле, катализируют реакцию Михаэля и не проявляют цитотоксичности в исследуемом диапазоне концентраций (1-50 мкМ).

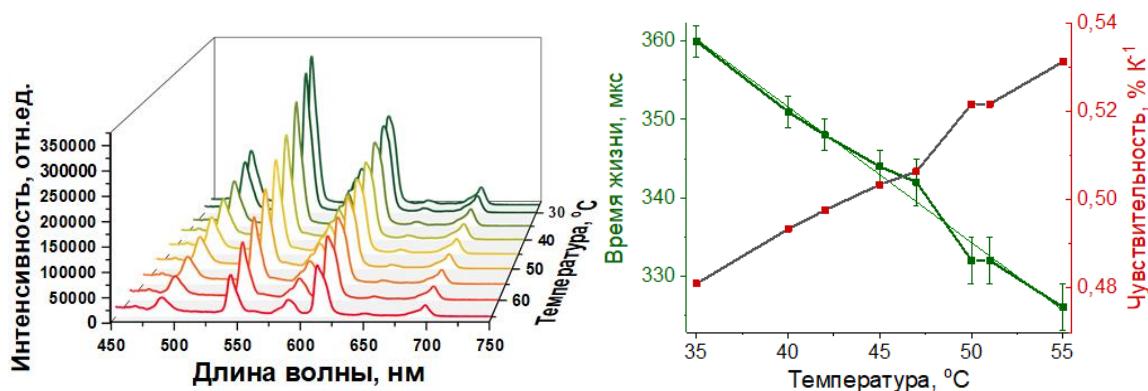


Рис. 2. Зависимость спектра эмиссии от температуры смеси $\text{Eu}(\text{L})_3 : \text{Tb}(\text{L})_3 = 1:4$ в этаноле (слева), зависимость времени жизни от температуры (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10053.

Координационные соединения нитрата и перхлората кобальта(II) и нитрата серебра(I) с некоторыми амидами - прекурсоры при синтезе наночастиц соответствующих оксидов методом SCS

Родригес Пинеда Р.А.¹, Караваев И.А.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.²,
Кубасов А.С.²

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119071, Москва, Россия*

rodrigues.pineda@yandex.ru

Координационные соединения переходных элементов, в частности, кобальта и серебра, представляют значимый интерес с точки зрения прикладной химии и прикладного материаловедения, так как могут быть использованы как селективные катализаторы различных технологически важных процессов, как компоненты сенсоров, а также в качестве агентов, проявляющих различную биологическую активность. Особое место занимают наночастицы оксидов этих металлов [1]. Нанооксиды могут быть использованы как потенциальные компоненты литий-ионных аккумуляторов, ионисторов, сенсоров и др. Одним из перспективных методов получения наночастиц является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации «горения гелей» [2].

В настоящей работе представлен синтез, выделение и идентификация комплексных соединений нитрата и перхлората кобальта(II), а также AgNO_3 с карбамидом, ацетамидом и $\text{N,N}'$ -диметилкарбамидом; изучение процессов термолиза в широком интервале температур, а также анализ продуктов термодеструкции выделенных веществ: $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ (**I**), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ (**II**), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**III**), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$ (**IV**), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**V**), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**VI**), $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**VII**), $[\text{Ag}_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (**VIII**), $[\text{Ag}(\text{AA})(\text{NO}_3)]_n$ (**IX**), $[\text{Ag}_2(\text{Me}_2\text{Ur})(\text{NO}_3)_2]_n$ (**X**).

Как показывают рентгеноструктурные данные, координационное число атома кобальта во всех комплексах равно 6. Молекулы карбамида и ацетамида в полученных комплексах координируются через карбонильный атом кислорода. В структурах **II**, **V**, **VII** внутренняя сфера содержит шесть молекул амидного лиганда, в структуре **VI** – 4 молекулы ацетамида и две молекулы воды. Нитрат- и перхлорат-ионы в полученных соединениях находятся во внешней сфере и не координируются с ионом кобальта [3].

Координационные соединения нитрата серебра(I) с ацетамидом, N, N'-диметилкарбамидом и карбамидом представляют собой 1D-, 2D- и 3D-полимерные структуры соответственно. Координационное число Ag(I) варьируется от 2 до 5. Структура соединения **VIII** описана в [4], однако нуждается в уточнении. Комплекс представляет собой координационный полимер, мономерное звено которого состоит из двух независимых различных центров Ag(1) и Ag(2), а также из мостиковых молекул карбамида и нитрат-ионов. Предположительно, координационные числа Ag(1) и Ag(2) равны 4 и 5. Слои молекулярных цепей лежат параллельно плоскости *bc*. Молекулы ацетамида в комплексе **IX** монодентатны, нитрат-ионы так же, как и в **VIII**, проявляют мостиковый бидентатный характер координации. Таким образом, координационное число Ag(I) в данном соединении – 3. В комплексе **X** так же присутствуют 2 различных центра Ag(1) и Ag(2), координационные числа которых, скорее всего, равны 4 и 5. Молекула N, N'-диметилкарбамида выполняет мостиковую функцию, соединяя ионы Ag через донорный атом кислорода, являющегося общей вершиной двух полизидров. Нитрат-ионы в данном комплексе демонстрируют как моно, так и бидентатную координацию.

Было исследовано термическое разложение полученных соединений в широком интервале температур. По результатам ТГА-ДСК было показано, что температура образования оксидной фазы в случае ацетамида (280–300°C) оказывается значительно ниже, чем в случае карбамида (420–440°C). При термическом разложении перхлоратных комплексов наблюдается понижение температуры образования оксидной фазы при термолизе карбамидных соединений и ее повышение в случае ацетамидных комплексов по сравнению с нитратными комплексами. Так, например, при термолизе образца **VI** температура образования оксида на 26°C выше по сравнению с **III**.

Методом РФА и ПЭМ установлено, что конечным продуктом термолиза соединений **I-IV** является наноразмерный Co_3O_4 . Так, например, при термолизе соединения **II** образуются наночастицы со средним размером 25 ± 2 нм.

- [1] E. Savinkina, I. Karavaev, M. Grigoriev. *Polyhedron* 192 (2020) 114875
- [2] A. Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan. *Chemical Reviews* 116 (2016) 14493-14586.
- [3] R. Rodriguez Pineda A. et al. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 50 (2024) 50 269-280.
- [4] D. Sagatys S., R. Bott, G. Smith. *Polyhedron* 11 (1992) 49-52.

Влияние условий кристаллизации на состав комплексов лантаноидов и никеля с L-фенилаланином

Семешкина Д.Д., Долженко В.Д.

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

semeshkina.d@gmail.com

В последнее время появляется всё больше исследований, посвящённых инкапсулированию РЗЭ внутри супрамолекулярных комплексов. Благодаря наличию жёсткого каркаса такие комплексы селективны по отношению к ионному радиусу Ln^{3+} , что открывает перспективы к использованию этих комплексов для разделения РЗЭ. Известны подобные комплексы с полидентатными амино-ареновыми лигандами, которые являются дорогостоящими и сложными в синтезе. Альтернативным вариантом для конструирования комплексов с жёстким каркасом является использование комплексов никеля с аминокислотами, которые образуют металлокрипты вокруг ионов РЗЭ.

В настоящей работе синтезированы полиядерные комплексы с жёстким каркасом состава $[\text{LnNi}_6(\text{Phe})_{12}]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$, H $\text{Phe} = \text{L-фенилаланин}$). Показано, что такие комплексные катионы осаждаются из метанольного раствора при добавлении H_2O или раствора LiClO_4 . Изучены особенности кристаллизации в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ni}(\text{Phe})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$, показано, что размер кристаллитов и удельная площадь поверхности зависят от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$.

Новый металл-органический каркас на основе 1,4-циклогександикарбоксилата тербия как перспективный влагочувствительный материал

Сорокин А.А.¹, Шаульская М.Д.¹, Гребенюк Д.И.^{1,2}, Цымбаренко Д.М.¹

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

² Faculty of Materials Science, MSU-BIT University, 518172, Shenzhen, China

s0rokin-05@yandex.ru

Металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs) представляют собой трёхмерные пористые координационные полимеры, содержащие металлические центры, связанные органическими лигандами — линкерами. MOFs обладают пористой структурой, благодаря чему интересны в качестве материалов для хранения и разделения газов, доставки лекарств и катализа.

Настоящая работа посвящена исследованию нового «гибкого» металл-органического каркаса на основе 1,4-циклогександикарбоксилата (chdc^{2-}) тербия $\text{Tb}_2(\text{chdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}$ и его безводной формы $\text{Tb}_2(\text{chdc})_3$. Сочетание гибкой слоистой структуры каркаса, содержания большого количества воды между слоями и люминесцентных характеристик делает такой материал перспективным сенсором для точного измерения влажности воздуха, почвы, продуктов питания и других сред.

В работе было комплексно исследовано термическое поведение каркаса совокупностью методов ТГА, полигермической рентгеновской дифракции (Variable Temperature PXRD, VT-PXRD) и полигермической люминесцентной спектроскопии. Из данных ТГА было установлено, что процесс термического разложения каркаса состоит из двух стадий: отщепление молекул воды с образованием безводной формы каркаса $\text{Tb}_2(\text{chdc})_3$ при $\sim 120^\circ\text{C}$ и разложение до оксида выше 350°C . Для более детального понимания процесса дегидратации каркаса был проведен VT-PXRD эксперимент, позволяющий отследить структурные превращения по изменению дифракционной картины, в диапазоне температур от 30°C до 250°C с шагом 10°C (Рис. 1). Из эксперимента наблюдается образование аморфной безводной фазы $\text{Tb}_2(\text{chdc})_3$ выше 60°C , которая постепенно кристаллизуется с ростом температуры.

Безводный каркас $\text{Tb}_2(\text{chdc})_3$, полученный нагреванием до 250°C , устойчив при длительном хранении на воздухе и вымачивании. При этом менее кристаллический образец, полученный выдерживанием при 60°C , проявляет влагочувствительность, что было продемонстрировано с помощью *in situ* рентгеновского эксперимента в условиях гидратации: к свежеполученному

аморфному $Tb_2(chdc)_3$ добавляли воду по каплям, снимая дифрактограмму после каждой капли (Рис. 1). Было показано, что при добавлении воды $Tb_2(chdc)_3$ постепенно переходит в $Tb_2(chdc)_3(H_2O)_{12}$.

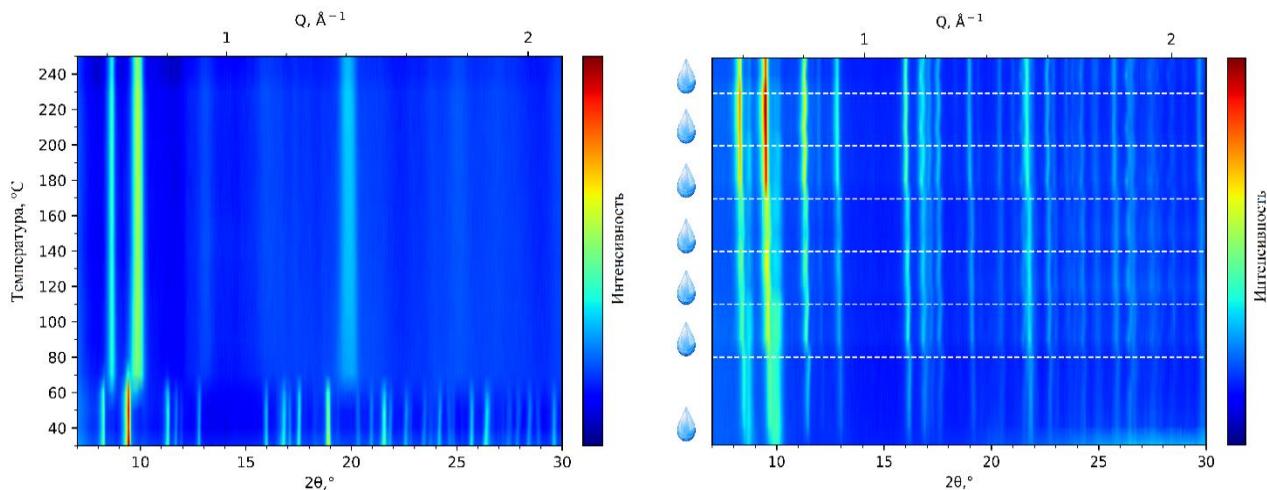


Рис. 1. Представление в виде тепловых карт данных *in situ* рентгеновских экспериментов (СиКа излучение): слева – нагревание каркаса $Tb_2(chdc)_3(H_2O)_{12}$ от 30°C до 250°C с шагом 10°C, справа - гидратация $Tb_2(chdc)_3$, пунктирные линии соответствуют добавлению одной капли.

Были успешно получены изоструктурные каркасы состава $Eu_xTb_{2-x}(chdc)_3(H_2O)_{12}$ ($x = 0.04, 0.10, 0.13, 0.18, 0.30, 0.39$) и исследованы методом полтермической люминесцентной спектроскопии от 30°C до 250°C со скоростью 10°C/мин. Установлено, что при удалении молекул воды (~120°C) наблюдается резкое изменение соотношения полос испускания европия и тербия (I_{620nm}/I_{545nm}), что демонстрирует высокую чувствительность потенциального сенсора.

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

Синтез координационных полимеров на основе полиядерных гидрокситрифторацетатов РЗЭ

Устюжанинов А.Н., Бурлакова М.А., Цымбаренко Д.М.

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

artustug@yandex.ru

Полиядерные комплексные соединения редкоземельных элементов представляют большой интерес ввиду многообразия принимаемых ими структур, а также их функциональных свойств. Основным подходом к синтезу полиядерных комплексов лантанидов является лиганд-контролируемый гидролиз, позволяющий получать остовы различной архитектуры. Наиболее распространённой структурной единицей в металлокислородном остове является кубановый фрагмент $\{Ln_4(OH)_4\}$, в котором четыре кationa РЗЭ связаны четырьмя мостиковыми тридентантными гидроксо-группами [1]. Кубановые остовы могут объединяться в более сложные структуры, как изолированные, связываясь через общие вершины, так и полимерные, объединяясь в цепи через мостиковые лиганды, например, трифторацетат-анионы. При этом в одних и тех же условиях возможно образование различных вариантов структур, отличающихся друг от друга способом укладки полимерных цепей, наличием и расположением молекул растворителя, а также одновременное формирование фаз с иным строением полимерной цепи [2, 3].

В рамках данной работы методом лиганд-контролируемого гидролиза трифторацетатов РЗЭ диэтилентриамином в ацетонитриле были синтезированы координационные полимеры состава $[Ln_4(OH)_4(tfa)_8(H_2O)_4]_n \cdot mH_2O$ ($Ln = Sm, Gd - Lu, Y$).

Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Изучение термического поведения полимеров и уточнение их гидратного состава проводилось методом полигермической ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Определены температуры потери образцом кристаллизационной и координированной воды.

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

[1] X.-Y. Zheng et al. *Coordination Chemistry Reviews* 378 (2019) 222–236.

[2] D. John, W. Urland. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 633(15) (2007) 2587–2590.

[3] M. Burlakova et al. *Dalton Transactions* (2024).

Полиморфные модификации $[\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{pyz}_2]_n$: кристаллическое строение и магнитные свойства

Хлопкина Е.В.¹, Сергеева П.А.¹, Терещенко Д.С.¹, Морозов И.В.¹,
Козлякова Е.С.², Лермонтова Э.Х.³, Дзубан А.В.¹, Белова Е.В.¹

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

² Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия

l.khlopkina@gmail.com

В двухмерной структуре $[\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{pyz}_2]_n$ за счет двух атомов кислорода трифторацетат-ионов и четырех атомов азота молекул пиразина реализуется искаженное октаэдрическое окружение атомов меди (рис. 1а).

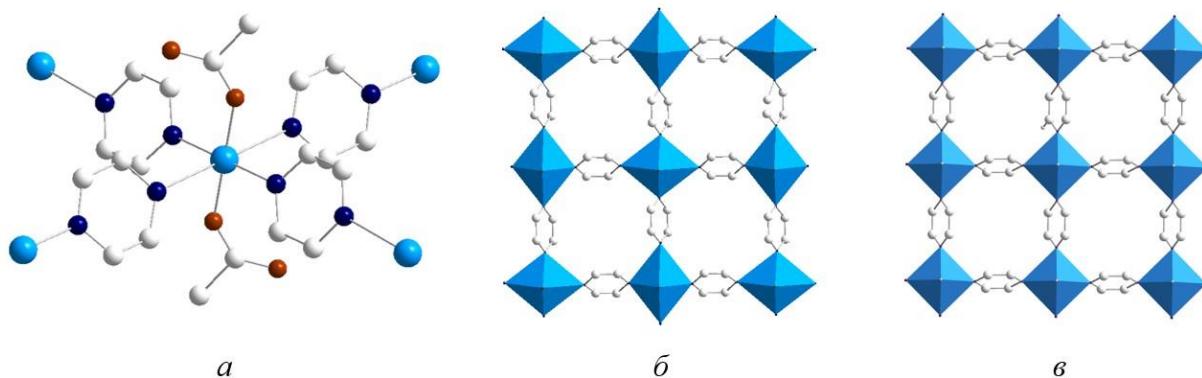


Рис. 1. а) Фрагмент слоя $[\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{pyz}_2]_n$; б) расположение полиэдров в модификации (1); в) расположение полиэдров в модификации (2). Атомы H и F не показаны.

В ранее изученной модификации I вытянутая ось октаэдра $[\text{N}_{\text{pyz}}-\text{Cu}-\text{N}_{\text{pyz}}]$ располагается в плоскости слоя, а квадрат $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$, образованный двумя атомами N молекул пиразина и двумя атомами O трифторацетатных анионов (TFA) – перпендикулярно плоскости слоя (рис. 1б). При такой взаимной ориентации октаэдрических полиэдров меди магнитный обмен между атомами металла маловероятен, однако на зависимости магнитной восприимчивости от температуры при 3.2 К наблюдается ферримагнитное упорядочение, о чем говорит расхождение кривых магнитной восприимчивости, снятых в режиме FC и ZFC (рис. 2). Ферримагнитное упорядочение подтверждается также на полевых зависимостях намагниченности, на которых ниже температуры упорядочения открывается гистерезис. Выше 3.2 К наблюдается корреляционный максимум, указывающий на низкоразмерный характер магнитной подсистемы. Кажущееся несоответствие структурных и магнитных

данных связано с наличием фазового перехода, который, согласно данным калориметрии, происходит при охлаждении модификации I до температуры 163 К. В случае новой модификации II (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6.9587(10) \text{ \AA}$, $b = 6.9486(10) \text{ \AA}$, $c = 14.878(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.836(5)^\circ$, $Z = 8$) на вытянутой оси располагаются 2 атома O TFA-анионов, а в ближайшее квадратное окружение атома Cu входят четыре атома N мостиковых молекул пиразина, формирующих бесконечные слои. При этом вытянутая ось $[\text{O}_{\text{TFA}}\text{-Cu-}\text{O}_{\text{TFA}}]$ направлена перпендикулярно слою, а все квадраты $[\text{CuN}_4]$, образованные прочно координированными лигандами, находятся в одной плоскости (рис. 1в), что говорит о возможном магнитном обмене между атомами меди и соответствует данным магнитных измерений.

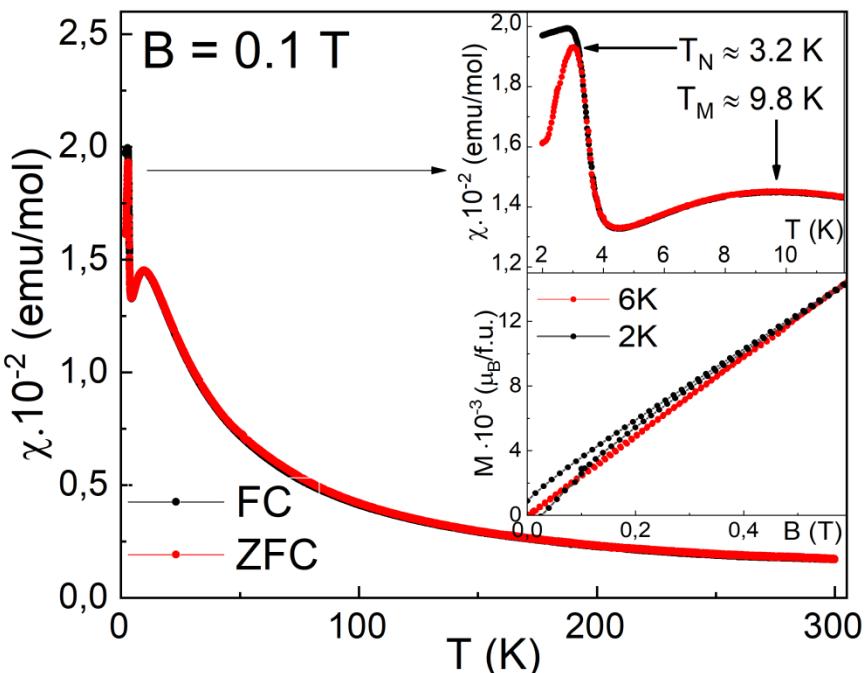


Рис. 2. Магнитные свойства соединения $[\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{pyz}_2]_n$.

Таким образом, в настоящей работе получена и охарактеризована новая полиморфная модификация соединения $[\text{Cu}(\text{TFA})_2\text{pyz}_2]_n$, существование которой позволило объяснить ранее полученные магнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-72-10034.

Определение констант фотодеградации 1,3-дифенилизобензофурана под действием синглетного кислорода и выходов его генерации для фталоцианиновых фотосенсибилизаторов

Царькова Ю.И., Горбунова Е.А., Дубинина Т.В.

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

iuliiia.tsarkova@chemistry.msu.ru

Фотосенсибилизаторы и флуорофоры на основе тетрапиррольных макрогетеро-циклов находят широкое применение в различных областях органической электроники и медицинской химии. Фталоцианины представляют собой синтетические аналоги природных порфиринов. Фталоцианины и их производные являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии (ФДТ) рака. В отличие от их аналогов: порфиринов и хлоринов, фталоцианины обладают повышенной термической и фотохимической стабильностью, постоянством химического состава, а также интенсивным максимумом поглощения на границе видимой и ближней ИК области.

Основной проблемой «плоских» тетрапиррольных соединений является склонность к агрегации. Эту проблему можно решить путем введения различных периферических функциональных заместителей, препятствующих π -стэкингу макроколец, а также за счет центрального иона-комплексообразователя, который находится над плоскостью макрокольца (объемные лантанид-ионы).

Поиск и изучение фотохимических свойств новых фталоцианиновых комплексов, обладающих поглощением на границе видимой и ближней ИК области и высокими выходами генерации АФК, является актуальной областью исследований.



Схема 1. Термический синтез фталоцианиновых комплексов.

Объектами данного исследования являются алcoxи-замещенные фталоцианины. Введение алcoxи-групп повышает растворимость

фталоцианинов в органических растворителях, а также увеличивает их сродство к мембранам клеток, содержащим жирные кислоты. В качестве центральных ионов выбраны магний(II) и лютесций(III). Лютесций(III) обеспечивает неплоское строение молекулы-фотосенсибилизатора, что препятствует агрегации и, соответственно, повышает растворимость фталоцианина.

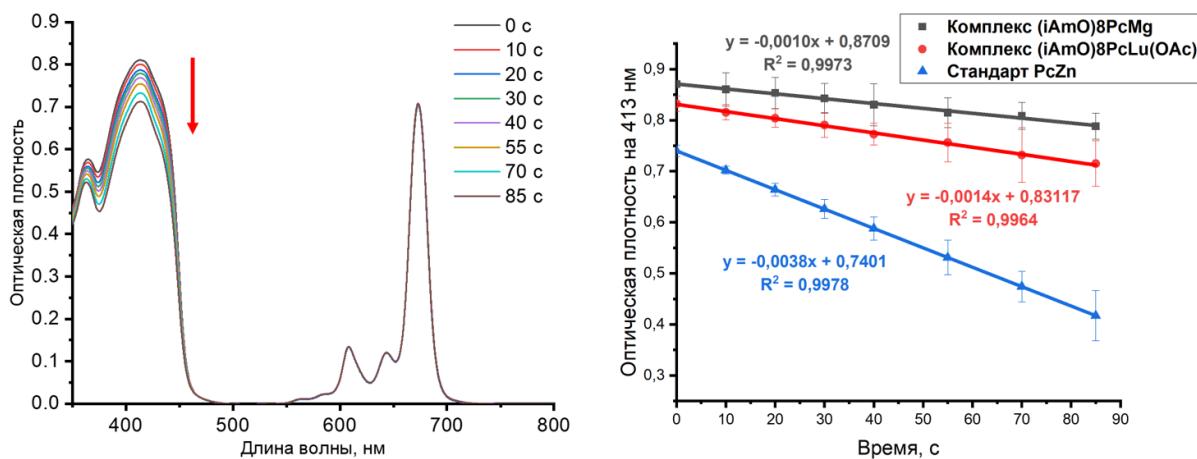


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса и DPBF при облучении(слева) и графики изменения оптической плотности при 413нм от времени облучения(справа)

Целевые комплексы получены темплатным синтезом (схема 1) из соответствующих фталонитрилов с использованием ацетатов магния и лютесия в кипящем изоамиловом спирте в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) в качестве основания.

Для целевых комплексов изучены фотохимические свойства. Определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода ($\Phi_{\Delta}({}^1\text{AmO})_8\text{PcMg} = 0.21$; $\Phi_{\Delta}({}^1\text{AmO})_8\text{PcLu(OAc)} = 0.31$) и флюоресценции ($\Phi_{\text{F}}({}^1\text{AmO})_8\text{PcMg} = 0.24$; $\Phi_{\text{F}}({}^1\text{AmO})_8\text{PcLu(OAc)} = 0.007$) и показана способность полученных комплексов к генерации супероксид анион-радикала.

Благодаря хорошим квантовым выходам генерации синглетного кислорода и флюоресценции целевые соединения сопоставимы с препаратами, которые применяются в клинике. Более того показано, что они обладают лучшей растворимостью в органических растворителях. Следовательно, полученные комплексы являются перспективными кандидатами для ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-00062.

Разработка глубоких эвтектических растворителей на основе алкилфосфин сульфида и производных фенола

Яковлева С.А.^{1,2}, Чикинёва Т.Ю.¹, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071, Москва, Россия*

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

yakovleva.sofya.2014@gmail.com

Экстракция является широко используемым методом извлечения ионов металлов из водных растворов [1]. На данный момент краун-эфиры остаются наиболее традиционными и селективными экстрагентами для извлечения щелочных металлов методом экстракции, но они обладают существенными недостатками, такими как высокая стоимость и неэффективная реэкстракция. Гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES) являются новым классом экстрагентов, они включают в свой состав два компонента, - донора и акцептора водородной связи. К особым преимуществам данных соединений можно отнести простоту их получения, низкую летучесть и длительный срок хранения. Согласно литературным данным, данные экстрагенты также могут быть использованы для селективного извлечения ионов переходных металлов из водных растворов [2]. Триизобутилфосфин сульфид был выбран как акцептор водородной связи на основе литературных данных в качестве аналога ТОРО (триоктилфосфин оксида). В качестве доноров водородной связи использовали различные феноляты для выявления роли стерических факторов на свойства HDES. Ментол также использовали для выявления влияния силы кислоты при сравнении с фенолом.

В данной работе представлены результаты исследования новых эвтектических растворителей на основе триизобутилфосфин сульфида (ТБФС), ментола, фенола, тимола и паратретбутилфенола (ПТБФ). Фазовые диаграммы данных систем были получены посредством метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Были выявлены эвтектические соотношения и выбрано соотношение для всех HES (1:1) для дальнейшего исследования. Были получены ИК-спектры пропускания и ¹H и ³¹P ЯМР спектры, которые косвенно подтверждают наличие водородной связи в каждой из систем и смещение электронной плотности внутри молекулы вследствие образования водородной связи. Изучены основные физические свойства: вязкость, плотность, показатель преломления, и их зависимость от температуры. С исследуемыми HES были проведены экстракционные эксперименты по извлечению ионов Li⁺ из хлоридных растворов, получены

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

зависимости степени извлечения ионов от концентрации хлорид-ионов и от концентрации соляной кислоты.

Среди проделанных экстракционных экспериментов наибольшая степень извлечения для Li^+ из хлоридного раствора достигается в 5M HCl для ТБФС:тимола (1:1) 95,72%, а также при тех же параметрах: для ТБФС:ПТБФ (1:1) 89,37%, для ТБФС:фенола (1:1) 80,98%.

На основе проведённых экспериментов можно оценить, что стерические факторы не оказывают существенного фактора на степень извлечения.

Полученные результаты показывают, что глубокие эвтектические растворители на основе алкилфосфин сульфида являются перспективными в экстракции ионов щелочных металлов из водных сред.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 23-79-10275).

[1] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder et al. *Chemical Reviews* 114 (21) (2014) 11060-11082.

[2] И.В. Зиновьева, А.Я. Федоров, Н.А. Милевский, Ю.А. Заходяева, А.А. Вошкин. *Теоретические основы химической технологии* 55(№32021) (2021) 299–308.

СЕКЦИЯ V.
Неорганические соединения

Низкоразмерные смешанные халькогениды никеля-индия и никеля-сурьмы

Агапов С.А., Строганова Е.А., Кузнецов А.Н.

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

agapovsa@my.msu.ru

Интерметаллиды – один из наиболее обширных и мало изученных классов неорганических соединений, поскольку их разнообразие структур обусловлено многообразием вариантов сочетаний металлов. Помимо собственно соединений, состоящих только из атомов металлов, интересны также их производные. Известно семейство низкоразмерных блочных халькогенидов никеля-*p*-металла с общей формулой $Ni_{7-x}MCh_2$ (M = металл 13-15 групп). Раннее был синтезирован ряд соединений этого семейства, в том числе теллуриды и селениды никеля-индия [1] и никеля-сурьмы [2], однако до сих пор оставались неизвестны соответствующие сульфиды.

Ранее была предпринята попытка получить сульфид никеля-индия путем замещения халькогена в стабильном селениде [3], однако авторы не достигли однофазности образцов. Поэтому целью нашей работы стал подбор оптимальной стехиометрии по никелю и температурного режима для получения сульфида-селенидов никеля-индия и никеля-сурьмы. Также исследовалось влияние на стабилизацию сульфидов введения допиращих количеств железа.

С помощью высокотемпературного ампульного синтеза синтезирован ряд твердых растворов различных составов $Ni_{7-x}InSe_{2-y}S_y$ ($y = 0.5, 1, 1.5, 1.8, 1.9$), $Ni_{7-x}SbSe_{2-y}S_y$ ($y = 0.5, 1.5, 1.8$), $Ni_{5.55}Fe_{0.05}InS_2$ и $Ni_{5.75}Fe_{0.05}SbS_2$.

По результатам рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов установлено, что в образцах с индием $Ni_{7-x}InSe_{2-y}S_y$ присутствие искомых блочных фаз наблюдается до степени замещения $y = 1.8$. Также выявлена их неоднофазность: помимо исследуемых структур обнаружено присутствие замещенного сульфида никеля, металлического никеля, а в образце $Ni_{5.6}InSe_{0.1}S_{1.9}$ сульфид никеля-индия $Ni_3In_2S_2$, кристаллизующийся в структурном типе шандита.

В образцах с сурьмой $Ni_{7-x}SbSe_{2-y}S_y$ также происходит образование искомых блочных фаз, но однофазность не достигается: помимо блочного сульфида-селенида никеля-сурьмы наблюдается присутствие $Ni_3S_{2-x}Se_x$, Ni_5Sb_2 в качестве примесей. По результатам РФА можно сделать вывод о том, что предел замещения халькогена для изученных составов $Ni_{7-x}SbSe_{2-y}S_y$ лежит в области $1.9 < y < 1.95$.

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Для некоторых образцов было проведено индицирование за вычетом рефлексов примесей в предположении об изоструктурности новых фаз селенидам $\text{Ni}_{5.73}\text{InSe}_2$ и $\text{Ni}_{5.72}\text{SbSe}_2$ (в пространственной группе $I4/mmm$). Результаты индицирования дифрактограмм приведены в таблице 1.

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек по данным индицирования дифрактограмм.

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Ni}_6\text{InSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$	3.6715(3)	18.554(2)	18.554(2)	250.11(2)
Ni_6InSeS	3.6612(9)	18.441(6)	18.441(6)	247.18(1)
$\text{Ni}_{5.8}\text{InSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$	3.6520(6)	18.409(6)	18.409(6)	245.520(6)
$\text{Ni}_{5.8}\text{SbSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$	3.7063(2)	18.1778(15)	18.1778(15)	249.707(18)
$\text{Ni}_{5.8}\text{SbSeS}$	3.6952(3)	18.153(2)	18.153(2)	247.88(3)

Установлена закономерность изменения значений параметров элементарной ячейки от степени замещения селена на серу: с увеличением в образце количества серы уменьшаются значения параметров, что логично и соответствует изменению размеров атомов селена и серы.

Однако для образца $\text{Ni}_{5.8}\text{SbSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ происходит отклонение от общей тенденции: увеличение параметра a относительно соединения $\text{Ni}_{5.72}\text{SbSe}_2$ по всей видимости связанное с небольшим количеством примеси, которую не удалось идентифицировать в ходе рентгенофазового анализа.

Частичное замещение никеля на железо оказалось безуспешным в случае образца с сурьмой: искомая структура образовывалась лишь в примесных количествах. Однако для индий-содержащего образца по результатам РФА установлено присутствие искомой фазы.

Стабилизация блочной фазы $\text{Ni}_{7-x}\text{InSe}_{2-y}\text{S}_y$ за счет сильного замещения селена на серу ($y = 1.9$) не происходит. По данным РФА образуется шандит $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ и $\text{Ni}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$. Однако стабилизация блочной структуры происходит при допировании $\text{Ni}_{7-x}\text{InS}_2$ примесным количеством железа, о чем можно судить по наличию характерного рефлекса на $2\theta \sim 8^\circ$ и отсутствию шандита $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ в качестве примеси.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00263).

- [1] A. N. Kuznetsov, A. A. Serov. *European Journal of Inorganic Chemistry* 3 (2016) 373-379.
- [2] T. K. Reynolds, J. G. Bales, F. J. DiSalvo. *Chemistry of Mater.* 14 (2002) 4746 – 4751.
- [3] A. Dutta et al. *Inorganic Chemistry* 62(43) (2023) 17894-17904

**Нуль- и одномерный магнетизм на примере фаз
 $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$
($\text{A}=\text{Sr, Ba, Pb, B=Mn, Co, Cu}$)**

Астахов Н.В.¹, Бердоносов П.С.¹

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

nickavit@yandex.ru

Низкоразмерные магнетики – это материалы, в которых наблюдается анизотропия магнитных обменных взаимодействий. Такие материалы с кристаллической точки зрения трехмерны, но при этом обменные взаимодействия в магнитной подсистеме могут образовывать различные низкоразмерные «мотивы»: нульмерные – кластеры (димеры, тримеры, пластины), одномерные – цепочки и лестницы, а также двумерные сетки различной геометрии (квадратные, треугольные, сетка кагомэ). Образование низкоразмерного мотива магнитной подсистемы в большинстве случаев происходит благодаря особому включению магнитных катионов в немагнитную подрешетку, обуславливающую возникновение корреляций ближнего порядка в данных материалах. В настоящее время нет теоретического подхода, который позволял бы достоверно на основании данных о кристаллической структуре предсказать магнитные свойства. Поэтому научным сообществом продолжается накопление экспериментальных данных о различных низкоразмерных системах, для дальнейшего обобщения и расширения фундаментальных представлений о магнетизме. Однако такие соединения представляют не только фундаментальный интерес, но и предполагается возможное их применение в квантовых компьютерах [1].

В природе такие соединения встречаются крайне редко, поэтому ключевая задача лабораторий неорганического синтеза направлена на расширение известной базы низкоразмерных магнетиков на основе поиска соединений – производных от известных прототипов. Примером таких фаз могут служить $\text{BaB}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($B = \text{Mn, Co}$), $\text{A}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{A} = \text{Sr, Ba, Pb, B = Mn, Co, Cu}$). Согласно литературе [2], структура $\text{BaB}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $B = \text{Ni}$ не была установлена. В данных фазах предположительно магнитные катионы связаны между собой с помощью двух селенитных групп в димеры в случае $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и в одномерные цепочки B-O-Se-O-B для $\text{A}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. В рамках данного исследования проводится поиск оптимальных условий синтеза образцов $\text{A}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ для измерения, изучения и сравнения магнитных свойств, а для $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ставится задача синтезировать кристаллы для определения их структуры и характеризации магнитных свойств.

Кристаллы $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ были получены гидротермальным методом из карбоната бария, гидрата хлорида соответствующего металла и селенистой кислоты. Остальные фазы были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах с использованием прекурсоров в виде безводных хлоридов металлов, оксида селена, оксида свинца и селенита стронция в стехиометрических навесках.

В результате работы были найдены оптимальные условия для подготовки образцов в зависимости от их состава. Кристаллические структуры были установлены для кристаллов методом монокристальной дифракции, а для порошков - методом Ритвельда с использованием для индицирования метода аналогии. Показано, что новые фазы кристаллизуются в структурных типах своих аналогов $\text{BaB}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ или $\text{Sr}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, соответственно. При синтезе образца состава $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ были обнаружены небольшие кристаллы этого соединения. Полученная фаза $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ изоструктурна $\text{Sr}_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. В отличие от $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, в структуре новой свинцовой фазы свинцовые многогранники сильно искажены, предположительно из-за присутствия $6s^2$ неподеленной электронной пары. ИК-спектры образцов указывают на наличие селенитной группы в структурах, а также на наличие колебаний Me-O-Se. Дифференциальный термический анализ показал, что $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ стабилен до 500 °C, $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ – до 550 °C, $\text{Ba}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ – до 640°C и $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ – до 530 °C. Первичное измерение магнитных свойств для $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ подтверждает наличие в их структуре низкоразмерной магнитной подсистемы в виде цепочек и димеров соответственно. При температуре $T_N = 3,01$ K $\text{Sr}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ подвергается антиферромагнитному упорядочению, что также наблюдается в температурной зависимости теплоемкости. Для $\text{BaNi}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $T_N = 26,29$ K с последующим антиферромагнитным упорядочением. В представленном исследовании сравниваются структурные параметры новых фаз и родственных им на основе семейства $A_2\text{B}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$.

[1] M. Shantanu, C. Gonçalo, W. Fupeng, O. Ricardo, E. Kristjan, J. M. Carlo, F. Xinliang, R. Pascal, J. F. Roman. *Nature* 598 (2021) 287-292.

[2] M. G. Johnston, W. T. A. Harrison. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2011 (2011), 2967-2974.

Синтез селенит-галогенидов РЗЭ-Fe(III)/Co(II) как возможных низкоразмерных магнетиков

Беларева М.А., Бердоносов П.С.

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

miriam.belareva@chemistry.msu.ru

В последнее время внимание исследователей привлекает явление низкоразмерного магнетизма. В низкоразмерных магнетиках магнитное взаимодействие происходит между отдельными ионами или их группировками, которые могут иметь различную топологию. Особый интерес представляют фазы, в которых магнитные 3d-катионы сочетаются с 4f-катионами, поскольку в них можно наблюдать взаимное влияние подсистемы d-металла и подсистемы РЗЭ. В литературе сообщается о синтезе селенит-хлорида $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, в котором, как предполагается авторами, катионы Fe^{3+} образуют сетку из треугольников, а катионы Nd^{3+} искаженную сетку типа Шастри-Сазерленда. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что до температуры 2 К в соединении не наблюдается магнитного упорядочения, однако на температурной зависимости теплоемкости присутствует пик при ~ 6.7 К, что авторы связали со «скрытым» антиферромагнитным упорядочением [1]. В литературе также есть сообщение о получении некоторых селенит-хлоридов РЗЭ-Со(II) $\text{CoLn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{La, Sm, Tb}$). Соединение кристаллизуется в пространственной группе Р-1. Катионы Co^{2+} образуют цепочки из октаэдров $[\text{CoO}_4\text{Cl}_2]$, которые связываются через общие Cl-Cl ребра и общие кислородные вершины. Катионы Ln^{3+} образуют слои из восьмивершинников, между которыми располагаются цепи из полизэдов атомов кобальта. Магнитные свойства этих фаз изучены не были [2, 3].

Целью нашей работы является поиск хлоридных и бромидных аналогов фазы $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ и фаз состава $\text{CoLn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ с другими РЗЭ. Предполагается установить протяженность рядов для этих составов в зависимости от атома РЗЭ и проследить изменение свойств фаз.

В случае аналогов фазы $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ синтез проводили гидротермальным и ампульным методами. РФА полученных образцов показал, что фаза типа $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ образуется для $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$. Бромидная фаза была обнаружена только для лантана. Синтез фаз $\text{CoLn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ проводили ампульным методом. Согласно РФА в условиях синтеза фаза типа $\text{CoLn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ образуется для $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$.

Структуры новых фаз $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Br}$, $\text{FeCe}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, $\text{FePr}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ были изучены на монокристаллах. Показано, что новые соединения изоструктурны $\text{FeNd}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ и кристаллизуются

в пространственной группе C2/c. Координационные полиэдры РЗЭ — десятивершинники $[\text{LnO}_{10}]^{17-}$ — связываются в слои через селенитные группы. Слои полиэдров железа образованы цепочками, в которых тетрагональные пирамиды $[\text{FeO}_4\text{Cl}]^6$ связаны друг с другом через селенитные группы.

Рентгенограммы соединений $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) были проиндцированы в предположении аналогии. В ряду La — Nd объем элементарной ячейки уменьшается в соответствии с *f*-сжатием. Вероятно, по этой причине бромидная фаза образуется только для самого крупного катиона — La^{3+} . Рентгенограммы соединений $\text{CoLn}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) также были проиндцированы в предположении аналогии с известными фазами в предположении пространственной группы P-1.

Для соединений $\text{FeLn}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$, $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr}$ и $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Br}$ были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости. Измеренные зависимости показывают, что в каждом из этих соединений наблюдается антиферромагнитное упорядочение при низких температурах. Магнитные свойства $\text{FeLa}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ описываются гейзенберговской антиферромагнитной цепочкой со спином 5/2 ионов Fe^{3+} . Бромидная фаза обладает похожими свойствами. Магнитное поведение $\text{FeCe}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ близко к поведению лантановых фаз, а поведение $\text{FePr}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}$ отличается от них и похоже на поведение фазы прототипа с неодимом, известной из литературы.

Авторы выражают благодарность группе профессора А.Н. Васильева кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, профессору К.А. Лысенко и к.х.н. В.А. Тафеенко (химический факультет МГУ).

- [1] Y. Xie, Zh. He, W. Zhang, Zh. Zhao, M. Zhang, X. Huang. *Journal of Solid State Chemistry* 286 (2020) 121315.
- [2] M. S. Wickleder, M. Ben Hamida. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 629 (2003) 556-562.
- [3] M. Ben Hamida. *Oxo-Selenate(IV) und Oxo-Arsenate(III) der Selten-Erd-Metalle und ihre Derivate.* (2007) PhD, Universität Oldenburg. <https://oops.uni-oldenburg.de/10/>

Новые данные о строении и топологических особенностях сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Вайтиева Ю.А.¹, Иванов С.А.², Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксенов С.М.¹

¹ Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Анадырь, Россия

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

yulia.vaitieva@yandex.ru

Сульфаты редкоземельных элементов представляют большой интерес благодаря широкому структурному разнообразию [1], а различные редкоземельные ионы определяют их потенциальные физические свойства, среди которых, в первую очередь, следует отметить оптические [2] и катализитические [3].

В настоящее время среди простых сульфатов редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_{2m}(SO_4)_m \cdot nH_2O$ известны одно- ($n = 1$), трех- ($n = 3$), четырех- ($n = 4$), пяти- ($n = 5$), восьми- ($n = 8$) и девятиводные ($n = 9$) представители, (параметры элементарных ячеек $a \sim 13.4\text{--}13.7$, $b \sim 6.6\text{--}6.9$, $c \sim 18.0\text{--}18.5$ Å, $\beta \sim 102.1\text{--}103.1^\circ$; пр. гр. $C2/c$). В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии нами были изучены представители с $Ln = Ce\text{--}Nd$ и $Sm\text{--}Lu$, Y , а также проведен сравнительный кристаллохимический анализ сульфатов с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$.

Кристаллические структуры изученных соединений с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Ce\text{--}Nd$ и $Sm\text{--}Lu$, Y) аналогичны опубликованным ранее. Их основу составляют электронейтральные гетерополиэдрические слои $_{\infty}^2\{Ln_2(H_2O)_8(SO_4)_3\}$, образованные изолированными $Ln\phi_8$ -полиэдрами ($\phi = O^{2-}$, H_2O^0), которые объединяются $[SO_4]$ -тетраэдрами через общие кислородные вершины. Соседние гетерополиэдрические слои параллельны плоскости (101) и объединяются друг с другом с помощью сложной системы водородных связей между молекулами воды и «висячими» вершинами $[SO_4]$ -тетраэдров (рис. 1). Соединения содержат Ln^{3+} -ион, который координируется четырьмя атомами кислорода $[SO_4]$ -тетраэдров и четырьмя молекулами воды (рис. 2). Все молекулы действуют как доноры в водородных связях с некоординирующими атомами кислорода сульфатных групп в качестве акцепторов.

Объемы элементарных ячеек изученных соединений уменьшаются с увеличением порядкового номера редкоземельных элементов, что хорошо коррелирует с лантаноидным сжатием, которому соответствует уменьшение

объема $Ln\phi_8$ -полиэдров (рис. 2) и средних расстояний $Ln-\phi_8$ от 2.401 Å для Ce³⁺ до 2.321 Å для Lu³⁺.

$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ - мон. (C2/c)

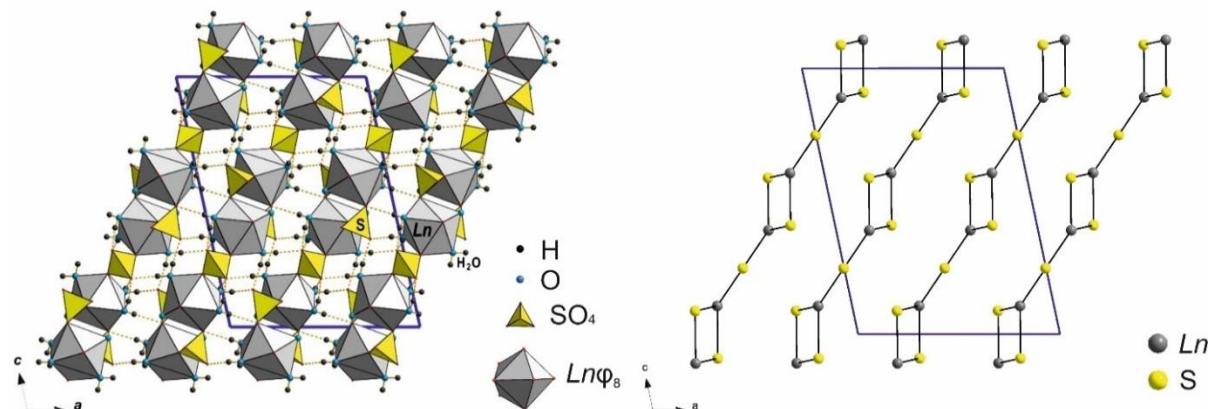


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры соединений с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Ce-Nd$ и $Sm-Lu$, Y) (слева) и особенности строения электронейтрального гетерополиэдрического слоя $_{\infty}^2\{Ln_2(H_2O)_8(SO_4)_3\}$ (справа).

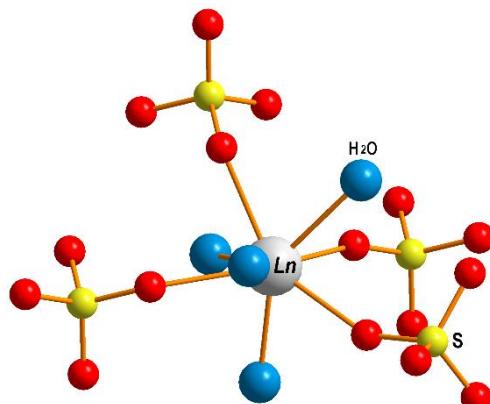


Рис. 2. Особенности координационного окружения Ln^{3+} -иона в соединениях с общей формулой $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Ce-Nd$ и $Sm-Lu$, Y).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П.

[1] Р.К. Расцветаева, Д.Ю. Пущаровский. *Итоги Науки и Техники* 23 (1989) 1–172.

[2] Y. Shen, W. Tang, X. Lin. *Coordination Chemistry Reviews* 459 (2022) 214–443.

[3] A. de Andrés, J. Sánchez-Benítez, C. Cascales, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. *Physical Chemistry Letters* 451 (2008) 106–110.

Роль второго катиона металла в процессе формировании новых двойных ортофосфатов церия(IV) из церийфосфатных растворов

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.¹

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия,

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, 119991, Москва, Россия

dnvasileva_1@edu.hse.ru

На данный момент класс кристаллических ортофосфатов церия(IV) включает сравнительно меньшее количество представителей, чем классы ортофосфатов его химических аналогов. Тем не менее высокий практический потенциал ортофосфатов церия (IV) в качестве ионообменных материалов, УФ-фильтров и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов обуславливает интерес к разработке и открытию новых соединений этого класса [1]. Ранее нами был предложен метод синтеза двойных кристаллических ортофосфатов церия(IV) гидротермальной обработкой церийфосфатных гелей, получаемых смешением церийфосфатных растворов с водным раствором электролита. Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния состава реакционной смеси, содержащей помимо катионов Ce^{4+} катионы других металлов с разным зарядом (из ряда Li^+ , Rb^+ , Cd^{2+} , Ti^{4+} и Zr^{4+}), на фазовый состав продуктов гидротермального синтеза.

Было показано, что в зависимости от природы используемого катиона металла продукты гидротермального синтеза (180°C , 24 ч) кристаллизуются в разных структурных типах. Использование водного раствора гидроксида лития или рубидия концентрацией 1 М в качестве прекурсора привело к формированию продуктов со структурой $\langle\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3\rangle$. В то же время при повышении концентрации раствора RbOH до 3 М был получен продукт, изоструктурный двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Морфология этих образцов была схожа с морфологией их структурных аналогов $(\text{NH}_4)\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для продуктов, полученных при использовании 1 М и 3 М RbOH , методом РСМА были установлены формулы соединений: $\text{RbCe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно. Рассчитанные для них параметры элементарной ячейки составили $a = 17.5047(5)$ Å, $b = 6.7784(2)$ Å, $c = 7.9852(2)$ Å, $\beta = 102.904(2)^\circ$ и $a = 6.8659(7)$ Å, $b = 6.8667(8)$ Å, $c = 17.6539(7)$ Å, соответственно.

Использование 1 М водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ привело к формированию неоднофазного продукта, на дифрактограмме которого присутствовали рефлексы пирофосфата кадмия $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а также соединения, изоструктурного

тристритту $(\text{Ca},\text{U})(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По данным РСМА соотношение Cd:Ce:P в этом образце составило около 1:3:4. Использование 3 М водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ привело к кристаллизации однофазного продукта, изоструктурного тристритту $(\text{Ca},\text{U})(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а среднее атомное отношение Cd:Ce:P было равно примерно 1:1:2, что соответствует брутто-формуле « $\text{CdCe}(\text{PO}_4)_2$ ».

Продукты гидротермальной обработки церийфосфатных гелей, полученных добавлением к церийфосфатным растворам водных растворов оксосульфата титана или оксонитрата цинка, являлись неоднофазными. Введение в реакционную смесь 0.1 М водного раствора TiOSO_4 приводило к формированию продукта, содержащего сразу несколько фаз: предположительно $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. Кроме того, по данным РСМА содержание церия было сравнительно невелико: Ce:P:Ti = 1:11:11. Повышение концентрации водного раствора TiOSO_4 до 1 М приводило наиболее вероятно к формированию смеси солей титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. В случае использования в качестве прекурсора 0.1 М водного раствора оксонитрата циркония продукт гидротермальной обработки представлял собой предположительно смесь гидроортфосфатов церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и циркония(IV) $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Во всех случаях морфология образцов была представлена пластинчатыми микрочастицами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10088.

[1] Т. О. Kozlova, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 66(12) (2021) 1761-1778.

Магнетизм полиморфных модификаций галогенидов рения(V) и вольфрама(V)

**Воробьёва А.А.^{1,2,3}, Болталин А.И.², Морозов И.В.², Волкова О.С.³,
Цымбаренко Д.М.², Лысенко К.А.²**

¹ Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

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

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера 2D и 1D Гейзенберговские системы не могут упорядочиться при конечной температуре. Дискуссии о формировании магнитоупорядоченного состояния в последних работах по Ван-дер-Ваальсовым магнетикам связаны с установлением роли анизотропии, что смешает фокус интереса от 3d-металлов к представителям 4d- и 5d-металлов. Однако, многие подобные Ван-дер-Ваальсовые системы, как например MoS_2 и WSe_2 , оказались немагнитны. Редкие случаи магнитного отклика в соединениях с 4d и 5d-металлами связаны преимущественно с нечетным числом электронов на 4d/5d-металлах или кластерах [1,2]. Так, например, в работе [3] показано, что в хлоридах с димерной структурой α - и ϵ - MoCl_5 наблюдается ферромагнитное упорядочение при низких температурах, а для WCl_5 – антиферромагнитное.

В настоящей работе представлен синтез, исследование кристаллической структуры, термодинамических и резонансных свойств для полиморфных модификаций бромида вольфрама(V) WBr_5 и хлорида рения(V) ReCl_5 , обменные магнитные взаимодействия в которых обусловлены как внутримолекулярными взаимодействиями, так и межмолекулярными посредством галогенных связей.

[1] A.A. Vorobyova et. al. *Journal of Alloys and Compounds* 968 (2023) 172072.

[2] Y. Zhang et. al. *Applied Physics Letters* 120 (2022) 023101.

[3] M.A. McGuire et al. *Chemistry Materials* 31 (2019) 2952.

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

Гиппиус А.А.^{1,2}, Богач А.В.³, Миронов А.В.¹, Шилов А.И.^{1,2}, Кулик А.Д.¹,
Морозов И.В.¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Москва, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991, Москва, Россия

alexeygippius@yandex.ru

Пниктиды семейства 122, кристаллизующиеся в структурном типе $ThCr_2Si_2$ (рис. 1), известны относительно давно, однако в 2008 году интерес научного мирового сообщества к этим соединениям значительно возрос в связи с открытием в данном семействе высокотемпературных сверхпроводников. Толерантность данного семейства к замещению в позиции щелочноземельного и переходного металлов [1], а также в позиции пниктогенов [2] открывает широкие возможности варьирования сверхпроводящих и других функциональных свойств с целью их оптимизации. В настоящий момент в литературе широко представлены работы по синтезу и исследованию данных соединений с разными d-металлами (например, [3]), однако отсутствуют работы, посвящённые замене железа на изоэлектронную смесь $\{T'+T''\}$, где T' и T'' – d-металлы с числом валентных электронов меньше и больше, чем у железа.

В представленной работе были синтезированы поликристаллические и монокристаллические образцы состава $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.67, 0.73, 0.75, 0.77, 0.8, 0.96, 1$). Согласно данным рентгеновской дифракции, результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и результатам рентгеноструктурного анализа (РСА), полученные поликристаллические образцы системы $Ba(Cr_{1-x}Co_x)_2As_2$ кристаллизуются в структурном типе $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа $I4/mmm$), при этом содержание кобальта (x) составляет от 0.00 до 1.00. Установлено, что с повышением содержания кобальта параметр элементарной ячейки a уменьшается, а зависимость параметра элементарной ячейки a от состава имеет нетривиальный вид и не подчиняется закону Вегарда. Монокристальный рентгеноструктурный анализ образца с содержанием кобальта 77 ат.-% показал статистический характер замещения Cr/Co, а также хорошее соответствие уровня замещения d-металла результату, полученному методом РСМА. Исследование магнитной восприимчивости образцов данной системы показало, что при увеличении содержания кобальта происходит понижение температуры магнитного

упорядочения (если для образца BaCr_2As_2 температура Нееля, согласно литературным данным, составляет 575К [4], то для составов с содержанием кобальта 30, 40, 60 ат.% температуры переходов составляют примерно 366, 334 и 111 K,), а для составов с содержанием кобальта выше 60% магнитного упорядочения структуры не происходит.

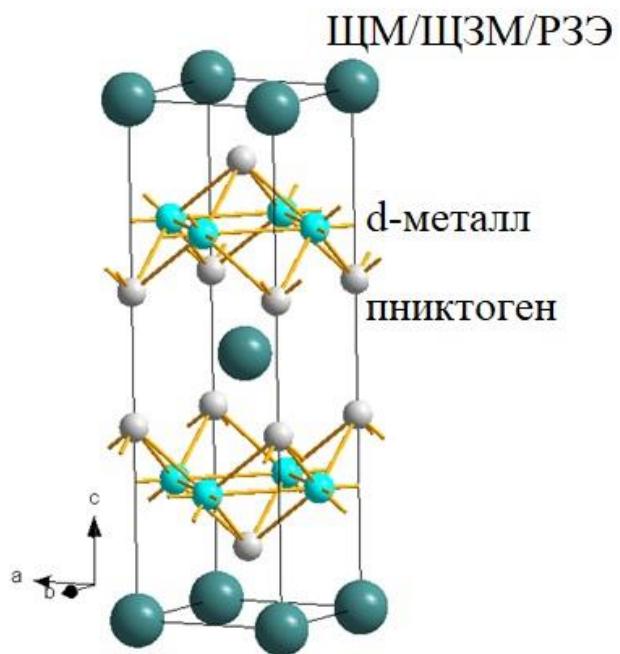


Рис. 1. Кристаллическое строение пнictидов семейства 122, где ЩМ — щелочной металл, ЩЗМ — щелочноземельный металл, РЗЭ — редкоземельный элемент.

В настоящее время продолжается работа по изучению образцов методами РСА, ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса.

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

- [1] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko. *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1 (2010) 27-50.
- [2] J. Maiwald, H.S. Jeevan, P. Gegenwart. *Physical Review B* 85(2) (2012) 024511-1-024511-6.
- [3] 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.
- [4] K.A. Filsinger, W. Schnelle, P. Adler. *Physical Review B* 95 (18) (2017) 184414-1-184414-13

Аммонийные комплексы 18-краун-6 с тетраэдрическими моноанионами: рентгеноструктурный и термический анализ

Загидуллин К.А.¹, Чаркин Д.О.^{2,3}, Киреев В.Е.³, Крупеников Н.А.⁴,
Дмитриев Д.Н.^{2,3}, Аксенов С.М.^{3,5}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
199991, Москва, Россия

³ Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ФИЦ Кольского научного центра, 184209, Апатиты, Россия

⁴ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
199991, Москва, Россия

⁵ Геологический институт, ФИЦ Кольского научного центра,
184209, Апатиты, Россия

zagidullink@yandex.ru

Получен ряд комплексных солей аммония-18-краун-6 с тетраэдрическими моноанионами, $[(\text{NH}_4)(18\text{C}6)]^+[\text{TX}_4^-] \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TX}_4^- = \text{BF}_4^-$ ($n = 0$), TCO_4^- ($n = 1$), ReO_4^- , OsO_3N^- , CrO_3F^- , CrO_3Cl^- и CrO_3Br^- , а также смешанные анионы $[(\text{NH}_4)(18\text{C}6)]^+ (\text{BF}_4)_{1-x} (\text{ReO}_4)_x$ ($x \approx 0,3$). В соответствии с размером аниона структуры можно разделить на несколько групп: «псевдодимерные безводные» $\{[\text{NH}_4(18\text{C}6)]_2(\text{TX}_4)\}^+[\text{TX}_4^-]$ для тетрафторбората, монофторхромата, а также ранее рассмотренного перхлората; «мономерный гидрат» для пертехната и мононитридоосмата и «мономерный безводный» для перрената и остальных моногалохроматов.

Все полученные структуры содержат ожидаемые комплексы $[(\text{NH}_4)(18\text{C}6)]^+$, однако, схемы взаимодействия с анионами в данных структурах несколько отличаются. Наблюдается как минимум три режима взаимодействия. Первый, о котором сообщалось ранее для перхлората, соответствует образованию комплексов $\{[\text{NH}_4(18\text{C}6)]_2(\text{TX}_4)\}^+$ с водородными связями; он наблюдается для тетрафторбората и монофторхромата. Во всех случаях катион аммония образует три прочные водородные связи с каждым вторым атомом кислорода донора 18C6. Оставшийся четвертый атом водорода участвует в связи с одним независимым от симметрии тетраэдрическим анионом, соединяющим два таких комплекса. При этом характер связи у разных представителей различается. Водородная связь с анионом BF_4^- не симметрична: если водородная связь от одного комплекса $[(\text{NH}_4)(18\text{C}6)]^+$ «нормальная», то от второго - раздвоенная. В структуре фторхромата схема связей более

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

симметрична. Обратите внимание, что «связанный» CrO_3F^- «задействует» для водородной связи только атомы кислорода, а его F-вершина не участвует.

Общая потеря массы каждого соединения в ходе нагревания свидетельствует об образовании металлических рения, технеция и осмия. Восстановление соединений хрома до металла протекает сложнее, чем для других перечисленных металлов. ТГ-кривая соединения с хлорохроматом не выходит на постоянное плато даже в конце нагревания до 1000 °C (потеря массы чистого соединения/смеси составила 91/16 %). Процессы термолиза для всех соединений протекают при разных температурах и зависят от природы металла. Начальные процессы термолиза сопровождаются экзотермическими эффектами. Температуры начала термолиза для перрената, пертехнетата, хлорхромата и нитридосмата составили 253°, 206°, 153° и 87°C, соответственно. Для пертехнетата, хлорхромата и осмата наблюдалась начальная стадия разложения, которая была связана с выделением кристаллизационной воды. Интересно отметить, что температура начала термодеструкции 18С6 пертехнетата аммония заметно ниже (на 90°C), чем у ближайшего органического аналога - тетраметиламмония пертехнетата. В случае перрената отсутствие кристаллизационной воды означает, что процесс термодеструкции начинается с восстановления ReO_4^- до ReO_2 и, очевидно, отрыва молекулы краун-эфира и азотсодержащих продуктов. Отделение краун-эфира происходит на второй стадии разложения для пертехнетата и нитридосмата и, вероятно, сопровождается восстановлением металлов до их стабильных оксидов TcO_2 и OsO_2 . В случае хлорхромата наблюдается дополнительная стадия выделения хлоридов в интервале температур 270 - 390°C, которая, предположительно, сопровождается образованием стабильного оксида хрома(III). Заключительные стадии термолиза для всех соединений включают восстановление промежуточных оксидов до металлов. Восстановление оксида хрома до металла требует более высоких температур, поэтому последняя стадия восстановления соединения хлорохромата протекает в интервале температур 400-1000°C. Наиболее чувствительным к температуре оказался аддукт 18С6 с нитридосматом. Температуры, при которых начинается термолиз таких соединений, по-видимому, связаны с окислительными свойствами тетраэдрических оксоанионов. Данные калориметрии для соединений перрената и пертехната свидетельствуют о наличии эндотермических эффектов без изменения массы, которые можно отнести к фазовым переходам.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01068.

Синтез и кристаллическая структура [CN₃H₆-18-Краун-6]₂S₂O₃·H₂O

Иванов С.А.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Киреев В.Е.², Аксёнов С.М.²

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

² ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Анатиты, Россия

simonivanov585@gmail.com

В последние десятилетия интерес к комплексообразующим свойствам краун-эфиров резко вырос. Особенno актуален поиск подходящих макроциклических ионофоров, что может открыть многообещающий путь к разработке рецепторов аргинина или других гуанидин-содержащих биологически активных веществ. В литературе описано немало теоретических работ, предсказывающих связывающие свойства краун-эфиров применительно к органическим катионам аммония [1]. В рамках нашего исследования был получен [CN₃H₆-18-Краун-6]₂S₂O₃·H₂O (**1**)

Получены бесцветные кристаллы (**1**). К раствору (CN₄H₇)₂S₂O₃ добавляли раствор 18-краун-6 в соотношении 1:2, затем полученный раствор выпаривали в течение нескольких часов при температуре 70°C. После этого оставляли охлаждаться при комнатной температуре, через неделю наблюдали выпадение бесцветных кристаллов.

Выполненные рентгеноструктурные исследования с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy S (HyPix детектор; CuK_α-излучение) показали, что соединение характеризуется триклиническими параметрами элементарной ячейки: $a = 7.78660(10)$ Å, $b = 9.9999(2)$ Å, $c = 16.7675(3)$ Å, $\alpha = 97.9586(17)$ °, $\beta = 96.4350(16)$ °, $\gamma = 99.3458(16)$ °; $V = 1263.71(4)$ Å³; пр. гр. *P-1*. Кристаллическая структура определена и уточнена в анизотропном приближении атомных смещений до итогового значение $R_1 = 4.04\%$ с использованием $3499 I > 2\sigma(I)$. Все атомы водорода были успешно локализованы на разностных картах электронной плотности.

В кристаллической структуре соединения (**1**) различается два расположения колец 18-краун-6 (рис. 1). В структуре выражено чередование расположений колец краун-эфира. Тиосульфат анионы образуют в структуре псевдоколонки, параллельные плоскости (010). Катионы гуанидиния в зависимости от расположения колец краун-эфиров принимают разное положение в структуре, поскольку участвуют в образовании водородных связей с краун-эфиром (рис. 2).

Предположение о том, что катион гуанидиния CN₃H₆⁺, подобно катиону NH₄⁺, одной из групп NH₂⁺ окажется связанным внутри полости краун-эфира, не оправдалось. Это можно объяснить тем, что в полярном растворителе

неподеленные пары кислорода кольца ориентированы наружу, что приводит к тому, что катион гуанидиния связывается с крауном снаружи, вне кольца водородными связями [2].

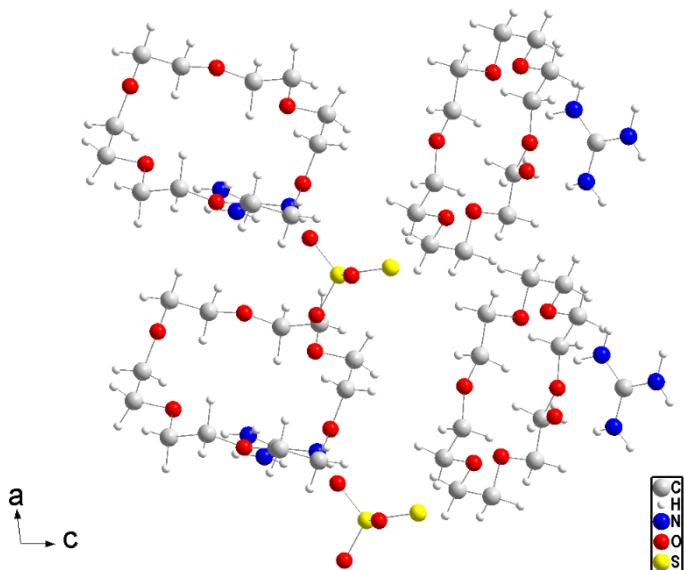


Рис. 1. Кристаллическая структура $[CN_3H_6\text{-18-Краун-6}]_2S_2O_3\cdot H_2O$.

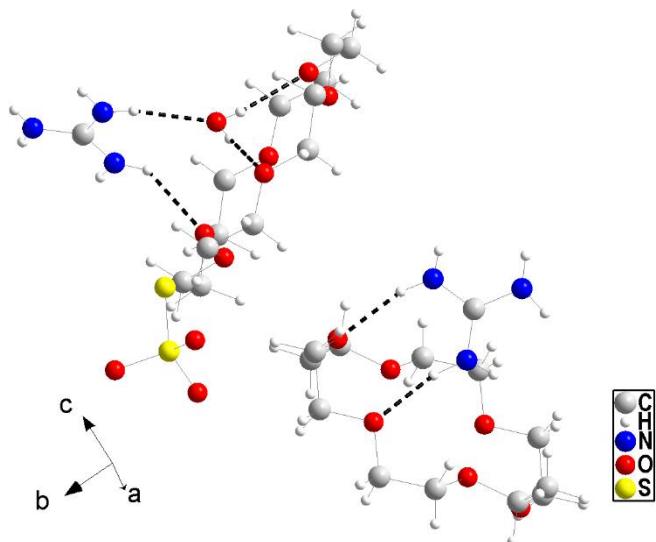


Рис. 2. Водородные связи между кольцами 18-крауна-6 и катионами $CN_3H_6^+$.

[1] J.R. Avilés-Moreno et al. *Chemistry Chemical Physics* 20(6) (2018) 4067-4073.

[2] A. Späth, B. König. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 6 (2010) 32.

Направленный синтез соединений со структурой типа IrIn_3 в системах $\text{Co}-\text{M}-\text{Ga}-\text{Zn}$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$)

Игнатов Е.К.¹, Лиханов М.¹

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

ignatovek@my.msu.ru

Интерметаллические соединения представляют собой обширный класс неорганических соединений с огромным разнообразием кристаллических структур и свойств. Среди них особый интерес представляют интерметаллиды, образованные d и p -металлами, так как именно среди таких соединений встречаются вещества с неметаллическими свойствами. Одним из представителей d - p -интерметаллидов является структурное семейство IrIn_3 , члены которого проявляют полупроводниковые и металлические свойства в зависимости от концентрации валентных электронов (КВЭ): семнадцатиэлектронные соединения являются полупроводниками (например, FeGa_3), восемнадцатиэлектронные – обладают металлической проводимостью (например, CoGa_3).

В соединениях со структурой данного типа также известны замещения атомов как d , так и p -металлов на элементы других групп с целью изменения КВЭ [1]. При замещении железа и галлия в FeGa_3 на атомы с меньшим количеством электронов ($\text{Mn/Re}, \text{Zn}$) получающиеся твердые растворы сохраняли полупроводниковые свойства, что не согласуется с теоретическими предположениями. Известны отдельные замещения в CoGa_3 на марганец, рений и цинк, но ни одно из них в отдельности не приводит к изменению характера электропроводности [2]. Целью данной работы было исследовать одновременное замещение в CoGa_3 как в позициях кобальта, так и галлия на Mn/Re и Zn соответственно.

В данной работе были синтезированы как поликристаллические образцы, так и крупные кристаллы (рис. 1) новых твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_{3-y}\text{Zn}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). Было показано аномальное поведение параметров кристаллической ячейки при увеличении содержания цинка в образце (рис. 2). Синтез соединений, номинальный состав которых был близок к КВЭ ≈ 17 , привел к получению однофазных образцов с сильно искаженной кристаллической структурой.



Рис. 1 Фотография кристалла, полученного ростом из расплава цинка-галлия в системе $Co-Mn-Ga-Zn$.

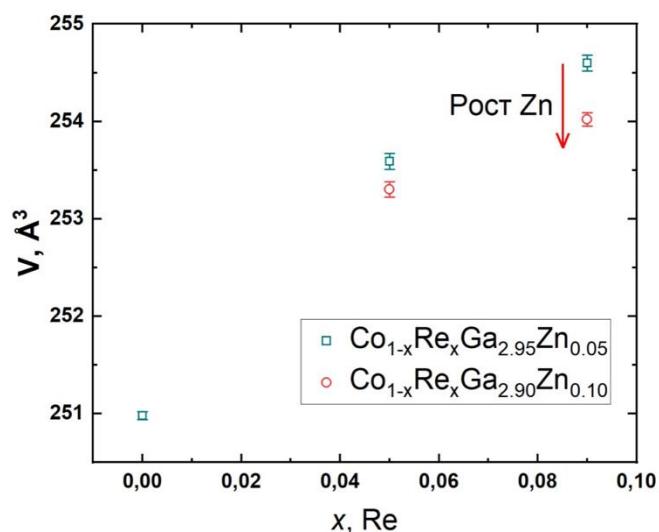


Рис. 2. Изменение объема кристаллической ячейки при разных степенях замещения металлов в $CoGa_3$.

В докладе будут подробно представлены детали синтеза, и обсуждено влияние степени замещения на структурные особенности новых твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00006.

[1] М.С. Лиханов, А.В. Шевельков. *Известия Академии Наук, Серия Химическая 12 (2020) 2231–2255.*

[2] P. Viklund, S. Lidin, P. Berastegui, U. Häussermann. *Journal of Solid State Chemistry 164 (2002) 100–110.*

Стронций-замещенные фосфаты, допированные катионом Eu^{3+}

Ильина Е.В.¹

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

Ekaterina.ilina@chemistry.msu.ru

Люминофоры на основе фосфатов структуры типа витлокит широко известны в литературе. Однако вещества на основе стронциовитлокита пока плохо описаны. Преимущество стронциовитлокита заключается в том, что имеется много катионных позиций и большое расстояние между люминесцентными центрами, что позволяет получить соединения с интенсивными фотolumинесцентными свойствами.

Внедрение в структуру стронциовитлокита щелочных металлов позволяет увеличить интенсивность фотolumинесценции. Например, для серии $\text{Sr}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$, допированных Sm^{3+} , показано, что введение щелочных металлов увеличивало интенсивность фото-люминесценции [1].

Поэтому в работе синтезирована серия фосфатов $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5-x}\text{A}(\text{PO}_4)_7$: $x\text{Eu}$ ($\text{A}=\text{K, Na}$, $x=0.01, 0.1, 0.2, 0.3$).

Вещества были получены твердофазным методом из SrCO_3 (99.99%), MgO (99.99%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99.9%), A_2CO_3 ($\text{A}=\text{K, Na}$) (99.99%) и Eu_2O_3 (99.99%) при конечной температуре 1100°C. Полученные рентгенограммы сравнивались с рефлексами ранее изученного вещества $\text{Sr}_{18}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_{14}$ (PDF №51-427). Соединения не содержали примесных фаз при всех концентрациях европия.

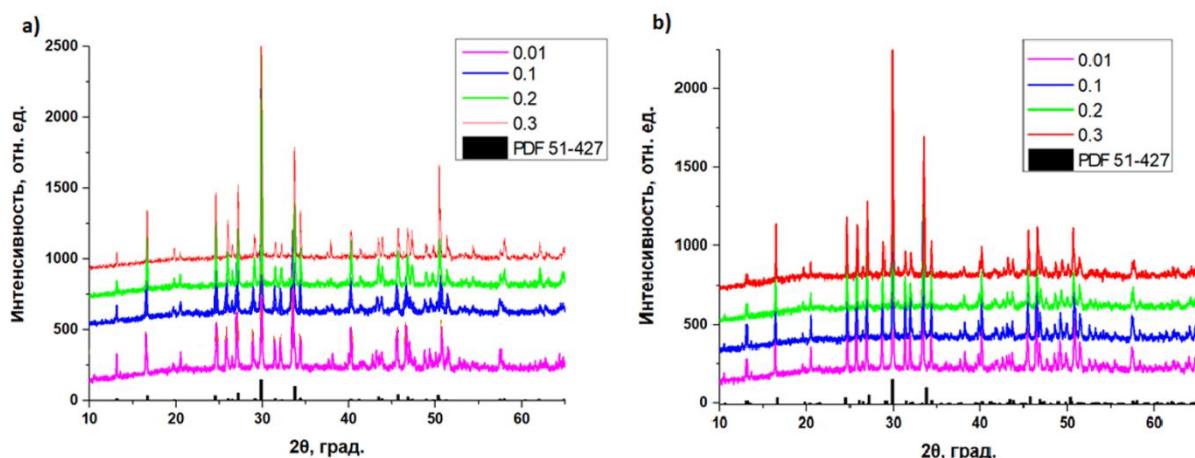


Рис. 1. Рентгенограммы (a) $\text{Sr}_{9-1.5x}\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}$ и (b) $\text{Sr}_{9-1.5x}\text{MgK}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}$ ($x=0.01; 0.1; 0.2; 0.3$), PDF 51-427: $\text{Sr}_{18}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_{14}$.

Объемы элементарной ячейки показаны на рис.2 для $Sr_{9-1.5x}MgK(PO_4)_7 :xEu$. При увеличении Eu^{3+} в соединениях (x) объем элементарной ячейки (A^3) уменьшается линейно, что указывает на формирование непрерывной серии твердых растворов.

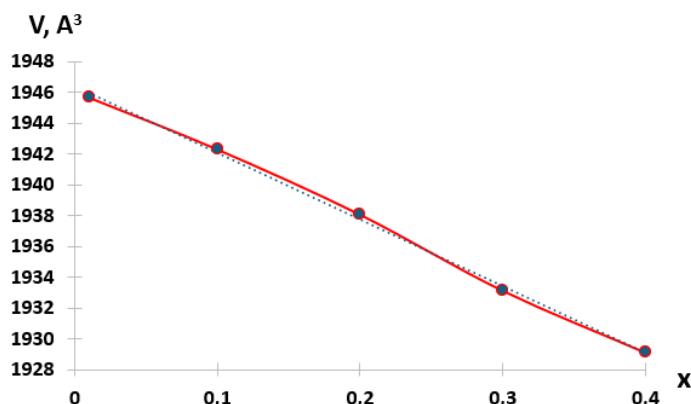


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки $Sr_{9-1.5x}MgK(PO_4)_7 :xEu$ от концентрации катиона Eu^{3+} .

Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{em} = 612$ нм) и возбуждения ($\lambda_{ex} = 395$ нм) для синтезированных веществ показаны на рис. 3. Для всех веществ из серии регистрируются лежащие в красно-оранжевой области переходы, характерные для катиона Eu^{3+} . При увеличении концентрации Eu^{3+} профиль спектра не меняется, изменяется только интенсивность. Калий-допированные соединения обладают большей интенсивностью по сравнению с натрий-содержащими. Калийсодержащие соединения обладают большей интенсивностью по сравнению с натрийсодержащими. Образец $Sr_{9-1.5x}MgK(PO_4)_7 :xEu^{3+}$ ($x = 0.3$) обладает наибольшей интегральной интенсивностью.

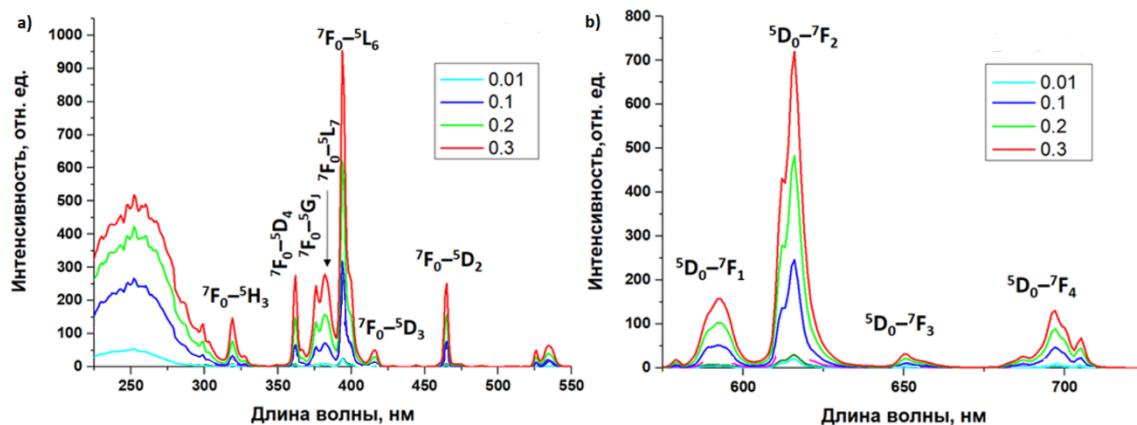


Рис. 3. Спектры (a) возбуждения (612 нм) и (b) фотолюминесценции (395 нм) для $Sr_9Mg_{1.5-x}K(PO_4)_7 :xEu$ ($x=0.005; 0.01; 0.1; 0.2; 0.3$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-3-10007.

**Замещение молибдена на вольфрам в молибдате
 $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.75}O_{16+\delta}$**

Кабанов Р.В., Бережная Т.С., Чебышев К.А.

Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, Ставрополь.

romankabanov70@gmail.com

Решение экологических проблем неотъемлемо связано с внедрением новых материалов, увеличивающих эффективность использования и производства энергии. Можно выделить отдельный класс соединений, которые обладают спектром важных свойств, что позволяет одному материалу находить применение в различных практических задачах. Некоторые молибдаты РЗЭ с искаженной структурой флюорита являются полифункциональными материалами, проявляющими ионопроводящие, люминесцентные и катализитические свойства. В настоящей работе сообщается о получении и свойствах нового двойного молибдата лантана-европия и изоморфном замещении молибдена на вольфрам в его структуре.

В данной работе образцы системы $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.625-x}W_xO_{16+\delta}$ синтезированы путем твердофазного взаимодействия исходных оксидов металлов при 1250 °C. Для измерений комплексного импеданса образцы получали цитратным золь-гель методом со спеканием при 1250 °C.

Методом РФА в системе показано образование однофазных твердых растворов с кубической и моноклинной флюоритоподобными структурами, причем области гомогенности составляют $0 \leq x \leq 0.5$ и $1.3 \leq x \leq 2.5$ для кубической и моноклинной фазы. Увеличение содержания вольфрама приводит к увеличению параметра элементарной ячейки кубической фазы, однако для моноклинной фазы наблюдается уменьшение ее параметров.

Спектры возбуждения образцов системы содержат широкую полосу, соответствующую переносу заряда от 2p-орбитали иона O^{2-} к 4f-орбитали Eu^{3+} или к 5d-орбиталам молибдена в группе MoO_4^{2-} . Резкие линии от 350 до 550 нм связаны с электронными переходами 4f – 4f ионов Eu^{3+} . Спектры люминесценции, полученные при возбуждении через полосу переноса заряда и при непосредственном возбуждении ионов Eu^{3+} , являются подобными, причем возбуждение через f-f переходы более эффективно. По мере увеличения концентрации ионов W^{6+} в системе $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.625-x}W_xO_{16+\delta}$ интенсивность люминесценции твердых растворов с кубической структурой увеличивается, однако ее максимум приходится на двухфазную область, в которой существуют кубическая и моноклинная фазы.

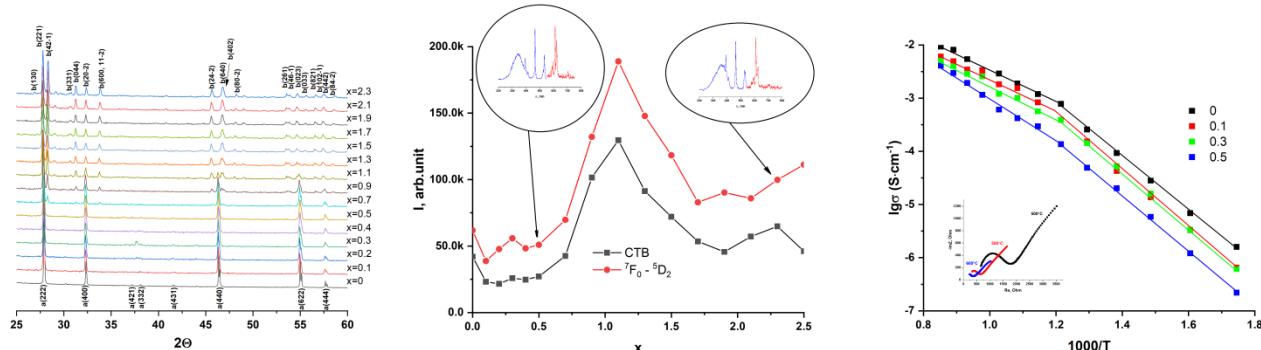


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $La_{2.5}Eu_{2.5}Mo_{2.625-x}W_xO_{16+\delta}$ (слева), зависимость интенсивности полосы люминесценции $5D_0 - 7F_2$ от состава системы при возбуждении через процесс переноса заряда и $7F_0 - 5D_2$ электронный переход иона Eu^{3+} (центр), температурная зависимость объемной проводимости твердых растворов с кубической флюоритоподобной структурой (справа).

Ширина запрещенной зоны, определенная экстраполяцией функции рассеяния Кубелки-Мунка до оси абсцисс, линейно увеличивается для кубических флюоритоподобных твердых растворов в пределах области их гомогенности. В двухфазной области ширина запрещенной зоны не изменяется.

Применение золь-гель синтеза позволило уменьшить размер зерен порошка, используемого для получения керамики, что привело к увеличению спекаемости образцов. На спектрах импеданса наблюдаются несколько процессов переноса заряда, которые можно отнести к объемной и зернограничной проводимости зерен, а также электродному процессу. На температурных зависимостях проводимости можно выделить два прямолинейных участка, характерных для материалов со структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Выраженность перегиба уменьшается при увеличении содержания вольфрама, вероятно ввиду снижения плотности образцов. Также увеличение степени замещения уменьшает объемную проводимость образцов, что может быть обусловлено формированием октаэдров WO_6 , в образовании которых участвуют междуузельные ионы кислорода. Поскольку за высокую проводимость материалов с данной структурой отвечают именно междуузельные ионы кислорода, то связывание их в октаэдрическое окружение вольфрама уменьшает количество носителей заряда в структуре, что обуславливает снижение электропроводности.

Синтез и кристаллическая структура новых фтороксборатов серебра

Киреев В.Е.¹, Вайтиева Ю.А.¹, Волков С.Н.¹, Аксенов С.М.¹

¹ *Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты 184209, Россия,*

Kvad2000@yandex.ru

Бораты, благодаря совокупности своих свойств, таких как термодинамическая устойчивость, широкий диапазон оптической прозрачности, находят свое применение во многих областях. При этом именно фтороксбораты обладают наиболее широкими диапазонами оптической прозрачности по сравнению с другими классами соединений. Многие галоген бораты обладают хорошими нелинейно-оптическими свойствами, в числе которых, например $K_3B_6O_{10}Cl$, относящийся к семейству $M_3B_6O_{10}X$, $M = Na, Ag, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$ [1]. В литературе есть сведения о семействе изоформульных соединений MB_4O_6F , $M = NH_4, Na, K, Rb, Cs$ [2,3], обладающие нецентросимметричной структурой. В этой связи мы существование Ag -содержащего представителя этой группы соединений. В рамках исследования системы $AgBF_4-B_2O_3$ нам удалось получить два новых неизвестных соединения: $Ag_2B_5O_8F$ и $Ag_3B_5O_8F_2$.

$Ag_2B_5O_8F$ кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе $Pbca$ и обладает следующими параметрами ячейки: $a = 9.2919(2)$ Å; $b = 13.6376(3)$ Å, $c = 10.4234(2)$ Å. Кристаллическая структура образована каркасом, образованным треугольниками и тетраэдрами BO_3 , BO_4 и BO_3F , которые связаны друг с другом через общие кислородные вершины. В полости встраиваются атомы серебра, которые образуют семивершинники AgO_7 или AgO_5F_2 .

$Ag_3B_5O_8F_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1/n$ со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 7.8855(2)$ Å, $b = 10.3111(3)$ Å, $c = 9.4299(3)$ Å, $\beta = 91.338(3)^\circ$. Структура является слоистой, слои, как и в случае предыдущего соединения, представлен треугольниками и тетраэдрами BO_3 ; BO_4 и BO_3F связанными друг с другом через общие кислородные вершины. Катионный слой образован ионами серебра, которые образуют ионные связи с анионным слоем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10078.

- [1] M. Mutailipu, K.R. Poeppelmeier, S. Pan. *Chemical Reviews*. 121(3) (2021) 1130–1202.
- [2] F. Liang, L. Kang, P. Gong, Z. Lin, Y. Wu. *Chemistry of Materials* 29 (2017) 7098-7102.
- [3] A. Tudia, S. Hana, Z. Yang, S. Pan. *New Journal of Chemistry* 33 (2020) 13939-13943.

Новая модификация метаборной кислоты, δ -HBO₂

Копылова Ю.О.^{1,2}, Волков С.Н.^{1,2}, Арсентьев М.Ю.¹, Топалов Э.В.¹,
Чаркин Д.О.¹, Аксенов С.М.¹, Бубнова Р.С.²

¹ Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, Анапиты, Россия

² Институт химии силикатов им И.В. Гребенщикова, филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, 199034, Санкт-Петербург, Россия

yuliua.kopylova@gmail.com

Кристаллы HBO₂ были получены как побочные продукты синтеза водных боратов серебра, осуществляемого методом мягкого гидротермального синтеза в вакуумной кварцевой ампуле [1]. Предложенная нами модификация метода гидротермального синтеза в запаянной ампуле с использованием конвекционной ячейки ранее позволила получить новые соединения, такие как Ag₂B₁₀O₁₄(OH)₄·H₂O, Ag₂B₅O₈(OH)·H₂O [1], Ag₃B₄O₆(OH)₂(NO₃) [2]; варьирование условий синтеза также привело к получению нового полиморфа известной уже фазы, HBO₂.

Кристаллическая структура δ -HBO₂ (пр. гр. *Pnma*, $a = 14.7578(9)$, $b = 9.3973(5)$, $c = 3.6352(2)$ Å) основана на шестичленных кольцах B₃O₃(OH)₃ (рис. 1), связанных через водородные связи, как и уже описанные модификации метаборной кислоты [3, 4]. Плоские группы B₃O₃(OH)₃ ($\langle B-O \rangle = 1.344$ –1.379 Å) в структуре δ -HBO₂, в отличие от α -HBO₂, имеют две различные ориентации, в результате чего структура имеет цепочечный, а не слоистый мотив (рис. 2).

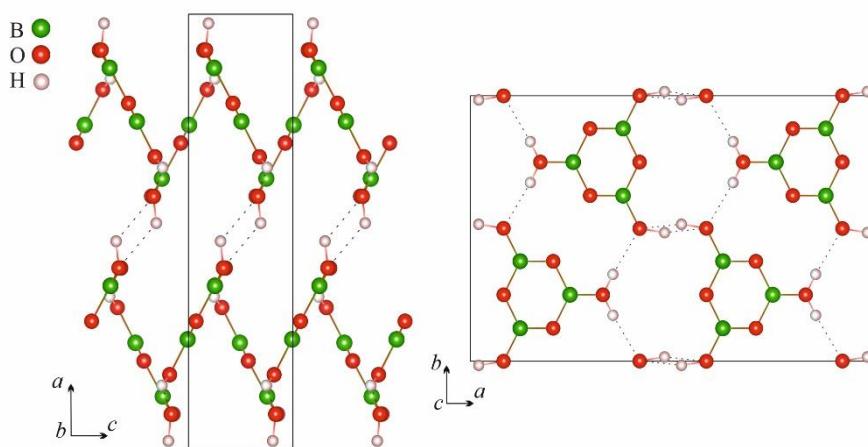


Рис. 1. Проекции кристаллической структуры (010) и (001) δ -HBO₂. Связи H···O обозначены точками.

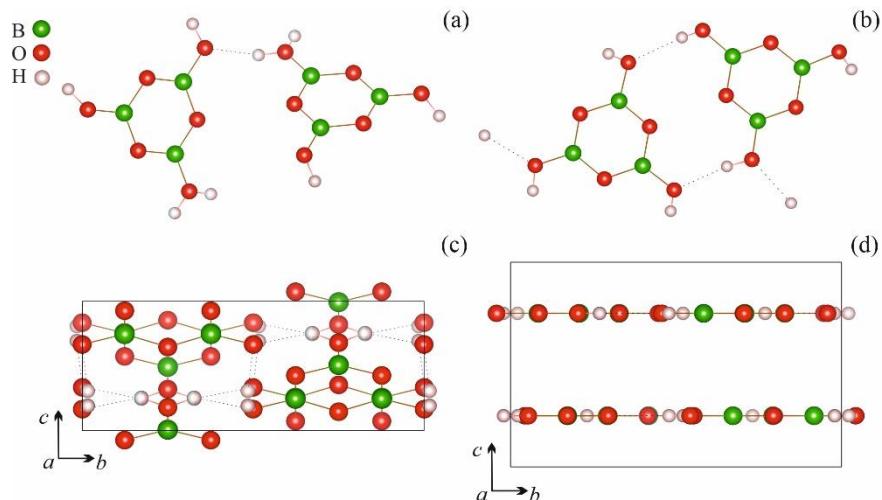


Рис. 2. Сравнение кристаллических структур δ - HBO_2 (a, c) и α - HBO_2 (b, d): ориентация структурообразующих групп B_3O_3 и проекция (100) кристаллических структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10078.

- [1] S.N. Volkov et al. *Solid State Science* 148 (2024) 107414.
- [2] Yu.O. Kopylova, S.N. Volkov, S.M. Aksenov, R.S. Bubnova. *Journal of Structural Chemistry* 65 (2024) 132981.
- [3] C.R. Peters, M.E. Milberg. *Acta Crystallographica* 17 (1964) 229–234.
- [4] C.C. Freyhardt, M. Wiebcke, J. Felsche. *Acta Crystallographica C* 56 (2000) 276–278.

Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария-иттрия, активированных ионами европия (III)

Леденёв М.М.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, Россия*

tsu.ledenevmm@gmail.com

Целью работы являлось получение методом горения растворов алюмината бария-иттрия (Ba_2YAlO_5), исследование процессов его фазообразования по данным рентгенофазового анализа (РФА) с уточнением кристаллической структуры методом Ритвельда [1], а также построение структурной модели [2].

Для синтеза использовались нитраты бария, иттрия, алюминия и мочевина в качестве горючего, температура инициирования процесса – 700 °С. Для исследования фазообразования на основании данных термического анализа были выбраны температуры 700, 1000, 1200, 1300 °С. Установлено, что образование Ba_2YAlO_5 начинается при температуре 1000 °С и протекает через образование карбонатов, смешанных оксидов и оксидов, алюминатов и сложных алюминатов, целевого алюмината Ba_2YAlO_5 и примеси α - + β - $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$. Проведено исследование соотношения фаз во времени. Однофазный продукт получен отжигом при температуре 1300 °С в течение 6 часов. На основе данных РФА построена структурная модель (рис. 1), создан CIF-файл (на базе изоструктурного соединения $\text{Ba}_2\text{NdAlO}_5$) для дальнейших уточнений. Пространственная группа $P2_1$, параметры решётки $a = 7.24005 \text{ \AA}$, $b = 6.02220 \text{ \AA}$, $c = 7.42280 \text{ \AA}$, $\beta = 117.1428^\circ$. Структура содержит октаэдры YO_6 со средней длиной связи $\text{Y}-\text{O}$ равной 2.3275 Å, тетраэдры AlO_4 со средней длиной связи $\text{Al}-\text{O}$ – 1.6676 Å и полиэдры BaO_8 со средней длиной связи $\text{Ba}-\text{O}$ – 2.8819 Å соединённые вершинами через атомы кислорода. Образец представляет из себя порошок со средним размером частиц порядка 2–5 мкм.

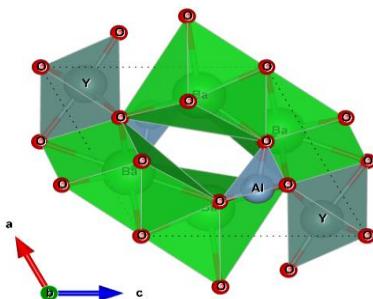


Рис. 1. Структурная модель полученного соединения.

На основе полученных данных выбраны условия синтеза кристаллофосфора, активированного ионами Eu^{3+} : температура 1300 °C, время отжига 6 часов. В результаты получены образцы с содержанием европия 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 % (мол.). По смещению рефлексов дифрактограмм и по увеличению объёма полиэдров бария BaO_8 и иттрия YO_6 на 25,5 и 12 % соответственно, подтверждено образование твёрдого раствора замещения, европий вошёл в структуру на позиции Ba^{2+} и Y^{3+} . Равномерность распределения иона активатора подтверждена построением карт распределения методом рентгеноспектрального микроанализа. По данным РФА установлено, что Eu^{3+} стабилизирует примесную фазу.

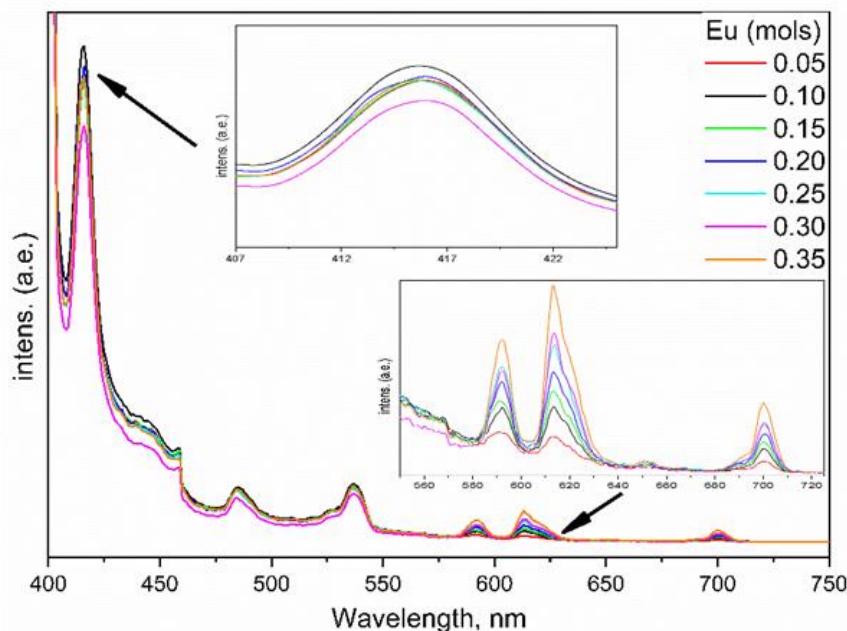


Рис. 2. Спектр эмиссии люминофоров

Полученные кристаллофосфоры являются смешанно валентными и имеют синий цвет (рис. 2) люминесценции с максимумом эмиссии по полосе 415 нм, соответствующей $^5\text{D}_0 - ^8\text{S}_{7/2}$ переходу Eu^{2+} , набор линий 530–750 нм характерных для $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ переходов Eu^{3+} , полосы в зелёной области объясняются переходом $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ и переносом энергии между Eu^{2+} и Eu^{3+} [3]. Координаты цветности лежат далеко в синей области X= 0,18 Y= 0,12 по CIE 1931 2”.

- [1] M. Bortolotti, L. Lutterotti, I. Lonardelli. *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009) 538–539.
- [2] K. Momma, F. Izumi. *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011) 1272–1276.
- [3] Ch. Wanping. *Dalton Transactions* 44 (2015) 17730–17735.

«На несколько никелей больше»: искаженный структурный мотив типа HoCoGa_5 и топологические гетерокластеры в тройном интерметаллиде $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$

Лукачева С.М.¹, Захарова Е.Ю.¹, Маханёва А.Ю.¹, Казаков С.М.¹,
Нестеренко С.Н.¹, Банару А.М.¹, Лысенко К.А.^{1,2}, Кузнецов А.Н.¹

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

² Национальный исследовательский университет ВШЭ,
101000, Москва, Россия.

sofia.lukacheva@chemistry.msu.ru

Широко известный среди систем, содержащих редкоземельные металлы, структурный тип HoCoGa_5 выделяется высоким содержанием галлия (71.4 %). Однако если обратиться к тройным системам, свободным от f-металлов, то достоверная информация о соединениях данного структурного типа есть только в системах Sc-M-Ga (M = Fe, Co, Ni).

При исследовании системы Ti-Ni-Ga в области богатой галлием было обнаружено новое соединение $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, кристаллизующееся в собственном структурном типе, но при этом имеющее сходство с мотивом HoCoGa_5 . Кристаллы нового галлида синтезированы методом высокотемпературного ампульного синтеза из избытка галлия и его строение подтверждено рентгеноструктурным анализом. Доказано, что это соединение имеет небольшую область гомогенности по титану ($x \sim 0.2-0$). Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение MoK α) показал, что $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ кристаллизуется в пр. гр. *C₂mm* с параметрами $a = 8.1338(9)$ Å, $b = 12.3552(14)$ Å, $c = 4.0535(5)$ Å, $Z = 2$ ($R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.1064$, $GoF = 1.091$), а $\text{Ti}_{1.804(6)}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ – с некоторыми другими параметрами ячейки ($a = 8.1633(5)$ Å, $b = 12.3662(8)$ Å, $c = 4.0517(3)$ Å, $R_1 = 0.0239$, $wR_2 = 0.0497$, $GoF = 1.070$). Состав кристаллов подтверждён методом локального рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490 LV).

Из простых веществ также синтезирован поликристаллический образец $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Кристаллическая структура этого соединения подтверждена по данным порошковой дифракции полнопрофильным уточнением по Ритвельду.

Строение нового интерметаллида можно представить в виде слоистой упаковки полиэдров. В первом слое расположены искажённые кубооктаэдры, которые состоят из атомов Ga и Ni вокруг атома Ti, они связаны между собой общей гранью. Во втором слое находятся искажённые квадратные призмы из атомов Ga вокруг атома Ni, которые также связаны друг с другом общими

гранями. Третий слой аналогичен первому со сдвигом относительно оси a на $\frac{1}{2}$. Четвёртый слой повторяет второй, но с поворотом на 180° .

В отличие от HoCoGa_5 в кубооктаэдре вокруг титана одна из позиций атома галлия замещена на атом никеля, из-за чего кубооктаэдры «поджимаются» к ним и происходит искажение всей структуры.

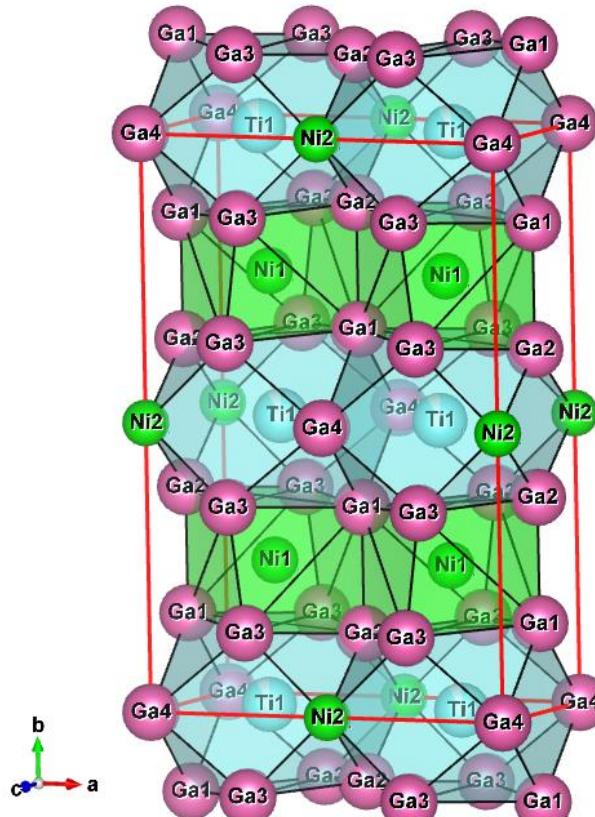


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$.

В данной работе исследован топологический переход между гипотетической структурой TiNiGa_5 (тип HoCoGa_5 , существование не было доказано современными методами исследования) и структурой $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, проанализирована структура в терминах набора металлокластеров и образующихся сетей опорных контактов.

Также охарактеризовано электронное строение $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ и модельного TiNiGa_5 и химическая связь в них. Квантовохимические расчёты зонной структуры проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW). Также посчитана гамильтоновская заселенность кристаллических орбиталей у $\text{Ti}_{2-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ и TiNiGa_5 для того, чтобы выявить «уязвимое место» в схеме образования химических связей у второй структуры.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23-23-00263).

Загадки архитектуры Си-содержащих соединений: особенности строения новых четверных фосфид- платинидов в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu)

Маханёва А.Ю.¹, Захарова Е.Ю.¹, Нестеренко С.Н.¹, Лысенко К.А.¹,
Хрусталёв В.Н.², Кузнецов А.Н.¹

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

² Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Россия

nastyu.makhaneva@mail.ru

Химия пниктидов представляет собой обширную и многогранную область неорганической химии. Как сами элементы-пниктогены, так и их соединения, в особенности богатые металлами, демонстрируют широкое разнообразие составов и структур, нередко сопровождаемое нетривиальными схемами химической связи и интересными и потенциально полезными физическими свойствами. Одним из последствий структурного богатства такой химии является непредсказуемость фазовых соотношений, возникающая при переходе от системы к системе, что усложняет направленный синтез конкретных структур и превращает исследовательский синтез в ключевую часть поиска новых соединений. Особый интерес вызывает химия богатых металлами сложных фосфидов, которые по сравнению со многими другими неорганическими соединениями с участием неметаллов представляют собой относительно малоизученный класс.

Одним из методов, который часто применяется для поискового синтеза в сложных системах, является рост кристаллов из раствора в расплаве. Поскольку в большинстве многокомпонентных систем практически невозможно заранее предсказать, какие именно составы будут получены, то сам инструмент поиска обуславливает богатство получаемого результата. Данная работа посвящена направленному поиску, синтезу и изучению особенностей структуры новых четверных фосфид-платинидов, богатых металлами, в системах Eu-Pt-Cu-P и Ca-Pt-Cu-P, а также призвана продемонстрировать возможности поискового синтеза с использованием металлических флюсов. Так, с использованием свинца и висмута в качестве флюса были выращены кристаллы нескольких новых фосфид-платинидов в системах R-Pt-Cu-P (R = Ca, Eu).

Одним из ключевых результатов данного исследования стало получение соединения $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{2.98(5)}$, относящегося к редкому структурному типу $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (пр. гр. $I4/mmm$), структура которого построена путём чередования вдоль оси c кубооктаэдрических фрагментов типа AuCu_3 со сложными трёхэлементными фрагментами типа CaBe_2Ge_2 , который является производным от BaAl_4 . Полученное нами медьсодержащее соединение обладает уникальной

особенностью: атомы меди занимают не только позицию в центре кубооктаэдра, но и полностью замещают одну из позиций платины, тем самым занимая всю экваториальную плоскость кубооктаэдра. Это приводит к замене блоков типа AuCu_3 на блоки типа AuCu .

Помимо этого, в системах R-Pt-Cu-P ($\text{R} = \text{Ca, Eu}$) были получены новые сложные четверные фосфид-платиниды, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии (пр. гр. $P\bar{6}2m$): $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$ и $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$ (Рис. 1). Аналогов данных соединений в литературе не обнаружено, поэтому они относятся к собственному структурному типу. Оба соединения представляют собой каркасы, образованные атомами платины, меди и фосфора, в полостях которых располагаются атомы европия и кальция, соответственно. Хотя, эти фосфид-платиниды имеют одинаковый структурный мотив, однако, у них различается соотношение Pt:Cu , что приводит к различиям во фрагментах, образованных этими атомами. В случае Еу-содержащего соединения атомы платины и меди располагаются в шахматном порядке, тогда как в Са-содержащем только в одном из двух рядов наблюдается чередование атомов платины и меди, второй же состоит только из атомов платины. Интересно, что при варьировании закладываемого соотношения Pt:Cu можно получить целый ряд подобных соединений в системе Ca-Pt-Cu-P , различающихся лишь каркасом, образованным атомами платины и меди.

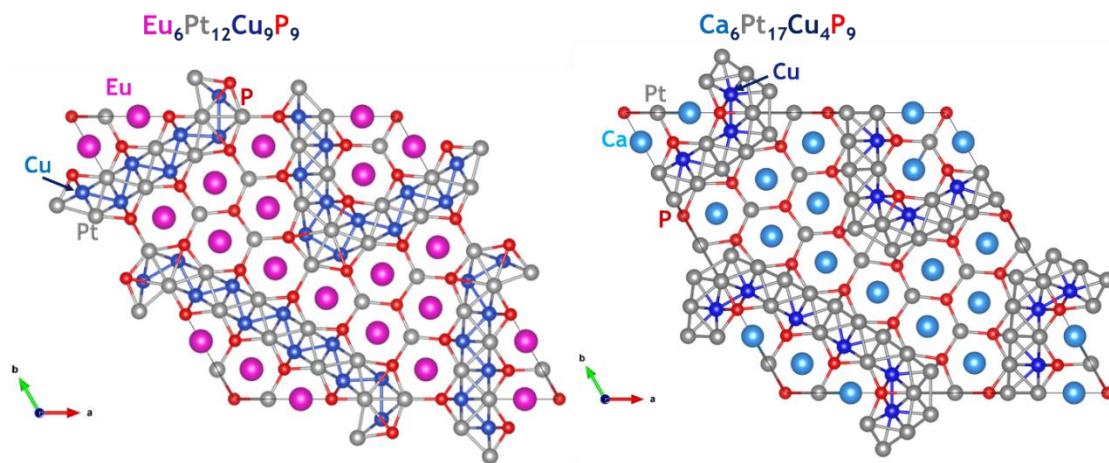


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Eu}_6\text{Pt}_{12}\text{Cu}_9\text{P}_9$ и $\text{Ca}_6\text{Pt}_{17}\text{Cu}_4\text{P}_9$.

Таким образом, исследование сложных интерметаллических и богатых металлами систем с помощью поискового синтеза с использованием металлических флюсов не только позволяет осуществлять направленный синтез соединений с заданными фрагментами, но и приводит к новым неожиданным результатам и получению уникальных соединений с совершенно разнообразными структурами и составами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00263.

Синтез и свойства железосодержащих сверхпроводников: $ARbFe_4As_4$ (A = Sr, Ca)

Медведев А.С.^{1,2}, Власенко В.А.¹, Перваков К.С.¹

¹ *Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия*

² *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Россия*

med_aleksei2001@mail.ru

Сверхпроводники на основе железа представляют собой соединения, обладающие большим потенциалом для практического применения благодаря высокой температуре перехода до 58 К [1], высокому верхнему критическому полю ($\mu_0H_{c2} \sim 100$ Т), низкой анизотропии и большой плотности критического тока ($J_c \sim 10^6$ - 10^8 А/см²), слабо зависящей от поля при низких температурах. Для достижения оптимальных сверхпроводящих свойств наиболее перспективного семейства 122 его необходимо легировать, но контроль реального состава по-прежнему остается сложной задачей.

Этой проблемы лишено семейство 1144 стехиометрических сверхпроводников на основе железа с $T_c = 31$ - 36 К. Из недавних исследований кристаллов $CaKFe_4As_4$ [1] следует, что данный сверхпроводник является возможным претендентом для замены Nb_3Sn , который активно применяется в создании мощных магнитов.

Фаза $CaKFe_4As_4$ существует в достаточно узком интервале температур 920-980 °С, за пределами которого распадается на соединения $CaFe_2As_2$ и KFe_2As_2 [1]. Данная проблема возникает и при синтезе других соединений семейства 1144. Для изучения сверхпроводящих свойств поликристаллов состава $CaRbFe_4As_4$ и $SrRbFe_4As_4$ и для дальнейшего роста монокристаллов данных соединений, нам необходимо разработать технологию синтеза фазовоочистных сверхпроводников семейства 1144.

Методом механоактивации из элементов были синтезированы порошки $CaRbFe_4As_4$ и $SrRbFe_4As_4$. Компоненты в виде металлической дроби и стружки Ca (99,9%) (или Sr (99,9%)), Rb (99,9%), Fe (99,9%) и As (99,999%) в стехиометрическом соотношении загружали в размольную чашу. Компоненты размалывали в вибрационной мельнице в режиме пяти циклов по пять минут с частотой 30 Гц. Тигли вместе с запрессованным материалом заваривали в стальных контейнерах при помощи аргонно-дуговой сварки. Отжиг материала проводили при температурах 900 и 950 °С. Все процессы, связанные с синтезом материала, кроме отжига и механоактивации, проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Методом Le Bail были уточнены параметры ячейки кристаллической решетки полученных соединений $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$: $a, b = 3.87520(17)$ Å и $c = 13.0992(7)$ Å, $R_p = 7.86\%$, $wR_p = 10.40\%$ и $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$: $a, b = 3.8942(8)$ Å и $c = 13.379(3)$ Å, $R_p = 6.385\%$, $wR_p = 8.53\%$ Эти значения совпадают с расчёты данными из статьи $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$: $a, b = 3.8778$ Å и $c = 13.1088$ Å, $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$: $a, b = 3.8970$ Å и $c = 13.4170$ Å [2].

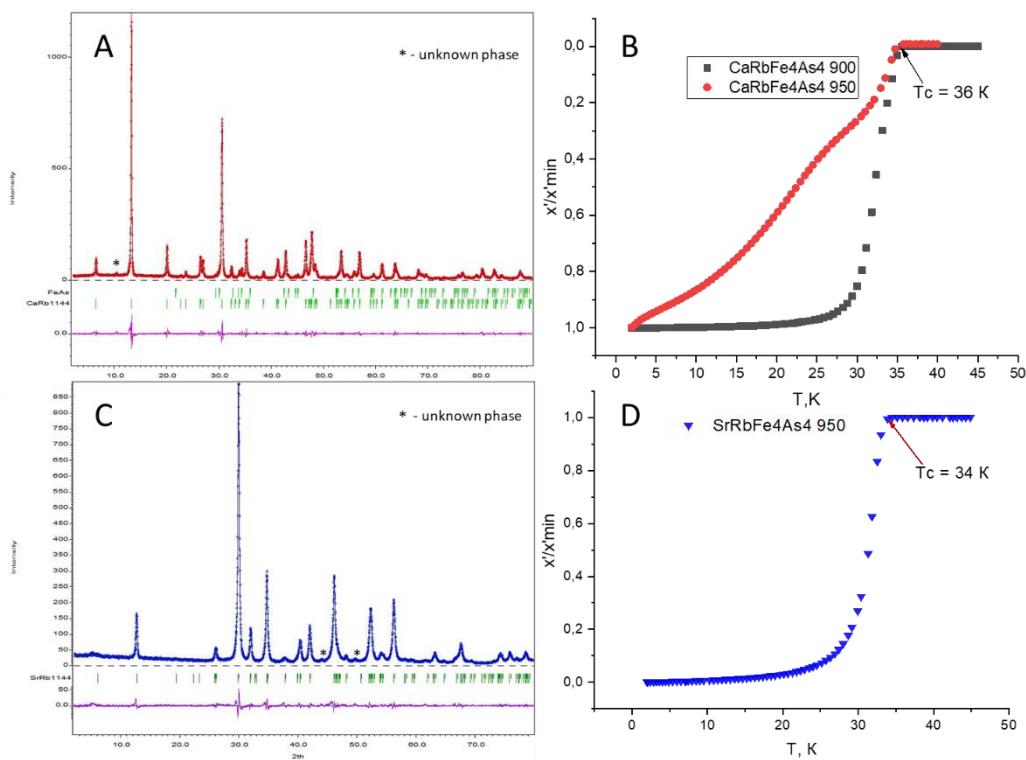


Рис. 1. A,C) Уточненная методом Le Bail дифрактограмм соединений $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ (A) и $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$ (C) в программе Jana2020; B,D) зависимость магнитной восприимчивости $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ (B) и $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$ (D) от температуры в нулевом поле.

Из рисунка 1 В видно, что T_c $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ не зависит от температуры отжига, что нельзя сказать о форме кривой, которая имеет два сверхпроводящих перехода соответствующих фазам CaRb1144 и RbFe_2As_2 . Для фазы $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$ выбранные параметры синтеза оказались оптимальными. Сверхпроводящий переход (рис. 1 D) достаточно узкий и по мере уменьшения температуры сопротивление становится равным нулю.

Таким образом, в рамках данной работы были синтезированы и охарактеризованы однофазные поликристаллические порошки $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ и $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-12-00307, с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

[1] S.J. Singh et al. *Superconductor Science and Technology*. 33(2) (2019) 025003.

[2] A. Iyo et al. *Journal of the American Chemical Society*. 138(10) (2016) 3410-3415.

Межмолекулярные нековалентные взаимодействия в кристаллических структурах органических перренатов

Новиков А.П.^{1,2}, Волков М.А.², Герман К.Э.², Григорьев М.С.²

¹*Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Россия*

tony.novickoff@yandex.ru

В данной работе синтезированы и описаны структуры десяти новых солей рениевой кислоты с катионами: диметилпиразолия (соединение **1**), 3-метилпиразолия (соединение **2**), пиколиния (соединение **3**), пиперидиния (соединение **4**), пирролидиния (соединение **5**), пиразиния (соединение **6**), триазолия (соединение **7**), пиримидиния (соединение **8**), пиридазиния (соединение **9**) и пиперазиния (соединение **10**). Для сравнительного термического анализа отобрано восемь новых солей и синтезировано два ранее известных соединения: перренат гуанидиния (соединение **11**) и перренат глицинина (соединение **12**). Детально исследована кристаллическая структура этих соединений, а межмолекулярные нековалентные взаимодействия проанализированы методом поверхности Хиршфельда. Показано, что основной вклад во взаимодействие органических перренатных катионов обусловлен межмолекулярными контактами типов $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$, тогда как в анионах основной вклад обусловлен взаимодействиями $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$.

В работе получено одиннадцать новых кристаллических структур перренатов азотистых гетероциклов. Для 3-метилпиразолия были получены две модификации перренатов в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ (**2a**) и триклинной $P-1$ (**2b**). В данной работе использовались как ароматические, так и насыщенные гетероциклы в органических фрагментах, а катионы подробно перечислены на рис. 1. Во всех структурах, кроме **10**, соотношение катиона к аниону составляет 1 к 1. Стоит отметить, что в **3** асимметричная единица содержит два пиколиниевых фрагмента, но только один из них протонирован у атома азота, а другой находится в цвиттер-ионной форме.

Анион-π взаимодействия были выявлены в шести из восьми структур, содержащих ароматические фрагменты, тогда как анион-анионные взаимодействия типа $\text{Re}-\text{O}\cdots\text{Re}$ наблюдались в четырех из 11 структур. В солях пиперазиния и триазолия были выявлены ранее неизвестные подтипы 2D-сеток, состоящих из взаимодействующих тетраэдрических перренат-анионов. Было выявлено, что тип нековалентных взаимодействий в полученных структурах связан со степенью протонирования и упаковкой молекул в кристалле. Увеличение соотношения анион/катион приводит к образованию анион-···анионных взаимодействий типа двойного замка. В **2b**, в отличие от **2a**,

образование анион-···анионных взаимодействий сопровождается понижением симметрии структуры. Положение атома азота в ароматическом кольце тоже может оказывать влияние: в структуре с пиразинием (6) (пара-положение атомов азота в кольце) анион-···анионные взаимодействия отсутствуют, в структурах с пиридинием (8) и пиридазинием (9) (ортого- и мета-положения соответственно) взаимодействия присутствуют.

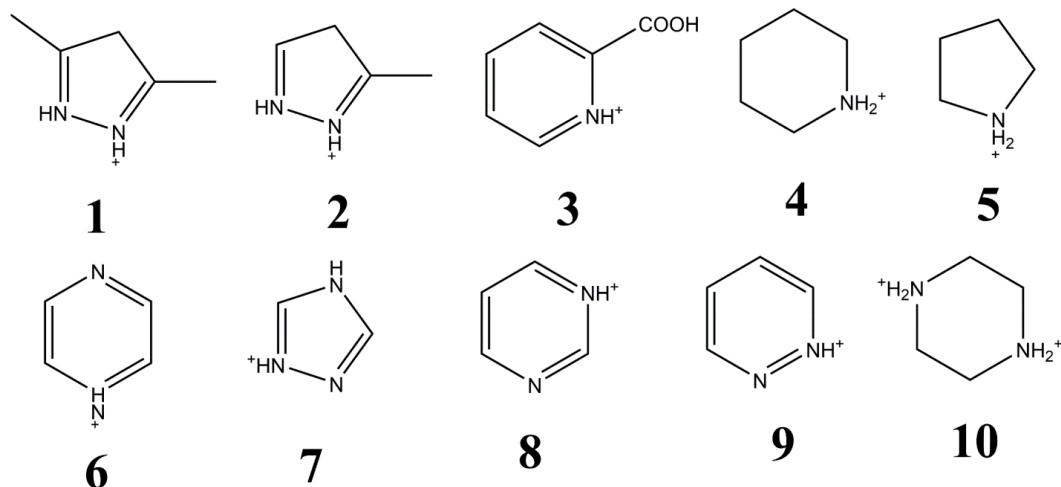


Рис. 1. Список органических катионов, использованных в работе.

На основе термохимического анализа предполагается, что наличие анион-анионных взаимодействий $\text{Re}-\text{O}\cdots\text{Re}$ оказывает дополнительное стабилизирующее действие на кристаллическую структуру и влияет на ротекание фазовых переходов в перренатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01068.

**Синтез аналогов минерала атласовит
(AM)Cu₆MXO₄(SO₄)₅Cl,
AM = K, Rb, Cs; M = Fe, Al, Cr; X = Sb, Bi**

Пашков Г.А.¹, Бердоносов П.С.¹

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

grigorii.pashkov@chemistry.msu.ru

Сложный сульфат-хлорид состава $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$, по всей видимости, изоструктурный минералу атласовит $KCu^{+2}_6Fe^{+3}Bi^{+3}O_4(SO_4)_5Cl$, был синтезирован и исследован в работах [1,2] как низкоразмерный магнетик на основе меди (II), атомы которой формируют так называемую квадратную решётку кагомэ (рис. 1б).

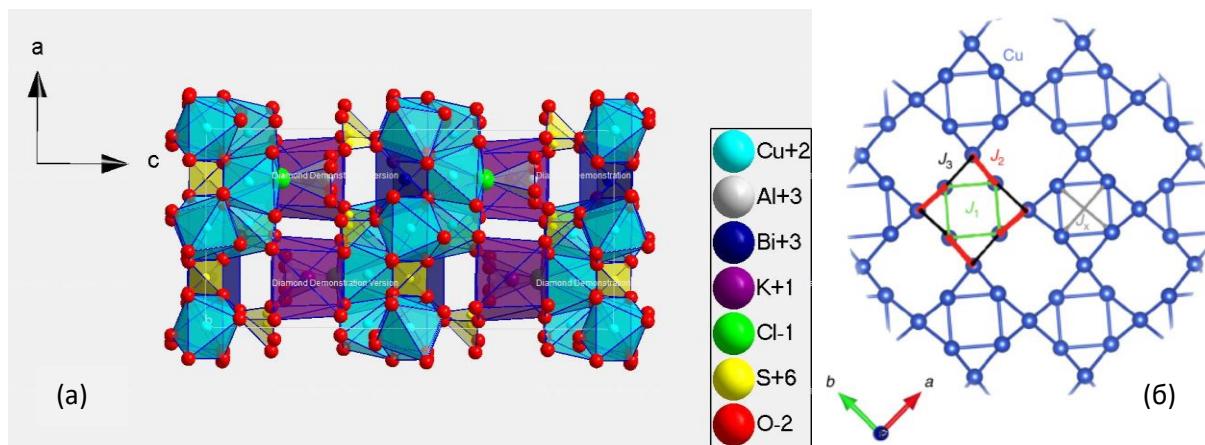


Рис. 1. (а) Структура $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$ в проекции вдоль оси b .
(б) Подрешётка атомов меди (II) с обозначением магнитных взаимодействий.

В данной работе получен и методом порошковой рентгеновской дифракции охарактеризован ряд соединений-аналогов атласовита $KCu_6FeBiO_4(SO_4)_5Cl$ с замещением позиций щелочного металла и обоих трёхвалентных катионов в различном сочетании согласно табл. 1; проведён сравнительный анализ синтетических подходов (отжиг на воздухе, отжиг в запаянной ампуле, гидротермальный синтез) с точки зрения направленного полученияmonoфазного образца.

Табл. 1. Синтезы в системе $(AM)Cu_6MBiO_4(SO_4)_5Cl$. “+” – по данным РФА наблюдается образование атласовитоподобной фазы, “–” – атласовитоподобной фазы не обнаружено, “+*” – изучено образование твёрдого раствора замещения $KCu_6AlSb_xBi_{1-x}O_4(SO_4)_5Cl$, $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$.

AM	M	Al	Cr	Fe
	Li			–
	Na			–
	K	+*	+	+
	Rb			+
	Cs			+

Показано образование атласовитоподобной фазы в случае твёрдого раствора $KCu_6AlSb_xBi_{1-x}O_4(SO_4)_5Cl$ при $x \leq 0,50$. Для $(AM)Cu_6FeBiO_4(SO_4)_5Cl$, $AM = K, Rb, Cs$, а также $KCu_6AlSb_xBi_{1-x}O_4(SO_4)_5Cl$ ($x = 0,25, 0,50$) установлены параметры элементарных ячеек (табл. 2).

Табл. 2. Параметры ячеек $(AM)Cu_6FeBiO_4(SO_4)_5Cl$, $KCu_6AlSb_xBi_{1-x}O_4(SO_4)_5Cl$ ($x = 0,25, 0,50$). Пространственная группа $P4/ncc$.

параметры	$(AM)Cu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$			$KCu_6AlSb_xBi_{1-x}O_4(SO_4)_5Cl$	
	K	Rb	Cs	$x = 0,25$	$x = 0,50$
$a, \text{\AA}$	9,784(5)	9,775(9)	9,781(4)	9,749(4)	9,743(4)
$c, \text{\AA}$	20,48(1)	20,99(2)	21,35(2)	20,418(12)	20,409(13)
$V, \text{\AA}^3$	1960(2)	2006(4)	2043(2)	1940,7(2)	1937,5(2)

[1] F. Masayoshi et al. *Nature Communications* 11(1) (2020) 1–7.

[2] T. Goto, F. Masayoshi, M. Setsuo. *Interactions* 245(1) (2024).

Синтетические оуэнситы с медью и железом: потенциальные термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью

Полевик А.О.¹, Соболев А.В.^{1,2}, Пресняков И.А.^{1,2}, Лысенко К.А.^{1,3},
Кульбачинский В.А.⁴, Шевельков А.В.¹

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова 119234, Москва, Россия

²Университет МГУ-ППИ в Шеньчжэне, 518172, Шеньчжень, Китай

³НИУ Высшая школа экономики, 117312, Москва, Россия

⁴Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия

a.o.polevik@mail.ru

В последние годы активно ведётся поиск новых термоэлектрических материалов, которые создаются на основе синтетических аналогов медь-сульфидных минералов. Такие материалы имеют ряд преимуществ: они нетоксичны и содержат элементы, широко распространённые в природе. Кроме того, транспортные свойства этих материалов можно оптимизировать путём варьирования катионного состава [1].

В данной работе были изучены синтетические аналоги минерала оуэнсита $(\text{Ba},\text{Pb})_6(\text{Cu},\text{Fe},\text{Ni})_{25}\text{S}_{27}$. Впервые синтезированы поликристаллические оуэнситы составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$, где $8 < x \leq 25$. Установлено, что однофазная область в диапазоне составов $8 < x < 18$. Зависимость параметра элементарной ячейки оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ от содержания железа имеет несколько линейных участков. Это может указывать на структурные особенности на разных участках ряда твердых растворов, которые могут оказывать влияние на термоэлектрические свойства.

Методом химического транспорта с иодом были получены монокристаллы оуэнситов в диапазоне составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8 - 25$). С помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов было установлено, что оуэнсит кристаллизуется в кубической сингонии. Атомы переходных металлов находятся в октаэдрическом окружении атомов серы в позиции 1b и в тетраэдрическом — в позиции 24m. При этом для любых составов позиция 1b заселена только железом, а в позиции 24m смешаны медь и железо.

Для оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ с $x = (9 - 17)$ были записаны ^{57}Fe мессбауэровские спектры при комнатной температуре. Анализ зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий от состава показал, что средняя степень окисления железа и степень искажения тетраэдров $(\text{Fe}/\text{Cu})\text{S}_4$ уменьшаются с увеличением содержания железа.

В рамках работы проведены измерения термоэлектрических свойств оуэнситов составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 11, 13, 15, 17$) в диапазоне температур $T = 123 - 323$ К. Образцы составов $x = 9, 11$ оказались полупроводниками р-типа, тогда как образцы $x = 13, 15, 17$ – полупроводниками н-типа. В этом температурном диапазоне значения фактора мощности невелики, что позволяет достичь максимального значения $ZT_{\max} = 0.002$ при $T = 323$ К для соединения $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$. Однако, уменьшающиеся с ростом температуры крайне низкие значения теплопроводности ($\kappa \approx 0.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) для всех образцов указывают на возможность достижения высоких значений термоэлектрической добротности при более высоких температурах. Мы связываем низкую теплопроводность с наличием в кристаллической структуре оуэнсита тяжелых атомов бария, находящихся в достаточно крупных пустотах (рис. 1). На таких атомах может эффективно рассеиваться тепло, что приводит к понижению фононного вклада в теплопроводность [2].

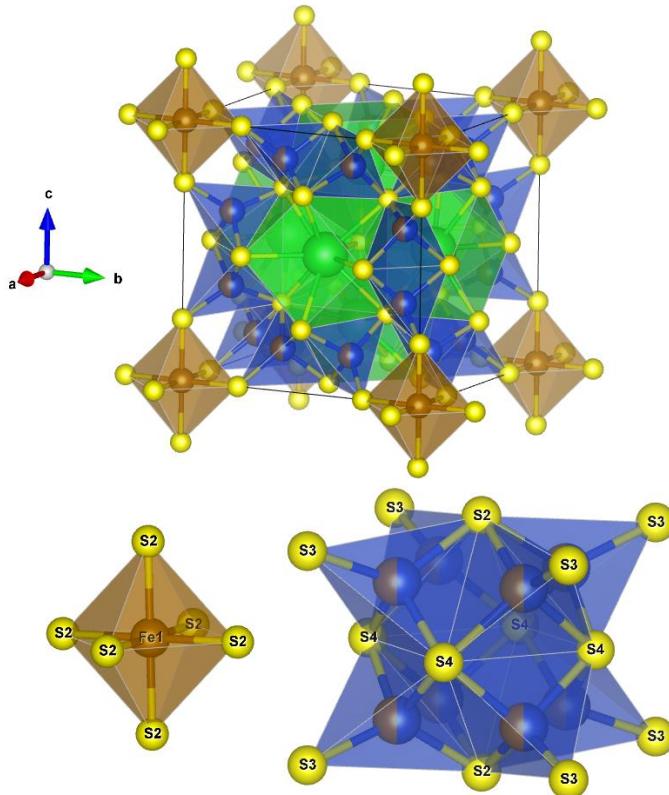


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$. Отдельно показан октаэдр Fe_1S_6 и «кластер» из восьми тетраэдров $\text{Cu}_2/\text{Fe}_2\text{S}_4$.

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

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

[2] B.C. Sales, D.W.R.K. Mandrus, R. K. Williams. *Science* 272 (1996) 1325-1328.

ВаAg_{1,8}Bi₂ и ВаAu_{1,8}Bi₂ висмутсодержащие аналоги Fe-ВТСП семейства 122: синтез, структура, электронное строение

Рахманов Е.О.^{1,2}, Шилов А.И.^{1,2}, Дегтяренко А.Ю.², Лысенко К.А.¹,
Кузнецов А.Н.¹, Морозов И.В.¹, Шевельков А.В.¹.

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

²Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Москва, Россия

ra-jenya@yandex.ru

Железосодержащие сверхпроводники, открытые в 2008 году, вызвали огромный интерес и стимулировали поиск соединений с похожим составом и строением. В последнее время получили висмут-содержащие аналоги с выраженным спин-орбитальным взаимодействием и, как следствие, ожидаемыми топологически обусловленными свойствами. Среди висмутидов, сходных по составу со сверхпроводящими ферроарсенидами, можно выделить соединения со стехиометрией $AETM_2Bi_2$, где AE - ІІІЭ, TM – d - металл.

Полученные в этой работе монокристаллы $Ba(TM)_{1,8}Bi_2$ ($TM=$ Au, Ag) синтезировали из расплава собственных компонентов с соотношением реагентов $Ba:(Au; Ag):Bi = 1:2:8$. Приготовление навесок выполняли в сухом аргоновом боксе. Реагенты помещали в алюндовый тигель, который заваривали в атмосфере аргона в ниобиевый контейнер. Контейнер запаивали при пониженном давлении в вакуумированную кварцевую ампулу. Ампулу нагревали в печи до температуры 1050 °C, выдерживали 24 часа, а затем охлаждали со скоростью 3 °C/ч до температуры 400 °C. Тигель извлекали и аккуратно раскалывали, после чего избыток висмута удаляли центрифугированием при 400 °C. В результате были получены пластинчатые монокристаллы $BaAg_{1,8}Bi_2$ и $BaAu_{1,8}Bi_2$ с линейными размерами до 7 мм и до 5 мм соответственно.

Химический состав кристаллов, установленный методом РСМА, оказался равным $Ba_{1,06(3)}Ag_{1,81(2)}Bi_{2,13(4)}$ и $Ba_{0,97(5)}Au_{1,80(6)}Bi_{2,23(5)}$. Дальнейшие исследования методом РСА позволили определить структуру $BaAu_{1,8}Bi_2$ и уточнить структуру $BaAg_{1,8}Bi_2$, показав наличие ранее не наблюдавшегося разупорядочения.

Кристаллическая структура обоих соединений является вариантом моноклинного искажения структурного типа $CaBe_2Ge_2$. Кристаллическая структура $BaTM_{1,8}Bi_2$ ($TM =$ Au, Ag) состоит из двух типов слоев: флюоритоподобного $[BiTM]$ и антифлюоритоподобного $[TMBi]$ расположенных перпендикулярно оси с на высоте $z=0,5$ и $z=0$ соответственно. Катионы Ba^{2+} расположены между слоями. Атомы TM в флюоритоподобном слое имеют 80%

заселенность, при наличии вакансии атом Bi немного смещается из соседнего антифлюоритоподобного слоя, что приводит, в свою очередь, к разупорядочению атомов TM в этом слое на две (Ag) или четыре (Au) одинаково занятые чередующиеся позиции. [1].

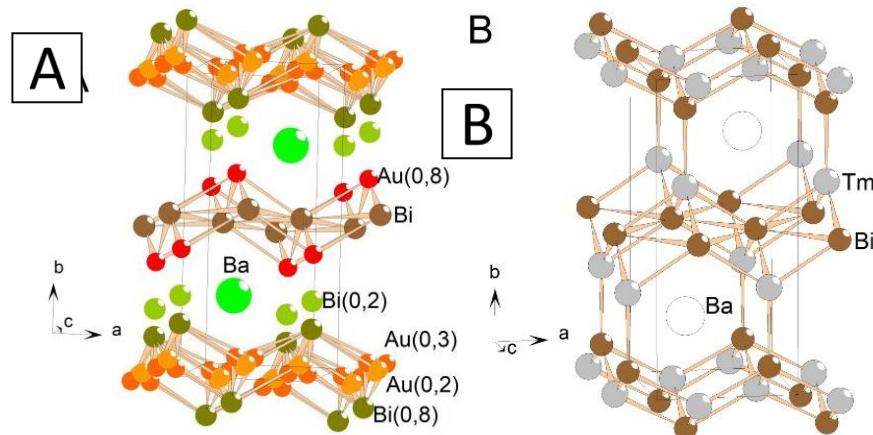


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ с учетом разупорядочения (A); идеализированная структура $\text{Ba}(TM)_{1.8}\text{Bi}_2$ (B).

Известно, что для слоистых ферроарсенидов могут быть характерны протяженные дефекты, представляющие собой удвоения слоя щелочного металла и сдвиг на половину трансляции. Кроме того для аналогичных соединений с селеном была обнаружена сверхструктура. Исходя из таких предпосылок монокристаллы $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

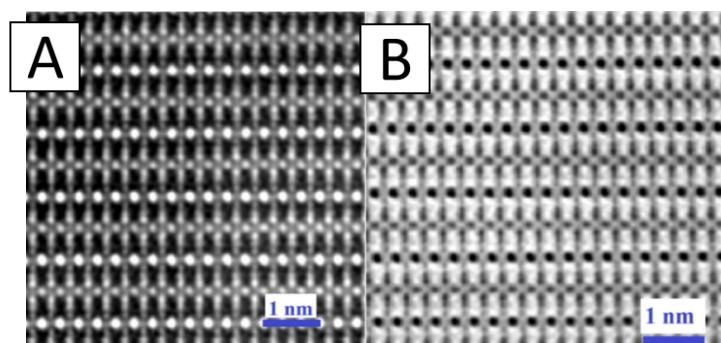


Рис. 2. HAADF STEM (A) и HAADF STEM DF4 (B) изображения атомных слоев $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$.

Проведенные измерения показали, что $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ является ранее неизвестным сверхпроводником, для него были получены основные фундаментальные характеристики, а именно, первое и второе критические поля, параметр Гинзбурга-Ландау, плотность критического тока и его поведение в зависимости от магнитного поля и температуры.

[1] L. Morgan et al. *Materials* 16(19) (2023) 6421.

Синтез и исследование растворимости двойной соли Np(V) состава $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$

Тетерин Ю.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Шаульская М.Д.,
Цымбаренко Д.М., Романчук А.Ю.

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

iurii.teterin@chemistry.msu.ru

Атомные электростанции (АЭС) – высокоэффективный и экологически чистый источник энергии, который становится все более актуальным в свете дефицита природных энергетических ресурсов. Проблемой, требующей серьезного внимания при эксплуатации АЭС, является обеспечение безопасного захоронения радиоактивных отходов (РАО). Перспективными вариантом является глубинное захоронение в различных геологических формациях, для обеспечения безопасности которых в случае чрезвычайных ситуаций необходимо знание миграционного поведения различных радионуклидов. Состав фаз и термодинамические константы – это основная информация, необходимая для моделирования миграции радионуклидов. ^{237}Np является долгоживущим радионуклидом, входит в состав РАО и вносит существенный вклад в их общую активность. Карбонат-анионы и катионы щелочных и щелочноземельных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред. В литературе упоминается возможность формирования двойных карбонатов Np(V) с щелочноземельными металлами [1] из растворов, однако структура и свойства данных соединений не исследованы. Термодинамические константы, описывающие поведение двойных карбонатов Np(V) в растворах и необходимые для предсказания миграции нептуния в условиях окружающей среды также отсутствуют в литературе. Таким образом, целью данной работы является направленный синтез соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и исследование процесса его растворения в водных средах с последующим расчетом произведения растворимости (K_{sp}).

Двойной карбонат Np(V) с кальцием был синтезирован методом ионного обмена твёрдой фазы субстрата $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ с 0,1 М раствором CaCl_2 . Двойной карбонат Np(V) с натрием был предварительно получен путём осаждения Np(V) из раствора в избытке NaHCO_3 [2]. Полученный осадок отделялся от раствора, промывался водой и помещался в 0,1 М раствор CaCl_2 на 5 дней. Полученная твердая фаза была охарактеризована с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (РЭМ/ЭДС), рентгеновской дифракции (РФА) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS). В результате наблюдалось образование слоистого соединения двойного карбоната Np(V) состава $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$,

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

с *I*-центрированной орторомбической ячейкой с параметрами $a = 18,85 \text{ \AA}$, $b = 4,88 \text{ \AA}$, $c = 4,34 \text{ \AA}$.

Растворимость $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ была исследована в режиме недосыщения. Твёрдая фаза помещалась на дно флаконов с растворами 0,01 М NaClO_4 , насыщенными углекислым газом, с различными значениями рН в диапазоне 6 – 10. В процессе растворения фазы проводился постоянный контроль концентрации Np в растворе над осадком методом жидкостно-сцинтиляционной спектрометрией (ЖСС), концентрации кальция методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП МС). Физико-химические формы нептуния в растворе устанавливались с использованием спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне. Установлено, что в диапазоне рН 6 – 8 концентрация нептуния понижается с $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ до $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, доминирующей формой нептуния в растворе является NpO_2^+ . С ростом значений рН наблюдается образование карбонатных комплексов нептуния $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ и слабое влияние рН на концентрацию нептуния, возрастающей до $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. С использованием полученных значений концентраций нептуния, кальция и карбонатов в растворе, было рассчитано произведение растворимости в диапазоне рН 6 – 8, которое составило $\lg K_{\text{sp}} = -13,71 \pm 0,31$.

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

[1] Ю.В. Волков, Г.И. Висящева, И.И. Капушков. *Радиохимия* 3 (1979) 673-681.

[2] Anastasiia S. Kuzenkova et al. *Inorganic Chemistry* 62 (2023) 21025-21035.

Поиск и изучение новых хлоровисмутатов(III) гомопиперазина

Фролов С.В.¹, Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.^{2,3},
Шевельков А.В.¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
1001000, Москва, Россия

semenfrol222@yandex.ru

Интерес к исследованию новых гибридных галогенометаллатов 14-15 групп (Sn^{+2} , Pb^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3}) вызван широким кругом их потенциальных функциональных свойств, таких как эффективное светопоглощение, сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм, привлекательная широкополосная люминесценция, которая, в том числе, была недавно обнаружена у производных висмута(III) и характеризуется большими стоксовыми сдвигами и высокими квантовыми выходами. [1] При этом галогеновисмутаты(III) являются наименее токсичными представителями органо-неорганических галогенометаллатов. [2] Поэтому дальнейший поиск и изучение подобных соединений может привести к появлению новых материалов для создания более продвинутых белых светодиодов, фотосенсоров, рентгеновских детекторов.

Проблемой направленного синтеза гибридных галогенометаллатов является отсутствие установленных корелляций между условиями синтеза, структурой продукта и свойствами. В данной работе мы представляем результаты систематического поиска новых потенциальных люминесцентных хлоридных комплексов висмута(III), в которых органической составляющей является катион 1,4-диазоциклогептана (гомопиперазин, Нріре).

Поисковые синтезы хлоровисмутатов(III) проводились кристаллизацией из водных растворов HCl , при этом варьировались концентрации кислоты и реагентов. Было выявлено 6 новых фаз. Для двух из них удалось установить кристаллическую структуру. Была установлена корелляция между условиями синтеза и фазовым составом продуктов реакции.

При стехиометрическом соотношении $\text{Bi}:\text{Нріре} = 1:1$ наблюдалось образование фазы $(\text{НріреH}_2)[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде. Анионная подструктура соединения $(\text{НріреH}_2)[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ представляет собой дискретный биоктаэдрический анион $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, в котором два октаэдра сочленены по общему ребру. Трехмерная супромолекулярная структура образуется за счет формирования водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$,

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

Н-Н···О и контактов Cl···Cl. Для данного соединения оценена ширина запрещенной зоны, значение которой составило 3.35 эВ и 3.25 эВ по прямозонной и непрямозонной моделям, соответственно. Кроме того, при 77 К обнаружена фотолюминисценция с двумя полосами эмиссии (максимумы – 750 и 460 нм). По данным термогравиметрического анализа температура начала разложения (НріреЩ₂)[Bi₂Cl₁₀]·H₂O составила 50 °С, что соответствует удалению кристаллосольватной воды. Строение комплекса также подтверждено ИК-спектроскопией.

В соединении (НріреЩ₂)₂{Bi₄Cl₁₆} присутствует новый тип псевдо-1D анионной подструктуры – {Bi₄Cl₁₆}⁴⁻. Из данных рентгеноструктурного анализа следует наличие контактов Bi···Cl длиной 3.2995(13) и 3.4163(13) Å, что больше суммы ионных радиусов и значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Данный тип контактов можно отнести к вторичному взаимодействию. Таким образом, атомы Bi имеют КЧ 5 и координационное окружение с геометрией квадратной пирамиды в первой координационной сфере и КЧ 7 с учетом вторичных взаимодействий. С их учетом строение структурного мотива представляет собой геометрию сильно искаженного кластера кубанового типа. Между собой кубаноподобные фрагменты сочленяются четырьмя μ_2 -мостиковыми лигандами Cl таким образом, что у каждого атома Bi остается по два терминальных лиганда.

- [1] K. Zhou et al. *Advanced Functional Materials* (2024) 2411671.
[2] S. Attique et al. *Advanced Science*. 7(13) (2020).

Структурные особенности семейства теллурит-галогенидов празеодима

Чегодин С.В.¹, Киреев В.Е.², Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксёнов С.М.²

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

² ФИЦ Кольский научный центр РАН,
184209, Апатиты, Мурманская обл., Россия

chegodinsv@my.msu.ru

Теллурит-галогениды РЗЭ (а также родственные им селенит-галогениды) образуют многочисленное семейство, структуры многих из которых построены чередованием слоев состава $[(\text{Ln},\text{M})_{12-x}(\text{ChO}_3)_{12}]$ или $[(\text{Ln},\text{M})_5(\text{ChO}_3)_4]$ ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Ln}$ или некоторые другие одно- или двухвалентные катионы) со слоями, образованными галогенид-анионами, либо с более сложными металл-галогенидными слоями (построенными по типу FeSe , CsCl и NaCl). Большая часть этих соединений получена кристаллизацией из раствора в расплаве галогенидных флюсов [1-3]. Отмечено, что при использовании в качестве флюсов смесей галогенидов двух металлов, состав продукта может включать либо один, либо несколько компонентов.

Несмотря на разнообразие структур и составов, это семейство исследовано весьма выборочно. Настоящая работа продолжает систематические исследования теллурит-хлоридов и бромидов празеодима.

В случае двухкомпонентных флюсов на основе галогенидов щелочных металлов наблюдается возможное образование соединений, содержащих в составе слоёв один катион (как правило, с наибольшим радиусом), так и оба металла (исключая натрий, катион которого в присутствии других катионов не входит в состав образующихся теллурит-галогенидов). В частности, при использовании флюсов $\text{KX} - \text{CsX}$ имеет место образование кристаллов наиболее сложного состава с упорядоченным распределением K^+ (частично замещает Pr^{3+} в металл-теллуритных слоях) и Cs^+ (располагается только в металл-галогенидных слоях).

При использовании двухкомпонентных флюсов на основе CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) наблюдается, как правило, образование теллурит-галогенидов РЗЭ – кадмия. Однако, при использовании флюса $\text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$ наблюдается «фазовая сегрегация» с образованием кристаллов двух сортов, содержащих только один сорт катионов: тетрагональных состава $([\text{Pr}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}])$ и моноклинных состава $([\text{SrPr}_4(\text{TeO}_3)_4]\text{Cl}_6)$. Для последнего соединения кристаллы более низкого качества были получены ранее с использованием в качестве реакционного флюса SrCl_2 . Соединения с таким же политипом состава $[\text{SrLn}_4(\text{TeO}_3)_4]\text{Cl}_6$ описаны для церия, неодима и самария [1].

**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**

При использовании флюсов RbCl , $\text{CsCl} - \text{KCl}$ и $\text{KCl} - \text{CdCl}_2$ впервые получены кристаллы теллурит-галогенида празеодима с вдвое меньшим параметром с элементарной ячейки по сравнению с описанными ранее структурами. Два политипа наблюдали для соединений $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]$ [2].

Результаты рентгеноструктурного анализа полученных соединений приведены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов сложных теллурит-галогенидов празеодима.

Состав по данным РСТА	Параметры элементарной ячейки	Пр. гр.	R_{int}	R, wR
$\text{SrPr}_4(\text{TeO}_3)_4\text{Cl}_6$	$a = 10.4075(3) \text{ \AA}$ $b = 5.7144(0) \text{ \AA}$ $c = 17.2778(5) \text{ \AA}$ $\beta = 105.862(3)^\circ$	$P12/c1$	4.03	2.63 2.75
$[\text{Pr}_{11.5}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cs}_{5.5}\text{Br}_{16}]$	$a = 16.2479(3) \text{ \AA}$ $c = 26.6336(6) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	8.07	3.09, 3.68
$[\text{Pr}_{11.472}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{K}_{5.584}\text{Br}_{16}]$	$a = 16.1472(2) \text{ \AA}$ $c = 25.7068(3) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	6.71	2.21 2.32
$[\text{Pr}_{11.386}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Rb}_{5.842}\text{Br}_{16}]$	$a = 16.1945(4) \text{ \AA}$ $c = 26.0087(5) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	9.79	3.30, 2.98
$[\text{Pr}_{11.402}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cs}_{5.542}\text{K}_{0.242}\text{Br}_{16}]$	$a = 16.2545(2) \text{ \AA}$ $c = 26.5787(3) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	5.77	2.47, 2.41
$[\text{Pr}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cs}_4\text{Br}_{16}]$	$a = 16.1980(3) \text{ \AA}$ $c = 26.5438(6) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	4.75	2.58, 2.45
$[\text{Pr}_{11.42}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cs}_{5.74}\text{Cl}_{16}]$	$a = 16.0954(2) \text{ \AA}$ $c = 25.7295(2) \text{ \AA}$	$I4/mcm$	3.09	1.89, 2.16
$[\text{Pr}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Cd}_6\text{Cl}_{24}]$	$a = 16.1556(2) \text{ \AA}$ $c = 13.0122(0) \text{ \AA}$	$P4/nbm$	2.96	2.44, 3.72

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РНФ 20-77-10065-П.

[1] D.O. Charkin et al. *Journal of Solid State Chemistry* 320 (2023) 123822.

[2] I.D. Kharitonov et al. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2014) 3140-3146.

[3] D.O. Charkin D.O et al. *Symmetry* 14 (2022) 2087.

Синтез и изучение локальной структуры твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_3$

Чепрасова Д.С., Лиханов М.С.

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

daria.cheprasova@chemistry.msu.ru

Интерметаллиды образуют обширный класс соединений, обладающих разнообразными областями применения. В частности, интерметаллиды активно изучают в качестве термоэлектриков – соединений, которые способны преобразовывать электрическую энергию в тепловую, и наоборот. Подобные свойства проявляют интерметаллиды с полупроводниковым или близким к полупроводниковому типом проводимости [1]. Примеры веществ с высокой термоэлектрической активностью можно найти среди представителей структурного типа IrIn_3 . Свойства последних напрямую определяются концентрацией валентных электронов. Связь между электропроводящими свойствами и электронным строением вещества можно проследить с помощью зонной структуры соединения. В частности, у 17-электронных соединений данного структурного типа уровень Ферми расположен в вершине валентной зоны, в то время как у 18-электронных в зоне проводимости. Количество валентных электронов в соединении можно менять путём замещения одних металлов на элементы из других групп (с другим количеством валентных электронов) [2].

Объектом нашего научного внимания стало соединение изучаемого структурного типа – CoGa_3 . Согласно теоретическим и экспериментальным данным CoGa_3 – металлический проводник. Однако при уменьшении количества валентных электронов, например, с помощью замещения атомов кобальта на марганец возможно сместить уровень Ферми в область близкую к запрещенной зоне или в область высокой плотности состояний, что благоприятствует высокой термоэдс (коэффициенту Зеебека).

В данной работе мы осуществили синтез поликристаллических образцов твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_3$, была определена область гомогенности, а также были выращены кристаллы из расплава избытка галлия. В частности было показано, что содержание марганца в кристаллах твердого раствора заметно отклоняется от исходного соотношения Co:Mn (рис. 1).

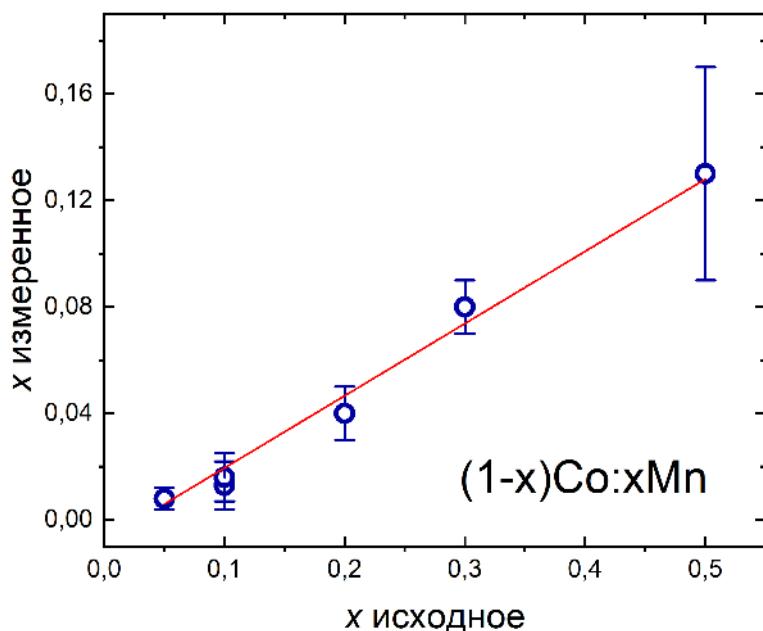


Рис. 1. Зависимость определённого методом ЛРСА состава кристаллов твердого раствора $Co_{1-x}Mn_xGa_3$ от исходного соотношения металлов.

Для установления характера локальной кристаллической структуры при замещении кобальта на марганец в $CoGa_3$ один из образцов был исследован методом спектроскопии ЯКР на ядрах ^{69}Ga .

В докладе будут подробно обсуждены детали синтеза, зависимость состава кристаллов от исходного содержания металлов и детали локального кристаллического строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-13-00006.

[1] A.V. Shevelkov. *Russian Chemical Reviews* 77(1) (2008) 1-19.

[2] М.С. Лиханов, А.В. Шевельков. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 12 (2020) 2231-2255.

Ab-initio предсказание и направленный синтез новых родственных интерметаллидов в системе R–Ni–Si

Шуев Н.В., Халания Р.А., Шевельков А.В.

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

nikita.shuev@chemistry.msu.ru

В рамках работы выполнены квантовохимические вычисления для группы теоретических соединений трех родственных структурных типов $ZrCrSi_2$, $Zr_4Co_4Ge_7$ и $Nb_2Cr_4Si_5$ [1-3] в системе R–Ni–Si (R = Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W). На основании полученных данных провели оценку энергии образования и осуществили направленный поисковый синтез интересующих соединений.

Структурные типы $ZrCrSi_2$ и $Nb_2Cr_4Si_5$ характеризуются пространственными группами $Pbam$ и $Ibam$ соответственно, а соединения структурного типа $Zr_4Co_4Ge_7$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$. Все три структурных типа являются родственными и содержат общие структурные фрагменты $CuAl_2$ и Mn_5Si_3 .

Квантовохимические вычисления проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов для остевых оболочек и базиса плоских волн для валентного пространства. При расчетах применяли обменно-корреляционный функционал PBEsol. Критерием сходимости выступало изменение энергии менее 10^{-5} эВ.

В качестве методики синтеза интересующих соединений был выбран метод роста монокристаллов в расплаве индия с использованием алундового тигля в вакуумированной кварцевой ампуле. Соотношение исходных элементов R:Ni:Si:In (R = Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) = 3:3:5:30.

Результаты квантовохимических вычислений и направленного синтеза теоретических соединений будут подробно обсуждены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00006.

- [1] Я.П. Ярмолюк и др. *Кристаллография* 27 (1982) 1090-1093.
- [2] W. Jeitschko. *Naturwissenschaften* 55 (1968) 176.
- [3] П.И. Крипякевич и др. *Кристаллография* 13 (1968) 781-786.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агапов И.В.	33	Дорогов Д.А.	237
Агапов С.А.	278	Досаев В.А.	47
Ануреева М.О.	222	Елин А.Д.	49
Астахов Н.В.	280	Ефремов Р.А.	51
Баронин М.Е.	35	Ефромеев Л.М.	239
Беларева М.А.	282	Жинкина О.А.	166
Беликова Д.Е.	96	Загидуллин К.А.	291
Беломестных И.А.	37	Иванов С.А.	293
Беттельс Е.К.	224	Иванцов А.И.	241
Блинникова Д.А.	226	Игнатов Е.К.	295
Богданова А.П.	98	Ильина Е.В.	297
Болотько А.Е.	227	Исламов М.М.	243
Буздыган А.А.	155	Кабанов Р.В.	299
Булгаков М.И.	157	Казакова К.А.	108
Бурцев Б.С.	229	Кан А.С.	53
Буторлин О.С.	231	Каниболовский А.В.	168
Быков А.В.	233	Карпич Ф.А.	110
Быцкевич Ю.М.	235	Кендин М.П.	245
Вайтиева Ю.А.	284	Киреев В.Е.	301
Вакшин А.И.	159	Клыкова А.П.	247
Васильева Д.Н.	286	Копылова Ю.О.	302
Васюта Е.А.	39	Коржова А.Н.	249
Витковский В.В.	160	Котцов С.Ю.	170
Волкова С.И.	41	Кретов Е.А.	172
Воробьева А.А.	288	Крот А.Д.	55
Гиппиус А.А.	289	Крюков П.П.	251
Голикова М.В.	100	Кубрин Г.Е.	56
Гордеев А.А.	162	Кузнецов К.М.	112
Гребенкина А.А.	102	Куликова О.М.	58
Гу Жосюань	164	Кульгаева А.Р.	174
Гурьянов К.Е.	43	Куприянов А.В.	114
Давиденко Н.К.	104	Кутуков П.С.	116
Дербенев В.А.	106	Лаптин П.Д.	60
Дивицкая Д.А.	45	Лебедев В.Н.	176

Леденев М.М.	304	Полухин М.С.	261
Леонтьев Н.В.	178	Полякова Д.С.	263
Лесных А.А.	62	Рассолова Ю.Р.	196
Листова А.Л.	64	Рахманов Е.О.	318
Лишова-Дворецкая С.Д.	253	Рашитова К.И.	130
Лопатин М.Ю.	66	Родригес Пинеда Р.А.	265
Лскавян Д.Н.	68	Рябчикова М.Н.	198
Лукачева С.М.	306	Самофалов П.С.	200
Львов А.П.	255	Сафиуллина А.Р.	202
Лю Чжипэн	180	Селиверстов Е.С.	81
Малинин Н.М.	118	Семешкина Д.Д.	267
Маркарян А.А.	70, 182	Семина А.А.	132
Марченко А.А.	72	Сердюков И.С.	134
Маханёва А.Ю.	308	Скрипкин Е.В.	83
Медведев А.С.	310	Скрыпник М.Ю.	136
Метленков Н.А.	74	Скурихина Д.Д.	138
Мешина К.И.	76	Соломатов И.А.	140
Мещерякова Е.А.	257	Сорокин А.А.	268
Мигулина Е.Е.	184	Спасская С.А.	85
Мисютин В.А.	186	Сюнякова С.М.	87
Михайлов Г.С.	120	Ся Цзытянь	142
Можаров Я.М.	122	Тетерин Ю.А.	320
Морозова П.А.	188	Ткаченко Д.С.	89
Мурашко А.М.	190	Устюжанинов А.Н.	270
Никандров Н.М.	124	Фролов С.В.	322
Новиков А.П.	312	Фрундиня В.С.	204
Одинаева А.Т.	192	Фэн Синъянь	206
Пашков Г.А.	314	Хафизов А.А.	208
Перминова О.И.	78	Хлопкина Е.В.	271
Петрова А.С.	259	Хуан Шуци	209
Пизин М.М.	194	Царькова Ю.И.	273
Плешаков Г.А.	126	Чегодин С.В.	324
Повага Е.С.	128	Чепрасова Д.С.	326
Полевик А.О.	316	Чжао Чжиоань	211
Полевой Л.А.	79	Чжу Чжилинь	213

Чувилева В.М.	91		
Шаврин И.О.	215		
Шаульская М.Д.	144		
Шашков А.В.	146		
Шварцберг М.А.	93		
Шерстобитов А.В.	148		
Ши Сяоюй	217		
Шлыков М.А.	219		
Шокова М.А.	150		
Шуев Н.В.	328		
Эшмаков Р.С.	152		
Яковлева С.А.	275		

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

проводится при финансовой поддержке

МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

грант № 075-15-2021-1353 на реализацию отдельных мероприятий Федеральной
научно-технической программы развития синхротронных
и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры
на 2019-2027 годы

“Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для
материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения
радиоактивных отходов“



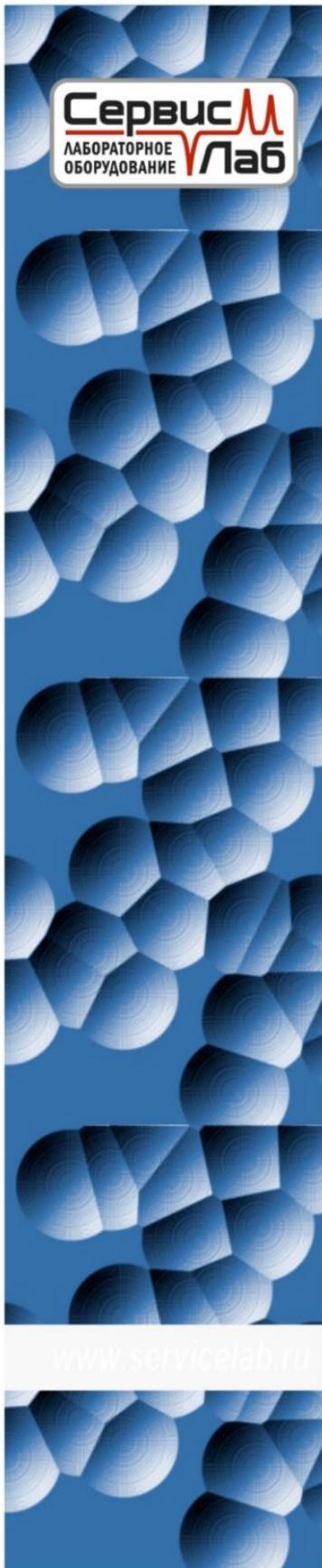
Наши спонсоры:

Центр НТИ “Центр технологий снижения антропогенного
воздействия”

ООО СЕРВИСЛАБ
АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Техническую поддержку осуществляет
компания MESOL

Дизайн обложки: Лиханов Максим Сергеевич
Верстка: Пушкина Ольга Сергеевна
Маханёва Анастасия Юрьевна



Оборудование для
научных исследований и
химического анализа
ведущих мировых производителей

Спектроскопия

оборудование для молекулярной,
атомной спектроскопии и
рентгеновского анализа



Хроматография

системы для газовой хроматографии
и ВЭЖХ, приставки для ввода проб,
специализированные анализаторы



Криогеника

сверхпроводящие магниты и
системы измерения физических
свойств материалов



Термоанализ

приборы для калориметрии,
термогравиметрии и
термомеханического анализа



Электрохимия

Электрохимические анализаторы,
потенциостаты, гальваностаты, ...

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963


PerkinElmer
For the Better


AB SCIEX


CRAYC
TECHNOLOGIES


CRYOGENIC
CRYOGENIC LIMITED



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ 
www.spectro-systems.ru

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

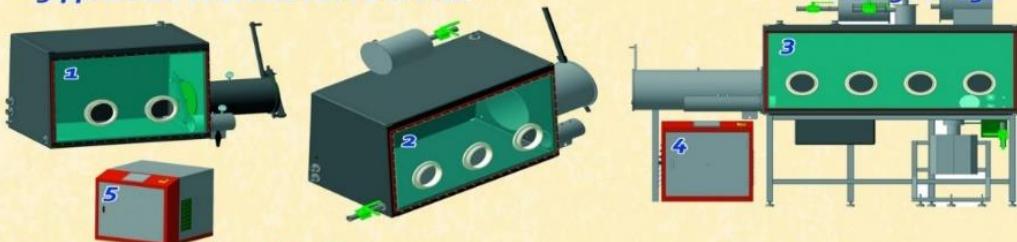
Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное собственное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

- 1. Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
- 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 (AC), 50 Гц

Предельная мощность

- 3000 Вт

Рабочий газ

- N₂, Ar, He, инертные газы

Управляющий газ

- сжатый воздух или инертный газ

Регенерационный газ

- смесь рабочего газа с водородом

Содержание воды и кислорода
при стандартных условиях (200С, 1 атм)

- не более 1 ррт

Вакуумирование шлюза - до 100 Па



Датчик содержания воды MITCHELL

Датчик содержания кислорода GNL-B5

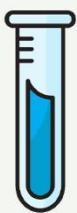
Реализованные проекты



АО "Спектроскопические системы"
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д 31
тел/факс: +7 (495) 926-38-48
info@spectro-systems.ru
www.spectro-systems.ru



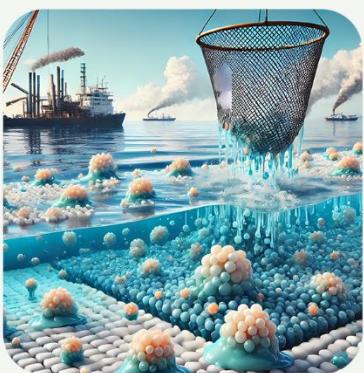
Искусственный фотосинтез – это химический процесс, который биомиметизирует естественный процесс фотосинтеза. В широком смысле относится к любой схеме захвата и последующего хранения энергии солнечного света. Побочные продукты этих реакций являются экологически чистыми. Искусственно фотосинтезированное топливо могло бы быть источником энергии с нейтральным уровнем выбросов углерода.



Пластик, который разлагается: химики разрабатывают биоразлагаемые полимеры, которые могут заменять обычный пластик, разлагаясь быстрее и не загрязняя окружающую среду. Например, полимолочная кислота (PLA) – это пластик, получаемый из природных возобновляемых источников.



Металлы как загрязнители и их очистка. Тяжёлые металлы, такие как ртуть и свинец, часто оказываются в почве и воде из-за промышленных выбросов. Современные методы химической очистки позволяют извлекать такие загрязнители с помощью биосорбентов – материалов, созданных на основе различных природных веществ, таких как водоросли, древесина и другие.



Суперабсорбенты в борьбе с разливами нефти. Некоторые химические соединения, такие как полимерные абсорбенты, способны впитывать нефть и другие углеводороды в воде, превращая их в гелеобразные вещества, которые легко удалить. Это может помочь в очистке морей и рек после нефтяных разливов.