



ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

IX Всероссийская школа-конференция
молодых ученых

ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ

Вторая молодёжная школа
для студентов, аспирантов
и молодых ученых

Россия, Иваново, 20-23 июня 2023 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН
НИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ (ИвГУ)
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**«ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ»**

**IX Всероссийская школа-конференция
молодых ученых**

и

**«ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ»**

**Вторая молодёжная школа
для студентов, аспирантов и молодых ученых
Россия, Иваново, 20–23 июня 2023 г.**

*Мероприятия посвящаются 50-летию образования
Ивановского государственного университета*

Иваново
Издательство «Ивановский государственный университет»
2023

ББК 24.5

О 644

Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энерготехнологии : сборник трудов IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Иваново, 20–23 июня 2023 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2023. – 304 с.

ISBN 978-5-7807-1424-8

В сборник включены статьи участников IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии», которые состоялись на базе Ивановского государственного университета в г. Иваново 20–23 июня 2023 г. Материалы конференции посвящены разным аспектам исследования и использования наноматериалов, проблемам водородной энергетики, химических источников тока.

Издание адресовано студентам, аспирантам, исследователям, работающих в этих областях, а также преподавателям соответствующих разделов физики и химии.

Школы проводятся при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126).

Ответственные за выпуск:

д-р хим. наук, проф. **М. В. Клюев**
канд. хим. наук, доц. **Н. А. Магдалинова**
канд. хим. наук **А. А. Володин**

ISBN 978-5-7807-1424-8

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный университет, 2023

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная промышленность нуждается в специалистах в области создания и исследования наноструктурированных материалов и нанотехнологий. Эти области науки бурно развиваются, и новая информация накапливается весьма быстро. Для обмена новыми знаниями удобно использовать формат конференции с элементами научной школы для молодежи. С одной стороны, «школьники» слушают лекции признанных ученых, а, с другой, выступают сами и могут рассчитывать на консультации специалистов.

С 2005 года подготовка специалистов по нанотехнологиям и наноструктурированным материалам осуществляется в рамках НОЦ «Учебно-научный комплекс «Химическая физика», созданным Институтом проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) и Ивановским государственным университетом. В 2008, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019 и 2021 гг. состоялись восемь школ-конференций «Органические и гибридные наноматериалы».

Важно отметить, что лекции, прочитанные ведущими учеными в рамках школ, были изданы в виде коллективных монографий (их перечень приведен ниже). Эти книги успешно используются студентами и аспирантами, специализирующимися в области создания наноструктурированных материалов и нанотехнологий.

Девятая Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» проводится вместе со Второй школой для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Планируется как очное, так и дистанционное выступление лекторов и докладчиков. Желаем активно и плодотворно провести время, отведенное конференции.

От имени оргкомитета, чл.-корр. РАН В.Ф. Разумов, проф. М.В. Клюев.

Первая школа (19–23 августа 2008 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет» 2008. — 184 с.)

Коллективная монография «Наноструктурированные материалы для запасаения и преобразования энергии» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2008. — 451 с.).

Вторая школа (17–23 августа 2009 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2009. — 208 с.)

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2009. — 344 с.).

Третья конференция с элементами научной школы для молодежи (30 июня – 3 июля 2011 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2011. — 168 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2011. — 308 с.).

Четвертая конференция с элементами научной школы для молодежи (29 июня – 2 июля 2013 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2013. — 140 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2013. — 512 с.).

Пятая конференция с элементами научной школы для молодежи (29 июня – 2 июля 2015 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный

университет», 2015. — 196 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2015 — 676 с.).

Шестая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2017 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2017. — 226 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2017. — 516 с.).

Седьмая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2019 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2019. — 220 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2019 — 376 с.).

Восьмая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2021 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2021. — 260 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2021. — 368 с.).

МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ 3-НИТРОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Абдуллаев М.Г.

Дагестанский государственный университет,
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия
mahram-ivgu@rambler.ru

Каталитические методы синтеза различных биологически веществ занимают в современной промышленности все более важное место. Эта возрастающая роль катализаторов обусловлена их большой практической значимостью для существования и развития производства современного государства [1, 2]. С учетом все нарастающего значения каталитических методов тонкого и промышленного органического синтеза актуальным является дальнейшее изучение и совершенствование методов каталитического синтеза реакцией гидрогенизации. В ряду самих катализаторов также отмечается тенденция к поиску новых катализаторов с уникальными свойствами, в этом ряду особое место занимают органометаллические (наноккомпозитные) катализаторы, или, как еще их называют, металлополимерные катализаторы (МП) [3, 4]. Они представляют собой композитную систему, которая состоит из полимерной основы, как правило, это неразрывимые полимеры, например, катиониты или аниониты, и нанесенный на них металл, в виде растворимой в воде или другом растворителе соли металла. Таким образом, чрезвычайно успешно удастся совместить уникальные свойства гомогенных аналогов, такие как селективность и пр. и гетерогенных аналогов, такие как легкость отделения от реакционной среды, что имеет огромное значение именно в производственных процес-

сах. При этом, как отмечено в работе [5] каталитические системы вышли на совершенно новый уровень синтеза – это органический синтез с «атомарной точностью», который позволяет приблизиться современным химическим производствам к жестким требованиям «зеленой» химии [6, 7]. Особое значение это требование имеет для современных фармацевтических производств и технологий. Некоторые успешные исследования по совершенствованию и модернизации существующих препаративных методов каталитического синтеза азотсодержащих лекарственных веществ приведены в работах [8-10].

Химический метод синтеза 3-аминофталевой кислоты путем восстановления 3-нитрофталевой кислоты протекает в несколько стадий, каждая из которой сопровождается образованием значительных количеств отходов производства (схема 1).

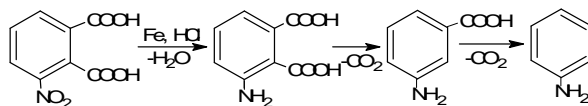


Схема 1. Химический синтез 3-аминофталевой кислоты из нитрофталевой кислоты

Основной нежелательной реакцией является декарбоксилирование фталевой кислоты, особенно при незначительном изменении условий реакции, например, увеличении температуры проведения процесса. При увеличении температуры декарбоксилирование протекает вплоть до первичного ароматического амина – анилина и проведение синтеза становится практически невозможным так как целевой продукт – 3-аминофталева кислота практически не образуется в условиях синтеза. В этой связи, исследование возможности избежать процесс декарбоксилирования представляется интересным с точки зрения каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты из 3-нитрофталевой кислоты путем гидрогенизации в присутствии палладийсодержащих металлополимеров и сопоставление их свойств с гетерогенными аналогами. Общая схема каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты гидрогенированием 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих металлополимерах и их гетерогенных аналогах имеет вид (схема 2):

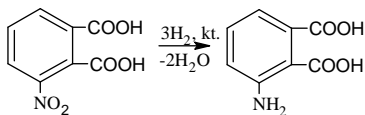


Схема 2. Общая схема каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты гидрированием 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих металлополимерах и их гетерогенных аналогах

Из схемы 2 видно, что бензольное кольцо 3-нитрофталевой кислоты содержит две очень электроотрицательные карбоксильные группы и еще одну нитрогруппу в орто-положении. Так как это заместители второго рода, то они сильно влияют на процесс восстановления нитрогруппы существенно замедляя процесс гидрирования нитрогруппы. Из основного курса органической химии известно, что ароматические карбоновые кислоты легко подвергаются декарбоксилированию, а при наличии двух карбоксильных групп эта тенденция становится еще выраженной. Поэтому, эффективное осуществление каталитического синтеза будет зависеть от того как возможно устранить полностью или частично данный нежелательный процесс, так как при химическом восстановлении избежать процесса декарбоксилирования не удастся. Помимо нежелательного процесса декарбоксилирования имеют место так же побочные процессы неполного восстановления нитрогруппы. Каталитические методы позволяют частично или полностью устранить побочные реакции как восстановление нитрогруппы, так и декарбоксилирования, поэтому хотя скорость реакции при каталитическом синтезе меньше, чем при химическом, селективность и экологичность выше.

Однако при каталитическом восстановлении нитрогруппы в ароматическом кольце имеет место ступенчатое восстановление нитрогруппы через образование ряда промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы (схема 3).

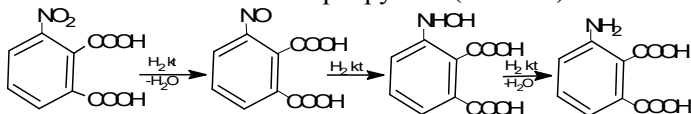
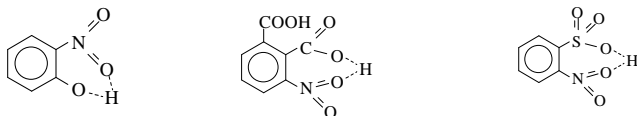


Схема 3. Образование промежуточных и побочных продуктов каталитического синтеза при гидрировании 3-нитрофталевой кислоты

Из схемы 3 видно, что образуется как минимум 2 побочных продукта: нитрозосоединение и гидросиламинсоединение. В ходе дальнейшего превращения (гидрирования) они восстанавливаются до целевого продукта с различными выходами, которые зависят от природы катализатора, то есть выходы целевого продукта разные и зависят от катализатора. Соответственно, там, где выход меньше, побочных процессов больше и наоборот. При этом отличаются не только выход целевого продукта, но и эффективные (наблюдаемые) скорости протекания гидрогенизации. Это связано как с природой катализаторов, так и с природой субстрата (3-нитрофталевой кислоты). Например, известно, что нитрогруппа, находящаяся в ортоположении к карбоксильной группе, образует внутримолекулярную водородную связь. С этим связано, резкое снижение скорости гидрирования в случае *o*-нитрофенола, 3-нитрофталевой кислоты и *o*-нитробензолсульфокислоты:



3-Нитрофталевую кислоту, которая так же способна образовывать внутримолекулярные водородные связи, можно сравнить для корректности с *o*-нитрофенолом и *o*-нитробензолсульфокислотой. То есть способность образовывать внутримолекулярные связи, присущая не только *o*-нитрофталевой кислоте, но и *o*-нитропроизводным других соединений, которые в гидрировании проявляют такие же тенденции, что подтверждает правильность сделанных в работе выводов по этому вопросу. По-видимому, можно объяснить образованием достаточно прочных внутримолекулярных водородных связей между нитрогруппой и гидроксилом фенола, карбонильной группой 3-нитрофталевой кислоты и сульфокислотой, которая образуется из натриевой соли в условиях гидрирования. Внутримолекулярная водородная связь существенно снижает скорость восстановления нитрогруппы, поэтому эффективные константы скорости также существенно снижаются (см. таблицы). Например, по сравнению с гидрированием нитробензола. По литературным данным у нитробензола $k_{эф}$ 2,2 моль/л·с·кг, а

по полученным нами данным это значение составляет 0,022 моль/л·с·кг. Таким образом, скорость гидрирования 3-нитрофталевой кислоты меньше на два порядка. Побочные процессы не ограничиваются только продуктами неполного восстановления нитрогруппы. Наблюдаются процессы димеризации промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы (схемы 4, 5).

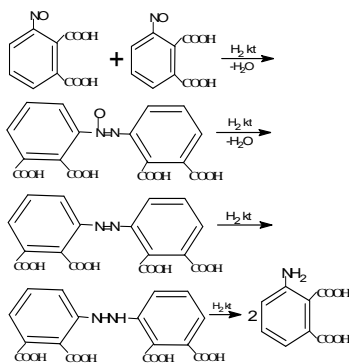


Схема 4. Димеризация нитропроизводных

Из схемы 4 видно, что при димеризации двух молекул нитрофталевой кислоты образуется азоксифталевая кислота. Затем она присоединяет молекулу водорода с отщеплением атома кислорода азоксигруппы с образованием азофталевой кислоты, которая при гидрировании в условиях реакции восстанавливается до гидроазофталевой кислоты. Последняя подвергается гидрогенолизу с образованием двух молекул целевого продукта 3-аминофталевой кислоты. Аналогичные процессы протекают при димеризации первичного амина, то есть целевого продукта с азоксифталевой кислотой (схема 5).

Из схем 4, 5 видно, что нитрозосоединения взаимодействуют между собой или с гидроксиламиносоединением, образуя азоксисоединения, где присутствует двойная связь N=N. Далее азоксисоединение гидрируется с отщеплением атома кислорода и образуется азосоединение, которое в свою очередь также подвергается восстановлению до гидроазосоединения. Гидроазосоединение подвергается процессу гидрогенолиза (гидрирование с расщеплением молекулы) с образованием целевого про-

дукта. Полученные в работе численные значения каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты на различных палладиевых катализаторах приведены в таблицах 1-7.

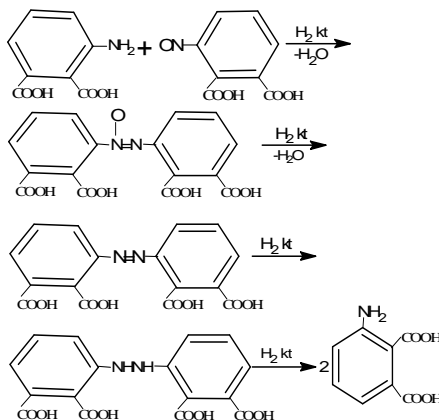


Схема 5. Димеризация нитропроизводного с первичным амином

Таблица 1

Зависимость эффективной скорости гидрирования 3-нитрофталевой кислоты от начальной концентрации субстрата на Pd-х катализаторах

AB-17-8-Pd		KY-2-8-Pd	
C, моль/л	$k_{эф}$	C, моль/л	$k_{эф}$
0,1	0,022	0,1	0,007
0,2	0,020	0,2	0,006
0,3	0,021	0,3	0,007
0,4	0,022	0,4	0,006

Результаты таблицы 1 показывают, что в целом скорость реакции не зависит от концентрации субстрата как на катализаторе на основе анионита АВ-17-8, так и на катализаторе на основе катионита КУ-2-8. Это является свидетельством того, что реакция имеет нулевой порядок по концентрации субстрата. Это необходимо знать, чтобы более корректно оценивать полученные в дальнейшем результаты, то есть на какой бы стадии реакция не находилась ее скорость будет постоянной.

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования 3-нитрофталевой кислоты от содержания Pd

AB-17-8-Pd		KY-2-8-Pd	
Масс, % Pd	$K_{эф}$	Масс, % Pd	$K_{эф}$
1	0,012	1	0,001
2	0,017	2	0,003
3	0,020	3	0,005
4	0,022	4	0,007
5	0,015	5	0,004

Таблица 3

Стабильность Pd-содержащих металлополимеров в гидрировании 3-нитрофталевой кислоты

AB-17-8-Pd		AH-1-Pd		AH-108-э-Pd		AH-221-Pd		AH-511-Pd	
Цикл	$K_{эф}$	Цикл	$K_{эф}$	Цикл	$K_{эф}$	Цикл	$K_{эф}$	Цикл	$K_{эф}$
1	0,020	1	0,018	1	0,016	1	0,014	1	0,010
2	0,018	2	0,016	2	0,015	2	0,012	2	0,012
3	0,022	3	0,017	3	0,015	3	0,013	3	0,011
4	0,021	4	0,019	4	0,014	4	0,014	4	0,012
5	0,020	5	0,017	5	0,013	5	0,012	5	0,010

Таблица 4

Стабильность Pd-содержащих металлополимеров и их гетерогенных аналогов в гидрировании 3-нитрофталевой кислоты

AH-541-Pd		KY-2-8-Pd		KF-1-Pd		Pd/CaCO ₃		Pd/C	
Ци кл	$K_{эф}$	Ци кл	$K_{эф}$	Ци кл	$K_{эф}$	Ци кл	$K_{эф}$	Ци кл	$K_{эф}$
1	0,008	1	0,005	1	0,007	1	0,03	1	0,08
2	0,011	2	0,007	2	0,008	2	0,02	2	0,05
3	0,012	3	0,006	3	0,006	3	0,001	3	0,03
4	0,007	4	0,005	4	0,008	4	0,007	4	0,07
5	0,009	5	0,004	5	0,007	5	0,004	5	0,003

Для оптимизации самого катализатора гидрирования необходимо было определить оптимальное содержание палладия в катализаторе. Данные таблицы 2 показывают, что наибольшую эффективность проявляют катализаторы с содержи-

ем палладия 4 масс, %, поэтому для дальнейших исследований нами были выбраны образцы с содержанием палладия 4 масс. %, как наиболее оптимальный в нашем случае катализатор.

Исследование стабильности работы предложенных катализаторов (табл.3,4) показывают, что как минимум в пяти циклах катализаторы практически не меняют активность. Для металлополимера АВ-17-8 и гетерогенного Pd/C кинетические данные, то есть изменение концентрации субстрата и целевого продукта во времени приведены в таблице 5.

Таблица 5

Состав реакционной смеси при гидрировании 3-нитрофталево-кислоты на Pd-содержащих катализаторах

АВ-17-8-Pd			Pd/C		
Время, мин	НФК, %	АФК, %	Время, мин	НФК, %	АФК, %
0	100	0	0	100	0
30	92	8	30	64	26
60	80	20	60	152	48
180	42	58	120	33	67
240	35	65	180	20	80
380	5	95	240	70	90

Оптимизация условий проведения реакций позволила нам получить целевой продукт 3-аминофталевою кислоту с достаточно высокими выходами (таблица 6, 7). Из табл. 6 видно, что максимальный выход целевого продукта при температурах близких к комнатной наблюдается на металлополимере АВ-17-8. Минимальный выход демонстрирует катализатор на основе универсального катионита КУ-2-8 74%. Проведение реакции при 80°C существенно уменьшает выход целевого продукта (табл. 7). При этом максимальный выход для АВ-17-8 составил 75%, а минимальный выход уже наблюдается на гетерогенном аналоге Pd/C 57%.

Таким образом, из двух исследованных температур оптимальной оказалась температура, близкая к комнатной. Это связано с тем, что при пониженной температуре процессы декарбоксилирования существенно замедляются, а при повышении температуры соответственно процесс декарбоксилирования

усиливается, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода 3-аминофталевой кислоты.

Таблица 6

Выход 3-аминофталевой кислоты при каталитическом синтезе гидрированием 3-нитрофталевой кислоты в жидкой фазе на палладиевых катализаторах при t=20 °C

№	Катализатор	Выход, масс %
1	AB-17-8-Pd	97
2	АН-1-Pd	90
3	АН-108-э-Pd	87
4	АН-221-Pd	83
5	АН-511-Pd	81
6	АН-541-Pd	82
7	КУ-2-8-Pd	74
8	КФ-1-Pd	78
9	Pd/C	75
10	Pd/CaCO ₃	84

Таблица 7

Выход 3-аминофталевой кислоты при каталитическом синтезе гидрированием 3-нитрофталевой кислоты в жидкой фазе на палладиевых катализаторах при t=80 °C

№	Катализатор	Выход, масс%
1	AB-17-8-Pd	75
2	АН-1-Pd	70
3	АН-108-э-Pd	68
4	АН-221-Pd	67
5	АН-511-Pd	65
6	АН-541-Pd	64
7	КУ-2-8-Pd	58
8	КФ-1-Pd	63
9	Pd/C	57
10	Pd/CaCO ₃	62

Выводы. Каталитическое гидрирование 3-нитрофталевой кислоты до целевого продукта – 3-аминофталевой кислоты про-

текает в мягких условиях без существенного процесса декарбонирования. На гетерогенных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °С составляет 75-84%, при температуре 80 °С – составляет 57-62%. На металлополимерных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °С составляет 74-97%, а при 80 °С 58-75%. В целом металлополимеры проявляют меньшую активность при большей селективности, чем их гетерогенные аналоги. Во всех случаях реакция протекает в одну стадию и в мягких условиях, но с различной селективностью и активностью.

1. Белецкая И.П., Анаников В.П. // *ЖОрХ*. 2015. Т. 51(2). С. 159–164.
2. Халиков С.С., Ильин М.М., Локшин Б.В., Кабанов Д.С., Федотчева Т.А., Шимановский Н.Л. // *Хим.-фарм. журн.* 2021. Т. 55(11). С. 40–44.
3. Хартли Ф. *Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов*. М.: Мир, 1989. 360 с.
4. Ключев М.В., Калмыков П.А., Магдалинова Н.А. // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*. 2019. Т. 34(1). С. 67–76.
5. Анаников В.П. // *Успехи химии*. 2014. V. 83(10). P. 885-887.
6. Белецкая И.П., Кустов Л.М. // *Успехи химии*. 2010. Т. 79(6). С. 493–515.
7. Afanasyev O.I., Usanov D.L. // *Chemical Reviews*. 2019. V. 119(23). P. 11857–1191.
8. Abdullaev M.G., Klyev M.V. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2010. V. 44(8). P. 446-451.
9. Xu S., Wang X. // *Applied and Environmental Microbiology*. 2022. V. 88(11). P. 00172–22.
10. Абдуллаев М.Г., Ключев М.В., Рабаданов М.Х., Монография под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново. Изд. ИвГУ, 2017. С. 341–381.
11. Geng Y., Chen C. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13(20). P. 23655-23661.
12. Abdullaev M.G. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021. V. 55. P. 86–90.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР

Авилова И.А.¹, Черняк А.В.^{1,2}, Трошин П.А.¹,
Волков В.И.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²НЦЧ Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Фуллерен – трехмерная аллотропная модификация углерода. Молекула фуллерена представляет собой выпуклый замкнутый многогранник, состоящий из четного числа атомов, образующих пятиугольники и шестиугольники. В настоящее время известно большое количество типов фуллеренов, но наиболее распространенной и изученной является молекула C₆₀. Производные фуллеренов нашли широкое применение в различных областях науки и техники [1].

Предполагается, что на свойства производных фуллеренов могут влиять процессы самоагрегации в растворах и размер образующихся кластеров. Поэтому изучение данных процессов является актуальной задачей.

Прямым способом оценки размера агрегатов r_H в растворах является применение модели Стокса-Эйнштейна с использованием коэффициентов самодиффузии D :

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_H}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя.

Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) позволяет получить информацию о трансляционных смещениях молекул в растворах. В эксперименте ЯМР ИГМП из спектров ЯМР с помощью преобразования Фурье выделяют отдельные диффузионные компоненты, а также оценивают парциальные коэффициенты самодиффузии, что позволяет

применить этот метод для изучения ассоциации производных фуллерена в органических и водных растворах.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследования процессов ассоциации производных фуллерена C_{60} в растворах по данным ЯМР ИГМП [2].

На рис. 1 представлены структуры производных фуллерена C_{60} , не содержащих полярных групп (I-V).

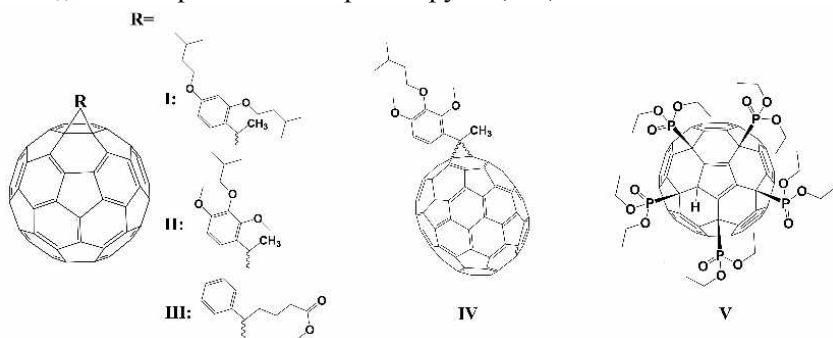


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений I-V

Экспоненциальный характер диффузионных затуханий соединений I-V свидетельствует о том, что подвижность молекул производных фуллерена характеризуется одним коэффициентом самодиффузии D_s . В таблице 1 представлены коэффициенты самодиффузии D_s , полученные для молекул соединений I-V в различных растворителях. Размеры частиц $d_H=2 \cdot r_H$ рассчитаны по уравнению Стокса-Эйнштейна (1).

Таблица 1

Коэффициенты самодиффузии D_s и диаметры $d_H=2 \cdot r_H$ молекул производных фуллерена I-V

Соединение	Растворитель	$D_s, \text{ м}^2/\text{с}$	$d_H, \text{ нм}$
I	CDCl_3	$5.9 \cdot 10^{-10}$	1.3 ± 0.1
	CS_2	$1.0 \cdot 10^{-9}$	1.2 ± 0.1
II	CDCl_3	$6.3 \cdot 10^{-10}$	1.3 ± 0.1
	CS_2	$1.1 \cdot 10^{-9}$	1.2 ± 0.1
	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	$6.6 \cdot 10^{-10}$	1.2 ± 0.1
III	CDCl_3	$6.9 \cdot 10^{-10}$	1.2 ± 0.1
IV	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	$6.1 \cdot 10^{-10}$	1.2 ± 0.1
V	CDCl_3	$5.8 \cdot 10^{-10}$	1.4 ± 0.1

Иная картина наблюдается для производных фуллерена C_{60} , содержащих полярные группы (рис. 2).

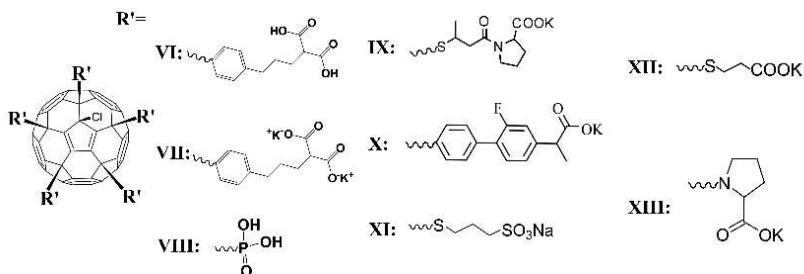


Рис. 2. Молекулярная структура соединений **VI-XIII**

Гидродинамический диаметр агрегатов молекул соединения **VI** в растворах дейтерированного ДМСО и ацетона составил 2.3-2.4 нм, что вдвое выше размера молекулы C_{60} . Предположительно это объясняется наличием пяти объемных органических аддендов, прикрепленных к фуллереновому каркасу. В качестве альтернативы соединение **VI** может образовывать самособирающиеся димеры за счет реализации множественных водородных связей между -COOH-группами двух комплементарных молекул.

Для молекул соединения **VII** обнаружено два различных типа кластеров в водном растворе. Предполагается, что в растворе находятся изолированные молекулы диаметром 2.0 нм, а также ассоциаты размером 5.5 нм. Коэффициенты самодиффузии молекул не изменяются при увеличении концентрации соединения **VII** в растворе от 6.0 до 24.0 мг/мл.

В водных растворах **VIII** наблюдается быстрый обмен между изолированными молекулами и агрегатами (время жизни агрегата меньше времени диффузии t_d , диффузионное затухание экспоненциальное). Измерены средние коэффициенты самодиффузии, характеризующие трансляционную подвижность различных типов агрегатов производного фуллерена. Установлено, что с ростом концентрации от 3.0 до 60.0 мг/мл размеры частиц, образованных молекулами соединения **VIII**, увеличиваются от 1.3 до 4.5 нм.

Для соединения **IX** получены биэкспоненциальные диффузионные затухания молекул в водных растворах. Из расчета размеров частиц с использованием значений коэффициентов самодиффузии (уравнение (1)) установлено наличие изолированных ($d_H=1.0$ нм) и ассоциированных ($d_H=5.2$ нм) молекул. Полученные значения не зависят от концентрации раствора в пределах от 5.3 до 64.4 мг/мл.

Для молекул соединения **X** обнаружено увеличение размера ассоциатов (от 7.6 нм до 9.8 нм) и относительной доли ассоциированных молекул (от 0.67 до 0.8) с ростом концентрации раствора (от 6 до 50 мг/мл).

Для соединения **XI-XIII** получены биэкспоненциальные диффузионные затухания молекул в водных растворах, что свидетельствует о наличии двух типов частиц: изолированных молекул ($d_H=0.9$ нм (**XI**), $d_H=1.0$ нм (**XII**), $d_H=0.7$ нм (**XIII**)) и ассоциированных молекул ($d_H=5.6$ нм (**XI**), $d_H=5.0$ нм (**XII**), $d_H=2.8$ нм (**XIII**)).

Таким образом, методом ЯМР ИГМП исследована самоорганизация ряда производных фуллеренов в растворителях разной полярности. Агрегация для соединений **I-V** в растворах сероуглерода, дейтерированного хлороформа и толуола-d8 не наблюдалась. Производные фуллерена, содержащие полярные функциональные группы, такие как -COOH, -COOK, -P(O)(OH)₂, -SO₃Na, проявили сильную склонность к агрегации. Водорастворимые производные фуллерена C₆₀ **VII-XII** продемонстрировали образование наиболее устойчивых агрегатов диаметром около 5 нм.

1. Penkova A.V., Acquah S.F.A., Piotrovskiy L.B., Markelov D.A., Semisalova A.S., Kroto H.W. Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 530–566.

2. Avilova I.A., Chernyak A.V., Soldatova Y.V., Mumyatov A.V., Kraevaya O.A., Khakina E.A., Troshin P.A., Volkov V.I. Self-Organization of Fullerene Derivatives in Solutions and Biological Cells Studied by Pulsed Field Gradient NMR // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 13344.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕЗОГЕННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИАЗИНА И ЕГО АНАЛОГОВ

Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В.,
Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Одной из основных задач современной химии является получение новых материалов с перспективными для применения свойствами. К ним относятся органические люминесцентные наноматериалы [1–3]. Особое место среди них занимают люминофоры гетероциклической природы [2]. Они имеют ряд технических преимуществ для успешного применения в молекулярной биологии, лазерной и др. технике [2, 4–13]. Наибольший интерес представляют люминофоры, которые формируют в мезофазе колончатые упаковки [8–10, 14–16].

Ранее, нами были рассмотрены трехлучевые звездообразные соединения с фенильным фрагментом в качестве ядра, отделенным от периферии окса- и тиadiaзольными спейсерами [2]. Было проанализировано влияние молекулярной структуры этих соединений, природы и объема периферийных заместителей, региоизомеризации, природы спейсеров на формирование колончатых мезофаз и фотофизические свойства. Была показана перспективность включения фрагмента оксадиазола в молекулярные структуры для получения стабильных люминесцентных ЖК-материалов с колончатым мезоморфизмом и высокой эффективностью эмиссии.

В этой работе мы представляем обзорный анализ новых серий люминесцентных немезогенных [4–7, 11, 12, 16] и мезогенных [8–10, 14–16] производных триазина и некоторых его аналогов: тристриазолотриазинов (ТТТ), гептазинов, триазатруксенов (рис. 1). Обсуждается модификация структуры таких соединений и ее влияние на проявление колончатого мезоморфизма, наличие или отсутствие люминесцентных свойств. Рассмотрены теоретические аспекты поиска мезогенных производных триазина и ТТТ [17] по результатам моделирования и прогноза у них колончатого мезоморфизма.

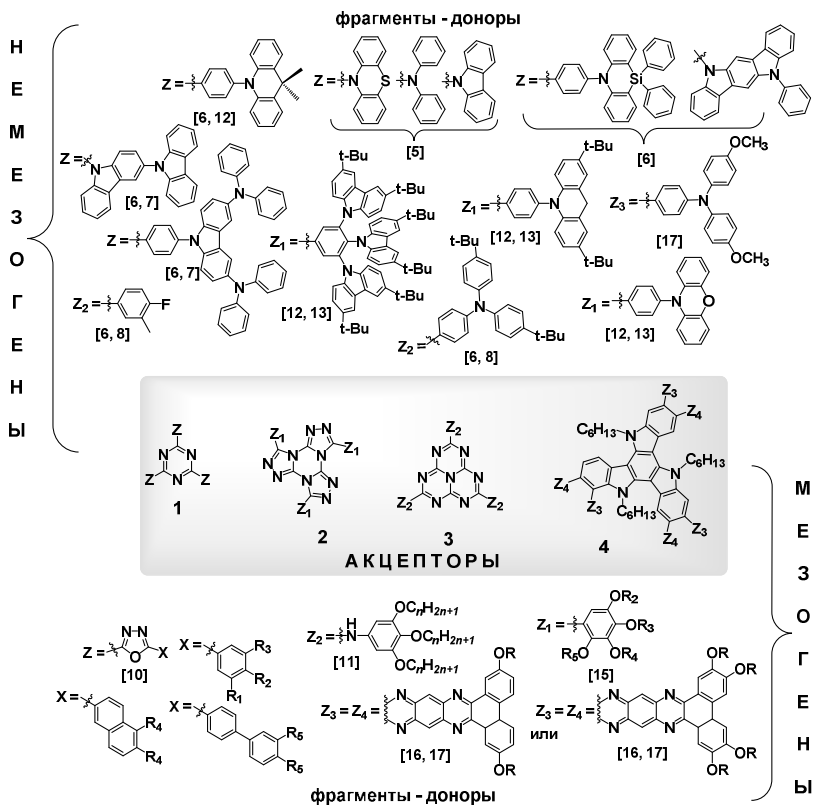


Рис. 1. Молекулярные структуры немезогенных и мезогенных производных триазина (1), тристриазолотриазина (2), гептазина (3) и триазатруксена (4)

Проанализированы принципы конструирования триазинов с учетом взаимодействия донорной (Д) и акцепторной (А) частей молекулы, которое необходимо для появления термоактивированной замедленной флуоресценции (TADF). Подчеркивается, что исследования и разработки материалов с особенностями TADF в основном касаются немезогенных соединений.

Обсуждаются стратегии синтеза производных триазина и некоторых его аналогов, а также возможность их применения в нанoeлектронике, сенсорных системах и др.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Yoshimi Y., Katsumata Y., Osawa N., Ogishita N., Kadoya R. Synthesis of fluorescent molecularly imprinted polymer nanoparticles sensing small neurotransmitters with high selectivity using immobilized templates with regulated surface density // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, № 1. P. 212 (15 p).

2. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усолицева Н.В. Органические люминесцентные наноматериалы гетероциклической природы и колончатый мезоморфизм // *Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021. С. 307–361.*

3. Zhang X., Xu Y., Valenzuela C., Zhang X., Wang L., W. Feng, Li Q. Liquid crystal-templated chiral nanomaterials: from chiral plasmonics to circularly polarized luminescence // *Light Sci. Appl.* 2022. V. 11, № 1. P. 223–243 (20 p).

4. Volz D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays // *J. Photonics Energy*. 2016. V. 6, № 2. P. 020901.

5. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y, Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M.P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46, № 3. P. 915–1016.

6. Liang X., Tu Z.L., Zheng Y.X. Thermally activated delayed fluorescence materials: towards realization of high efficiency through strategic small molecular design // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25, № 22. P. 5623–5642.

7. Li J., Tao L., Wang Y., Yao Y., Guo Q. Heptazine-based π -conjugated materials for light-emitting // *Front Chem.* 2021. V. 9. P. 717569.

8. Wang Y., Liao Y., Cabry C., Zhou D., Xie G., Qu Z., Bruce D.W., Zhu W. Highly efficient blueish-green fluorescent OLEDs based on AIE liquid crystal molecules: from ingenious molecular design to multifunction materials // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5, № 16. P. 3999–4008.

9. Tober N., Rieth T., Lehmann M., Detert H. Synthesis, thermal, and optical properties of tris(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-1,3,5-triazines,

new star-shaped fluorescent discotic liquid crystals // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25, № 67. P. 15295–15304.

10. Bala I., Singh H., Battula V.R., Gupta S.P., De J., Kumar S., Kailasam K., Pal S.K. Heptazine: an electron-deficient fluorescent core for discotic liquid crystals // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23, № 59. P. 14718–14722.

11. Hundemer F., Crovini E., Wada Y., Kaji H., Braese S., Zysman-Colman E. Tris(triazolo)triazine-based emitters for solution-processed blue thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes // *Mater. Adv.* 2020. V. 1, № 8. P. 2862–2871.

12. Hojo R., Mayder D.M., Hudson Z.M. Deep blue emission and thermally activated delayed fluorescence via dimroth rearrangement of tris(triazolo)triazines // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10, № 37. P. 13871–13877.

13. Rakstys K., Abate A., Dar M.I., Gao P., Jankauskas V., Jacopin G., Kamarauskas E., Kazim S., Ahmad S., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Triazatruxene-based hole transporting materials for highly efficient perovskite solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137, № 51. P. 16172–16178.

14. Rieth T., Tober N., Limbach D., Haspel T., Sperner M., Schupp N., Wicker Ph., Glang S., Lehmann M., Detert H. Impact of substitution pattern and chain length on the thermotropic properties of alkoxy-substituted triphenyl-tristriazolotriazines // *Molecules.* 2020. V. 25, № 23. P. 5761–5780.

15. Ye Q., Chang J., Shao J., Chi C. Large core-expanded triazatruxene-based discotic liquid crystals: synthesis, characterization and physical properties // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, № 26. P. 13180–13186.

16. Górski K., Mech-Piskorz J., Pietraszkiewicz M. From truxenes to heterotruxenes: playing with heteroatoms and the symmetry of molecules // *New J. Chem.* 2022. V. 46, № 19. P. 8939–8966.

17. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Использование метода молекулярных параметров для прогноза колончатого мезоморфизма у тристриазолотриазинов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 4. С. 16–26.

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАНОФОТОНИКИ

Бричкин С.Б.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Коллоидные квантовые точки перовскитов (ККТП) стремительно ворвались в современную нанофотонику, Эффективность преобразования солнечных ячеек на основе перовскитов за период с 2009 по 2022 г. выросла с 3,8 до 27,5%, а новые разработки tandemных солнечных элементов, объединяющих кремний и перовскит, превысили барьер КПД в 30%. Несмотря на такой быстрый прогресс, солнечные элементы на перовскитах пока не получили широкого распространения из-за их недостаточной долгосрочной стабильности в реальных условиях эксплуатации. В настоящее время ККТП также активно используются в разработках для других применений, включая светоизлучающие диоды, фотодетекторы, катализ, био-визуализацию, сенсоры, лазеры и другие.

Количество публикаций, относящихся к получению, свойствам и применению ККТП за указанный выше период выросло от десятков до нескольких тысяч в год. Такой бурный прогресс, несомненно, обусловлен целым рядом особенностей ККТП, которые привлекают к этим объектам пристальное внимание исследователей. ККТП могут быть получены методами «мокрой химии» как при комнатной температуре, так и высокотемпературным методом коллоидного синтеза. Последний позволяет получать ККТП с более высокой однородностью по размерам и более высокими квантовыми выходами фотолюминесценции [1]. Важными свойствами ККТП также являются более узкие полосы излучения (18–20 нм в зеленой области спектра и 35 нм в красной) по сравнению с квантовыми точками других полупроводников [2], высокие подвижности зарядов [3], а также возможность плавной перестройки запрещенной зоны, за счет изменения коллоидного состава, размера и формы ККТП, позволяющую перекрыть весь видимый диапазон спектра [4]. Извест-

но, что полностью неорганические перовскиты галогенидов свинца имеют заметные преимущества перед органо-неорганическими как по термической стабильности, так и по эффективности переноса заряда.

Среди других особенностей ККТП можно отметить так называемую толерантность к дефектам. Это свойство, обусловленное тем, что энергетические уровни большинства дефектов находится не в запрещенной зоне, а в зоне проводимости или в валентной зоне, приводит к их незначительному влиянию на эффективность люминесценции, и поэтому квантовый выход люминесценции ККТП может достигать более 90%. Другое важное свойство перовскитов халькогенидов свинца – это значительно более высокая ионная составляющая химической связи в таких тройных соединениях по сравнению с традиционными халькогенидами металлов. В результате ККТП во время коллоидного синтеза при горячей инъекции и даже при комнатной температуре образуются в течение всего нескольких секунд, что существенно затрудняет управление размером получаемых наночастиц за счет изменения временем синтеза. Эта же особенность создает значительные сложности при выделении и пост-синтетической очистке ККТП с применением метода химического осаждения добавлением полярного растворителя. В этом случае полярный растворитель может не только удалить слабо связанные с поверхностью наночастиц стабилизирующие лиганды и привести к необратимой агрегации ККТП, но и нарушить их кристаллическую структуру.

В данном докладе будут представлены методы синтеза ККТП различного галоидного состава, как при комнатной, так и при высокой температуре в присутствии высококипящих растворителей и длинноцепочечных стабилизирующих лигандов и проанализированы их достоинства и недостатки. Будут обсуждены особенности выделения и очистки ККТП и подготовки их растворов для нанесения фотоактивных слоев, используемых при изготовлении практических изделий, включая важный этап – замену длинноцепочечных лигандов на короткие для создания на их основе высокопроводящих слоев. Также будут представлены характеристики конкретных структур: солнечных элемен-

тов, фотодетекторов, лазеров и других, созданных с использованием ККТП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20245), а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

1. Gonzalez-Carrero S., Frances-Soriano L., Gonzalez-Bejar M., Agouram S., Galian R.E., Perez-Prieto J. The Luminescence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanoparticles Crests the Summit and Their Photostability under Wet Conditions is Enhanced // *Small*. 2016. V. 12. P. 5245–5250.

2. Zhang F., Zhong H., Chen C., Wu X.G., Hu X., Huang H., Han J., Zou B., Dong Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology // *ACS Nano*. 2015. V. 9. P. 4533–4542.

3. Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // *Inorg. Chem*. 2013. V. 52. P. 9019–9038.

4. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo R., Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut // *Nano Lett*. 2015. V. 15. P. 3692–3696.

ГИДРАТАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ НАФИОН

Волков В.И.^{1,2}, Слесаренко Н.А.¹, Тарасов В.П.¹,
Черняк А.В.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Научный центр в Черноголовке Института физики
твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка,
Московская область, Россия

Механизм селективности ионообменных систем – фундаментальная проблема мембранных методов разделения [1]. Решение этой задачи основано на выявлении структуры ионогенных каналов, гидратации катионов, взаимосвязи воды и ионной трансляционной подвижности. Среди достаточно широкого набора ионообменников наиболее используемыми и изученными являются мембраны Nafion. ЯМР является основным методом прямого исследования гидратации, подвижности ионов и молекул воды в пространственных масштабах от 10^{-10} до 10^{-4} м. Особенности локальной подвижности и самодиффузии воды и катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах Nafion 117 были выявлены методами ЯМР-релаксации и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на ядрах ^1H , ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs .

Числа гидратации (h) катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах были рассчитаны из температурных зависимостей химического сдвига ^1H молекулы воды. Значения h составляют 5 ± 1 , 6 ± 1 , $1 \pm 0,2$ для ионной формы Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембранах. Последовательность коэффициентов самодиффузии катионов в мембранах Nafion составляет следующий ряд $\text{Li}^+ \geq \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ [2]. Значения проводимости в мембранах Nafion рассчитанные из уравнения Нернста-Эйнштейна и экспериментальные близки друг к другу [2, 3].

Спин ядра ^1H равен $1/2$, поэтому спиновая релаксация происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия протонов, модулированного подвижностью молекул воды. В случае

экспоненциальной корреляционной функции время релаксации описывается уравнениями Бломбергена, Парселла, Паунда [4].

Зависимости $T_1(T)$ (рис. 1а) имеют минимум при $\omega\tau_c = 0,62$ (τ_c – время корреляции, ω – частота протонного резонанса). Время корреляции при температуре минимума составляет $2,46 \cdot 10^{-10}$ сек и $1,97 \cdot 10^{-10}$ сек для резонансных частот 500 МГц и 400 МГц соответственно. Коэффициент самодиффузии воды может быть оценен из соотношения Эйнштейна (1),

$$D = l^2/6 \tau_c \quad (1)$$

где l – среднее расстояние прыжка. Эти коэффициенты самодиффузии были сравнены с экспериментальными значениями и рассчитаны расстояния l в Nafion 117 для различной влажности. Расстояние прыжков воды составляет 0,15-0,2 нм при низком содержании воды и около 3,0 нм при высокой влажности. Поэтому можно сделать вывод, что макроскопическая самодиффузия воды контролируется локальным движением молекул воды через непрерывную сеть водородных связей, которая образуется при достаточно высоком содержании воды (λ составляет 6,4 в форме Li^+ и 5,1 в форме Na^+ , где λ – количество молекул воды на катион). Для ионной формы Cs^+ измеренный коэффициент самодиффузии воды на порядок меньше расчетного. В Cs^+ ионной форме мембраны содержание воды $\lambda=2$. Двух молекул воды на сульфогруппу недостаточно для образования непрерывной сети водородных связей, и эта сеть разрывается. Поэтому быстрое локальное вращение молекулы воды (которое вызывает спин-релаксацию) не коррелирует с трансляционными скачками, так как частота вращения более быстрая по сравнению с частотой трансляционных скачков.

Ядерные спины ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$ равны 3/2, а ядерный спин ${}^{133}\text{Cs}$ равен 7/2. Для этих ядер основным механизмом релаксации является квадрупольная релаксация [5].

Зависимости $T_1(T)$ (рис. 1б) имеют минимум при $(\omega\tau)^2 \approx 1$. Коэффициенты самодиффузии катионов, рассчитанные по уравнению 1, сравнивались с экспериментальными значениями.

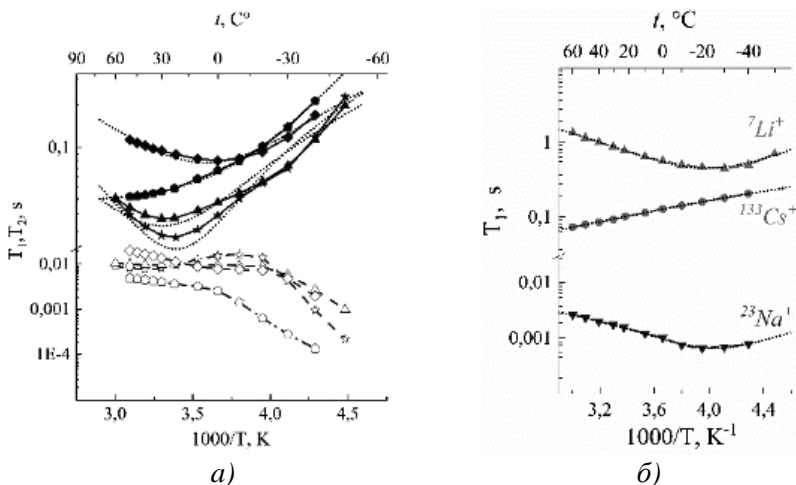


Рис. 1. Температурные зависимости: а) молекул воды ^1H при различной относительной влажности: времени спин-решеточной T_1 (\star – 95%, \blacktriangle – 86%, \blacklozenge – 65%, \blacklozenge – 32%) и спин-спиновой T_2 (\star – 95%, \triangle – 86%, \diamond – 65%, \diamond – 32%) релаксаций в мембране Nafion-117 с ионной формой Li^+ ; б) катионов ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs времени спин-решеточной T_1 релаксации мембраны Nafion при RH 86%. Пунктирные линии – аппроксимация гауссовой функции.

Для катиона Li^+ расстояние перескока l составляет 0,15 нм, что близко к длине водородной связи молекул воды. Можно предположить, что трансляционное перемещение катиона Li^+ контролируется перестройкой водородной связи молекул воды, гидратирующих катион, что объясняет симбатное поведение диффузии воды и катиона лития. Для катиона Cs^+ l составляет приблизительно 0,7 нм. Эта величина равна среднему расстоянию между соседними сульфогруппами. Поэтому можно предположить, что τ , оцененное по спин-решеточной релаксации ^{133}Cs , является временем перескока катиона цезия между SO_3^- группами. Это выглядит весьма вероятным, поскольку градиент электрического поля eq резко изменяется, когда катион приходит или уходит от сульфогруппы.

Таким образом, макроскопический перенос в Nafion 117 контролируется движением ионов вблизи сульфогрупп. Трансляционное смещение катионов лития и натрия происходит за счет перестройки водородной связи молекул воды гидратации, что объясняет симбатное поведение самодиффузии воды и этих катионов. Можно предположить, что в отличие от Li^+ и Na^+ катион цезия совершает трансляционные скачки между SO_3^- группами.

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3.

1. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes // Membranes. 2021. V. 11, P. 198–217.

2. Volkov V.I., Chernyak A.V., Gnezdilov O.I., Skirda V.D. Hydration, self-diffusion and ionic conductivity of Li^+ , Na^+ and Cs^+ cations in Nafion membrane studied by NMR // Solid State Ionics. 2021. V. 364, P. 115627–115633.

3. Volkov V.I., Chernyak A.V., Avilova I.A., Slesarenko N.A., Melnikova D.L., Skirda V.D. Molecular and Ionic Diffusion in Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR // Membranes. 2021. V.11, P. 385–448.

4. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Zabrodin V.A., Volkov V.I. Mobility of water molecules in Li^+ , Na^+ and Cs^+ ionic forms of Nafion membrane studied by NMR // Mendeleev Commun. 2022. V. 32, P. 534–536.

5. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Tarasov V.P., Volkov V.I. Mobility of Li^+ , Na^+ and Cs^+ cations in Nafion membrane, as studied by NMR techniques // Mendeleev Commun. 2023. V. 33, P. 215–217.

ПЛАВАЮЩИЕ СЛОИ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА «PUSH-PULL» ТИПА

Глуховской Е.Г.¹, Миронюк В.Н.¹, Гавриков М.В.¹,
Каратышова Т.Я.¹, Смирнова А.И.^{1,2}, Усольцева Н.В.^{1,2}

¹Саратовский государственный университет, г. Саратов, Россия

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Производные порфирина занимают особое место среди других органических красителей-сенситизаторов в развитии оптоэлектроники [1]. Проведенные нами исследования плавающих слоев симметрично замещенного порфирина (ПП1) (рис.) и их свойств в зависимости от состава субфазы и ее температуры показали существенное влияние физических и химических факторов внешней среды на характеристики плавающих слоев этого соединения. В частности, было показано, что наличие в субфазе наночастиц меди, стабилизированных додецилсульфатом натрия, значительно повышает электрический потенциал плавающего слоя и его стабильность.

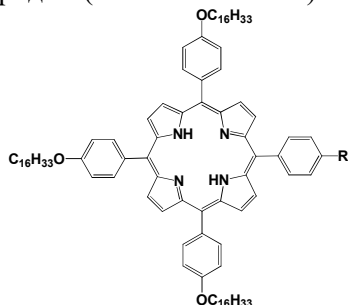
В продолжение и развитие этих исследований, мы поставили задачу изучить влияние строения и концентрации производного порфирина, его композиций с квантовыми точками (КТ) и температуры субфазы на характеристики плавающих слоев и перенесенных на подложки тонких пленок. Учитывая наш предыдущий опыт [2], в качестве объекта исследования мы избрали производное порфирина «push-pull» типа (ПП2), содержащее в составе молекулы как донорные, так и акцепторную группы (A₃B тип) (рис.).

Работа включала следующие разделы, которые будут изложены в докладе.

1. Исследование монослоев производного порфирина ПП2

Плавающие слои ПП2 формировали на границе раздела фаз жидкость-газ (метод Ленгмюра) с помощью ванны KSV Nima LB Trough KN2002. Поверхностное натяжение контролировали методом взвешивания пластинки Вильгельми (точность 0.03 мН/м). Изменение поверхностного потенциала

определяли датчиком KSV NimaSPOT с вибрирующим верхним электродом (точность ± 1 мВ).



ПП1: R = OC₁₆H₃₃
 ПП2: R = OH

Рис. Исследуемые порфирины

Получены и проанализированы следующие экспериментальные данные: π - A изотермы сжатия, зависимости поверхностного потенциала (SP - A) модуля сжатия (C^{-1} - A) от площади на молекулу для плавающего слоя ПП2. Из экспериментальных зависимостей определяли диапазоны давлений (Δp) и площадей (ΔA) в плотноупакованном состоянии. Для этих же диапазонов строили касательные к изотермам сжатия и рассчитывали коэффициенты уравнений касательных a , b , удельную площадь A_0 , модуль сжатия C^{-1} и сжимаемость K_0 .

Установлено, что при увеличении количества вносимого на поверхность субфазы вещества (в ряду 50, 75, 100 мкл) точка отрыва изотермы начинает смещаться в сторону меньших площадей. Для всех этих случаев при достижении давления в 25 мН/м проявляются признаки формирования плотной упаковки молекул в плавающем слое: модуль сжатия достигает максимального значения ($C^{-1} = 80$ мН/м), а удельная площадь становится минимальной. Такое поведение плавающего слоя является характерным для соединений класса порфинов. Как правило это связано с возникновением различного типа молекулярных агрегатов вследствие сильного взаимодействия π -систем макроциклов соседних молекул [3].

Чтобы избежать образования молекулярных агрегатов и достичь проявления всех фазовых состояний при сжатии плавающего слоя для имеющейся геометрии ванны был выбран

оптимальный объем рабочего раствора 75 мкл с концентрацией $C_{\text{ПП2}} = 1 \times 10^{-4}$ М.

Исследовано влияние температуры субфазы (деонизированной воды) на формирование плавающего слоя ПП2 ($T = 1, 10, 20, 30, 40$ °С). Показано, что с ростом температуры максимально достижимое давление уменьшается в 3 раза. Наиболее стабильные плавающие слои формируются при температурах субфазы 1, 10, 20 °С (убыль площади плавающего слоя за время эксперимента составила около 10% от исходного значения). Наименее стабильные плавающие слои возникают при температурах субфазы 30, 40 °С (убыль за время эксперимента составляла до 50%).

2. Изучение влияния соотношения компонентов рабочего раствора на формирование плавающих слоев смесей порфирина ПП2 и квантовых точек CdSe/ZnS

Исследовались плавающие слои с различными соотношениями мольных долей ПП2 и КТ. В экспериментах мольная доля КТ менялась в ряду 0.28, 0.17, 0.09, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0008. Температура водной субфазы во всех экспериментах поддерживалась постоянной и равной 24 °С.

Было установлено, что при малых количествах КТ (X_{QD} от 0.0008 до 0.17) значения давления коллапса заметно уменьшаются. При относительно высокой доле КТ ($X_{\text{QD}} = 0.285$) поверхностное давление становится неоднозначным. Нижнее значение поверхностного давления находится примерно на том же уровне показателей, что и для X_{QD} от 0.0445 до 0.17. Таким образом, при малых добавках КТ структура порфириновой матрицы является напряженной.

Более высокое значение модуля сжатия C соответствует проявлению более упругих свойств слоя. Здесь также при увеличении мольной доли КТ происходит уменьшение значения модуля сжатия. Кроме того, при малых долях КТ видно формирование одного фазового состояния (имеется только один максимум) с относительно высокими показателями модуля сжатия – до 100 мН/м. При увеличении доли КТ, наряду с первым, появляется второе, менее жесткое состояние. При этом жесткость первого постепенно снижается и оба состояния становятся близкими по механическим свойствам.

3. Исследование рельефа поверхности и проводимости пленок, перенесенных на поверхности твердых подложек методом Ленгмюра-Шеффера

Рельеф поверхности всех перенесенных пленок ПП2 и их смесей с КТ CdSe/ZnS, исследовали методом АСМ. Давление переноса составляло 5 мН/м. Пленки содержали различные соотношения ПП2:КТ (35:75); (50:50); (75:35); (80:20); (90:10); (95:5); (99:1); (120:1). Исследование методом АСМ тонких пленок смесей ПП2 и CdSe/ZnS показало неоднозначность влияния концентрации КТ на рельеф их поверхности.

Проводимость слоев ПП2 в планарных структурах изучали на образцах с 10 и 50 слоями, нанесенными на стеклянные подложки с системой встречноштыревых ИТО-электродов. Показано, что при увеличении количества слоев общий ток в структуре возрастает: слои «включаются» между контактами как параллельные проводники. Уровень темнового тока меньше светового, но для тонких пленок относительные изменения тока при освещении более значительны.

Работа поддержана РФФ (грант № 21-73-20057).

1. Глуховской Е.Г., Смирнова А.И., Миронюк В.Н., Беглецова Н.Н., Аль Алвани А.Ж.К., Ежов А.В., Кулев В.А., Гиричева Н.И., Усольцева Н.В. Плавающие слои соединений с дискотической и каламитной формой молекул на различных субфазах (Глава 7, С. 249–306) // *Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение* : монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2021. – 368 с.

2. Kazak A.V., Smirnova A.I., Marchenkova M.A., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Klechkovskaya V.V., Arkharova N.A., Warias J., Murphy B., Tereschenko E.Yu., Usol'tseva N.V., Kovalchuk M.V. Floating layers and thin films of mesogenic mix-substituted phthalocyanine holmium complex // *Thin Solid Films*. 2020. V. 704. P. 137952.

3. Ghosh A., Mahato P., Choudhury S., Das A. Comparative study of porphyrin derivatives in monolayers at the air-water interface and in Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519, No 22. P. 8066–8073.

СКАНИРУЮЩАЯ БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ИК- МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Емельянов Н.А., Фролова Л.А., Трошин П.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

ИК-спектроскопия и микроскопия органических и гибридных материалов представляют собой базовые методики их характеристики. В то же время, использование этих методов для изучения наноструктурированных материалов ограничивается пространственным разрешением. Указанный недостаток может быть преодолен за счет использования активно развивающихся методов безапертурной сканирующей ближнепольной микроскопии, в том числе в ИК-диапазоне длин волн [1].

В лекции представлены результаты использования рассматриваемого метода для исследования распределения органических молекулярных модификаторов [2], структуры тонких пленок перспективных полупроводниковых полимеров [3, 4, 5], процессов фотохимической и радиационной деградации органических и гибридных функциональных наноматериалов с нанометровым пространственным разрешением [6, 7].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00082, <https://rscf.ru/project/22-73-00082>.

1. Казанцев Д.В., Кузнецов Е.В., Тимофеев С.В., Шелаев А.В., Казанцева Е.А. Безапертурная микроскопия ближнего оптического поля // УФН. 2017. Т. 187, № 3. С. 277–295.

2. Kuznetsov M.K., Emelianov N.A., Korchagin D.V., Shilov G.V., Aldoshin S.M., Troshin P.A., Frolova L.A. Enhanced photostability of CsPbI₂Br-based perovskite solar cells through suppression of phase segregation using a zwitterionic additive // Sustainable Energy & Fuels. 2022. Vol. 6, № 15. P. 3536–3541.

3. Latypova A.F., Emelianov N.A., Balakirev D.O., Sukhrukova P.K., Kalinichenko N.K., Kuznetsov P.M., Luponosov Y.N.,

Aldoshin S.M., Ponomarenko S.A., Troshin P.A., Frolova L.A. Design Principles for Organic Small Molecule Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells: Film Morphology Matters // *ACS Applied Energy Materials*. 2022. Vol. 5, № 5. P. 5395–5403.

4. Komissarova E.A., Kuklin S.A., Maskaev A.V., Latypova A.F., Kuznetsov P.M., Emelianov N.A., Nikitenko S.L., Martynov I.V., Kuznetsov I.E., Akkuratov A.V., Frolova L.A., Troshin P.A. Novel benzodithiophene-TTBTBTT copolymers: synthesis and investigation in organic and perovskite solar cells // *Sustainable Energy & Fuels*. 2022. Vol. 6, № 15. P. 3542–3550.

5. Latypova A.F., Maskaev A.V., Gutsev L.G., Emelianov N.A., Kuznetsov I.E., Kuznetsov P.M., Nikitenko S.L., Baskakova Y.V., Akkuratov A.V., Komissarova E.A., Frolova L.A., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Side chain engineering and film uniformity: two key parameters for the rational design of dopant-free polymeric hole transport materials for efficient and stable perovskite solar cells // *Materials Today Chemistry*. 2022. Vol. 26. 101218.

6. Emelianov N.A., Ozerova V.V., Zhidkov I.S., Korchagin D.V., Shilov G.V., Litvinov A.L., Kurmaev E.Z., Frolova L.A., Aldoshin S.M., Troshin P.A. Nanoscale Visualization of Photodegradation Dynamics of MAPbI₃ Perovskite Films // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2022. Vol. 13, № 12. P. 2744–2749.

7. Ozerova V.V., Emelianov N.A., Kiryukhin D.P., Kushch P.K., Shilov G.V., Kichigina G.A., Aldoshin S.M., Frolova L.A., Troshin P.A. Exploring the Limits: Degradation Behavior of Lead Halide Perovskite Films under Exposure to Ultrahigh Doses of γ Rays of Up to 10 MGy // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2023. Vol. 14, № 3. P. 743–749.

**НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ГИДРОФОБНЫХ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ**

Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Рыбкин А.Ю.,
Козлов А.В., Сизов Л.Р., Горячев Н.С.,
Солдатов Ю.В., Полетаева Д.А., Файнгольд И.И.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к полимерным наночастицам (ПНЧ) на основе водорастворимых и амфифильных полимеров как носителям и средствам доставки лекарств [1]. Это позволяет обеспечить/увеличить растворимость в воде нерастворимых или плохо растворимых биологически активных соединений (БАС), их пролонгированное и контролируемое высвобождение под действием внешних или внутренних факторов, а также адресную доставку к очагу заболеваний. Их малый размер способствует накоплению лекарства в пораженной ткани за счет «эффекта повышенной проницаемости и удерживания», в основе которого лежат дефекты сосудистой системы и свойства опухолей или пассивного/активного нацеливания.

В настоящей работе обсуждаются вопросы направленного дизайна наноразмерных систем на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона и гидрофобных БАС – метилфторобидиа *a* (МФФ), известного фотосенсибилизатора ФС для фотодинамической терапии (ФДТ), и высокоактивного антиоксиданта α -токоферола (ТФ), их характеристики и исследования физико-химических свойств, фотодинамической, антиоксидантной и антигликирующей активности *in vitro*.

Наноразмерные системы МФФ и ТФ были получены путем инкапсулирования в частицы амфифильных сополимеров ВП в области их критической концентрации агрегации в изопропиловом спирте. Ограниченная растворимость этих БАС в

спирте способствует их ассоциации с ПНЧ. Ассоциация красителя с частицами сополимера осуществляется за счет физического захвата молекул БАС полимерной матрицей с проникновением во внутренние полости ПНЧ и, как следствие, образуются комплексы типа «гость-хозяин». Гидрофобные взаимодействия между молекулами красителя и малополярными участками полимерных цепей стимулируют проникновение “гостевых” молекул в ядро моно- и/или мультимолекулярных мицелл. В водном растворе эти взаимодействия усиливаются и образуются стабильные наноструктуры; высвобождение активного вещества из полимерных частиц возможно в результате разрушения водородной связи, образующейся между донорными группами сополимера и ТФ перехода клубок-глобула под действием внешних факторов, например, температуры или рН среды.

Полимерные наночастицы. Для получения наноразмерных систем МФФ и ТФ использовали сополимеры на основе биосовместимого мономера *N*-винилпирролидона различного состава: ВП-ДМТЭГ (СПЛ1, СПЛ2), ВП-ПЭГМЭМ-ДМТЭГ (СПЛ3 и СПЛ5), ВП-ГМА-ДМТЭГ (СПЛ7) и ВП-ЦГМА-ДМТЭГ (СПЛ12), где ДМТЭГ (диметакрилат триэтиленгликоля) – разветвитель полимерных цепей, ПЭГМЭМ (полиэтиленгликоль метиловый эфир метакрилата), ГМА (гексилметакрилат) и ЦГМА (циклогексилметакрилат) - регуляторы их амфифильности и топологической структуры. Сополимеры были получены радикальной сополимеризацией при мольном соотношении мономеров 100 : 5, 100 : 2 и 98 : 2 : 2 и 98 : 2 : 5 соответственно. СПЛ3 получен из смеси мономеров 95 : 5 : 5 : 5 в присутствии 1-декантиола, ограничивающего рост полимерных цепей. Содержание звеньев (ди)метакрилатов в сополимерах варьировалось от ~ 5 до 10 мол.% в зависимости от состава исходной мономерной смеси, а молекулярной масса изменялась от 24 до 126 кДа. Их полимерные цепи состояли из полярных и малополярных участков, образованных ВП и (ди)метакрилатными звеньями, и в полярных средах представляли собой мицеллоподобные структуры с диаметром менее 10 нм, которые при определенных концентрациях образовывали агрегаты с размерами менее 200 нм.

ПНЧ-МФФ в водных средах. Эффективный ФС для ФДТ должен обладать высоким поглощением в красной области

спектра, высоким квантовым выходом активных форм кислорода, быть нетоксичным и растворимым в воде, иметь сильный флуоресцентный сигнал и избирательно накапливаться в опухоли. На основе амфифильных сополимеров ВП нами разработана серия наночастиц МФФ, содержащих до 1.5% МФФ, с гидродинамическим радиусом от ~30 до ~100 нм [2]. Изучены их фотофизические свойства (спектры поглощения и флуоресценции), оценены эффективность генерации синглетного кислорода а также биологическая активность (цито- и фототоксическое действие *in vitro*) в водных средах, а также взаимодействие с модельными биологическими структурами. Установлено, что инкапсулированный в ПНЧ краситель находится в агрегированном состоянии. Однако степень его агрегации резко снижается, а квантовый выход синглетного кислорода и сигнал флуоресценции резко возрастают при взаимодействии ПНЧ-МФФ с липосомами и компонентами тканевого гомогената. Фототоксическое действие ПНЧ-МФФ на клетки *HeLa* в 1.5–2 раза превышает действие референтного красителя тринатриевой соли хлорина e_6 – одного из наиболее эффективных ФС, применяемых в клинической практике. Таким образом, было показано, что ПНЧ-МФФ обладают высокой растворимостью в воде, стабильностью и выраженным фотодинамическим эффектом.

ПНЧ-ТФ в водных средах. Водорастворимые формы ТФ получены на основе СПЛ2 [3] и СПЛ7, в спектрах их водных растворов присутствует его характерная полоса поглощения при 290 нм. Гидродинамические радиусы ПНЧ с 3.7 мас.% ТФ составляли около 50 или 80 нм и зависели от состава сополимера, среды и температуры. Полимерные композиции ТФ охарактеризованы с помощью ПЭМ, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Квантово-химическое моделирование показало, что за счет ОН групп молекулы ТФ способны образовывать водородные связи с донорными группами звеньев сополимера. Обнаружена высокая антиоксидантная активность ПНЧ-ТФ *in vitro* двумя независимыми методами – хемилюминесцентным анализом и по оценке накопления малонового диальдегида – вторичного продукта окисления полиненасыщенных жирных кислот в гомогенате головного мозга мышей в результате реакции с 2-тиобарбитуровой кислотой. Для СПЛ2-ТФ и СПЛ7-ТФ определены значения IC_{50}

ингибирования хемилюминесценции люминола. Показана антигликирующая активность ПНЧ-ТФ в отношении весперлизина и пентозидиноподобных – конечных продуктов гликирования альбумина. Разработанные наноразмерные системы перспективны как материалы с антиоксидантной и антигликирующей активностью.

Таким образом, предложенный нами подход позволяет осуществить направленный дизайн наноструктур гидрофобных соединений – ФС и антиоксиданта на основе амфифильных сополимеров с высокой растворимостью в воде, стабильностью и выраженным фотодинамическим, антиоксидантным и антигликирующим действием. Разработанные системы могут быть перспективными для применения в ФДТ, флуоресцентной диагностике, а также лечении заболеваний, сопровождающихся перекисным окислением липидов.

Исследования выполнены в рамках госзаданий (номера госрегистрации А19-119112590105-7 и АААА-А19-119071890015-6).

1. Parveen S., Arjmand F., Tabassum S. Clinical developments of antitumor polymer therapeutics // RSC Adv., 2019. V. 9. P. 24699–24721.

2. Rybkin A.Yu., Kurmaz S.V., Urakova E.A., et al. Nanoparticles of N-Vinylpyrrolidone Amphiphilic Copolymers and Pheophorbide a as Promising Photosensitizers for Photodynamic Therapy: Design, Properties and In Vitro Phototoxic Activity // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 273.

3. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Skripets J.A., et al. // New water-soluble forms of α -tocopherol: preparation and study of antioxidant activity in vitro // Mendeleev Commun., 2022. V. 32. P. 117–119.

ПРЯМОЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ. РОССИЙСКИЙ ПРИБОР НА ОСНОВЕ УЛЬТРАМИКРОСКОПА

Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

В последние годы возрос интерес к получению различных наноразмерных дисперсий. Это связано со все большим их применением в различных отраслях производства. Наноразмерные объекты (наночастицы) различной природы, добавляемые в процессе производства в сырье, могут существенно улучшить товарные свойства продукции. Одни добавки позволяют повысить прочность, другие пластичность, третьи износостойкость и т.д. При этом важно контролировать физико-химические свойства таких дисперсий, поскольку они оказывают существенное влияние на свойства конечной продукции. Основным параметром таких дисперсий является размер частиц, во многом именно характерный нанометровый масштаб позволяет получать новые свойства конечной продукции. Размер наночастиц можно измерить разными методами, основные из них – это электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, дифракционные методы, метод динамического рассеяния света. Относительно новым методом измерения размера наночастиц в жидких средах является метод анализа траекторий наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA), в основе которого лежит метод ультрамикроскопии [1]. Методы измерения размера наночастиц достаточно хорошо развиты. При этом немаловажной характеристикой наноразмерной дисперсии является концентрация наночастиц, этот параметр также может существенно влиять на свойства конечного продукта. Важно отметить, что для измерения концентрации наночастиц в жидкости, в основном, используют непрямые методы измерений, к которым можно отнести всевозможные методы, анализирующие поглощение или рассеяние дисперсией электромагнитного излучения. Такие методы требуют для проведения измерений дополнительных знаний об оп-

тических свойствах исследуемого образца, что усложняет процесс измерения концентрации. Прямых методов измерения концентрации наночастиц в жидкости не так много. Можно отметить один – это, упомянутый выше, метод анализа траекторий наночастиц, который позволяет помимо размера частиц измерить и их концентрацию. В приборах такого типа измерение концентрации позиционируется не как основной измеряемый параметр, а как дополнительный. Приборы такого типа достаточно дорогие и не очень широко представлены на рынке аналитического оборудования.

За разработку метода ультрамикроскопии и исследования этим методом коллоидных систем в 1925 году Рихард Адольф Зигмонди был удостоен Нобелевской премии по химии. При этом ультрамикроскопия не получила широкого распространения до появления цифровых камер и мощных компьютеров, способных легко обрабатывать видео в реальном времени. С начала 2000-ых годов данный метод стал привлекать внимание различных компаний, производящих аналитическое оборудование. На рынке аналитического оборудования стали появляться приборы на основе этого метода. В данный момент и в России ведутся разработки такого типа прибора компаниями «Фотокор» и «НП Вижн».

Метод ультрамикроскопии позволяет визуализировать броуновское движение наночастиц в жидкости благодаря специальному способу освещения образца и наблюдению за образцом с большим оптическим увеличением. Одни из первых приборов такого типа были сделаны на основе обычного оптического микроскопа с заменой стандартного освещения образца на специальное лазерное освещение. Если пропустить лазерный луч через жидкость, содержащую наночастицы и расположить его при этом так, чтобы он проходил перпендикулярно к оптической оси наблюдения микроскопа, то в поле зрения микроскопа можно будет наблюдать рассеяние от наночастиц, представляющее собой отдельно светящиеся точки. При высокой концентрации частиц рассеяние будет настолько интенсивным, что в поле зрения будет виден весь луч лазера, такие образцы требуется предварительно контролируемо разбавить чистым растворителем. На рисунке представлен характерный вид поля зрения,

получаемый ультрамикроскопом при исследовании водного раствора наночастиц.



Рис. Характерный вид поля зрения ультрамикроскопа. Водный раствор латексных наночастиц радиусом 135 нм.

При наличии специально разработанного программного обеспечения можно проанализировать получаемые при помощи ультрамикроскопа видеозаписи, выделить на них объекты интереса (частицы), подсчитать их и учтя предварительную оценку объема образца, в котором происходит наблюдение рассчитать численную концентрацию частиц.

Измерение численной концентрации может быть востребовано не только для образцов стандартных наночастиц, но и для субмикронных объектов различной природы и формы. Для различных задач могут требоваться наночастицы разной формы. Для увеличения прочностных свойств материалов, например, эпоксидных смол, в них добавляют наночастицы, имеющие форму стержня. Ширина такого наностержня может быть единицы нанометров, а длина десятки и даже сотни. В методах борьбы с раковыми заболеваниями находят свое применение не только наночастицы сферической формы, но и наночастицы металлов в форме звезд. Биологические субмикронные объекты,

такие как белки, везикулы, супербактерии, вирусы также могут иметь форму, отличную от сферической и при этом численная концентрация таких объектов является важным параметром образца, содержащего их. Для метода ультрамикроскопии не существенно, какой формы будут исследуемые субмикронные объекты, рассеяние от них будет иметь вид светящейся точки, но не сферические объекты будут мерцать в поле зрения из-за существенно разной интенсивности рассеяния разными сторонами частицы.

В данной лекции будет подробно описан метод ультрамикроскопии его технические и теоретические основы. Будет представлены результаты измерений различных образцов данным методом, а также предложен метод оценки точности получаемых результатов.

1. Описание метода ультрамикроскопии: [сайт].
URL: <http://npscouter.ru/> (дата обращения: 01.05.2023)

СИЛОВЫЕ ПОЛЯ МОЛЕКУЛ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Лужков В.Б.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Многомасштабное молекулярное моделирование с использованием электронно-вычислительных машин заняло прочное место в научных исследованиях сложных химических и биохимических систем [1]. Молекулярное моделирование решает задачи по расчёту строения молекул и материалов, динамики движения частиц, установления макроскопических характеристик объектов на основе исследования наноразмерных моделей. Такие модели могут содержать наборы молекул с общей численностью от сотен до миллионов атомов. При этом большинст-

во методов молекулярного моделирования включают расчёты потенциальной энергии, повторяющиеся вплоть до многих миллионов раз. Размеры модельных систем и необходимость многократного повторения задают высокие требования для методов расчёта энергий. В основу многомасштабного моделирования положено разумное упрощение этих расчётов с целью наибольшего повышения вычислительной эффективности подхода с сохранением его физической достоверности. Для достижения целей были получены аналитические функции, или силовые поля, описывающие различные взаимодействия в молекулярных системах. В представляемом докладе рассмотрены силовые поля для внутри- и межмолекулярных взаимодействий и изложены лежащие в их основе физические представления. Обсуждены известные наборы силовых полей для моделирования малых лигандов, белков, липидов, молекул воды и твердых тел.

Отдельное внимание в докладе уделено силовым полям фуллеренов и углеродных нанотрубок. Соединения этого класса находят широкое применение в химии и биологии. Для расчётов строения углеродных наноматериалов и фуллеренов, в частности, были предложены силовые поля, выходящие за рамки приближения парных взаимодействий. Другой важной задачей является моделирование взаимодействия углеродных наномолекул с их оружием. Имеются крайне ограниченные данные по термодинамике растворов фуллеренов, что затрудняет калибровку потенциалов силового поля. В докладе изложено получение параметров квантово-химической модели поляризуемого диэлектрика на основе значений константы кислотности дигидрофуллерена $C_{60}H_2$ в органических растворителях [2]. На основе полученной модели рассчитаны константы кислотности аминокислотных производных C_{60} в воде и пента-замещённых гидрофуллеренов в ДМСО. Подтверждены экспериментальные данные о том, что гидрофуллерены находятся на нижнем конце шкалы констант кислотности карбоновых кислот в органических растворителях. Также, приведены оценки свободной энергии гидратации фуллеренов на основе экспериментальных данных по их растворимости в воде и давления паров над поверхностью твердой фазы [3]. Свободная энергия гидратации фуллерена C_{60} рассчитана методами силового поля, молекулярной динамики и

термодинамической теории возмущений. Установлено, что взаимодействие фуллерена C_{60} с водой характеризуется высокими отрицательными значениями энтальпии и энтропии гидратации [3, 4].

1. Лужков В.Б. Молекулярное моделирование и расчёты свободных энергий связывания белков и биологически активных соединений // Усп. химии. 2017. Т.86, №3. С. 211–230.
2. Лужков В.Б. Квантово-химические расчеты показателей pK_a дигидрофуллерена $C_{60}H_2$ в DMSO, смеси толуол/DMSO и воде // Изв. Акад. Наук, сер. хим. 2014. №3. С. 561–566.
3. Luzhkov V.B., Volokhov V.M., Pokatovich G.A. Molecular modeling and quantum mechanical calculations of the hydration free energy of buckminsterfullerene // Chem. Phys. Lett. 2017. V.676. P. 95–98.
4. Krapivin V.B., Luzhkov V.B. Molecular modelling of fullerene C_{60} and its amino acid derivatives in aqueous medium // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineering. 2019. V.525. 012033.

СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИЙ КАК БАЗИС ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Орлов В.Ю.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, Россия

Использование твердофазных добавок различной природы для повышения эффективности химических и биохимических процессов является одним из перспективных направлений технологического развития.

В рамках этого направления осуществлялась разработка дизайна гетерофазного процесса формирования дифенилоксид-

ного фрагмента органических соединений при наличии разнообразных периферийных групп в присутствии гематита. В качестве модельного процесса для исследования нуклеофильного ароматического замещения традиционных нуклеофугов (галогенов) *O*-нуклеофилами была выбрана реакция 4-хлорнитробензола с фенолятом, формируемым *in situ* при взаимодействии фенола и его замещенных с карбонатом калия (рис. 1).

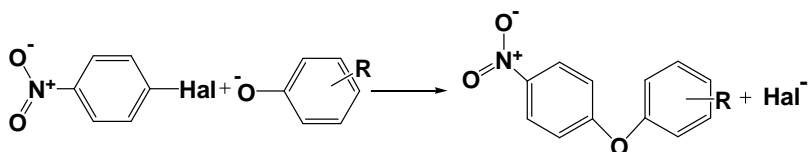


Рис. 1. Схема модельной реакции

Использование различных образцов гематита (табл. 1) в реакционной системе *para*-нитрохлорбензол / фенол / карбонат калия / ДМФА показали, что добавки указанного твердофазного компонента ускоряют процесс. Наибольшее влияние оказывает оксид железа (III), полученный из сульфата железа и прошедший дополнительную механическую обработку.

Таблица 1

Обозначение и генезис образцов Fe₂O₃

№ образца	Генезис
1	получен из FeSO ₄
2	получен из Fe(OH) ₂
3	получен из соли Мора
4	получен из FeCO ₃

Полученный эффект носит достаточно общий характер, поскольку относится не только к модельной реакции, но и к расширенному ряду реагентов и субстратов.

В связи с тем, что протекание процесса в значительной степени определяется локализацией реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов, важнейшее значение приобретает генезис твердофазных образцов (табл. 1), что определяет характер поверхности.

Особенности топологии поверхности образцов исследованы методом зондовой микроскопии (микроскопом Фемтоскан) в нанометровом диапазоне и представлены на рис. 2. Явно прослеживаются различия в формы поверхности и размерах элементов у различных образцов.

Литературные данные, а также сведения об отсутствии в жидком компоненте реакционной массы, как соединений железа, так и фенолята позволяют выдвинуть гипотезу, что ключевая стадия процесса протекает на границе раздела фаз.

Нами было сделано предположение, что оксид железа производит активацию карбоната калия, увеличивая его эффективность в процессе формирования феноксида за счет образования лабильных элементов на поверхности твердой фазы. Протекание подобных процессов в значительной степени определяется локализацией реакционной зоны реагентов. При переходе ионов калия на поверхность и в объем гематита во внешних слоях кристаллической решетки карбоната калия образуются катионные вакансии – весьма лабильные элементы структуры, обладающие сильно основными свойствами. Следует учитывать, что вакансии создает вокруг себя искажения кристаллической решетки.

По нашему мнению, именно катионные вакансии в структуре поташа, а также области, прилегающие к вакансиям, в условиях проводимого процесса являются центрами взаимодействия с фенолами.

Наибольшим ускоряющим процесс действием обладает гематит, полученный из сульфата железа. Он характеризуется наибольшей концентрацией дефектов кристаллической решетки, а, следовательно, высоким уровнем избыточной энергии. Генезис образцов гематита определяет локализацию активных центров. Управление подобными процессами возможно при получении данных об их химических и пространственных характеристиках на поверхности твердой фазы (нанореакторов).

На основе данных по характеристикам поверхности был показан оптимальный размер элемента, способствующий наиболее эффективному промотированию процесса (450 нм).

По результатам квантово-химического моделирования процесса депротонирования фенола в присутствии оксида желе-

за (III) и карбоната калия подтвердилось предположение об активирующей роли гематита на процесс образования феноксида.

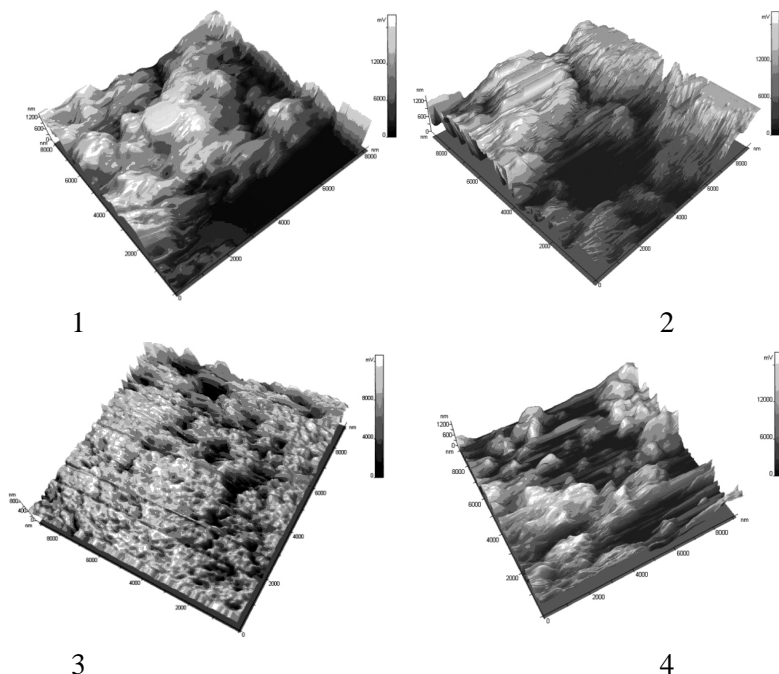


Рис. 2. Топология поверхности образца. Нумерация изображений соответствует образцам, представленным в таблице 1.

Расширение данных по влиянию факторов структуры на реакцию способность гематита в широком ряде процессов в том числе и биохимических, потребовало изучения его поведения при восстановлении в биологических системах.

Сравнение полученных данных по микробиологическому восстановлению с параметрами образцов гематита позволяет сделать предположение, что возможность и скорость реализации этих процессов определяется значениями удельной поверхности частиц. В отличие от процесса нуклеофильного ароматического замещения, при котором скорость реакции определяется природой реакционного центра (дефекта) на поверхности.

Таблица 2

Исследование влияния *Georgenia ferrireducens* на процесс восстановления оксидов железа в присутствии фруктозы

Fe ₂ O ₃	Из Fe ₂ SO ₄	Нет восстановления
Fe ₂ O ₃	Из Fe(OH) ₂	2,23 мг Fe ²⁺ /л
Fe ₂ O ₃	Из соли Мора	1,40 мг Fe ²⁺ /л
Fe ₂ O ₃	Из FeCO ₃	Нет восстановления

Таким образом, нами наблюдается некоторое различие во влиянии параметров поверхности гематита на протекание чисто химического и биохимического процессов. В первом случае определяющей является скорее природа и структура реакционных центров (дефектов) на поверхности (что следует из анализа АСМ изображений), во-втором – удельная поверхность. Это может быть объяснено тем, что данные микроорганизмы значительно превосходят по размеру реакционные центры образцов 1 и 2 и поэтому их структура не является определяющей.

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шестаков А.Ф.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Пористые органические каркасные полимеры обладают рядом уникальных характеристик, что обуславливает множество их различных приложений. Они представляют интерес и в качестве электродных материалов для источников тока.

Структуры такого типа, в частности, возникают при конденсации трихиноила с парадибензидиамином. При этом при разных стехиометрических соотношениях 1:2 и 1:3 получаются продукты одинакового химического состава, но с разными свой-

ствами [1]. Это, по-видимому, связано с разным выходом каркасных структур (рис. 1).

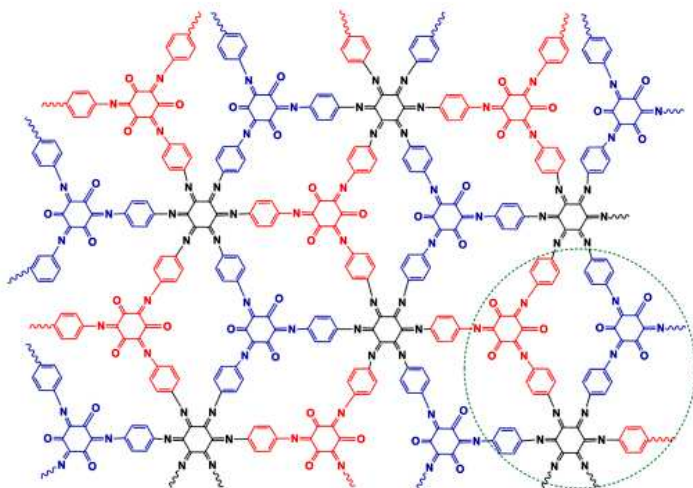


Рис. 1. Каркасная структура продукта конденсации трихиноила с парадифенилендиамином [1]

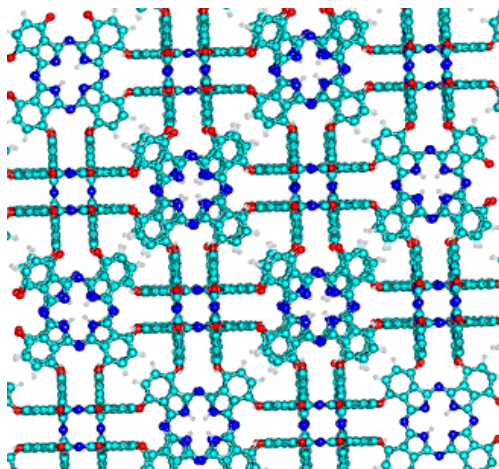


Рис. 2. Кубическая 3D-структура продукта конденсации 3,6-дигидроксиdifталонитрила

Использование топологического подхода и комплементарности по размеру позволяет регулировать размер полостей и другие характеристики каркасных полимеров. Интересно, что можно с помощью "сухого" синтеза сразу получать электродные материалы из каркасных структур при нагреве подходящих соединений предшественников. В этом случае квантово-химическое моделирование играет важную роль для понимания строения продуктов реакции. В частности для продукта конденсации 3,6-дигидроксидифталонитрила можно предложить кубическую 3D-структуру (рис. 2).

Все вычисления проводились с помощью программного комплекса PRIRODA [2] и вычислительных ресурсов МСЦ РАН.

1. Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Yakuschenko I.K., Tulibaeva G.Z., Vasil'ev S.G., Yudina A.V., Troshin P.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. // Synth. Met. 2022. V. 289. 117113.

2. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМОДИФИКАТОРЫ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шилов М.А.^{1,2}, Смирнова А.И.¹, Бурков А.А.³, Дьячкова Т.П.⁴,
Усольцева Н.В.¹

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Вятский государственный университет, Киров, Россия

⁴Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

В последнюю декаду возрос интерес к изучению влияния присадок углеродных наноструктур (УНС) на реологические характеристики пластичных смазочных материалов (ПСМ) [1-4].

В качестве присадок к жидким маслам и пластичным смазкам могут быть использованы различные по структуре углеродные наноматериалы [5-7]. Хотя присадки по массе или объему составляют малую долю в ПСМ (от 0,1 до 5,0 %), они способны оказывать значительное влияние на реологические свойства смазочного материала. В большинстве работ подробно изучается влияние типа и концентрации присадок УНС на вязкость смазочных масел и ПСМ [5, 6]. При этом влияние температуры на вязкость подобных систем изучено слабо. Кроме того, ограничены данные по таким реологическим параметрам как предел текучести, сдвиговое напряжение и модуль упругости. В целом отсутствует систематизация влияния различных факторов (тип и концентрация присадок, температура, нагрузка) на характеристики сдвигового течения.

Целью данной работы является изучение влияния типа пространственной организации и концентрации присадок УНС на реологические характеристики трех промышленно выпускаемых ПСМ на основе литиевого загустителя. Для достижения поставленной цели были определены сдвиговые характеристики (разрушающий тест) и вязкоупругие свойства дисперсий ПСМ/УНС в диапазоне температур от 20 до 160 °С.

Объектами исследования являлись дисперсии ПСМ/УНС, состав которых описан в [8, 9]. В качестве базовой основы дисперсий выбраны три промышленно выпускаемые ПСМ на основе литиевого загустителя [10]. Используются присадки УНС различной пространственной организации: 0D (фуллерен C₆₀, шунгитовый нанотрубка), 1D (углеродные нанотрубки), 2D (малослойные графитовые фрагменты и их функционализированные производные, многослойный окисленный графен). Реологические характеристики были получены на реометре «StressTech» производства фирмы «REOLOGICA Instruments AB» по методике, описанной в [8].

Анализ полученных результатов показал, что присадки 1D УНС позволяют повысить вязкоупругость всех трех исследованных ПСМ, а 0D УНС практически не вносят вклада в изменение характеристик сдвигового течения. Наилучшими реологическими показателями обладают присадки 2D структур к пластичной смазке Газпромнефть LX EP2, добавленные в концен-

трации 0,5 мас. %. Повышение температуры в целом приводит к снижению вязкоупругих свойств дисперсий ПСМ/УНС. При этом во всем температурном диапазоне более высокие значения предела текучести, кажущейся вязкости, модуля накопления и модуля потерь наблюдаются при введении в ПСМ присадок 2D УНС. Результаты разрушающих и неразрушающих реологических испытаний показали, что по уменьшению прочности на сдвиг исследуемые присадки УНС могут быть представлены следующим рядом: 2D>1D>0D.

Работа выполнена с финансовой поддержкой Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Zhang E., Li W., Zhao G., Wang Z., Wang X. A study on microstructure, friction and rheology of four lithium greases formulated with four different base oils // Tribol. Lett. 2021. V. 69, article No 98 (9 pages).

2. Kumar N., Saini V., Bijwe J. Exploration of talc nanoparticles to enhance the performance of lithium grease // Tribol. Int. 2021. V. 162. P. 107107.

3. Kumar N., Saini V., Bijwe J. Performance properties of lithium greases with PTFE particles as additive: controlling parameter size or shape? // Tribol. Int. 2020. V. 148. P. 106302.

4. Zhao J., Huang Y., Li Y., Gao T., Dou Z., Mao J., Wang H., He Y., Li S., Luo J. Superhigh-exfoliation graphene with a unique two-dimensional (2D) microstructure for lubrication application // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 513. P. 145608.

5. Radhika P., Sobhan C.B., Chakravorti S. Improved tribological behavior of lubricating oil dispersed with hybrid nanoparticles of functionalized carbon spheres and graphene nano platelets // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 540. P. 148402.

6. Wang W., Zhang G., Xie G. Ultralow concentration of graphene oxide nanosheets as oil-based lubricant additives // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. P. 143683.

7. Mohamed A., Tirth V., Kamel B.M. Tribological characterization and rheology of hybrid calcium grease with graphene

nanosheets and multi-walled carbon nanotubes as additives // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 6178–6185.

8. Шилов М.А., Смирнова А.И., Гвоздев А.А., Рожкова Н.Н., Дьячкова Т.П., Бурков А.А., Усольцева Н.В. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наночастиц различного типа // Трение и износ. 2019. Т. 40, № 6. С. 720–730.

9. Stolbov D.N., Smirnova A.I., Saviolov S.V., Shilov M.A., Burkov A.A., Parfenov A.S., Usol'tseva N.V. Influence of different types of carbon nanoflakes on tribological and rheological properties of plastic lubricants // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2022, Vol. 30, Iss. 1. P. 177–184.

10. Гвоздев А.А., Смирнова А.И., Березина Е.В., Дунаев А.В., Ткачев А.Г., Усольцева Н.В. Исследование триботехнических характеристик перспективных смазочных материалов с углеродными наночастицами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Vol. 18, № 1. P. 66–72.

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ (0.1-1.5 ВЕС. %) ДОБАВОК ОКСИДА ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИУРЕТАНА

Шульга Ю.М., Баскаков С.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Синтезированы и охарактеризованы из полиуретановой (ПУ) дисперсии на водной основе с небольшой добавкой оксида графена (ОГ). Композиты показали более высокую термическую устойчивость по сравнению с исходным полимером. Пленки ПУ после введения ОГ становятся механически более жесткими (в некоторых случаях модуль упругости увеличивается почти в шесть раз). Напряжение при разрыве снижается незначительно (на 10-15%). Обнаружено влияние размера частиц ОГ на механические свойства композитов, а именно: композиты с

более крупными частицами ОГ имеют более высокое значение модуля Юнга, а их относительное удлинение уменьшается. Проведенные измерения водопоглощения показали, что для ПУ, модифицированного «мелким» ОГ, водопоглощение снижается, а для ПУ, модифицированного «крупными» ОГ, – увеличивается. Для всех изученных образцов показано обеднение приповерхностных слоев азотом. Введение ОГ в полиуретановую матрицу сопровождается частичным восстановлением оксида графена и увеличением концентрации дефектов в его структуре.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9).

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И НАНОЧАСТИЦ: САМООРГАНИЗАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Яроленко О.В.¹, Хатмуллина К.Г.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногловка, Московская область, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой органические соли с уникальными свойствами, такими как термостабильность, незначительная летучесть, низкая горючесть и высокая ионная проводимость и большим химическим разнообразием [1-2].

Благодаря своим уникальным свойствам, ионные жидкости нашли свое применение в качестве компонентов электролитов для электрохимических устройств, таких как суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы [3-4]. Ионные жидкости, состоящие из больших органических катионов и сравнительно

небольших неорганических анионов, при введении ее в различные полимерные матрицы, такие как поливинилиден фторид (ПВДФ), его сополимер с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП), поли(метилметакрилат) (ПММА), поли(этиленоксид) (ПЭО), поли(акрилонитрил) (ПАН) и т. д., могут образовывать гель-электролиты за счет пластификации полимера [5-6].

Недавно появились работы по созданию электролитных систем на основе ионных жидкостей и наночастиц (SiO_2 , TiO_2 , и т.д.). В обзорной работе [7] было показано, что ИЖ используются для дисперсионной среды для синтеза наночастиц, а также для функционализации их поверхности. Гибридные системы с ионной жидкостью и наночастицами обладают комбинированным эффектом нескольких межмолекулярных взаимодействий между их составляющими, включая ван-дер-ваальсовую, электростатическую, структурную, сольвофобную, стерическую, а также большую роль играют водородные связи. Различные самоорганизующиеся структуры на основе наночастиц в ионных жидкостях возникают в результате баланса этих межмолекулярных взаимодействий. Структуры эмульсий из ионных жидкостей, стабилизированных наночастицами, обладают свойствами, как ионных жидкостей, так и наночастиц, что делает их полезными в качестве новых материалов, особенно в электрохимии.

Ионы или ионные кластеры притягиваются к поверхности наночастиц благодаря электростатическим силам [8]. Катионы ионной жидкости притягиваются к поверхности отрицательно заряженной наночастицы, образуя положительный ионный слой, а затем противоионы образуют второй слой на поверхности наночастицы за счет электростатического притяжения (рис. 1).

При добавлении небольшого количества полимера к дисперсии наночастиц и ионной жидкости поверхность наночастицы частично покрывается полимером, где полимерные клубки простираются от поверхности одной частицы к другой и вступают в межмолекулярные взаимодействия. При этом полимеры могут функционировать как мостики между наночастицами (рис. 2а). При добавлении в эту систему избытка полимера, полимеры могут полностью покрывать поверхность наночастиц, образуя адсорбированный полимерный слой (рис. 2б) [9].

Для создания электролитных систем для литиевых электрохимических систем, следует понимать, что целевыми ионами в этом случае будут катионы Li^+ , а не катионы ИЖ. Так для нанокomпозитных электролитов на основе SiO_2 (Aerosil 200) найдено, что катионы лития со своими противоионами BF_4^- адсорбируются на поверхности наночастиц, а затем следующим слоем – катионы 1-бутил-3 метилимидазолия BMIm^+ [10].

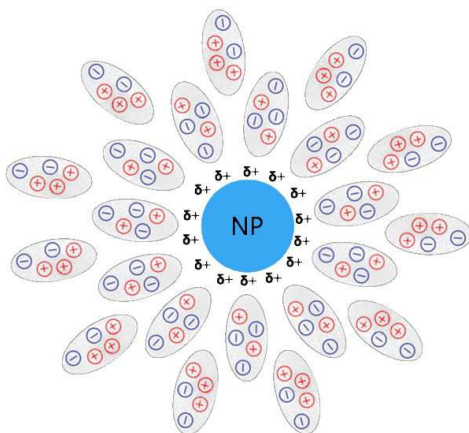


Рис. 1. Схематическое изображение ионных кластеров, окружающих наночастицы [8]

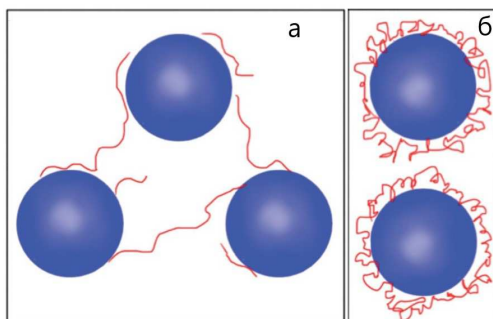


Рис. 2. Взаимодействие полимеров с наночастицами в среде ионной жидкости

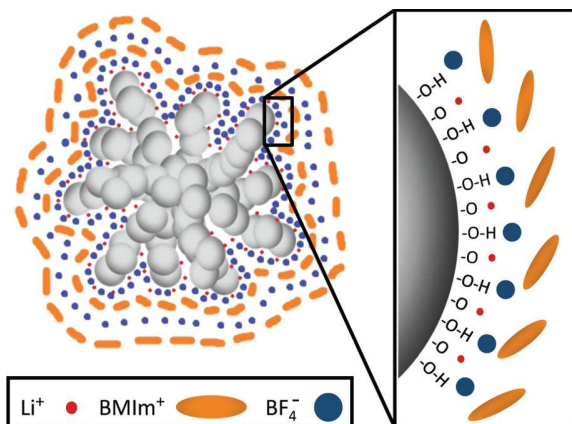


Рис. 3. Схема упорядочения слоев катионов и анионов на поверхности диоксида кремния в смешанном электролите [10]

На примере работ, проводимых в ФИЦ ПХФ и МХ РАН, будут рассмотрены взаимодействия наночастиц SiO_2 и TiO_2 с ионной жидкостью 1-этил-3 метилимидазолия тетрафторборат с катионом лития в трехмерной полимерной матрице, образованной диакрилатом полиэтиленгликоля.

Таким образом, создание проводящего по целевым ионам электролита требует понимания взаимодействий всех компонентов системы.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3.

1. Fabre E., Murshed S.M.S. A review of the thermophysical properties and potential of ionic liquids for thermal applications // J. Mater. Chem. A, 2021. V. 9. P. 15861–15879.

2. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6357–6426.

3. Chen N., Zhang H., Li L., Chen R., Guo S. Ionogel Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries: A Review. Adv. Energy Mater. 2018. V. 8, 1702675.

4. A. Kumar Tripathi, Ionic liquid-based solid electrolytes (ionogels) for application in rechargeable lithium battery // *Materials Today Energy*. 2021. V.2 0. A.100643.
5. Cheng Y., Zhang L., Xu S., Zhang H., Ren B., Li T., Zhang S. Ionic liquid functionalized electrospun gel polymer electrolyte for use in a high-performance lithium metal battery // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. P. 18479–18487.
6. Sun P., Liao Y., Xie H., Chen T., Rao M., Li W. Poly(methyl methacrylate acrylonitrile ethyl acrylate) terpolymer based gel electrolyte for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode of high voltage lithium ion battery // *J. Power Sources*. 2014. V. 269. P. 299-307.
7. He Z., Alexandridis P. Nanoparticles in ionic liquids: Interactions and organization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 18238-18261.
8. Zhao M., Li N., Zheng L., Li G., Yu L. // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2008. V. 29. P. 1103–1105.
9. Rosen M.J., Kunjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, 2012.
10. Nordström J., Aguilera L., Matic A. Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid BMImBF_4 // *Langmuir*. 2012. V. 28, №9. P. 4080–4085.

МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Баймуратова Р.К.^{1,3}, Андреева А.В.^{1,2}, Корчагин Д.В.¹,
Джардималиева Г.И.^{1,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

³Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет), г. Москва, Россия

Несмотря на значительный прогресс в области конструирования металл-органических каркасов (МОКС) и их структурном многообразии, остаются открытыми вопросы их гидролитической и термической стабильности [1]. Для многих МОКС сохраняется огромная тенденция коллапса структуры при удалении из пор растворителя. Поэтому поиск и разработка новых подходов синтеза пористых металл-органических координационных полимеров со стабильными свойствами и перманентной пористостью, а также исследование влияния структурообразующих и органических фрагментов на строение и функциональные свойства получаемых материалов является актуальными проблемами.

В данной работе предложен и развит для получения изоретикулярных мезопористых металлорганических каркасов низкотемпературный подход получения с использованием предсинтезированных полядерных комплексов железа (III), циркония (IV) и марганца (III, IV). В качестве органического лиганда ис-

пользовались: 1,4-бензолдикарбоновая (ТФК), 1,3,5-бензолтрикарбоновая, 2,6-нафталиндикарбоновая (НДКК), 2-аминотерефталевая (ТФК-NH₂), метилиденбутандиовая (ИТК), тримезиновой (ТМК) и транс,транс-муконовой (МК) кислоты.

Полученные изоретикулярные координационные полимеры являются перманентно пористыми и имеют развитую удельную поверхность ($S_{уд} = 45-1500 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p = 0.28-0.9 \text{ см}^3/\text{г}$, радиус пор 14-67.7 Å).

На примере тримезината меди (II) показано, что увеличение температуры сольвотермального синтеза при неизменном времени процесса и соотношении реагентов приводит к аморфизации продукта, как и к образованию побочных продуктов, что в свою очередь ухудшает характеристики поверхности и функциональные свойства. Предложен низкотемпературный способ получения в водном растворе.

С использованием предложенного подхода были получены новые типы координационных полимеров на основе оксоцентрированных комплексов марганца. Синтезированы и охарактеризованы новые координационные полимеры железа (III)/циркония (IV) на основе метилиденбутандиовой кислоты. Полученные МОКС исследованы методами ИК, ТГА, РФА, элементного анализа и низкотемпературной адсорбции образцов. Показано, что вследствие стерических затруднений проходит неполная замена ацетатных остатков в изначальном 12-ядерном комплексе на дикарбоксилатные, однако полученные полимеры обладают хорошей кристалличностью и устойчивостью к воздействию высоких температур. Максимальные скорости разложения согласно ДТА кривой наблюдались выше 550 °С.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В., к.х.н. Жинжило В.А. за помощь в проведении и интерпретации результатов.

Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Howarth A. J. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks //Nature Reviews Materials. 2016. –Т. 1. №. 3. С. 1-15.

НАНОКОМПОЗИТНЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГЕКСААЗАТРИНАФТИЛЕНА ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Баймуратова Г.Р., Якущенко И.К., Ярмоленко О.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногловка, Московская область, Россия

Производные гексаазатринафтилена (НАТН) являются многообещающими органическими электродными материалами из-за жесткой, плоской и сопряженной ароматической структуры, и большого количества окислительно-восстановительных групп C=N. Низкомолекулярные производные НАТН обладают высокой теоретической емкостью до 418 мА·ч/г, но плохая заряд-разрядная циклируемость и ее низкая скорость ограничивают их применение. Преобразование малых молекул в полимеры является одним из методов улучшения электрохимических характеристик благодаря хорошей стойкости полимерного каркаса к растворению в органических электролитах.

Целью настоящей работы является разработка нового дизайна органического электродного материала на основе НАТН и подбор электролитной системы, обеспечивающие высокую емкость при высоких плотностях тока в литиевых ячейках. Электродный материал был синтезирован из 3,3'-диаминобензидина и феназин-1,2,3,4-тетраона. Новый азополимер на основе НАТН линейного типа (рис. 1) был получен в качестве катодного материала для литиевых аккумуляторов. На рис. 2 приведена СЭМ микрофотография полимера НАТН (200 нм).

Были собраны литиевые ячейки пуговичного типа CR2032 с НАТН -электродом состава – 45 мас. % активного вещества, 50 мас. % токопроводящей сажи и 5 мас. % связующего на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), которые наносили на графити-

зированную алюминиевую фольгу. Ячейки собирали с тремя разными электролитами:

- 1) 1M LiPF_6 в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК);
- 2) 1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ);
- 3) 1M LiTFSI в 1,3-диоксолане (ДОЛ)/ДМЭ (2:1 об.).

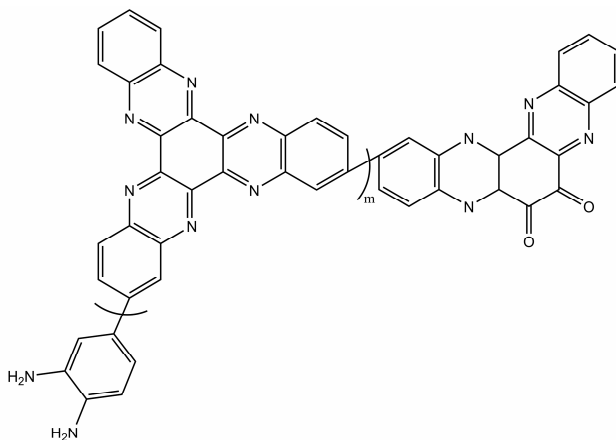


Рис. 1. Линейная структура полимера НАТН

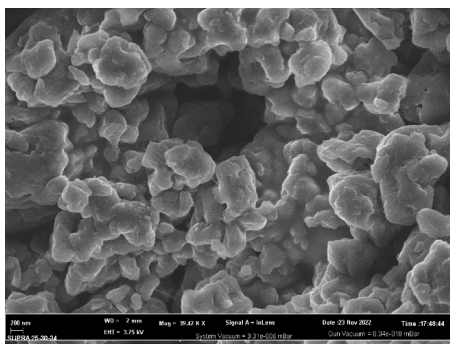
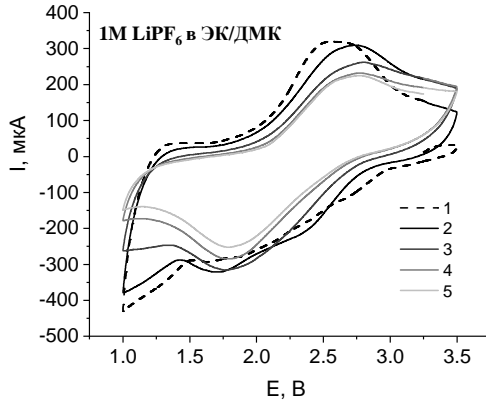
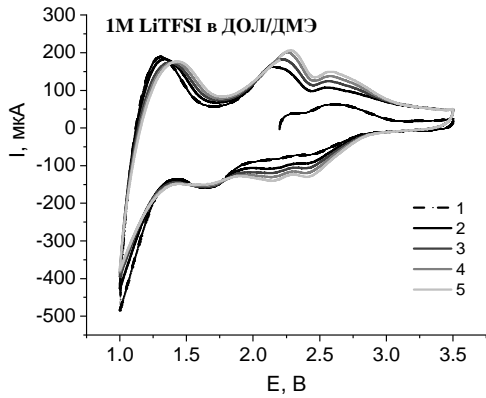


Рис. 2. СЭМ микрофотография полимера НАТН

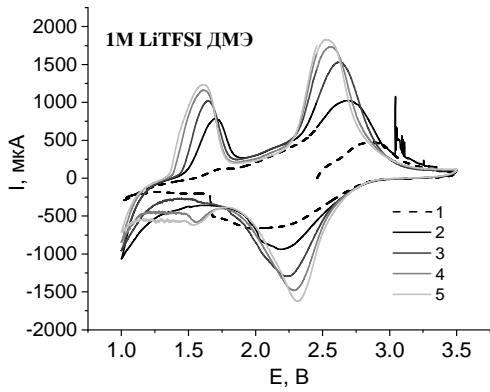
(a)



(б)



(B)



(г)

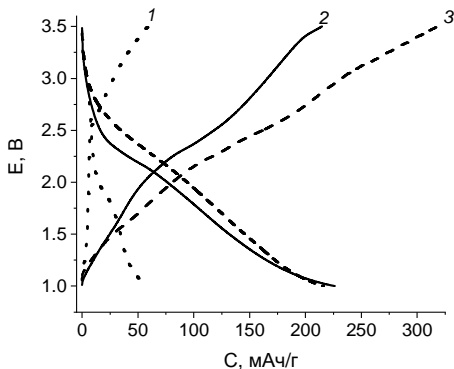


Рис. 3. ЦВА ячеек Li//HATN с разными электролитами в диапазоне 1.0-3.5 В при скорости 1 мВ/с на 50 цикле (а-в) и (г) заряд-разрядные кривые, где 1-1М LiPF₆ в ЭК/ДМК; 2-1М LiTFSI в ДМЭ; 3-1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ.

На рис. 3 (а-в) приведены ЦВА ячеек Li//HATN с тремя электролитами. Видно, что в карбонатных электролитах наблюдается один пик в анодной и катодной областях (рис. 3а), в случае эфирных электролитов количество пиков увеличивается в 2-3 раза, что говорит о преимуществе редокс-переходов.

В работе проведены ресурсные испытания на заряд-разряд в диапазоне 1.0-3.5 В при разных плотностях тока. В электролите № 1 при малых плотностях тока (0.05 А/г), емкость с 230 мА·ч/г резко падает до 55 мА·ч/г, а в электролитах 1М LiTFSI в ДМЭ и 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ, емкость равна 250-240 мА·ч/г (рис. 3г). Также в эфирных электролитах ячейки Li//HATN показали стабильную емкость – 165 мА·ч/г при высоких плотностях тока (0.85 А/г).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности нового производного HATN для катодов литий-органических аккумуляторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № FFSG-2022-0001(122111700046-3) и №АААА-А19-119071190044-3.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЯ ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ДЕКОРИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Баскаков С.А.^{1,2}, Мумятова В.А.¹, Красникова С.С.¹,
Баскакова Ю.В.^{1,2}, Альперович А.В.³, Шульга Ю.М.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «ГРАФЕНОКС»,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет,
г. Москва, Россия

Для усиления антибактериальных свойств аэрогели из оксида графена (ОГ) были декорированы наночастицами серебра в процессе гелеобразования. Были получены аэрогели, содержащие 1, 5, 10 и 15 вес% серебра (ОГ-Ag1, ОГ-Ag5, ОГ-Ag10, ОГ-Ag15, соответственно). В качестве бактериальных агентов использовали культуру грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* (штамм ВВ) и грамположительных – *Micrococcus luteus* (штамм 21/26). В качестве препарата сравнения использовали антибиотик ампициллин.

В ходе работы было установлено, что все экспериментальные образцы композитных графеновых аэрогелей, декорированных наночастицами серебра, обладают антибактериальными свойствами. Были определены минимальные концентрации, подавляющие видимый рост грамотрицательных бактерий *E. coli* и грамположительных бактерий *M. Luteus*. Установлено, что образцы ОГ-Ag 10 и ОГ- Ag15 для *E. coli*, и ОГ-Ag15 для *M. Luteus* могут проявлять как бактериостатическое, так и бактерицидное действие. Показано, что все образцы, за исключением ОГ-Ag15, эффективно подавляют образование биопленок бактерий *M. Luteus*.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий (номер государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9).

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ "ЯДРО- ОБОЛОЧКА" В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Бизина Е.В., Ефросинина А.В., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет,
г Липецк, Россия

Важнейшей задачей при разработке пьезоэлектрических сенсоров является получение устойчивого распознающего слоя, позволяющего осуществлять многократные измерения после регенерации, а также обеспечивающего высокую концентрацию и доступность поверхностных активных «сайтов» связывания. Для достижения этих целей предложено использовать магнитные углеродные наноконпозиты (МУНК), представляющие собой комбинацию многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и магнитных наночастиц (МНЧ) [1]. Углеродные нанотрубки способствуют увеличению удельной площади поверхности электрода, т.е. позволяют размещать большее количество распознающих молекул. А магнитные частицы существенно сокращают и упрощают процедуру подготовки пьезоэлектрического сенсора к анализу. Кроме того, перспективным направлением является замена природных биомолекул, используемых в пьезоэлектрическом сенсоре в качестве элементов распознавания, на полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Такие структуры устойчивы при хранении, воздействии органических растворителей и высоких концентраций электролитов, просты в получении.

В работе изучена возможность применения МУНК, полученных путем иммобилизации на поверхности многостенных углеродных нанотрубок (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка)

магнитных наночастиц Fe_3O_4 , синтезированных методом соосаждения.

Закрепление МНЧ на поверхности УНТ происходило за счет физической сорбции при смешении наноматериалов в 30 мл деионизированной воды. Таким образом, были получены нанокомпозиты с разным соотношением УНТ : МНЧ – 1:1, 2:1, 3:1, 7:1 и 10:1.

Полимеры с молекулярными отпечатками синтезировали методом "ядро-оболочка" (core-shell, core-shell by grafting) на основе ядер SiO_2 , полученных методом Штобера, включающем гидролиз с последующей конденсацией кремнийорганических соединений. Для синтеза полимерной оболочки применяли два способа: в первом случае использовали свободно-радикальную полимеризацию (СРП) – $\text{SiO}_2@$ ПМО, во втором – золь-гель метод (ЗГМ) – $\text{SiO}_2@$ SiO_2 .

Синтез полимерной оболочки методом СРП требует предварительной гидрофобизации ядер SiO_2 . Для этого наночастицы обрабатывали водным раствором поливинилпирролидона. Синтез полимерной оболочки на поверхности гидрофобизованных ядер проводили путем растворения макролида в смеси ацетонитрил : толуол (3:1 по объему), вводили метакриловую кислоту, смесь выдерживали 2 ч при 4 °С, вносили 0.015 г частиц SiO_2 и этиленгликольдиметакрилат, обрабатывали ультразвуком и добавляли 0.0985 г инициатора полимеризации – азобисизобутиронитрила, полученный раствор непрерывно перемешивали при температуре 50 °С.

Золь-гель метод заключался в формировании поверхностных отпечатков макролида в оболочке диоксида кремния. Для этого смешивали тетраэтоксисилан, этанол и дистиллированную воду, вводили 25%-ный раствор аммиака и перемешивали 1 ч. Далее добавляли (3-аминопропил)триэтоксисилан (функциональный мономер), антибиотик (темплат), тетраэтоксисилан (сшиватель) и перемешивали. Частицы отделяли центрифугированием и промывали этанолом.

При синтезе неимпринтированных полимерных частиц ($\text{SiO}_2@$ НИП) методами СРП и ЗГМ темплаты не использовались.

Иммобилизацию распознающих элементов (ПМО@SiO₂ и SiO₂@SiO₂) на поверхности МУНК осуществляли за счет физической сорбции, для этого 1 мг МУНК и 1 мг наночастиц ПМО вносили в 1 мл 1%-ого водного раствора Тритон X-100, нагревали до 90 °С в течение 15 мин и обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч.

Формирование рецепторного слоя на основе композитных материалов (ПМО@SiO₂/МУНК и SiO₂@SiO₂/МУНК) проводили путем дозирования 2 мкл суспензии на электрод сенсора, помещенный над неодимовым магнитом в ячейке детектирования (рис.).

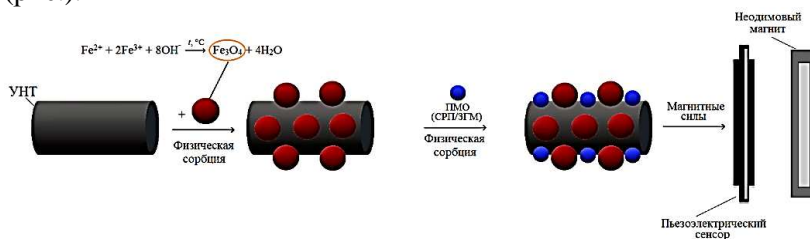


Рис. Схема формирования рецепторного слоя пьезоэлектрического сенсора на основе магнитных углеродных нанокompозитов и молекулярно импринтированных полимеров "ядро-оболочка"

Изучено влияние способа синтеза на диаметр и массу МНЧ, установленные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом пьезокварцевого микровзвешивания. Известно, что максимальные магнитные свойства наблюдаются у МНЧ со средним диаметром 10–20 нм, поэтому в дальнейших исследованиях применяли магнитные наночастицы Fe₃O₄, имеющие следующие характеристики: $\varnothing = 22 \pm 2$ нм, $m = 1.6 \pm 0.1$ мкг.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания контролировали массу распознающего слоя на каждом этапе его формирования. Выбор рабочего соотношения УНТ : МНЧ осуществляли с учетом массы покрытия и количества элементов распознавания, которое может быть размещено на поверхности рецепторного слоя сенсора.

Применение МУНК с соотношениями УНТ : МНЧ 7:1 и 10:1 приводит к получению нестабильных покрытий, число повторных измерений для которых ограничивается 15 циклами, так как МНЧ не обеспечивают достаточно прочного удерживания МУНК на поверхности сенсора под действием магнитного поля. Кроме того, наблюдается уменьшение массы распознающих элементов, зафиксированных на поверхности сенсора. В тоже время для соотношения 3:1 установлено максимальное количество доступных «сайтов» связывания, а также высокие магнитные свойства нанокompозита, обеспечивающие надежную фиксацию распознающего слоя на поверхности пьезоэлектрического сенсора под действием внешних магнитных сил.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания было установлено влияние диаметра частиц SiO_2 на плотность и однородность слоя на поверхности магнитных углеродных нанокompозитов. Так частицы, имеющие меньший диаметр (77 ± 3 нм), располагаются на поверхности МУНК более компактно, формируя однородный слой с достаточно большой площадью поверхности.

При синтезе ПМО методом СРП важным условием синтеза является выбор соотношения реагентов. Оптимальное соотношение темплат : функциональный мономер : кросс-мономер определяли с учетом максимумов на спектрах поглощения в УФ-области, варьируя количество реагентов в полимеризационной смеси. Установлено, что при синтезе оболочки методом СРП оптимальной является смесь состава темплат : функциональный мономер : кросс-мономер 4 : 32 : 240 (для эритромицина) и 4 : 16 : 120 (для азитромицина).

Для многократного использования распознающего слоя гравиметрического пьезоэлектрического сенсора на основе наночастиц ПМО важно проводить регенерацию, обеспечивающую удаление максимального количества молекул темплата из молекулярных отпечатков. В качестве регенерирующих растворов использовали этанол; смесь этанол : ацетонитрил (1:3); смесь уксусная кислота : этанол (1:6). Как показали данные, только применение этанола позволяет добиться удовлетворительных результатов десорбции и повторной сорбции молекул макролидов. Методом пьезокварцевого микровзвешивания ус-

тановлено, что время полного извлечения молекул эритромицина этанолом из полимерной матрицы $\text{SiO}_2@PMO$ составило 4 мин, а максимального встраивания – 3 мин. Продолжительность десорбции эритромицина из структуры $\text{SiO}_2@SiO_2$ составляет 10 мин, а повторной сорбции – 6 мин, что говорит о меньшей доступности отпечатков для молекул темплата в полимерной оболочке, полученной ЗГМ.

Установлено, что сигнал сенсора на основе $PMO@SiO_2/MUNK$ линеен в диапазоне 5–160 мкг/мл для азитромицина и 10–160 мкг/мл для эритромицина. Для сенсора на основе $SiO_2@SiO_2/MUNK$ наблюдается увеличение верхней границы определяемых содержаний эритромицина до 400 мкг/мл, что свидетельствует о большей концентрации поверхностных отпечатков в оболочке, полученной ЗГМ.

Разработанные сенсоры апробированы при определении макролидов в свинине и курином мясе.

1. Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Золотарева Н.И., Гражулене С.С., Ермолаева Т.Н. Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе магнитных углеродных нанокomпозитов для определения ципрофлоксацина // ЖАХ. 2022. Т. 77. № 4. С. 375.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИГОТОВЛЕННЫХ ПО МЕТОДАМ БРОДИ И ХАММЕРСА ОКСИДОВ ГРАФИТА ПРИ ИХ ВЫСУШИВАНИИ

Бугорская Д.И.¹, Алемасова Н.В.¹, Волкова Г.К.², Сухова С.Р.¹,
Савоськин М.В.¹

¹ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко»

²ГБУ «Донецкий физико-технический институт
им. А.А. Галкина»,

г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия

Нанообъекты – индивидуально и в составе композитных материалов – уверенно вошли и закрепились в жизни современного человека. Развитие нанотехнологий невозможно без систематического и досконального изучения самих нанообъектов. При этом следует учитывать их специфические свойства, обусловленные наноразмерами: наноматериалы относятся к неравновесным системам, они характеризуются повышенной свободной энергией и, следовательно, повышенной реакционной способностью, неустойчивостью, склонностью к агрегации и изменению структуры. Методы получения наноматериалов также оказывают значительное влияние на свойства получаемого материала.

Оксид графита (ОГ) – наноматериал, который может выступать предшественником оксида графена, графена или быть компонентом функциональных материалов [1]. Также интерес к ОГ не ослабевает за счет возможности изготовления из него монолитных пористых трехмерных структур [2].

Существует четыре основных метода получения ОГ со множеством модификаций. Из них в практике наиболее часто используют метод Хаммерса (окисление перманганатом калия в серной кислоте), немного реже метод Броди (окисление хлоратом калия в азотной кислоте). Получаемые такими методами ОГ отличаются по свойствам, причем, некоторые свойства ОГ различаются существенно. Ранее нами было показано, что ОГ, полученный по методу Броди (ОГ-Б), не образует гидрогель при взаимодействии с тиомочевинной [3], при восстановлении гидра-

зином он также не образует гидрогель. С целью выяснения причины подобного различного поведения ОГ в зависимости от метода его получения, был изучен процесс структурирования полученных по методам Броди и Хаммерса ОГ при их высушивании.

Изменения в кристаллической структуре ОГ изучали методом рентгеновской дифракции. Образцы ОГ, полученные по модифицированным методам Броди (ОГ-Б) и Хаммерса (ОГ-Х) [3] перед исследованиями высушивали различными способами: на стеклянных подложках при комнатной температуре и при 50 °С (обозначены индексами к.т. и 50), а также лиофильной сушкой (обозначены индексами л.с.). Результаты приведены на рисунке.

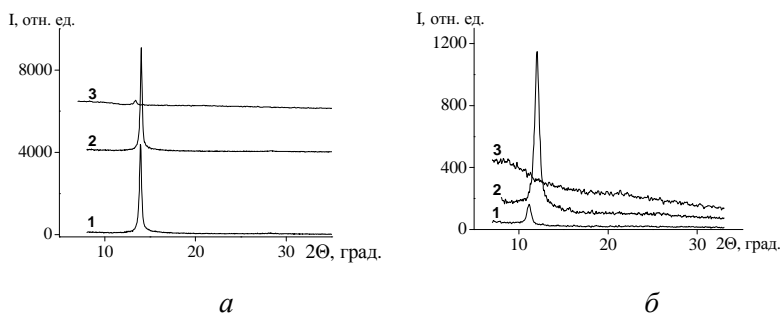


Рис. Дифрактограммы образцов ОГ-Б (*а*) и ОГ-Х (*б*), высушенных: 1 – при комнатной температуре; 2 – при 50 °С; 3 – лиофильная сушка

Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что сразу после синтеза, еще до стадии высушивания (это состояние фиксируется замораживанием с последующей лиофильной сушкой) ОГ-Б сохраняет упорядоченность, присутствует рефлекс небольшой интенсивности, соответствующий межплоскостному расстоянию 0,666 нм. При этом ОГ-Х рентгеноаморфен, дальний порядок отсутствует. Рассчитанное число слоев в пакете ОГ-Б составляет 31 и 1-2 слоя для ОГ-Х (расчет проводили с применением экстраполяции данных, т.к. для ОГ-Х отсутствует выраженный рефлекс, наблюдается гало, начало которого находится в области малоуглового рассеяния не фиксируемое в ус-

ловиях эксперимента). Затем, в процессе высушивания происходит самоорганизация ОГ под действием сил поверхностного натяжения и Ван-дер-Ваальса с формированием слоистой структуры (тонкой поликристаллической пленки). Этот процесс сопровождается увеличением числа слоев в пачках (для образцов ОГ-Б^{к.т.} и ОГ-Б⁵⁰ оно одинаково и составляет 43 слоя; для ОГ-Х^{к.т.} – 18 слоев, ОГ-Х⁵⁰ – 16 слоев). Таким образом, в виде водной суспензии ОГ-Х представляет собой пакеты, состоящие из небольшого количества слоев, в то время как многослойные пакеты ОГ-Б не обладают необходимой гибкостью, т.е. не создаются благоприятные условия для формирования трехмерных структур.

Температура сушки влияет по-разному на различные по природе ОГ. На дифрактограммах ОГ-Б вне зависимости от того, при какой температуре высушивали образцы, изменений в значении межплоскостного расстояния (ОГ-Б^{к.т.} – 0,634 нм, ОГ-Б⁵⁰ – 0,632 нм) и в интенсивности рефлекса не наблюдаются. Повышенная температура на стадии сушки ОГ-Х приводит к увеличению доли упорядоченного материала, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлекса, а также более полному удалению воды, что выражается уменьшением значения межплоскостного расстояния (ОГ-Х⁵⁰ – 0,737 нм, ОГ-Х^{к.т.} – 0,793 нм).

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы Министерства образования и науки Донецкой Народной Республики (рег. № НИР 0120D000022).

1. Jiříčková A., Jankovský O., Sofer Z., Sedmidubský D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide: review // *Materials*. 2022. V. 15, № 3. P. 920-941.

2. Sun Z., Fang S., Hu Y.H. 3D Graphene materials: from understanding to design and synthesis control // *Chem. Rev.* 2020. V. 120, № 18. P. 10336-10453.

3. Алемасова Н.В., Сухова С.Р., Степкина Д.И., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В. Формирование трехмерных структур оксидом графита различной природы при взаимодействии с тиомочевинной // *Материаловедение*. 2022. № 5. С. 3-8.

РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ НАНОКРИСТАЛЛАМИ InP/ZnS

Гадомская А.В.^{1,2}, Певцов Д.Н.^{1,2}, Товстун С.А.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой широко-исследуемый класс люминофоров, обладающих комплексом интересных свойств и возможностей для самых различных приложений [1]. ККТ являются перспективными люминофорами, поскольку они обладают такими полезными свойствами, как узкая полоса люминесценции, широкая полоса поглощения, высокая стойкость к фотодegradации, высокий квантовый выход в длинноволновой области.

ККТ часто используют в виде плотноупакованных слоёв (нанокластеров), в которых неизбежно возникает Фёрстеровский безызлучательный перенос энергии. Когда рядом с находящимся в возбуждённом состоянии люминофором находится поглощающая частица, то возникает процесс передачи электронного возбуждения на эту частицу. Скорость переноса энергии определяется формулой Фёрстера, в которой главным множителем является интеграл перекрытия спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора. Свет, проходя через раствор ККТ, создает возбуждение, которое благодаря безызлучательному резонансному переносу энергии в дальнейшем передается от частиц меньшего размера к частицам большого размера. В связи с этим люминесценция крупных частиц возрастает, а малых (доноров) уменьшается. Считается, что это явление может быть интересно с точки зрения транспорта электронного возбуждения.

Однако на практике всё затрудняется эффектом мерцающей люминесценции (или блинkinгом). Это явление заключается в том, что частицы постоянно переходят из люминесцирующей

щего состояния в нелюминесцирующее и обратно. В образце частиц в каждый момент времени большая часть частиц не люминесцирует. Такие нелюминесцирующие частицы являются местом гибели экситонов, диффундирующих по нанокластеру. После импульсного возбуждения ансамбля плотноупакованных коллоидных квантовых точек коротковолновым светом начинается процесс блуждания экситонов по отдельным наночастицам – преимущественно в направлении уменьшения энергии. Экспериментально это проявляется как постепенный сдвиг времяразрешенного спектра флуоресценции в длинноволновую область. Начальный участок кинетики является довольно быстрым, но с течением времени кинетика сильно замедляется, становясь логарифмической по времени. В данной работе теоретически получены формулы, позволяющие оценить характерное время процесса в момент сразу после импульсного возбуждения и в гипотетическом пределе установления равновесного бальмовского распределения вероятностей найти экситон на той или иной частице. Эти результаты были апробированы на коллоидных нанокластерах наночастиц фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка. Для этих нанокластеров оказалось, что кинетика приближения к равновесному распределению экситонов настолько сильно замедляется со временем, что фактически равновесное распределение невозможно. Экспериментальные данные по альтернативной реализации плотноупакованного ансамбля наночастиц – тонкой пленке на стеклянной подложке – показали результаты, близкие к таковым для нанокластеров.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

1. Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. Building devices from colloidal quantum dots // Science, 2016, V. 353, P. 885.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ НЕМЕЗОГЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО ТРИТРИАЗОЛОТРИАЗИНА С АЛКИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Гиричева Н.И., Федоров М.С., Смирнова А.И., Филиппов И.А.,
Жарникова Н.В., Акопова О.Б., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Компьютерное моделирование в настоящее время представляет важный этап в процессе получения веществ с заданными свойствами. С его помощью может быть выполнен прогноз определенных свойств соединений, планируемых для синтеза. С другой стороны, моделирование может быть использовано для объяснения полученных результатов.

В работе [1] представлены результаты изучения жидкокристаллических свойств соединений 3,7,11-трис(3,4-алкилоксифенил)трис[1,2,4]триазоло[1,3,5]триазинов (n -ТТТ, где n – число атомов углерода в алкилокси-заместителе), у которых длина алкилокси-заместителей оказывает существенное влияние на наличие или отсутствие мезогенности. А именно, соединения, у которых все алкилокси-заместители были одинаковой длины ($n = 8, 10, 12$), проявляли колончатую мезофазу. В то же время соединения, у которых один из длинных алкилокси-заместителей был заменен на метокси-группу, теряли жидкокристаллические свойства.

В данной работе выполнено моделирование строения молекул 6-ТТТ, определены их конформационные свойства, а также осуществлено моделирование строения димеров и водородно-связанных комплексов (Н-комплексов) n -ТТТ с моноалкилокси-замещенными бензойными кислотами (n -БК).

Оптимизация геометрии всех структур выполнена методом DFT/B97D с базисом 6-311++G** с использованием программы Gaussian'09. Гибридный обменно-корреляционный функционал Гримме B97D учитывает дисперсионное взаимодействие. Такой учет необходим для моделирования ассоциатов.

Установлено, что молекулы *n*-ТТТ имеют конформеры и региоизомер, отличающиеся углами поворота фенильных групп относительно небольшого жесткого остова (рис. 1). Следует отметить, что электронные энергии конформеров близки, а барьер перехода между ними меньше тепловой энергии при $T = 298 \text{ K}$. Сделан вывод, что конформеры и региоизомер могут сосуществовать в кристаллическом состоянии.

С целью выяснения возможности образования колончатой мезофазы нами рассмотрены несколько вариантов самосборки разных конформеров *n*-ТТТ в димеры. Выполнено моделирование димеров, построенных из одинаковых и разных конформеров молекулы 6-ТТТ. При образовании димеров остовы мономеров сохраняют свое строение, в то время как торсионные углы, определяющие положения фенильных фрагментов относительно остова, существенно изменяются в димере. Добавление каждого последующего мономера к димерам требует все больших затрат энергии на структурную «подстройку». Таким образом, показано, что при самосборке молекул *n*-ТТТ, находящихся в разных конформационных состояниях, возникает сильная разупорядочность (рис. 1), которая, вероятно, препятствует как формированию мезогенных колончатых ансамблей, так и кристаллизации при охлаждении из изотропного состояния, что наблюдалось в экспериментах [1].

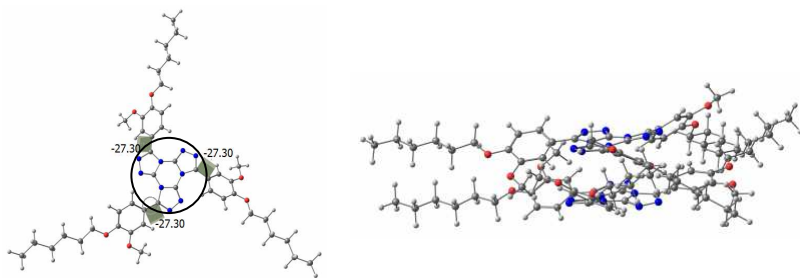


Рис. 1. Строение симметричного конформера 6-ТТТ (слева), строение димера, образованного разными конформерами (справа)

Распространенным способом индуцирования мезогенности является добавление второго компонента, который способен

образовывать супермолекулы с первым компонентом за счет образования Н-комплексов [2]. Нами проведено исследование системы, состоящей из молекулы немезогена *n*-ТТТ и молекулы мезогена *n*-БК (в соотношении 1:1). Показано, что между компонентами может возникать водородная связь (ВС) типа О–Н...N, подобная той, которая существует между алкилокси-замещенными бензойной кислоты и производными пиридина, двухкомпонентные системы которых обладают мезоморфными свойствами [3–5].

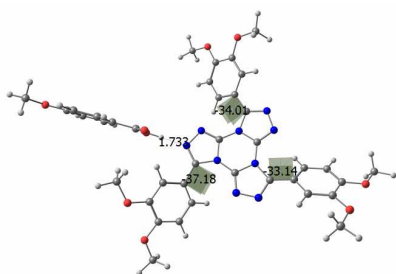


Рис. 2. Н-комплекс 1-ТТТ...1-БК

Поскольку изменения в геометрии *n*-ТТТ при образовании Н-комплекса состава 1:1 оказались незначительными (рис. 2), то можно ожидать, что ВС, которые будут образованы в комплексах состава 1:2 и 1:3, по своим характеристикам будут близки. Т.е. при увеличении числа ВС будет

происходить существенное понижение энергии системы. Однако на термодинамические параметры процессов комплексообразования существенное влияние оказывает энтропийный фактор, который, как и повышение температуры системы, будет уменьшать вероятность образования комплексов состава 1:2 и 1:3 по сравнению с комплексом 1:1. При учете конформационного разнообразия компонента *n*-ТТТ образование Н-комплексов *n*-ТТТ...*n*-БК состава 1:3 может оказаться маловероятным.

Выводы, полученные при моделировании, могут быть использованы при интерпретации результатов экспериментального изучения двухкомпонентных систем *n*-ТТТ и *n*-БК.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Zharnikova N.V., Akopova O.B., Kazak A.V., Nikitin K.S., Usoltsev S.D., Pigolkina N.A., Giricheva N.I., Smirnova A.I., Kulev V.A., Kholodkov I.V., Marfin Yu.S., Usol'tseva N.V. Effect of alky-

loxy substituents on mesomorphic and photophysical properties of star-shaped tris-triazolotriazines // *Liquid Crystals*. 2023. <https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2196523>

2. Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Койфман О.И. Водородные связи в термотропных жидких кристаллах. – М.: КРАСАНД, 2013. – 352 с.

3. Roy B., De N., Majumdar K.C. Advances in metal-free heterocycle-based columnar liquid crystals // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 14560-14588.

4. Han J., Geng Q., Chen W., Zhu L., Wu Q., Wang Q. Self-assembled liquid crystals formed by hydrogen bonding between non-mesogenic 1,3,4-oxadiazole-based pyridines and substituted benzoic acids // *Supramol. Chem.* 2012. V. 24. P. 157–164.

5. Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R. New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkyloxybenzoates: quantum chemical modeling and mesomorphic properties // *Journal of Molecular Structure*. 2021. V. 1244. 130890. DOI 10.1016/j.molstruc.2021.130890

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИДЕЦИЛАТА ХОЛЕСТЕРОЛА, ДОПИРОВАННОГО АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФИТОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Губарева А.В.¹, Курилов А.Д.¹, Смирнова А.И.²,
Усольцева Н.В.², Чаусов Д.Н.¹

¹Государственный университет просвещения, учебно-научная лаборатория теоретической и прикладной нанотехнологии, г. Москва, Россия

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

С целью поиска углеродных наноструктур, улучшающих эксплуатационные характеристики геликоидальных жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств, было изучено влияние допирования азотсодержащими малослойными графитовыми фрагментами (N-FLG) холестерического жидкого кристалла – тридецилата холестерина (X-20) при концентрациях добавки 0.005 wt.% и 0.02 wt.%.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы изменения фазовых переходов Cr-SmA, SmA-N и N-Iso. Процесс плавления X-20 происходит через метастабильную монотропную кристаллическую фазу. Подтверждение о классификации фазового перехода как метастабильного также видно и из результатов диэлектрической спектроскопии, а именно статической диэлектрической проницаемости. Несмотря на большие тепловые эффекты, при длительном термостатировании данные фазовые переходы практически не влекут каких-либо изменений в поляризуемость системы.

Для подтверждения данного вывода были получены диэлектрические спектры в режиме непрерывного нагрева и охлаждения в диапазоне $10^1 - 10^7$ Гц с помощью прецизионного анализатора импеданса. Скорость нагрева/охлаждения составляла 0,01 К/с, а измерения автоматизировано фиксировались каждые 15 с. Полученные данные представлены на рис. Хорошо видно, что в режиме динамических измерений наблюдается полное соответствие изменений диэлектрической проницаемости жидкого

кристалла с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (на рис. представлены закрашенными площадями сверху и снизу). На этих же данных виден и монокотропный характер данной фазы.

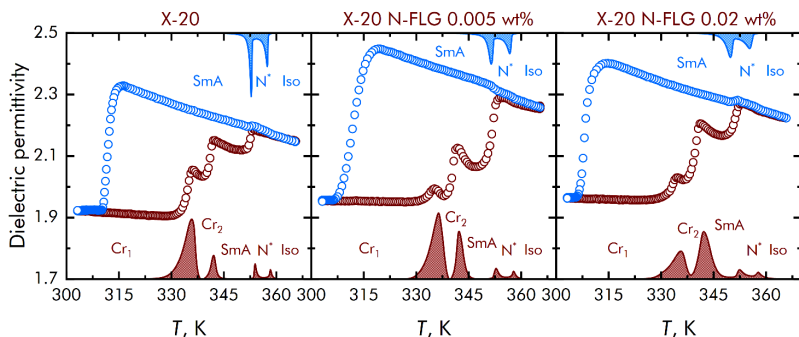


Рис. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при частоте 100 кГц в режиме непрерывного нагрева (красные маркеры) и охлаждения (синие маркеры) для систем на основе X-20 и N-FLG.

Сопоставление данных дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии позволяет предположить общность факторов, влияющих как на особенности мезоморфизма при допировании N-FLG жидкокристаллической матрицы, так и на различие диэлектрической проницаемости, ионной проводимости и энергии ее активации между чистым X-20, и жидким кристаллом, допированным N-FLG.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Гулиева Т.М., Курбанова Н.И.

Институт полимерных материалов Министерства Науки и
Образования Азербайджанской Республики,
г. Сумгайыт, Азербайджанская Республика
ipoma@science.az

Одним из наиболее перспективных направлений развития современного полимерного материаловедения является создание смесевых термоэластопластов (ТПЕ) - нового класса материалов, сочетающих по своему составу и свойствам черты эластомеров и термопластов. Эти материалы отличаются от традиционных полимерных смесей эффектом взаимоусиливающего взаимодействия, то есть способностью проявлять лучший комплекс свойств. Благодаря комплексу высоких физико-механических свойств, широкому температурному интервалу работоспособности, меньшей стоимости готовой продукции, ТПЕ считаются одним из самых перспективных классов полимерных композиционных материалов. Области их применения весьма разнообразны [1, 2].

Большое число работ по ТПЭ и ТПВ получено с применением в качестве термопласта полипропилена (ПП), а в качестве эластомеров – СКЭПТ, натурального каучука, бутадиен-нитрильного каучука (БНК) и др. при использовании различных наполнителей или компатибилизаторов для улучшения совместимости, физико-механических и технологических свойств композиций [3].

Использование твердых наночастиц (НЧ) разной формы и химической природы в качестве наполнителей (НН) полимерных материалов открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества отличаются высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Композиционные материалы, со-

держащие НЧ, обладают высокой адгезионной прочностью полимерной матрицы с НЧ [4].

В представленной работе нами изучено влияние малых добавок НН, содержащих НЧ оксидов металлов, на особенности свойств смесевых ТПЭ на основе изотактического ПП и БНК.

В работе использованы: изотактический ПП «Каплен» (Россия) марки 01 030 с молекулярной массой $\sim 2\text{-}3 \times 10^5$, индексом полидисперсности 4.5.

БНК – бутадиев-нитрильный сополимер, содержащий 18% акрилонитрила.

В качестве НН использовали НЧ оксида кобальта (CoO), стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления (ПЭ), полученные механохимическим методом в расплаве полимера. Соотношение компонентов композиции (масс. %): ПП/БНК/НН=50/50/ (0.5; 1.0; 2.0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПП с БНК и кобальтсодержащим НН на лабораторных вальцах при температуре 165 – 170 °С в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190 °С и давлении 10 МПа.

Исследованы физико-механические и теплофизические свойства полученных нанокompозитов.

В таблице представлены физико-механические и теплофизические показатели полученных композиционных материалов.

Таблица

Физико-механические и теплофизические показатели композиционных материалов

№ п/п	Состав композиции (масс.%), ПП/БНК/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С
1	50/50/0	8.18	32	110
2	50/50/0.5	9.09	36	123
3	50/50/1.0	13.67	44	145
4	50/50/2.0	10.79	40	134

Как видно из данных табл., введение в состав композиции 1.0 масс. % НН приводит к увеличению показателя прочности от 8.18 до 13.67 МПа. Увеличение концентрации НН более 1.0 масс. % ведет к снижению прочности композита (10.79 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0.5–1.0 масс. % НН приводит к увеличению величины деформации при разрыве композита в 1.12÷1.37 раза, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом межфазного взаимодействия кобальтсодержащих наночастиц в матрице ПЭ с компонентами полимерной композиции ПП/ БНК, взаимное влияние которых способствует увеличению как величины деформации, так и показателя прочности.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП/БНК нанонаполнителя в количестве 0.5–1.0 масс. % приводит к увеличению показателя теплостойкости от 110 до 145 °С. Дальнейшее увеличение количества НН ведет к снижению показателя теплостойкости (134 °С), что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, БНК и ПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокompозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры.

Резюме:

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида кобальта, стабилизированные матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механохимическим методом, на свойства композитов на основе ПП/БНК.

Выявлено улучшение прочностных и деформационных показателей, полученных нанокompозитов что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом межфазного взаимодействия кобальтсодержащих наночастиц в матрице ПЭ с компонен-

тами полимерной композиции ПП/ БНК.

1. Holden G. Elastomers, thermoplastic. Encyclopedia of polymer science and technology. 12 volumes. Ed. by. H.F. Mark. V. 6. John Wiley & Sons, 2004. P. 63–88.

2. Ашпина О. ТЭПовые тенденции // The Chemical Journal. 2011. N 1. P. 58-61

3. Карпов А.Г., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения. // Вестн. Каз. технол. ун-та. 2008. № 5. С. 124-129.

4. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокпозиционные материалы // Полимерные материалы. 2009. № 7. С. 10-13.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ ДО H₂, CO, CH₄ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНО-ТИТАНОВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА С ОСАЖДЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ И МЕДИ

Джабиева З.М., Савиных Т.А., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В настоящее время актуальной задачей является широко-масштабные превращения CO₂ в ценные продукты, поскольку увеличение его концентрации в атмосфере может привести к парниковому эффекту и, в конечном итоге, к глобальному потеплению всей планеты. Во всем мире интенсивно изучаются различные методы получения органических соединений из CO₂ как в фотокаталитических системах, электрохимических, фотоэлектрохимических, в том числе и в присутствии полупроводниковых материалов.

В данной работе приводятся результаты исследования и фотокаталитического восстановления CO₂ в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника с осажденными на его поверхность наночастицами меди Cu/TiO₂ и платины Pt/TiO₂. По-

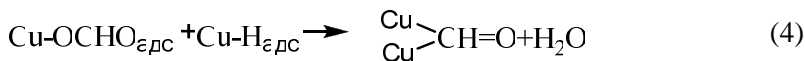
казано, что металлическая медь является более активным сокатализатором по сравнению с Pt. Выход продуктов восстановления CO_2 на Cu/TiO_2 выше, чем на Pt/TiO_2 .

Изучено влияние различных условий реакции (количество взятого катализатора, дополнительное насыщение CO_2 , а также дополнительная термообработка Cu/TiO_2 при 773 К в токе воздуха после потери активности его) на выход H_2 , CO , CH_4 . При увеличении количества Cu/TiO_2 с 0.08 г до 0.15 г выход CO возрастает в 3 раза и составляет 1.9 мкмоль г^{-1} , а квантовый выход $\Phi=0.04$. После дополнительного прогрева Cu/TiO_2 выход CH_4 достигает 2.5 мкмоль г^{-1} .

Полная утрата каталитической активности образования метана на катализаторе Cu/TiO_2 объясняется покрытием поверхности наночастиц Cu углеродом, по-видимому, в виде графита. Количество H_2 продолжает увеличиваться, что связано с меньшими стерическими затруднениями для малой молекулы H_2 покинуть поверхность Cu , почти закрытую плотным слоем графита. Максимальный выход H_2 равен 225 моль г^{-1} , квантовый выход $\Phi_{\text{H}_2}=0.22$.

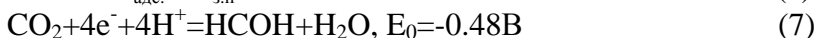
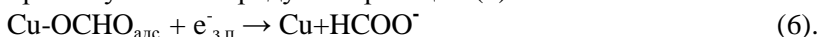
В работе предлагается механизм образования продуктов фотовосстановления CO_2 водой:



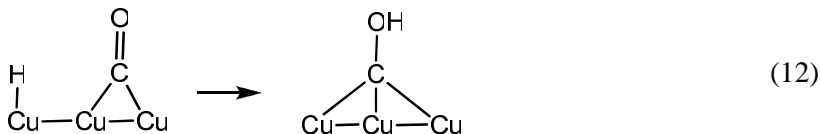
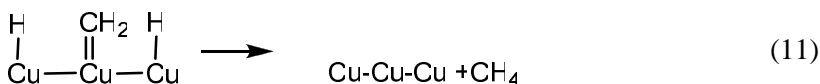
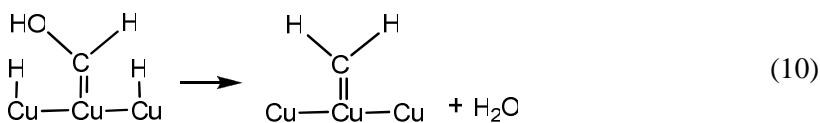
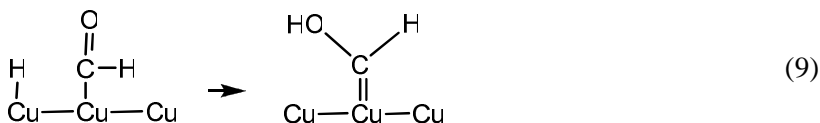
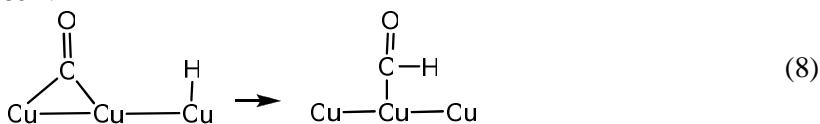


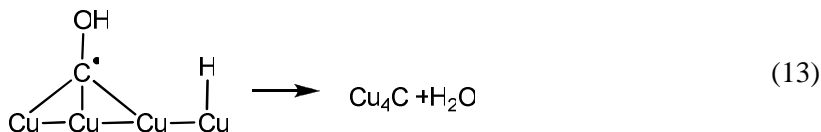
$\Delta H_{\text{адс.}} = 9 \text{ ккал/моль}$ для CO на Cu

Один из часто наблюдаемых продуктов восстановления – HCOOH может быть получен при акцептировании второго e-з.п промежуточным продуктом реакции (7)



Образование же продуктов, идентифицируемых в фотокаталитическом процессе, можно представить следующим образом:





Фиксируемый на начальных стадиях фотопроцесса СО образуется по реакции (5). Последовательное восстановление хемисорбированного СО на поверхности меди приводит либо к образованию CH_4 по реакциям (8)-(11), либо на поверхности осаждается углеродная пленка по реакциям (12)-(13), что приводит к отравлению катализатора. Регенерация сводится к взаимодействию поверхностного углерода с кислородом (выжигание), с освобождением активных центров от углерода. Молекулярный водород образуется при взаимодействии двух частиц типа 1) $\text{Cu}-\text{H}_{\text{адс}}$. Таким образом, могут быть объяснены все наблюдавшиеся маршруты этого сложного процесса.

Выводы.

1. Показано, что металлическая медь может служить катализатором формирования продуктов H_2 , CO , CH_4 фотокаталитического восстановления CO_2 в водных суспензиях окисно-титанового полупроводника TiO_2 .

2. Выход продуктов восстановления CO_2 на катализаторе TiO_2/Cu выше, чем на катализаторе TiO_2/Pt .

3. Предложен механизм образования продуктов восстановления CO_2 водой.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А19-119071190045-0.

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНИРОВАННЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ: ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Дырварь А.П., Максименко Д.С., Розметов А.А.,
Сябетова К.К., Магдалинова Н.А., Клюев М.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Недавно исполнилось 150 лет, как в 1872 г. русским ученым М. М. Зайцевым было впервые осуществлено превращение нитробензола в анилин путем пропускания смеси водорода и паров нитробензола над палладиевой чернью, помещенной в нагретую до 150 °С стеклянную трубку. С той поры гидрирование ароматических нитросоединений интенсивно изучается, а производство анилина этим способом осуществлено в промышленном масштабе. Тем не менее, ежегодно предлагаются новые катализаторы.

Такой интерес объясняется важностью ароматических аминов в жизни человечества. Простейший представитель класса первичных ароматических аминов – анилин – используется в производстве полимерных материалов, автомобильной резины, гербицидов, упаковочных и строительных материалов, красителей, лекарственных препаратов и т.д., причём как конечный продукт анилин используется редко. Обычно он выступает как сырьё для синтеза более сложных соединений.

Мировое производство анилина оценивается в пределах 9 млн тонн. Более 80% этого количества идёт на производство крупнотоннажного компонента для производства полиуретанов – метилендифенилдиизоцианата [1].

Среди катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений выделяются активированные угли, содержащие палладий. Они широко используются в лабораторной практике и не требуют высоких температур и давления водорода. Однако их существенным недостатком является смывание металла с угля в ходе жидкофазного гидрирования. Введение наряду с имеющимися изначально разнообразными функциональными

группами, содержащими кислород, аминогрупп [2], то есть аминирование активированного угля позволяет надеяться на устранение указанного недостатка.

Ранее нами было показано [2, 3], что аминированный этилендиамином палладийсодержащий активированный уголь (1% Pd/C(ЭДА)) проявляет активность в гидрировании, гидрогенизационном аминировании и гидрогенизационном дегалоидировании. В настоящей работе рассмотрено жидкофазное гидрирование ряда разнообразных ароматических нитросоединений в присутствии 1% Pd/C(ЭДА).

Синтез катализатора подробно описан в [3]. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) проведено качественное и количественное изучение поверхности носителей и катализатора. На поверхности активированного угля (табл. 1) находятся кислородсодержащие группы различной природы. В результате модификации активированного угля этилендиамином (табл. 1) происходит уменьшение массовой доли кислорода в образце и увеличение массовой доли азота. Элементный анализ полученного катализатора (1% Pd/C(ЭДА)) (табл. 1) показывает, во-первых, что азот в угле сохранился в том же количестве, что и до взаимодействия с палладием, и, во-вторых, что количество палладия, закрепленного на носителе, соответствует расчетному.

Таблица 1

Результаты элементного анализа

<i>Материал</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>Pd</i>
1% Pd/C(ЭДА)	85.60	9.25	2.10	1.50	0.96
Активированный уголь РНО М200	88.78	10.02	0.28	0.71	0
Активированный уголь РНО М200, (ЭДА)	88.00	7.82	2.40	1.40	0

Гидрирование 2-амино-4-метил-6-нитрофенола, 2-хлор-4-нитро-фенилформамида, 4-нитро-*m*-ксилола, 2-нитро-*m*-ксилола, *o*-бромнитробензола, *o*-нитробензола, *n*-нитроанилина, 1-(3-нитрофенил)-3-(4-нитрофенил)мочевины, 1-(2-метокси-4-нитрофенил)-3-(2-метокси-5-нитрофенил)мочевины, *n*-нитрофенола, *o*-нитрофенола проводили в мягких условиях

(растворитель – этанол, $T = 25\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм}$). Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гидрирование ряда ароматических нитросоединений в присутствии 1% Pd/C(ЭДА)

Субстрат	TON, мин ⁻¹ .		
	25 °С	30 °С	45 °С
2-амино-4-метил-6-нитрофенол	3.0	3.3	20.3
2-хлор-4-нитро-фенилформамид	7.3	8.9	16.5
4-нитро- <i>m</i> -ксилол	17.8	22.4	40.9
2-нитро- <i>m</i> -ксилол	10.6	24.8	37
<i>o</i> -бромнитробензол	0.3	0.7	3
<i>o</i> -нитроэтилбензол	3	13.5	44.2
<i>p</i> -нитроанилин	10.6	12.9	58.1
1-(3-нитрофенил)-3-(4-нитрофенил)мочевина	5.3	9.6	13.5
1-(2-метокси-4-нитрофенил)-3-(2-метокси-5-нитрофенил)мочевина	1.3	2.6	3.6
<i>p</i> -нитрофенол	20.5	21.7	25.3
<i>o</i> -нитрофенол	18.	-	26.2
5-(3-нитрофенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди- <i>n</i> -бутилпорфин	-	-	8
5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди- <i>n</i> -бутилпорфин	-	-	35
5,15-бис(4-нитрофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра- <i>n</i> -бутилпорфин	-	-	23
5,10,15,20-тетракис(3-нитрофенил)порфин	-	-	10

Условия реакции: $T = 25, 30, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм}$, 30 мг катализатора, 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

Как видно из представленных данных, сильные заместители первого рода в ароматических нитросоединениях ускоряют гидрирование нитрогруппы. Низкая скорость гидрирования *o*-бромнитробензола может быть связана с процессом гидрогенизационного дебромирования и отравления катализатора выделяющимся бромистым водородом.

Особый интерес представляет возможность гидрирования нитрогрупп на периферии макрогероциклических соединений, в

частности, порфинов. (табл. 2). При этом образуются соответствующие соединения, содержащие аминогруппы. Ранее мы сообщали [5] об успешном гидрировании никелевого комплекса тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина до соответствующего аминопроизводного. Такое, относительно легкое, образование аминогрупп на периферии макрогетероциклических соединений открывает новый путь их модификации с помощью, например, реакций алкилирования или ацилирования.

Таким образом, 1% Pd/C(ЭДА) можно использовать в качестве катализатора гидрирования разнообразных ароматических нитросоединений.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук, профессору А. А. Семейкину (ИГХТУ) за предоставленные образцы порфиринов.

1. Производство анилина. Спрос и предложение на мировом рынке [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ect-center.com/blog/aniline_1 (дата обращения: 09.05.23).

2. Магдалинова Н.А., Заморецков Д.С., Смирнов Н.В., Ключев М.В. Палладийсодержащий аминированный активированный уголь в жидкофазном гидрогенизационном аминировании изобутаналя // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 3. С. 12-19. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-3-12

3. Магдалинова Н.А., Пузакова К.М., Ключев М.В. Аминированный активированный уголь в жидкофазном гидрировании органических соединений // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. 2020. Т. 35. Вып. 3. С. 103-110. DOI:10/217779/2542-0321-2020-15-3

4. Klyuev M.V., Magdalinova N.A., Klyueva M.E. Tikhomirova T.V., Maizlish V.E. Liquid-Phase Hydrogenation of the Nickel Complex with Tetra(4-*tert*-butyl-5-nitro)phthalocyanine // Macroheterocycles. 2021. Vol. 14, № 3. P. 201-203. DOI: 10.6060/mhc211247k

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФИЗМ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА С ВАРИАЦИЕЙ АЛКОКСИЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Жарникова Н.В., Аكوпова О.Б., Смирнова А.И., Усольтцева Н.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

В последние десятилетия стремительно растет интерес к материалам на основе мезогенов со сложной молекулярной структурой, к которым относятся и звездообразные органические полисопряженные соединения [1–3]. Они перспективны в качестве материалов для электронных, оптических, нелинейно-оптических и других устройств [1–4]. В настоящее время исследован ряд звездообразных гетероциклических производных триазина, триазилилтриазина, порфина и других родственных соединений, содержащих различные центральные фрагменты с высокой симметрией, которые в зависимости от строения молекул могут проявлять или мезоморфные, или только флуоресцентные свойства, а в некоторых случаях исследовано сочетание таких свойств у различных молекулярных структур [5–7].

Производные трис-[1,2,4]-триазоло-[1,3,5]-триазина (ТТТ) представляют собой новый подкласс сопряженных звездообразных гетероциклов [8–11]. Атомы азота в π -сопряженном ядре звездообразной молекулы ТТТ усиливают как электронно-транспортные, так и люминесцентные свойства, что очень важно для практических приложений. В составе молекул они содержат небольшое центральное ядро и от трех до шести заместителей различной химической природы и протяженности. В зависимости от химической природы, количества и длины заместителей ТТТ могут проявлять жидкокристаллические свойства. В работах [11–14] сообщалось, что гексазамещенные ТТТ с алифатическими заместителями (C_nH_{2n+1} , $n \geq 5$) образуют термотропную столбчатую гексагональную мезофазу неупорядоченного типа в широком интервале температур (~ 100 °C). Уменьшение числа алкоксильных заместителей с шести до трех приводит к исчезновению мезоморфных свойств.

Целью настоящей работы явилось установление влияния количества и длины периферических алкокси-заместителей производных ТТТ на их мезогенность. Используя на одной из стадий метод «клик» химии, нами впервые были синтезированы 3,7,11-трис(3-метокси-4-алкилоксифенил)-трис([1,2,4]триазоло)-[1,3,5]-триазины (серия **1**, $n = 8, 10, 12$) и для сравнения известные в литературе 3,7,11-трис(3,4-диалкилоксифенил)-трис([1,2,4]триазоло)-[1,3,5]-триазины (серия **2**, $n = 8, 10, 12$) в соответствие с методиками [12–15]. Соединения серий **1,2** получали по реакции Хьюсгена соответствующих тетразолов с цианурхлоридом. Целевые продукты были охарактеризованы современными методами органической химии (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии).

Фазовое поведение синтезированных ТТТ было исследовано методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

На основании данных термического анализа показано, что производные ТТТ, содержащие в составе периферических заместителей в третьем положении метокси-группу (серия **1**), являются немезоморфными. Следует отметить, что соединения серии **1** претерпевают переохлаждение, т.е. после первого плавления при охлаждении из изотропного состояния до комнатной температуры кристаллизации не наблюдается.

Гомологи серии **2** являются мезогенными, проявляя колончатую мезофазу разупорядоченного типа (CoI_{hd}) с веерообразной и мозаичной текстурами, что хорошо согласуется с данными из литературы [9, 12–15].

Полученные результаты можно интерпретировать с позиций концепции микросегрегации центрального гидрофильного ядра и гидрофобной периферии дискотических молекул [16]. Однако при объяснении экспериментальных данных и априорном прогнозировании возможного формирования мезоморфизма необходимо также учитывать такие факторы, как распределение электронной плотности по объему центрального ядра, стерический эффект, а также специфические и неспецифические взаимодействия.

Таким образом, нами впервые синтезированы гексазамещенные производные тристриазолотриазина с тремя алкокси-

заместителями ($n = 8, 10, 12$) и тремя метокси-группами (серия **1**). Установлено, что в отличии от мезогенных аналогов серии **2** с шестью одинаковыми алкокси-заместителями ($n = 8, 10, 12$), синтезированные гомологи серии **1** являются немезогенными. При облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм синтезированные образцы проявляют сине-фиолетовое свечение.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2017620388. Звездообразные дискотические соединения / Н.В. Усольцева, О.Б. Аكوпова, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова, Н.В. Бумбина, М.И. Ковалева; Заявка № 2016621622, поступ. 7.12.2016 г.; Государственная регистрация в Реестре базы данных 6.04.2017 г.; правообладатель – Ивановский государственный университет.

2. Kumar M, Varshney S, Kumar S. Emerging nanoscience with discotic liquid crystals // Polym. J. 2021. Vol. 53. P. 283-297.

3. Jarosz T, Lapkowski M, Ledwon P. Advances in Star-Shaped π -Conjugated Systems: Properties and Applications // Macromol. Rapid Commun. 2014 Vol. 35, No 11. P. 1036-1052.

4. Аكوпова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Органические люминесцентные наноматериалы гетероциклической природы и колончатый мезоморфизм // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021. 368 с. Гл. 8. С. 307-361.

5. Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Smirnova A.I., Kovaleva M.I., Bumbina N.V., Zharnikova N.V. Star-shaped discotic compounds with tetrazole and oxadiazole fragments // Phase Transition. 2017. Vol. 90, No 8. P. 800-807.

6. Hundemer F, Crovini E, Wada Y, Kaji H., Braese S., Zysman-Colman E. Tris(triazolo)triazine-based emitters for solution-processed blue thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes // Mater. Adv. 2020. Vol. 1, No 8. P. 2862-2871.

7. Zharnikova N., Usol'tseva N., Kudrik E., Thelakkat M. Synthesis, mesomorphism and electrochemical properties of

tetrasubstituted zinc and copper phthalocyanines // *J Mater Chem.* 2009. Vol. 19, No 20. P. 3161-3167.

8. Detert H. Tristriazolotriazines: Luminescent Discotic Liquid Crystals // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 2018, No 33. P. 4501-4507.

9. Rieth T., Tober N., Limbach D., Haspel T., Sperner M., Schupp N., Wicker P., Gland S., Lehmann M., Detert H. Impact of Substitution Pattern and Chain Length on the Thermotropic Properties of Alkoxy-Substituted Triphenyl-Tristriazolotriazines // *Molecules.* 2020. Vol. 25, No 23. P. 5761-5779.

10. Fang Z., Wang S., Liao J., Chen X., Zhu Y., Zhu W. and Wang Y. Asymmetric sky-blue thermally-activated delayed fluorescence emitters bearing tris(triazolo)triazine moiety for solution-processable organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem. C* 2022. Vol. 10, No 12. P. 4837-4844.

11. Westphal E., Windisch A.C., Mezalira D.Z., Gallardo H. Reaching Room-Temperature Mesomorphism through Expansion of the Tristriazolotriazine Core with Alkoxybenzoate Units // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. Vol. 2022, No 29. e202200378.

12. Cristiano R., Gallardo H., Bortoluzzi A.J., Bechtold I.H., Campos C.E.M., Longo R.L. Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals // *Chem. Commun.* 2008 Vol. 8. P. 5134-5136.

13. Rieth T., Marszalek T., Pisula W., Detert H. Thermotropic Properties and Molecular Packing of Discotic Tristriazolotriazines with Rigid Substituents // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, No 17. P. 5000-5006.

14. Rieth T., Röder N., Lehmann M., Detert H. Isomerisation of Liquid-Crystalline Tristriazolotriazines // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, No 1. P. 93-96.

15. Albarrán-Velo J, López-Iglesias M, Gotor V, Gotor-Fernández V., Lavandera I. Synthesis of nitrogenated lignin-derived compounds and reactivity with laccases. Study of their application in mild chemoenzymatic oxidative processes // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, No 80. P. 50459-50471.

16. Tschierske C. Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid Crystal Self-Assembly // *Isr. J. Chem.* 2012. Vol. 52, P. 935-959.

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II) НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА

Зошик М.М.¹, Сафронова М.А.¹, Шулаев С.В.¹, Мурашова Н.М.¹

¹Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

В последние годы лиотропные жидкокристаллические мезофазы вызывают всё больший интерес в сфере медицины. Жидкокристаллические носители позволяют включать в свой состав как гидрофильные, так и липофильные действующие вещества, а также твердые частицы. Кроме того, относительно высокая вязкость жидких кристаллов может обеспечить пролонгированное действие лекарственного вещества, что благоприятно для трансдермальной доставки [1, 2].

Лецитин – ПАВ природного происхождения, компонент клеточных мембран, он обладает биосовместимостью. Лиотропные жидкие кристаллы лецитина имеют долгий срок хранения, просты в приготовлении, а также обладают смягчающим дерматологическим действием.

Многие биологически-активные вещества, в особенности белки, могут существовать и оказывать действие только в буферных или солевых растворах. Кроме того, в настоящее время исследуются альтернативные лекарственные средства, такие как наночастицы оксида меди (II), обладающие противогрибковым, антимикробным и дезинфицирующим действием. Внесение подобных веществ может оказывать влияние на физико-химические свойства жидких кристаллов.

Целью данной работы является исследование влияния неорганических солей, наночастиц CuO и свежесаженного гидроксида меди (II) на вязкость лиотропных жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – водный раствор солей/дисперсия наночастиц.

Порошок наночастиц оксида меди (II) размером 92 ± 3 нм имеет сферические частицы, он был получен методом электри-

ческого взрыва медного проводника в атмосфере воздуха, произведен ООО «Передовые порошковые технологии» (Россия).

Для исследования были получены образцы следующего состава (мас. %): лецитин – 57,7; масло авокадо – 8,2; масло чайного дерева – 4,1; водный раствор соли/дисперсия наночастиц в воде – 30. Контрольный образец содержал бидистиллированную воду. Состав образцов был выбран на основе предыдущих исследований [1]. Методом поляризационной микроскопии было установлено наличие ламеллярной структуры у всех приготовленных образцов. Динамическая вязкость образцов была измерена при 25 °С при помощи реометра Haake Viscotester IQ.

Предложенная ранее методика получения образцов [1] включала следующие стадии. Для получения образцов жидких кристаллов в одну емкость вносили половину от расчетного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии наночастиц и механически перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Во вторую емкость вносили половину от расчетного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного масла чайного дерева и механически перемешивали 3 часа при температуре 37 °С в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих емкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородной системы в течение 30-50 мин.

Для того чтобы вводить в жидкокристаллическую матрицу наночастицы оксида меди в количестве до нескольких десятых долей мас. %, нужно было разработать методику их введения, которая обеспечивала бы равномерное распределение частиц. Поэтому было предложено для дополнительного перемешивания готовых образцов жидких кристаллов использовать верхнеприводную мешалку IKA EUROSTAR 60 digital; перемешивали 30 или 60 минут при 2000 об/мин.

Было установлено, что при использовании дополнительного перемешивания в течение 30 минут вязкость жидких кристаллов в системе лецитин — масло авокадо — масло чайного дерева возрастает по сравнению с образцами, полученными без дополнительного перемешивания. При использовании дополнительного перемешивания образцов в течение 30 минут их вязкость в диапазоне скоростей сдвига от 0,01

до $1,0 \text{ с}^{-1}$ возростала следующим образом: при концентрации наночастиц CuO $0,1 \text{ мас.}\%$ – в $2,0\text{-}2,7$ раза; при концентрации $0,3 \text{ мас.}\%$ – в $1,2\text{-}2,1$ раза; при концентрации $0,5 \text{ мас.}\%$ – всего в $1,1\text{-}1,2$ раза. Перемешивание в течение 1 часа не привело к дальнейшему росту вязкости, поэтому было выбрано время дополнительного перемешивания – 30 минут. Таким образом, можно получать образцы жидких кристаллов с содержанием $0,3 \text{ мас.}\%$ наночастиц CuO с равномерным распределением частиц, но для более высоких концентраций данная методика не подходит.

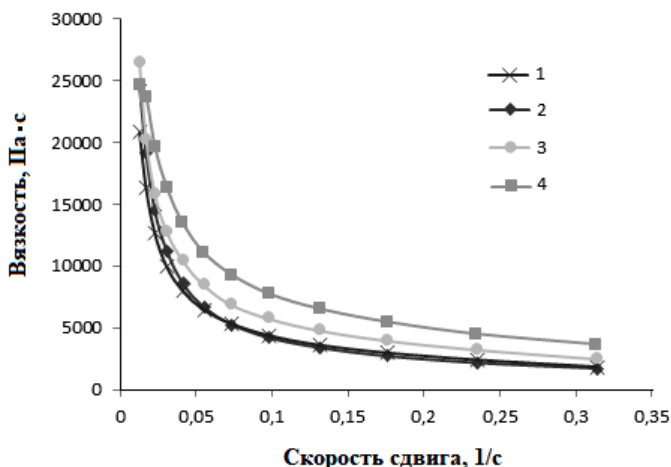


Рис. Зависимости вязкости от скорости сдвига для жидкокристаллических систем (среднее по трем измерениям), содержащих: 1 – контрольный образец, 2 – $0,5 \text{ мас.}\%$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 3 – $0,4 \text{ мас.}\%$ CuCl_2 , 4 – $0,3 \text{ мас.}\%$ наночастиц CuO . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Введение водного раствора хлорида натрия с концентрацией более $0,1 \text{ М}$ повышало вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. В диапазоне скоростей сдвига от $0,01$ до $1,0 \text{ с}^{-1}$ вязкость жидких кристаллов при введении раствора хлорида натрия с молярной концентрацией от $0,1 \text{ М}$ до 3 М (от $0,18$ до $5,3 \text{ мас.}\%$ в итоговом образце соответственно) возрастает в $1,2\text{-}6,0$ раза. При концентрации NaCl в водном растворе менее $0,1 \text{ М}$ различие в вязкости по сравнению с контрольным образцом отсутствовало.

При введении неорганических солей двухвалентных металлов – хлорида меди (II) и хлорида кальция – также наблюдалось значительное повышение вязкости жидких кристаллов. Введение раствора хлорида кальция с концентрацией 0,1M (0,3 мас.% в итоговом образце) увеличивает вязкость в 2,05 раз, а хлорида меди (II) с концентрацией с концентрацией 1M (4,02 мас.% в итоговом образце) в 6,25 раза.

При введении различных компонентов, содержащих медь, получили следующие результаты: добавление 0,5 мас.% наночастиц оксида меди увеличило вязкость композиции в 1,3 раза, 0,4 мас.% хлорида меди в водном растворе – в 1,4 раза. Добавление 0,5 мас.% свежесажженного гидроксида меди(II) не оказало существенного влияния на вязкость в сравнении с контрольным образцом (рис.).

Полученные результаты показывают, что при введении в жидкие кристаллы лецитина дисперсии наночастиц CuO, а также биологически активных веществ в солевых растворах необходимо учитывать возможное повышение вязкости образцов. Это поможет в разработке лекарственных средств на основе жидких кристаллов лецитина.

1. Мурашова Н. М., Королева Е. А., Токарева Т. С., Шулаев С. В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин – растительное масло – эфирное масло – вода на их вязкость // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2023. Т. 23, № 1. С. 5–15.

2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14, № 1–2, С. 69–75.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ УНТ

Калашян А.Р., Орлов В.Ю.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, Россия

Введение наноразмерных наполнителей (фуллеренов, углеродных нанотрубок, наночастиц органической и неорганической природы) в полимерную матрицу может приводить к получению соответствующих наполненных материалов (волокна, пленки, ткани, композиты) с новым комплексом свойств (повышенная прочность, жесткость, ударная вязкость, электро- и теплопроводность, магнетосопротивление, сверхпроводимость, сегнетоэлектрические свойства) [1,2]. Следует также отметить снижение воспламеняемости и горючести полимеров и созданий пожаробезопасных нанокompозитных системах, в первую очередь применяемых в качестве конструкционных материалов.

Одним из наиболее перспективных направлений разработки нанокompозитов, является получение материалов, максимально использующих эффект интумесценции – коксования и вспучивания поверхности горящего полимера и образование защитного слоя [3]. Известно, что при создании полимерных нанокompозитов удастся существенно повысить пожарную безопасность, а именно, снизить каплеобразование, замедлить деградацию материала и, следовательно, образование молекул горючих веществ, повысить огнестойкость материала [4].

Была поставлена задача получение композита на основе ПЭТФ и углеродных нанотрубок и оценить его характеристики. В качестве наполнителей были выбраны многослойные, перистые углеродные трубки, нановолокна. Следует отметить, что из-за избыточной поверхностной энергии углеродные наночастицы склонны к агрегированию. Равномерное объемное распределение наночастиц, мобилизация их индивидуального структурного и электронного потенциала на целевое взаимодействие с объектом наномодифицирования (граница раздела фаз) –

наиболее проблемные этапы нанотехнологии. Для создания однородных композитов требуется равномерное распределение углеродных объектов в объеме пластика.

Решение указанной проблемы возможно путем химической или физической функционализации поверхности синтезированных УНТ. Как эффективное и достаточно дешевое направление модификации нами выбрано окисление до образования карбоксильных групп. В качестве сопутствующих при этом образуются также карбонильные и, в некоторых количествах, гидроксильные фрагменты. Карбоксилизация многостенных углеродных нанотрубок осуществлялась путем взаимодействия последних с различными окислительными агентами, в частности, с азотной кислотой. Применение окислительных процессов позволило также решить еще одну проблему. В синтезированных УНТ в значимых количествах присутствует аморфный углерод и следы катализатора, что отрицательно и непредсказуемо влияет на свойства формируемого композиционного материала. Обработка азотной кислотой даже в незначительных количествах позволяет избавиться как от первого (окисляется и выводится из системы), так и от второго (растворяется и уходит с водным раствором при промывке).

Нами выбраны весьма мягкие условия проведения процесса при использовании в качестве окислителя водный раствор азотной кислоты, что позволило рассчитывать на проведение процесса только по реакционноспособным фрагментам нанотрубок. Одной из задач работы было введение сравнительно небольшого числа функциональных групп для избежание значительных изменений морфологии трубки, появления большого числа разрывов стенок. Исследования, проведенные на электронном и атомно силовом микроскопе, показали, что в результате такой обработки исходные клубки плотно переплетенных углеродных нанотрубок и нановолокон распадаются на отдельные единицы.

После процедуры модификации в ультразвуковую ванну помещают порцию очищенных функционализированных нанотрубок и в присутствии ПАВ получали устойчивую суспензию УНТ. Ее вносили совместно с пластиком в зону плавления

ПЭТФ. Таким образом, были получены образцы полимерных нанокомпозитов полиэтилентерефталата.

Исследования, выполненные на растровом электронном, а также атомно-силовом микроскопах, убедительно показали, что в результате удалось достичь равномерно распределенных в объеме углеродных наноматериалов (УНМ). Результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты эксперимента

Образец	m чистого	m с УНТ	% УНТ	Добавка УНТ
1	6,2025	6,6199	6,4	0,6
2	9,4581	10,68	12,9	0,5
3	3,0224	3,2	5,9	0,3
4	2,802	2,99	6,4	0,3
5	3,0648	3,11	1,3	0,3
6	2,6188	2,72	3,8	0,3
7	3,0592	xxx	xxx	xxx

Расшифровка образцов: образец 1 – полимер + слабомодифицированные УНТ, образец 2 – полимер + щелочная среда + сильномодифицированные УНТ, образец 3 – полимер + необработанные УНТ, образец 4 – полимер + слабомодифицированные УНТ, образец 5 – полимер + сильномодифицированные УНТ, образец 6 – полимер + перистые УНТ, образец 7 – полимер без УНТ

Термогравиметрические исследования ряда образцов ПЭТФ, содержащих различное количество углеродных наноматериалов, показали, что в отличие от линейных полиолефинов (ПП, ПЭ), а также (возможно) органических полимеров, термически разлагающихся по “закону случая”, углеродные добавки нанотрубок различных морфологий не влияют на первую (основную) стадию термодеструкции. На первой стадии термодеструкции ПЭТФ (400 – 450 °С) в присутствии кислорода воздуха происходит преимущественно внутримолекулярный разрыв сложноэфирных связей, приводящий к образованию кислотных

фрагментов фталиевой кислоты и набора углеводов различной химической природы.

Основной интерес представляет вторая стадия термодеструкции (450–550 °С), где деструкция происходит по радикальному механизму. На этой стадии наблюдается стабилизирующий эффект углеродных добавок. Максимальный стабилизирующий эффект (20 °С) наблюдался для образца ПЭТФ – УНТ «перистые» – 3.8%. Природа стабилизирующего эффекта может иметь как химический (реакции сшивания, коксообразование), так и физический характер (образование защитного барьерного слоя на поверхности деструктирующего полимера, затрудняющего диффузию летучих продуктов).

Поскольку температура на поверхности горящего полимера может достигать 400–450 °С, данный эффект может способствовать понижению горючести материалов на основе ПЭТФ.

1. Choudhary V., Gupt A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites // Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites. 2011. doi:10.5772/18423

2. Moses J. C., Gangrade, A., Mandal B. B. Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites // Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. 2019. P.145–175. doi:10.1016/b978-0-12-814615-6.00005-9

3. Bourbigot S., Ducuesne S. Intumescence and nanocomposites: a novel route for flame-retarding polymeric materials, in: A. B. Morgan, C. A. Wilkie // Flame retardant polymer nanocomposites. 2007. P. 131 – 162.

4. Araby S., Philips B., Meng Q., Ma J., Laoui T., Wang C. H. Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites // Composites Part B: Engineering, 212, 108675. 2021. doi:10.1016/j.compositesb.2021.108675

РАЗВИТИЕ ПРИВИТЫХ ГРУПП УНТ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ФРАГМЕНТОВ ПЕРИФЕРИИ

Калашян А.Р., Орлов В.Ю., Корцов А.А.

Ярославский университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, Россия

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются предметом устойчивого интереса в различных областях химии материалов. Это связано с уникальным сочетанием свойств и широкого ряда потенциально возможных областей их применения. УНТ обладают высокой прочностью, как на изгиб, так и на растяжение, при этом, под действием механических напряжений они не рвутся, не ломаются, а перестраивают свою структуру. Набор таких характеристик позволил рассматривать подобные объекты как компонент повышения прочностных характеристик разнообразных материалов, в том числе как наполнители в полимерных матрицах. Кроме указанного, они обладают высокой и варьируемой за счет структурных параметров электро- и теплопроводностью. Однако, существенным препятствием для использования нанотрубок являются трудности, связанные с их диспергированием в растворителях, полимерных матрицах и др. УНТ имеют тенденцию к созданию агломератов, удерживаемых вместе силами разной природы, например, электростатическими, π -электронными или Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Одним из путей решения указанных проблем, включая улучшение совместимости с другими материалами, варьирование свойств, является их химическая (ковалентная) функционализация. Этой теме посвящен широкий ряд оригинальных статей и обзоров (как общих, так и по частным направлениям) [1-3].

С целью формирования объемных, ковалентно связанных с поверхностью УНТ, периферийных групп органической природы применяется подход, состоящий из первичной модификации и дальнейшей трансформации привитых фрагментов.

Нами рассмотрена первичная карбоксилизация и дальнейшие конденсационные превращения многослойных углеродных нанотрубок, приводящие к весьма крупным органическим фрагментам (схема представлена на рис.).

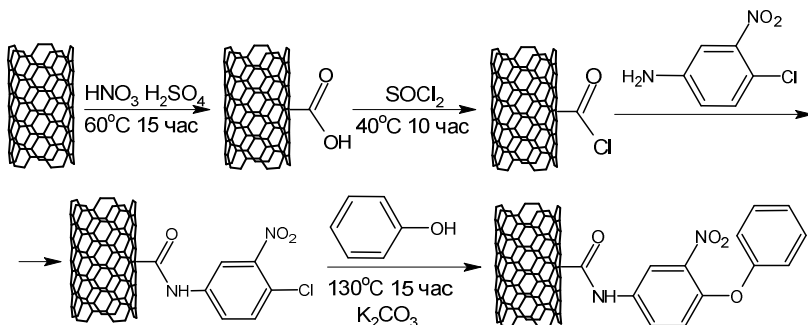


Рис. Схема функционализации УНТ

Поверхностное окисление является хорошо изученным методом, одним из ранних методов ковалентной функционализации УНТ. Благодаря этому процессу на поверхности УНТ образуются -COOH (преимущественно) и др. функциональные группы, которые могут использоваться для дальнейшей модификации. В выбранных условиях значение степени функционализации по карбоксильной группе достигает 14 ммоль кислотного фрагмента на 100 г полученного продукта. Значение степени карбоксилизации показывает, что в исследуемых условиях протекает по дефектам структуры поверхности трансформируемых многослойных углеродных нанотрубок.

Дальнейшая трансформация функциональных групп осуществлялась с использованием подходов и инструментария органического синтеза. Образование указанных на рис. структур подтверждено данными физико-химических методов анализа.

Образование соответствующих хлорангидридов производилось путем воздействия хлористого тионила. Дальнейшее превращение осуществляли взаимодействием с 3-нитро-4-хлоранилином. Отделение остатков реагента

проводилось путем промывки полученных образцов N,N-ДМФА. По данным анализа колебательных спектров модифицированных УНТ показано образование амидного фрагмента и присутствие сигналов нитрогруппы.

Дальнейшее развитие периферийных фрагментов осуществляли реакцией нуклеофильного ароматического замещения активированного нитрогруппой хлора в среде N,N-ДМФА феноксид-анионом. Последний формировали непосредственно в реакционной массе при взаимодействии фенола с карбонатом калия. Длительной время протекания реакции обусловлено образованием феноксид-аниона на поверхности кристаллической решетки карбоната калия [4] и осуществление заместительных процессов при его взаимодействии с модифицированной УНТ без выхода в объем раствора.

Таким образом, были синтезированы многослойные углеродные нанотрубки, содержащие объемные периферийные фрагмента органической природы.

1. Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes // Chem. Rev. 2006. V. 106, № 3, P. 1105-1136.

2. Kim S.W., Kim T., Kim Y.S., Choi H.S., Lim H.J., Yang S.J., Park C.R. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers // Carbon. 2012. V. 50, I. 1, P. 3-33.

3. Benschaper A., Mousli F., Lamouri A., Postnikov P., Chehimi M. The Molecular and Macromolecular Level of Carbon Nanotube Modification Via Diazonium Chemistry: Emphasis on the 2010s Years // Chemistry Africa. 2020.

4. Орлов В.Ю., Калашян А.Р., Лебедев А.С. Формирование дифенилоксидного фрагмента в гетерофазных условиях // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2023. Т. 66. В. 1. С. 41–47.

ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Капашаров А.Т.¹, Малков Г.В.¹, Шахмурзова К.Т.²,
Хаширова С.Ю.², Бадамшина Э.Р.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Россия

Полифениленсульфон (ПФСн) относится к высококачественным инженерным пластиком, который благодаря своим свойствам способен, при длительном воздействии различных условий, сохранять свои механические, электрические и тепловые характеристики. Для ПФСн свойственны механическая прочность, жесткость и твердость, химическая стойкость, устойчивость к воздействию различных видов излучения, таким как гамма- и рентгеновского излучения, но при всем этом хорошо поддается механической обработке и термоформованию. Благодаря этим свойствам ПФСн и получил широкое распространение и используется во многих областях: при производстве оборудования для пищевой промышленности, медицинской техники, в автомобиле- и самолетостроении, в повседневной жизни, может быть использован в качестве модификатора при добавлений к полимерным матрицам для получения композиционных термопластичных материалов (КТМ) с улучшенными свойствами.

При выполнении данной работы были получены высокотеплостойкие связующие на основе четырех функциональной эпоксидной смолы ЭХД и ангидридного отвердителя иМТГФА с добавлением модификатора – полифениленсульфона с разной молекулярной массой.

Введение модификаторов в эпоксиангидридное связующее проводилось путем поэтапного растворения всех компонен-

тов в растворителе, начиная с ПФСн и заканчивая отвердителем и МТГФА. Впоследствии растворитель удалялся на вакуумной установке, а полученное модифицированное эпоксиангидридное связующее проходило отверждение при двух разных режимах. Полученный таким образом модифицированный ПФСном полимер был подвергнут различным физико-механическим исследованиям (Прочность на разрыв, прочность на изгиб и прочность на удар).

В результате проведенных исследований было установлено, что добавление модифицирующих добавок ПФСн может приводить к росту физико-механических характеристик полученных композитов. Так при добавлений ПФСн с разной молекулярной массой в концентрациях от 1 до 10% масс. может приводить к росту прочностных характеристик при растяжении и на 5-18%, для образцов отвержденных при 200⁰С, одновременно с этим, прочность на изгиб с увеличением концентрации модифицирующих добавок возрастает на 18-21% для образцов отвержденных при 160⁰С и 13-19%, отвержденных при 200⁰С. К тому же показано, что происходит увеличение значения ударной прочности модифицированного связующего на 17-33% для отвержденных при 160⁰С образцов и 17-41% отвержденных при 200⁰С.

Работа выполнена по темам Государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН в рамках соглашения о сотрудничестве с КБГУ №13 от 24 декабря 2019 г.

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткин Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. С.-Петербург: Профессия, 2008, С. 30–32, 62–72.

СВОЙСТВА ПЛАВАЮЩИХ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОИАНИЛИНА И АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Каратышова Т.Я., Миронюк В.Н., Гавриков М.В.,
Глуховской Е.Г.

Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия

Синтез проводящих полимеров, к числу которых относятся и полианилин (ПАНИ), значительно ускорил развитие гибкой электроники [1]. При создании новых устройств решается важная технологическая задача по формированию высокоупорядоченных мономолекулярных слоев. Среди различных способов получения тонких пленок технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) выделяется простотой реализации и контроля сформированных слоев [2, 3].

Соединения полианилина как правило не являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и практически не меняют поверхностного натяжения водной субфазы. В этой связи в настоящей работе предложена и апробирована стратегия контроля плавающих слоев такого типа соединений, в которые добавлено небольшое количество ПАВ: методом изотерм сжатия исследованы плавающие слои протонированной эмеральдиновой формы ПАНИ с добавлением малой доли арахидиновой кислоты (АК), что позволило контролировать степень сжатия плавающего слоя ПАНИ по изменению поверхностного натяжения.

Исследовались оптические свойства, однородность и проводимость пленок, полученных путем переноса плавающих слоев смеси ПАНИ:АК на стеклянные подложки с системой встречно-штыревых электродов.

Оптическая микроскопия показала, что с ростом числа нанесенных слоев существенно увеличивается однородность пленки по толщине. Анализ вольтамперных характеристик и расчет сопротивления пленок также показал зависимость от толщины (количества актов переноса) проводимости пленок ПАНИ:АК, которая увеличивалась на несколько порядков при

увеличении толщины плёнки, что связано с «залечиванием» разрывов в единичных слоях при их многократном перекрытии.

Полученные пленки дополнительно обрабатывали в 1 М растворе НСI. Такая дополнительная обработка способствовала увеличению проводимости получаемых пленок, а также воспроизводимости измерений их параметров и характеристик. Обнаруженная закономерность была характерна как для пленок индивидуального ПАНИ, так и пленок, полученных на основании смесей ПАНИ:АК.

Предложенный и апробированный способ нанесения проводящих пленок может быть использован при создании сэндвич-структур для фотовольтаики, суперконденсаторов и др.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

1. Pan F., Wang S. [et al], An All-Solid-State Flexible Supercapacitor Based on MXene/MSA Ionogel and Polyaniline Electrode with Wide Temperature Range, High Stability, and High Energy Density // J. Molecules. 2023. V. 28, № 4. С. 1-13.

2. Mironyuk V. N., Al-Alwani A. J. K., Begletsova N. N. [et al], Modeling of the interaction of porphyrin molecules in a nonpolar solvent // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2086, № 1. С. 1-5.

3. Kise R. [et al], Fluorous Property of a Short Perfluoroalkyl-Containing Compound Realized by Self-Assembled Monolayer Technique on a Silicon Substrate // BCSJ. The Chemical Society of Japan. 2019. V. 92 № 4. С. 785-789.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ АНСАМБЛЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ФОСФИДА ИНДИЯ

Кашапов Д.Р., Галушко А.А.

Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Квантовые точки (КТ) – это полупроводниковые нанокристаллы, электрические и оптические свойства которых отличаются от свойств массивного полупроводника и определяются размерами частиц вследствие наличия эффекта размерного квантования.

КТ нашли своё применение в фотодиодах и солнечных батареях, а также в качестве люминофоров во флуоресцентной микроскопии и проточной цитометрии. Одним из наиболее интересных люминофоров являются КТ на основе фосфида индия, поглощение и люминесценция которых лежит в видимом диапазоне. Это позволяет широко применять данный люминофор в фотоэлементах и биоимиджинге.

Для получения КТ используется метод высокотемпературного коллоидного синтеза. Данный метод позволяет достичь низкой полидисперсности наночастиц [1]. Важной характеристикой полученных коллоидных КТ является коэффициент экстинкции, который зависит от среднего размера частиц [2]. Зная коэффициент экстинкции, можно определить концентрацию КТ по поглощению в коротковолновой части спектра.

Целью данной работы являлась оценка среднего размера частиц в ансамбле квантовых точек фосфида индия и определение зависимости коэффициента экстинкции от длины волны.

В нашей работе была измерена серия спектров поглощения растворов квантовых точек InP разных концентраций в гексане (рис. а). По данным спектрам была восстановлена форма спектральной зависимости коэффициента экстинкции (рис. б).

Сопоставление формы зависимости коэффициента экстинкции от длины волны с энергиями переходов, полученных из аналитического решения уравнения Шредингера, позволило оценить средний размер частиц; диаметр составил 3 нм. Используя полученное значение диаметра, были определены коэффициент экстинкции и концентрация исходного раствора ($C_0 = 8.8 \times 10^{-7}$ М). Полученное значение диаметра КТ хорошо согласуется с результатами дополнительного исследования, проведенного с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

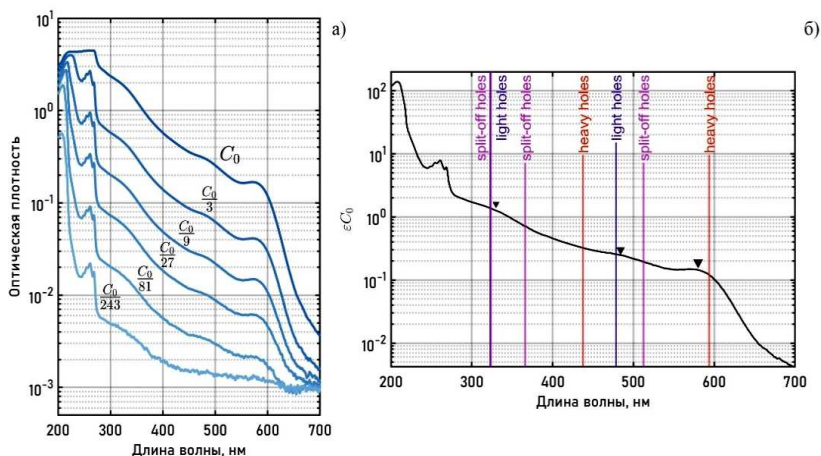


Рис. а) Спектр поглощения растворов КТ разных концентраций; б) восстановленная спектральная зависимость коэффициента экстинкции с выделенными длинами волн разрешенных электронно-дырочных переходов

1. Brichkin, S. B., & Razumov, V. F. (2016). Colloidal quantum dots: Synthesis, properties and applications. Russian Chemical Reviews, 85(12), 1297–1312. <https://doi.org/10.1070/rcr4656>
2. Chen, B., Li, D., & Wang, F. (2020). InP Quantum Dots: Synthesis and Lighting Applications. Small, 16(32), 2002454. doi:10.1002/sml.20200245

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОПРЯЖЕННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Комиссарова Е.А.¹, Куклин С.А.^{1,2}, Емельянов Н.А.¹,
Фролова Л.А.¹, Трошин П.А.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
²Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

Перовскитные солнечные батареи (ПСБ) являются одной из быстроразвивающейся фотовольтаической технологией. Высокая эффективность преобразования света (до 25%), низкая себестоимость и простота изготовления с использованием растворных технологий делает их конкурентноспособными по сравнению с классическими фотоэлементами. Однако, основной проблемой перовскитных солнечных батарей является их низкая эксплуатационная стабильность, которая ограничивает их практическое внедрение. Разработка новых полимерных зарядово-транспортных слоев может позволить решить проблему стабильности перовскитных солнечных батарей.

Основными преимуществами органических полимерных материалов являются настраиваемость их оптических и электронных свойств, термическая стабильность, высокая эффективность преобразования солнечной энергии, возможность использования жидкофазных методов нанесения полимерного слоя и экологичность.¹⁻²

В данной работе мы синтезировали и систематически исследовали серию новых донорно-акцепторных (BDT-TTBTVTTT)_n сополимеров **P1-P8** на основе бензодитиофеновых (BDT) блоков и чередующихся тиофеновых (T) и 2,1,3-бензотиадиазольных (B) единиц (схема). Полученные сополимеры были исследованы в качестве материалов для формирования дырочно-транспортных слоев в ПСБ. Структура изготовленных устройств показана на рис. а.

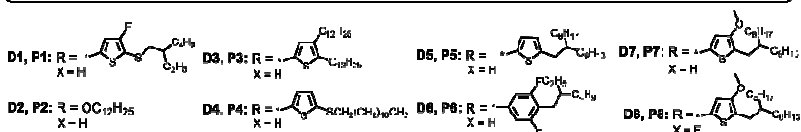
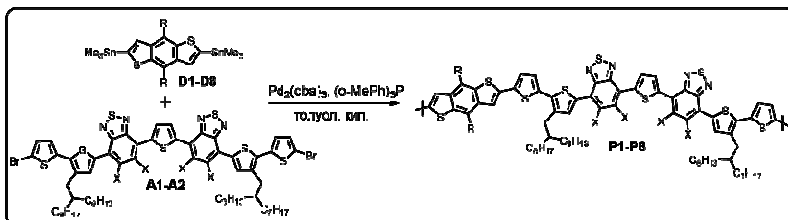


Схема. Синтез сополимеров **P1-P8**

Перовскитные солнечные фотоэлементы, в которых использованы сополимеры **P1-P8** в качестве дырочно-транспортных материалов демонстрировали эффективность преобразования света 17-19%. Вольтамперные характеристики и спектры внешней квантовой эффективности устройств, изготовленных с использованием сополимеров **P1-P8**, в качестве дырочно-транспортных материалов представлены на рис. с-d. Сополимеры **P1, P3, P5** и **P7-P8** позволили улучшить напряжение холостого хода (V_{oc}) и факторы заполнения (FF) в ПСБ по сравнению с реперными устройствами, изготовленными с использованием полимера РТА в качестве дырочно-транспортного материала.

Используя метод сканирующей зондовой IR s-SNOM микроскопии, мы обнаружили, что высокая степень однородности и равномерности полимерных пленок, образованных над перовскитным слоем, коррелирует с наилучшими характеристиками устройства.

Таким образом, полученные результаты улучшают понимание взаимосвязи между структурой полимера и фотоэлектрическими характеристиками устройства, что имеет решающее значение для рационального дизайна новых полимерных материалов для эффективных и стабильных ПСБ.

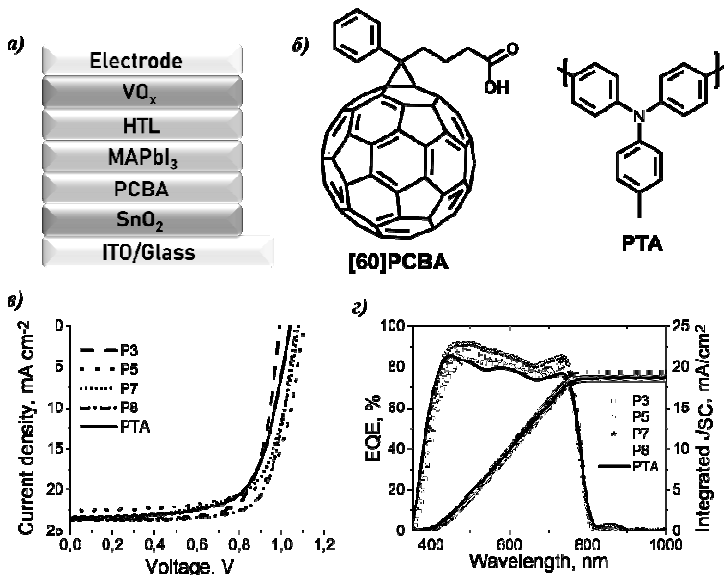


Рис. Структура ПСБ (а), структурные формулы РСВА и РТА (б), вольтамперные характеристики (с) и спектры внешней квантовой эффективности ПСБ на основе полимеров **P1-P8**

Авторы выражают благодарность Маскаеву А.В., Кузнецову И.Е., Аккуратову А.В. ФИЦ ПХФ и МХ РАН за помощь в проведении синтеза мономеров и Латыповой А. Ф. ФИЦ ПХФ и МХ РАН за помощь в исследовании вольтамперных характеристик ПСБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00205П).

1. Hashemi S. A., Ramakrishna S., Aberle A. G. Recent progress in flexible-wearable solar cells for self-powered electronic devices // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13. P. 685-743.

2. Santos J., Calbo J., Sandoval-Torrientes R., García-Benito I., Kanda H., Zimmermann I., Aragón J., Nazeeruddin M. K., Ortí E., Martín N. Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells Employing an Anthradithiophene Core // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13. P. 28214-28222.

БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛКИДНОЙ КРАСКИ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА ЙОДИД МЕДИ- ПОЛИПИРРОЛ

Конаков А.О.^{1,2}, Дмитриева М.В.¹, Горьков К.В.¹,
Золотухина Е.В.^{1,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва Россия

³Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Различные изделия, погруженные как в морскую, так и пресную воду подвергаются процессу биообрастания, при котором происходит колонизация поверхности различными микро- и макроорганизмами. Биообрастание приводит к ряду негативных последствий: усиленная коррозия металлоконструкций гидротехнических сооружений различного назначения; в процессе эксплуатации судов происходит значительное снижение управляемости и скорости, увеличивается расход топлива; распространение и внедрение агрессивных форм биообрастаний в новые экосистемы с последующим их разрушением [1, 2, 3]. В общем виде различают четыре стадии биообрастания [3]. Первая – образование первоначальной пленки (conditioning film) в виде адсорбированных молекул белков, полисахаридов, гликопротеидов из морской воды. Вторая – первичная колонизация, при которой происходит осаждение и рост бактерий. Третья стадия – вторичная колонизация – последующее заселение многоклеточными организмами, такими как споры морских водорослей. Четвертая стадия – третичная колонизация – заселение поверхности макроорганизмами (макроводоросли, губки, моллюски и др.). Вышеуказанные негативные последствия возникают в большей степени на третьей и четвертой стадии биообрастания. Для

борьбы с процессом биообрастания рабочие поверхности покрывают лакокрасочными покрытиями с различными биоцидными добавками [3], вызывающими гибель или замедление роста бактерий, тем самым, замедляя третью и четвертую стадии биообрастания. Оксиды меди (I, II), а также соли меди (I, II) в форме микро- и наночастиц рассматриваются в качестве перспективных биоцидных добавок в лакокрасочные покрытия [4, 5].

Ранее нашей группой разработана методология [6] синтеза органо-неорганического гибридного материала йодид меди-полипиррол. Данный материал может быть перспективным в качестве биоцидной добавки в лакокрасочные составы по нескольким причинам. Во-первых, при разложении CuI на поверхности образуются CuO и выделяется I₂. Молекулярный йод является дополнительным антибактериальным агентом широкого спектра действия, при этом он является экологически чистым веществом по сравнению с различными органическими биоцидными добавками. После образования CuO на поверхности CuI биоцидные свойства будут сохраняться. Во-вторых, полипиррольная матрица замедлит окисление поверхности CuI, что возможно приведет к более равномерному во времени выделению I₂ во внешнюю среду. В-третьих, наличие полимерной матрицы вокруг частиц CuI позволит создавать более устойчивые дисперсные лакокрасочные системы в органических средах по сравнению с йодидом меди без полимерной оболочки.

Целью данной работы было определение биоцидных свойств CuI-PPy и CuI в качестве добавок в лакокрасочную смесь в отношении модельной бактериальной культуры, *E. Coli*.

На рисунке представлены кривые роста *E. Coli* в питательной среде в присутствии стеклянных подложек с нанесенным на них лакокрасочным покрытием без добавок и с добавками CuI или CuI-PPy. Показано, что происходит замедление роста бактерий в жидкой культивационной среде при ее контакте с пластиной, покрытой лакокрасочным материалом с добавкой неорганической или органо-неорганической композиции. При этом лакокрасочное покрытие с добавкой CuI-PPy обладает наибольшим бактериостатическим эффектом. Добавки порошка композита CuI-PPy в культуральную жидкость в процессе выращива-

ния бактерий показали усиление бактериостатического эффекта: задержка в наступлении lag-фазы составила 50 ч, а величина оптической плотности в стационарную фазу роста сократилась в 10 раз в сравнении с холостой пробой без добавок. Следует отметить, что использование чистого порошка йодида меди не приводит к таким же показателям. Задержка lag-фазы незначительная, а сокращение оптической плотности происходит всего в 3 раза в сравнении с холостым образцом без добавок.

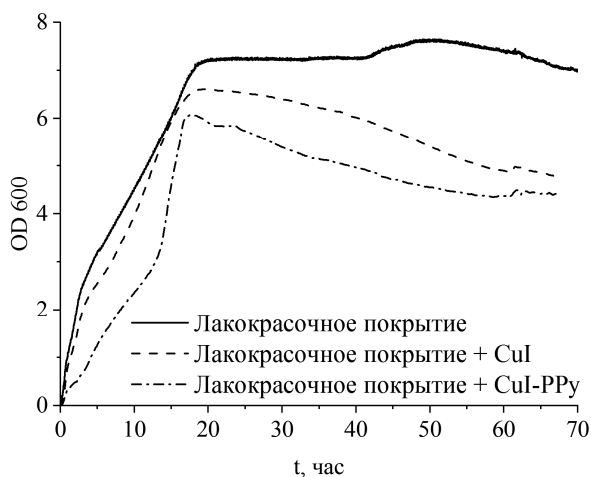


Рис. Кривые роста *E. Coli* в питательной среде в присутствии стеклянных подложек с лакокрасочными покрытиями разного состава

Проведенные эксперименты позволяют заключить, что наноструктурированные композиты CuI-PPy являются перспективными материалами с выраженным бактериостатическим действием, однако, для их использования в составе лакокрасочных покрытий (ЛКМ) необходимо доработать состав ЛКМ для увеличения площади контакта композита с культуральной средой. Вероятно, частицы краски в ЛКМ могут экранировать частицы гибридного материала, а также взаимодействовать с его компонентами.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания (номер госрегистрации АААА-А19-119061890019-5).

1. Шилова О.А. [и др.] Исследование процессов биообращения экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях Белого моря // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 2. С. 209-228

2. Орлова М.И., Родионов В.А. Биообрастание, морские и континентальные воды: теория, практика, перспективы региональных междисциплинарных исследований // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2020. Т. 13, № 4. С. 121-136.

3. Дринберг А.С. [и др.] Разработка современных противообрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений. Известия СПбГТИ(ТУ). 2018. № 46. С. 76-80.

4. Безносов В.Н. [и др.] Многослойное комбинированное противообрастающее покрытие, обеспечивающее репеллентно-хемобиоцидную защиту // Патент РФ № 2478114. 2013. Бюл. № 9.

5. Krishna Mohan M.V., Bhanuprakash T.V.K., Mukherjee A. Al₂O₃ and CuO nano particulate-based paints for marine applications // Engineering Research Express. 2022. Vol. 4, № 3. Article number 035056.

6. Konakov A.O. [et. al.] One-pot synthesis of copper iodide-polypyrrole nanocomposites // Chemosensors. 2021. Vol. 9, № 3. P. 56.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ Н-АЛКАНОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФАЗОВОПЕРЕХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

Изучение фазового поведения н-алканов в дисперсных системах важно, как с точки зрения фундаментальной науки, так и для прикладных задач. Индивидуальные н-алканы и их смеси рассматриваются, как одни из перспективных материалов для создания Phase change material (PCM) – материалы, изменяющие свое фазовое состояние в процессе эксплуатации. Phase change material используются для аккумулялирования или транспортировки тепловой энергии. При этом используется скрытая теплота фазового перехода фазовопереходного материала. При плавлении фазовопереходный материал запасает тепловую энергию, а при кристаллизации высвобождает. Температуры фазовых переходов в PCM должны соответствовать рабочим температурам того процесса, в котором этот PCM используется. Например, для аккумулялирования тепловой солнечной энергии нужны PCM-материалы с одними температурами фазовых переходов, а для систем кондиционирования с другими температурами. PCM-материалы могут быть представлены в виде дисперсной системы, в которой дисперсионная среда не претерпевает фазового перехода и остается жидкой (что позволяет ей течь), а дисперсная фаза (частички) плавятся или кристаллизуются при определенных температурах, выполняя функцию PCM-материала.

При механическом перемешивании воды и н-алканов может образовываться эмульсия, но она будет не устойчива и размер капель в такой эмульсии будет очень разным от сотен нанометров до нескольких микрон. При ультразвуковом диспергировании смеси вода/н-алкан может образовываться устойчивая эмульсия с размером капель порядка 100 нм. Такая дисперсная система интересна тем, что представляет собой классическую систему типа прямой эмульсии вода/масло. Важно отметить, что

высокая устойчивость такой системы была достигнута без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) и изучение природы устойчивости такой системы также актуальная научная задача. В ходе проведенных исследований приготовлена серия таких дисперсий *n*-алканов (от $C_{16}H_{34}$ до $C_{42}H_{86}$) в воде и физико-химические свойства таких систем исследованы [1-2].

Размер частиц в дисперсиях измерен методом динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering, DLS) и методом анализа траекторий движения наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis, NTA). Показано, что частицы в таких дисперсиях имеют размер от десятков до пары сотен нанометров. При этом средний размер частиц около 100 нм. На рис. 1 представлен характерный вид образца водной дисперсии *n*-алкана при исследовании методом NTA. Каждая светящаяся точка – это рассеяние от частицы *n*-алкана в дисперсии. Сами частицы мы не можем наблюдать из-за дифракционного предела, но рассеяние от них видим.

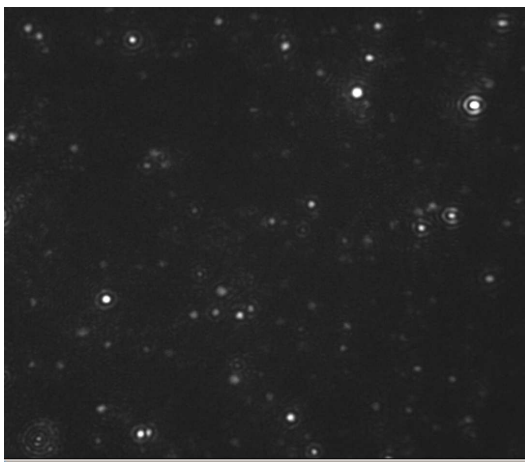


Рис. 1. Характерный вид образца водной дисперсии *n*-алкана при исследовании методом NTA

На рис. 2 представлена микрофотография высушенного образца дисперсии *n*-алкана $C_{28}H_{58}$.

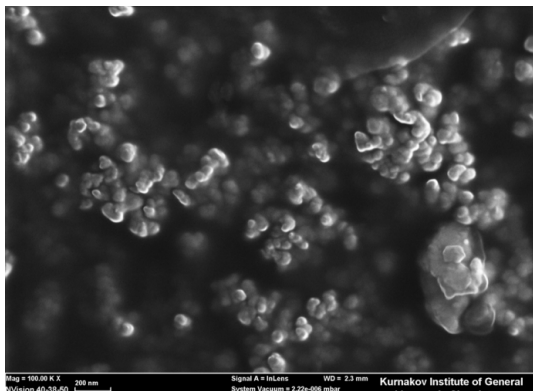


Рис. 2. Микрофотографии высушенного образца водной дисперсии n -алкана $C_{28}H_{58}$

Частицы n -алкана не проводят электричество, поэтому исследование таких образцов методом сканирующей электронной микроскопии непростая задача, на поверхности частиц может скапливаться статический заряд, который будет препятствовать получению четкого изображения. Ситуация может усложниться, если частицы будут плавиться под электронным пучком в процессе исследования.

Для таких систем, как водные дисперсии важным параметром является их устойчивость, т.е. способность долгое время не расслаиваться. Одной из характеристик устойчивости дисперсных систем является дзета-потенциал частиц, который характеризует поверхностный заряд частиц. Чем выше поверхностный заряд, тем сильнее частицы друг от друга отталкиваются электростатически – это предотвращает их слипание и агрегацию. Для исследованных водных дисперсий n -алканов показано, что в широком интервале значений pH среды частицы обладают высоким дзета-потенциалом от -30 до -50 мВ [3]. Такие значения дзета-потенциала позволяют квалифицировать данные системы, как высокоустойчивые.

В ходе проведенных исследований был также предложен новый оптический метод определения температур фазовых переходов для водных дисперсий n -алканов, в основе которого лежит прецизионное измерение температурной зависимости ин-

тенсивности рассеянного света на таких дисперсиях. Любые особенности на такой температурной зависимости будут связаны с изменением оптических свойств дисперсной среды (частиц), которые, в свою очередь, будут следствием фазовых переходов частиц. При этом такой оптический метод позволяет определять температуры не только плавления и кристаллизации n-алканов, но и температуры переходов типа кристалл-кристалл (ротаторные фазы), присущие n-алканам.

Показано, что для сильно разбавленных дисперсий оптический метод существенно более чувствительный в определении температур фазовых переходов, чем дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и микро-ДСК [4].

Работа выполнена в рамках госзадания ИПНГ РАН (тема № 122022800364-6).

1. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. Crystallization Behavior of Pure n-Alkane (n-Nonadecane) in a form of Nanoemulsion // *Int. J. Nanosci.* 2019. Vol. 18.

2. Курьяков В.Н. Высокомолекулярные n-алканы. Перспективные теплоносители повышенной эффективности // *Актуальные проблемы нефти и газа.* 2022. Т. 39, №4. С. 3-13.

3. Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Kienskaya K.I. Study of the physicochemical characteristics of dispersions of n-alkanes C₂₃H₄₈ and C₂₈H₅₈ in water: zeta potential and temperatures of phase transitions // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. P. 1306–1310.

4. Kuryakov V., Zaripova Y., et al. Comparison of micro-DSC and light scattering methods for studying the phase behavior of n-alkane in the oil-in-water dispersion // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. Vol. 142. P. 2035–2041.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АКТИВИРОВАННОЙ КУМАРИНОМ С-314 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСА ЦИТОХРОМА С С КАРДИОЛИПИНОМ

Левченко И.Н.¹, Владимиров Г.К.², Володяев И.В.³

¹Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, г. Москва, Россия

²Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Институт регенеративной медицины, г. Москва, Россия,

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Биологический факультет, г. Москва, Россия,

irnlevchenko@yandex.ru

Данная работа посвящена моделированию параметров свободной энергии, энтропии и энтальпии хемилюминесценции (ХЛ), активируемой кумарином С-314 под действием комплекса цитохрома С с кардиолипином. Представление модели процесса позволяет использовать методы хемилюминесценции (ХЛ) для анализа термодинамических характеристик, которые могут быть использованы в качестве основных, определяющих состояние системы.

Физические активаторы усиливают свечение на 2-3 порядка, не влияя на химические процессы, происходящие в системе. Моделируя параметры энтропии, энтальпии и свободной энергии интенсивности ХЛ в присутствии кумарина С-314, который перехватывает возбуждение триплетно-возбужденных кетонов, при этом имея значения интенсивности ХЛ на 3-4 порядка выше, чем у самих возбужденных кетонов. Мы получаем ХЛ, активированную кумарином С-314, которая показывает значение интенсивности, в ~1600 раз превышающее спонтанную ХЛ липидов, при этом не отличается от нее по параметрам кинетических кривых и имеет константы скорости того же порядка. Точность расчета энтропии, энтальпии и свободной энергии определяется присутствием кардиолипина для стабилизации рН, гашения Fe^{2+} и присутствием физического активатора С-314.

Среди факторов, которые искажают значение энтропии, энтальпии и свободной энергии, недостаточное добавление перекиси водорода, избыточное количество азота (II), метанола, денатурация белка и изменение образования CytC в комплексе Cyt-CL. Проанализированы системы липопероксидазных квази-липоксигеназных реакций.

В нашей работе, основанной на анализе параметров цитохрома C с кардиолипином, физического активатора С-314, пероксидазы хрена и люминола, было проведено сравнение термодинамических характеристик системы: энтропии, энтальпии и свободной энергии, полученных по экспериментальным данным, с параметрами, полученными на основе теоретических расчеты.

Комплекс CytC-CL отличается от нативного CytC по свойствам: (1) обладает флуоресценцией тирозиновых и триптофановых остатков; (2) теряет поглощение в полосе Core(405–410 нм); (3) обладает пероксидазной активностью и катализирует образование липидных радикалов в мембране.

Заключение:

(а) пероксидазная активность зависит как от концентрации CytC, так и от соотношения определяющего процент абсолютного количества денатурированной формы;

(b) наибольшее значение точек пероксидазной активности при усилении ХЛ с С-314,

(с) механизм усиления ХЛ – перенос энергии от молекулы кетона в электронно-возбужденном состоянии на флуоресцентный уровень кумарина С-314.

Авторы выражают благодарность руководителям за их ценный вклад в планирование исследования академику профессору Юрию Андреевичу Владимирову, факультет фундаментальной медицины Московского государственного университета и профессору Анатолию Николаевичу Осипову, медико-биологический факультет Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н.И. Пирогова.

1. Осипов А. Н., Степанов Г. О., Владимиров Ю. А., Козлов А. В., Каган В. Е. Регуляция пероксидазной активности

цитохрома с с помощью оксида азота и лазерного излучения // Биохимия. – 2006. – Т. 71. – № 10. – С. 1392-1398.

2. Green D. R., Kroemer G. The pathophysiology of mitochondrial cell death // Science. – 2004. – V. 305. – № 5684. – P. 626-9.

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ БИОАКТИВНОСТИ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ИНЕРТНЫХ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Леженин В.Е., Морозов И.В., Орлова Т.Н.

Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, Россия

Одним из эффективных способов получения биологически активных полимерных материалов является их химическая модификация соответствующими лекарственными препаратами. Так, полипропиленовые нити широко используются в хирургии, и их поверхностная модификация открывает широкие возможности варьирования биологических свойств. Однако, именно химическая инертность полипропилена, связанная с отсутствием на поверхности активных групп, в значительной степени препятствует нанесению органических молекул. Проблема решается путем активации исследуемого материала путем внедрения полярных фрагментов, которые удерживают биоактивные структуры на основе супрамолекулярных взаимодействий. Наличие подобных центров обеспечивает нековалентную фиксацию на нити лекарственных препаратов и варьруемую диффузию их в организм [1]. При нанесении активной субстанции на поверхность активированной полимерной системы формируется наноразмерный фармацевтический кластер, обеспечивающий необходимые терапевтические характеристики материалов. Было исследовано взаимодействие биоактивных веществ с гидроксильными группами на поверхности полипропилена и их аналитические характеристики.

В качестве исследуемой активной субстанции были выбраны офлоксацин, левофлоксацин, клинофлоксацин и норфлоксацин, относящиеся к классу фторхинолонов. Это современные лекарственные вещества группы хинолонов, которые используются как антибиотики. Исследования в области методов идентификации этих лекарственных веществ дадут возможность поддерживать состав композитного медицинского материала и следить за превращениями препаратов внутри организма человека и их влиянием на бактерицидную ДНК.

Кроме того, фторхинолоны обладают активными группами, которые способны связываться с функциональными группами полимера, на который идет фиксация за счет супрамолекулярных взаимодействий, способными обеспечить минимизацию трансформации структуры лекарства, а также управляемую пролонгацию его действия. Расчет методом DFT проведен на примере системы клинофлоксацин – модифицированный полимер (рис.).

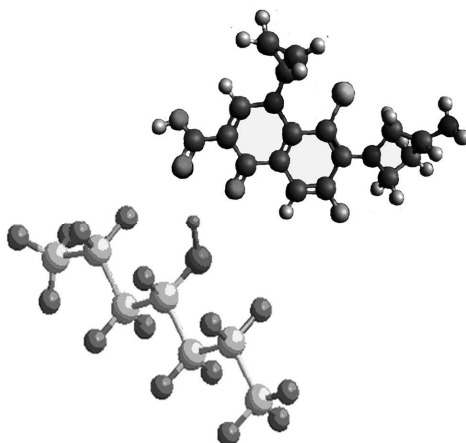


Рис. Структура системы фрагмент модифицированного полимерного базиса – клинофлоксацин (расчет методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала B3LYP с базисным набором 6-31++Gd,p)

Оценка состояния проблемы показала, что выявление новых методов идентификации поможет не только исследованию самих фторхинолонов, но и фармацевтических систем на их ос-

нове. Дальнейшее развитие подходов показало перспективность внесения в систему металлов-комплексообразователей. В частности, исследование комплексных соединений фторхинолонов с ионами металлов поможет не только контролировать биодоступность препарата в организме человека, но и создавать новые лекарственные препараты на их основе. Это поставило вопрос оценки возможностей идентификации подобных многокомпонентных систем.

Для определения аналитических характеристик лекарственного вещества и комплексного соединения на его основе использовался метод электронной спектроскопии. На спектрофотометре ПЭ-5400УФ был проанализирован препарат с коммерческим названием Офлоксацин и по результатам спектра был выявлен ярко выраженный максимум, который соответствует длине волны 292 нм, что позволило сопоставить экспериментальные данные с данными из государственной фармакопеи и подтвердить наличие активного вещества офлоксацина группы фторхинолонов в лекарственном препарате.

Был проведен эксперимент по синтезу и определению комплексного соединения, где в качестве лиганда выступает молекула офлоксацина, а в качестве комплексообразователя ион меди Cu^{2+} . Комплекс был получен в результате добавления навески соли CuCl_2 к предварительно экстрагированному из таблетированной массы в раствор 0.1 молярной соляной кислоты офлоксацину. Образование комплекса было доказано благодаря ПЭ-5400УФ, результаты анализа показали появление нового пика, соответствующего длине волны 292 нм, что доказывает образование координационного центра комплексного соединения. Анализ был произведен на фоне 0.1 М раствора соляной кислоты (HCl). Помимо этого, образование комплексных соединений офлоксацина сопровождается изменением окраски раствора, в котором происходит реакция. В случае реакции офлоксацина с хлоридом меди (II) повысилась насыщенность цвета раствора, с светло-зеленого до ярко-зеленого, а в реакции офлоксацина с хлоридом железа (III), красновато-бурый цвет раствора сменился на темно-бурый.

Был проведен синтез комплексных соединений норфлоксацина и левофлоксацина с ионами Mg^{2+} . Экстрагированные в

0.01 М соляную кислоту норфлоксацин и левофлоксацин отфильтровывались, после чего при постоянном перемешивании к ним добавлялись навески, содержащие эквимольное количество хлорида магния дигидрата в соотношении 2:1 лиганд-металл. В реакционную массу добавлялся изопропиловый спирт в полуторакратном избытке, смесь остужалась внутри холодильника, осаждение кристаллов заняло двое суток. Комплекс левофлоксацина с магнием имеет бело-желтый цвет, комплекс норфлоксацина с магнием имеет грязно-серый цвет.

Синтез комплекса магния с норфлоксацином аналогичен по методологии синтезу с левофлоксацином, как и его спектральный анализ. По сравнению со спектром лиганда, на спектральной картине комплексного соединения виден новый пик в области порядка 334 нм. По сравнению с левофлоксацином, новый пик смещен в длинноволновую область, что может быть связано с другим способом координации лигандов вокруг комплексообразователя или другой преобладающей конформации соединения.

На основе подобных комплексов был получен композит гидроксिलированный полипропилен – фторхинолоны – металлы комплексообразователи.

1. Орлов В.Ю., Орлова Т.Н. Отбор периферийных фрагментов полимерных систем, обеспечивающих эффективное супрамолекулярное взаимодействие с биоактивными системами // Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология". Новомосковск, 31.10 - 2.11.2022 / Сборник материалов. Тула. Аквариус. 2022.- С. 647-653

ИЗМЕРЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОДЯЩИХ СЛОЁВ ККТ CsPbBr₃

Лочин Г.А.¹, Певцов Д.Н.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Галогенидные перовскиты представляют собой новые материалы с уникальными электрическими и оптическими свойствами. Солнечные элементы на основе металлорганических галогенидных перовскитов демонстрируют эффективность преобразования солнечной энергии на уровне 25% [1]. Неорганические нанокристаллы перовскитов состава CsPbX₃ (где X = Cl, Br, I) имеют более высокую стабильность на воздухе, узкие спектральные полосы, высокий квантовый выход люминесценции, а также способность к перестройке оптических свойств за счет эффекта размерного квантования, свойственного нанокристаллическим полупроводникам [2]. Эти материалы имеют перспективы использования в фотоприемниках, светоизлучающих диодах, полевых транзисторах и др.

В данной работе были синтезированы коллоидные квантовые точки (ККТ) полностью неорганических перовскитов состава CsPbBr₃. Исследованы их оптические свойства в растворе гексана, по спектральным данным определен средний размер наночастиц, который составил 7.4 нм. Количественные измерения фотоэлектрофизических характеристик были проведены на фоторезисте, для чего на кремниевой подложке со встречно-штыревыми золотыми электродами методом spin-coating был изготовлен слой ККТ 5-ю нанесениями с «прореживанием» стабилизирующих лигандов после каждого нанесения с помощью обработки в насыщенном растворе нитрата свинца в метилацетате.

Методом стилусной профилометрии (рис.) были измерены профили поверхности слоя и определены его шероховатость и толщина, которая составила 70 нм.

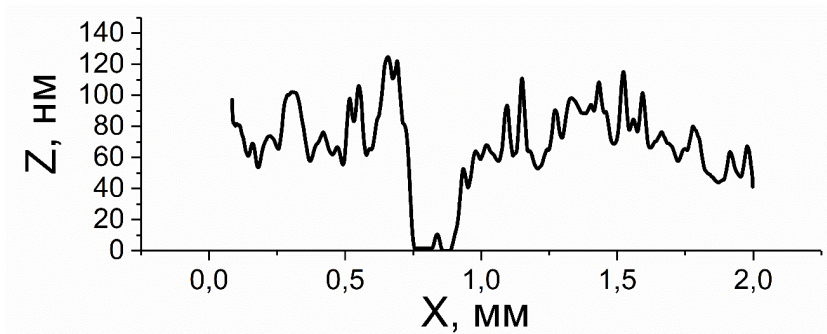


Рис. Профиль поверхности

Также были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов. Результаты показали, что темновое сопротивление слоя составляет 357 МОм, а его удельная проводимость $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \times \text{м}^{-1}$.

Для определения подвижности носителей заряда был изготовлен полевой транзистор, в котором между стоком и истоком был нанесен слой ККТ аналогичный описанному выше для фоторезиста. На полученном образце были измерены зависимости силы тока между стоком и истоком от напряжения на затворе при смещении между стоком и истоком 1В. В результате измерений установлен дырочный характер проводимости полученного слоя. Вычисление величины подвижности дырок в слое проводилось по формуле (1):

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C_i V_{sd}} \frac{\delta I_{sd}}{\delta V_{sg}} \quad (1),$$

где μ – подвижность носителей заряда, L – расстояние между стоком и истоком, W – длина электрода, V_{sd} – напряжение между стоком и истоком, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg}$ – наклон линейного участка зависимости силы тока между стоком и истоком в зависимости от напряжения на паре электродов исток-затвор, C – емкость еди-

ницы площади конденсатора, образованного слоем изолятора SiO₂ толщиной d между затвором и слоем исследуемого материала, которая была рассчитана по формуле (2):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad (2)$$

В нашем случае $L = 28$ мкм, $W = 750$ мкм, $V_{sd} = 1$ В, $\delta I_{sd}/\delta V_{sg} = 586 \times 10^{-12}$ А/В, $C = 2,242 \times 10^{-7}$ Ф×м⁻². Для полученного слоя подвижность дырок составила $0,8$ см²×В⁻¹×с⁻¹. Это значение выше обычно наблюдаемых значений и может быть востребовано в практических приложениях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20245), а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

1. Чикалова–Лузина О.П., Вяткин В.М., Щербаков И.П., Алешин А.Н. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1333–1338.

2. Unger E.L., Hoke E.T., Bailie C.D., Nguyen W.H., Bowring A.R., Neumuller T., Christoforo M.G., McGehee M.D.// Energy & Environmental Sci. 2014. V. 7. P. 3690.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЕ АМИНИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ DL-АЛАНИНОМ

Магдалинова Н.А., Новикова К.С., Ключев М.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

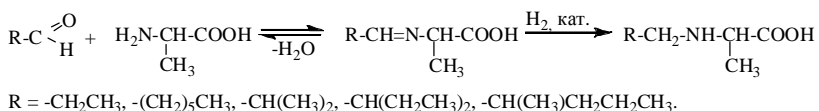
Амины разного строения применяются в разных отраслях промышленности. Они являются полупродуктами красителей, пластмасс, многих фармацевтических препаратов и др. Для получения аминов используют разнообразные способы, однако в большинстве они сводятся к реакции восстановления различных азотсодержащих соединений. Одним из таких способов является

жидкофазное гидрогенизационное аминирование карбонильных соединений аммиаком или аминами [1-3].

Существует ряд лекарственных средств и препаратов, созданных на основе аминокислот. Аминокислоты могут вступать в реакцию конденсации с карбонильными соединениями, поэтому представляют интерес в качестве аминирующих агентов в реакции гидроаминирования для получения вторичных аминов на их основе с потенциальной биологической активностью.

В настоящей работе проведено гидрогенизационное аминирование DL- α -аланином следующих альдегидов: пропаналь, гептаналь, изомаляновый альдегид, 2-этилбутаналь, 2-метилпентаналь в присутствии катализатора 1% Pd/C (схема) в мягких условиях: T = 25-45 °C, P_{H₂} = 1 атм, растворитель – вода. Полученные продукты выделяли, определяли температуру плавления и анализировали методом инфракрасной спектроскопии. Результаты гидроаминирования представлены в таблице.

Схема



Из табл. видно, что легче протекает гидроаминирование аланином 2-этилбутанала, наблюдаются высокие значения констант скорости реакции и самое низкое значение энергии активации. Увеличение линейного алкильного радикала приводит к снижению реакции гидроаминирования. Медленнее всего протекает гидроаминирование аланином изомалянового альдегида. С ростом температуры возрастает константа скорости реакции.

Потенциальная биологическая активность полученных вторичных аминов оценена с применением Интернет-ресурса PASS-online [4]. Согласно полученным результатам можно отметить высокую вероятность проявления биологической активности (P_a > 0.75) как ингибиторов киназы бета-адренергических рецепторов, ингибиторов киназы рецептора, связанного с G-белком, ингибиторов ацилкарнитингидролазы, акроцилиндропепсина, химозина, диметиларгининазы, сахаропепсина и ряда других ферментов. При этом увеличение алкильного фрагмента

и его разветвление повышают потенциальную биологическую активность по сравнению с аланином. Вероятность проявления потенциальной токсичности ($P_a > 0.75$) вторичных аминов, такие как, анемия, ацидоз, дрожь, угревая сыпь, мерцательная аритмия, эйфория, уменьшаются по сравнению с аланином. Снижение токсичности наблюдается для аминов с разветвленным алкильным фрагментом.

Таблица

Характеристики реакции гидроаминирования алифатических альдегидов аланином

Реагенты	T, °C	k, л/(моль·с)	TOF, мин ⁻¹	E [‡] , кДж/моль	ΔS [‡] ₂₉₈ , Дж/(моль·К)
Аланин + пропаналь	25	35.0	18.6	35.2±1.8	-105.0±0.4
	35	55.4	27.8		
Аланин + гептаналь	25	25.0	13.3	31.3±0.6	-121.0±0.4
	35	33.5	16.8		
	45	54.4	26.5		
Аланин + изомасляный альдегид	25	8.7	4.6	31.0±0.3	-130.6±0.4
	35	12.3	6.2		
	45	18.9	9.2		
Аланин + 2-этилбутаналь	25	42.0	22.3	19.1±1.0	-157.5±0.5
	35	53.9	24.0		
Аланин + 2-метилпентаналь	25	23.1	12.3	–	–

Условия реакции: 30 мг 1% Pd/C, 10 мг NaBH₄ 10 мл воды, 1 ммоль DL-α-аланина, 3 ммоль альдегида, 1 атм H₂.

Таким образом, на основе аланина в реакции гидрогенизационного аминирования могут быть получены вторичные амины, перспективные для дальнейшего биологического тестирования их фармакологической активности.

1. Клюев М.В., Хидекель М.Л. Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 25-53.

2. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. – Иваново: Изд-во «Ив.гос.ун-т», 2004. – 160 с.

3. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Синтез ароматических и жирноароматических аминов – лекарственных веществ и полупро-

дуктов на металлполимерных катализаторах. В кн. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений. – М.: «Химия», 2005. – С. 230-248.

4. PASS-online. <http://www.way2drug.com/passonline/>.

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНИРОВАННЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ: ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Магдалинова Н.А., Ярышева А.А., Клюев М.В.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Реакции гидрирования широко применяются для получения органических веществ в лаборатории и промышленности. В органической химии гидрирование используется для присоединения водорода к кратным связям и не только. Обычно используют гетерогенное каталитическое гидрирование, а в исключительных случаях также гомогенное каталитическое гидрирование. Для гидрирования различных органических соединений очень часто применяются палладиевые катализаторы. В качестве носителей активных металлов наибольшее распространение получили углеродные носители, обладающие высокой удельной поверхностью и пористостью, инертностью, механической прочностью и стабильностью. К таким носителям относятся активированные угли, пористая структура которых, обуславливает их высокую адсорбционную способность.

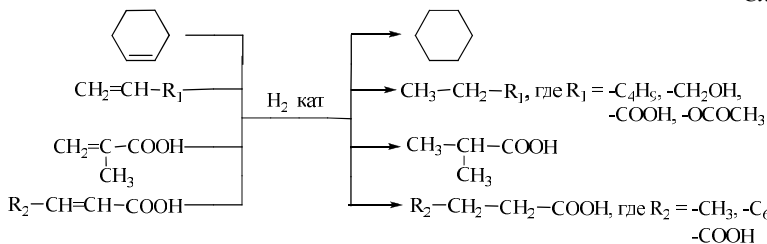
Целью работы является изучение каталитических свойств палладийсодержащего активированного угля, модифицированного этилендиамином (1% Pd/C(ЭДА)) в реакции жидкофазного гидрирования непредельных органических соединений в мягких условиях $P_{H_2} = 1$ атм, $T = 45$ °С, органический растворитель – этанол.

Образец 1% Pd/C(ЭДА) был получен по методике, описанной в работе [1]. Элементный состав и структура полученно-

го катализатора исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии и обсуждены в работе [2].

Каталитические свойства 1% Pd/C(ЭДА) были изучены в реакции жидкофазного гидрирования гексен-1, циклогексен, аллиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая, малеиновая, фумаровая, коричная кислоты и винилацетат (схема). Полученные результаты представлены в таблице.

Схема



Из табл. видно, что константа скорости гидрирования непредельных органических соединений в присутствии 1% Pd/C(ЭДА) уменьшается в ряду: аллиловый спирт > метакриловая кислота > гексен-1 > акриловая кислота > винилацетат > циклогексен > коричная кислота > кротоновая кислота > фумаровая кислота > малеиновая кислота. Наиболее легко протекает реакция гидрирования аллилового спирта, а труднее всего протекает реакция гидрирования малеиновой кислоты. В аллиловом спирте двойная связь достаточно открыта, а гидроксильная группа является электронодонором, повышая электронную плотность на связи С=С, тем самым облегчая реакцию гидрирования, поскольку активированный водород согласно литературным данным [3, 4] несет преимущественно положительный заряд. В случае малеиновой кислоты связь С=С закрыта электроноакцепторными карбоксильными группами с двух сторон, находящимися в *цис*-положении, что, по-видимому, создает стерические препятствия при адсорбции на поверхности палладия и дальнейшего взаимодействия с активированным водородом. Также малеиновая кислота менее устойчива по сравнению *транс*-изомером – фумаровой кислотой, поэтому гидрируется труднее.

Таблица

**Гидрирование непредельных органических соединений
в присутствии 1% Pd/C(ЭДА)**

Субстрат	к, л/(моль·с)	TOF, мин ⁻¹
Гексен-1	100.2	19.1
Циклогексен	58.6	11.2
Аллиловый спирт	120.3	22.9
Акриловая кислота	83.5	15.9
Метакриловая кислота	109.4	20.9
Кроновая кислота	48.9	9.3
Малеиновая кислота	16.7	3.2
Фумаровая кислота	29.7	5.7
Винилацетат	67.9	13.0
Коричная кислота	53.9	10.3

Таким образом, палладийсодержащий аминированный активированный уголь оказался каталитически активным в реакции гидрирования ряда непредельных органических соединений. Следует отметить, что чем более открыта двойная связь в молекуле, тем выше скорость реакции гидрирования. На скорость реакции гидрирования также оказывает влияние природа заместителя: электронодонорные группы повышают реакционную способность молекул – скорость реакции возрастает, электроноакцепторные её понижают – скорость реакции уменьшается.

1. Магдалинова Н.А., Пузакова К.М., Ключев М.В. Аминированный активированный уголь в жидкофазном гидрировании органических соединений // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. 2020. Т. 35. Вып. 3. С. 103-110.

2. Магдалинова Н.А., Смирнов Н.Н., Ключев М.В. Катализатор гидрирования органических соединений на основе аминированного активированного угля // Сборник научных статей Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах XII Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» 21-23 сентября 2022 г., г. Минск. – Минск, 2022. С. 154-160.

3. Ключев М.В., Волкова Т.Г., Лура Б.Б., Давыдова А.А., Животягина С.Н., Абдуллаев М.Г. Квантово-химические расчеты для изучения строения активных центров катализаторов и механизма гидрирования // В кн. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново, 2003. – С. 30-33.

4. Волкова Т.Г. Теоретическое изучение реакционной способности *орто*-замещенных нитробензолов в гидрировании: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 / Волкова Татьяна Геннадьевна; Иваново, 1998. – 129 л.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ

Маглакелидзе Д.Г.¹, Блинова А.А.¹, Филиппов Д.Д.¹,
Яковенко А.А.¹, Леонтьев П.С.¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь,
Ставропольский край, Россия

За последние 30 лет было проведено множество исследований, направленных на такую отрасль медицины, как имплантология. Одним из актуальных направлений развития данной области является создание инновационных материалов для модификации имплантатов [1, 2]. Дело в том, что модификация поверхности биологически-активными веществами стимулирует остеоинтеграцию имплантата в организм, при этом дополняя организм необходимыми элементами [3]. Так, *Mg* и *Si* являются одними из элементов, которые принимают непосредственное участие в минерализации костных тканей. А обогащение имплантата материалами на основе этих микроэлементов позволяет ускорить его биовнедрение, а также укрепить костные ткани организма.

Ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стали разработка оптимизация метода получения наноразмерного силиката магния.

Синтез наночастиц силиката магния осуществляли методом химического осаждения в водной среде [3,4]. В качестве прекурсора магния использовали ацетат меди ($Mg(CH_3COO)_2$), а в качестве осадителя – силикат натрия (Na_2SiO_3). Оптимизацию методики синтеза проводили с использованием матрицы планирования и нейросетевой обработки данных. Многофакторный эксперимент позволяет рассмотреть влияние различных факторов на средний гидродинамический радиус получаемых золей и гелей. В качестве входных параметров выбрали: скорость перемешивания, температуру, и концентрацию прекурсора. Осадитель брали в стехиометрических количествах. Полученные образцы исследовали с помощью метода динамического рассеяния света на приборе *Photocor-Complex*.

Форму и размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе *Tecnai G2 30F STWIN STEM*.

На первом этапе исследовали форму и размер частиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализ ПЭМ-микрофотографий показал, что структура частиц представлена крупными агрегатами с размерами от 220 нм до 3 мкм. В свою очередь, эти скопления состоят из наносфер силиката магния, диаметр которых варьируется от 20 до 50 нм.

На следующем этапе провели оптимизацию метода синтеза наночастиц силиката магния с использованием нейросетевой оптимизации и подбора математической модели. Результаты представлены в таблице.

Анализ полученных данных позволил определить оптимальные параметры для синтеза наночастиц. Так, наименьшим радиусом (676 нм) обладают образцы, которые получены при следующих параметрах:

Температура синтеза – 80 °С,

Скорость перемешивания – 600 об/мин,

Концентрация прекурсора – 0,005.

В свою очередь, результаты исследования образцов методом динамического рассеяния света показали средний размер агрегатов, состоящих их наносфер. Данный факт подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии.

Матрица эксперимента по оптимизации методики синтеза наночастиц $MgSiO_3$

№	Скорость перемешивания, об/мин	Температура, °С	Концентрация прекурсора, моль/л	Средний радиус, нм
1	300	20	0,005	2089
2	300	50	0,05	18000
3	300	80	0,5	19300
4	600	20	0,05	9060
5	600	50	0,5	42000
6	600	80	0,005	676
7	900	20	0,5	15000
8	900	50	0,005	1011
9	900	80	0,05	21000

В дальнейшем планируется исследование фазового состава, температурных превращений и медико-биологических свойств наночастиц силиката магния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4)

1. Browne M., Gregson P. J. Surface modification of titanium alloy implants //Biomaterials. 1994. V. 15. N. 11. P. 894-898.

2. Stanford C. M. Surface modifications of dental implants //Australian dental journal. 2008. V. 53. P. 26-33.

3. Blinova A. A. et al. Synthesis and Characterization of Calcium Silicate Nanoparticles Stabilized with Amino Acids // Micro-machines. 2023. V. 14. N. 2. P. 245.

4. Блинова А.А. и др. Исследование структуры и свойств силиката цинка, стабилизированного L-гистидином. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Т. 14. С. 764-770.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ С МЕТАЛЛОСодержащими НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Мамедова Г.Г.¹, Курбанова Н.И.²

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика
²Институт полимерных материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, г. Сумгайыт, Азербайджанская Республика
ipoma@science.az

В последнее десятилетие ассортимент композиционных материалов, изготавливаемых из смесей (сплавов) промышленно важных полимеров, значительно расширился. Большинство полимеров не совместимы друг с другом. К таким полимерам относятся и полиэтилены высокого давления (ПЭВД) и низкого давления (ПЭНД). Основной причиной несовместимости является их неполярный характер [1]. Для улучшения их совместимости необходимо наличие в их составе функциональных групп или введение в состав композиции нанонаполнителей, являющихся межфазной добавкой, способствующих улучшению, как совместимости компонентов, так и эксплуатационных свойств полученных материалов.

В работе использованы: - полиэтилен высокого давления марки 15803-020, $\rho = 0.917-0.921$, ПТР $1.5-2.5 \text{ г} \cdot 10^{-1} \text{ мин}$ ($T=190 \text{ }^\circ\text{C}$, груз 2,16 кг); - полиэтилен низкого давления марки НМ0349РЕ, $\rho = 0.949$, ПТР $8.3 \text{ г} \cdot 10^{-1} \text{ мин}$ ($T=190 \text{ }^\circ\text{C}$, груз 21.6 кг). В качестве нанонаполнителя применялись медьсодержащие наночастицы, стабилизированные полимерной матрицей. Нанонаполнитель (НН) содержит медьсодержащие наночастицы, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления фирмы «ОЛЕНТЕН®», полученные механическим способом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5.0 мас. %, размер $25 \pm 1.0 \text{ нм}$, степень кристалличности

25-45% [2]. Соотношение компонентов композиции (масс%): ПЭВД/ПЭНД/НН=50/50/ (0.3;0.5;1.0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПЭВД и ПЭНД с медьсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 150 °С в течение 15 минут. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1мм при 190°С и давлении 10МПа в течение 10 минут.

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭВД и ПЭНД с медьсодержащими нанонаполнителями. Проведены механические испытания полученных смесей.

Таблица

Физико-механические показатели полученных нанокompозитов

Состав композиции (масс.%), ПЭВД/ПЭНД/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С
50/50/0	16.69	590	155
50/50/0.3	17.07	920	160
50/50/0.5	19.15	996	175
50/50/1.0	19.01	951	162

Показано, что введение в состав композиции 0.3–0.5 масс. % НН приводит к увеличению показателя прочности от 16.69 до 19.15 МПа. Увеличение концентрации НН более 0.5 масс. % ведет к снижению прочности композита (19.01 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0.5 масс. % НН приводит к увеличению величины деформации при разрыве в 1.7 раза, что, по видимому, обусловлено синергетическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с малеиновыми группами малеинизированного полиэтилена высокого давления, взаимное влияние которых способствует увеличению, как величины деформации, так и показателя прочности. Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что вве-

дение в состав смеси полимеров нанонаполнителя приводит к увеличению показателя теплостойкости от 155 °С до 175 °С. Поскольку образцы нанокompозита с 0.5 мас. % нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди(I), показали лучшие физико-механические свойства, была изучена термическая стабильность этого образца.

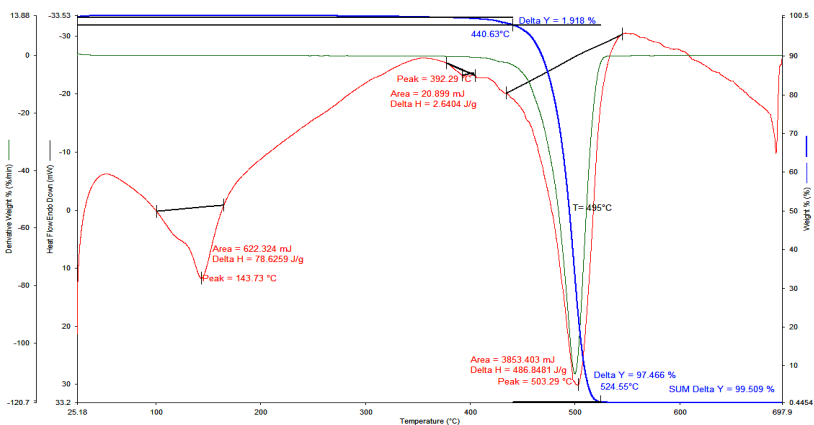


Рис. Термограмма образца ПЭВД/ПЭНД/НН

Термостабильность исследуемых образцов смесей на основе ПЭВД/ПЭНД, содержащих НН с НЧ оксида меди(I), оценивалась по энергии активации (E_a) распада термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой ТГА.

Введение НН, содержащего НЧ оксида меди(I), в состав смесевых полиэтиленов способствует значительному повышению температуры распада образцов: до 400 °С потери массы для обоих исследуемых образцов не наблюдается, при 425 °С наблюдается потеря массы, равная 1%, при 450 °С – 2%, при 475 °С – 2.5%, а при 500 °С уже 6% для исходной смеси, в то время, как для композита, содержащего НН с НЧ оксида меди(I), при этой температуре потеря массы составляет только 3%, что в 2 раза меньше. Энергия активации (E_a) распада термоокис-

лительной деструкции полученного нанокompозита повышается от 232.96 до 274.76 кДж/моль.

1. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. т. 71, №1, С. 5–38.

2. Курбанова Н.И., Алиев А.Т., Гулиева Т.М., Рагимова Ч.К., Ахмадбекова Ч.Ф., Ищенко Н.Я., Нуруллаева Д.Р. Металлосодержащие наночастицы в малеинизированной полиэтиленовой матрице. Материал Poly Char 26 World Forum on Advanced Materials, 10-13 сентября 2018 г., Тбилиси. Грузия, С.59.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА НИКЕЛЯ В ОТНОШЕНИИ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА

Мещерякова А.А.¹, Титов С.А.¹, Томина Е.В.^{1,2},
Соловьёва А.А.¹

¹Воронежский государственный университет

²Воронежский государственный лесотехнический университет
им. Г.Ф. Морозова,
г. Воронеж, Россия

Среди антропогенных воздействий на окружающую среду существенную роль играет загрязнение воды неочищенными стоками промышленного и сельскохозяйственного производств. Основные загрязнители – это органические поллютанты, в том числе и 2,4-динитрофенол (ДНФ), являющийся прекурсором в производстве сернистых красителей, антисептиков для древесины и гербицидов. Наночастицы ферритов-шпинелей с общей формулой $MeFe_2O_4$ в последние годы привлекают все большее внимание как сорбенты и катализаторы окислительной деструкции поллютантов [1]. В работе протестированы свойства $NiFe_2O_4$ как сорбента по отношению к ДНФ, при видимом свете.

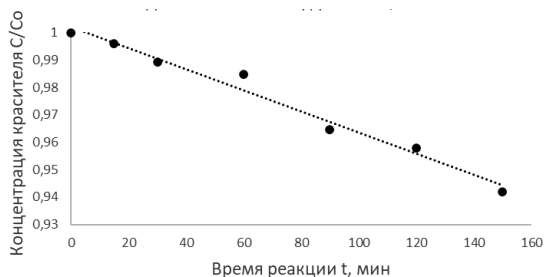


Рис. Изменение концентрации ДНФ при воздействии видимого света в координатах C/C_0

Сорбционная емкость феррита никеля, спустя 150 мин протекания реакции, равна 19,7 мг/г. Из результатов видно, что феррит никеля может выступать в качестве сорбента ДНФ.

1. Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field / Н. Qin [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 294. P. 102486.

ВКЛЮЧЕНИЕ ДОКСОРУБИЦИНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОРИСТЫЕ СФРИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Михеев А.В.¹, Паллаева Т.Н.¹, Бурмистров И.А.¹, Еуров Д.А.²,
Курдюков Д.А.², Попова В.К.³, Дмитриенко Е.В.³,
Артемов В.В.¹, Хмеленин Д.Н.¹, Букреева Т.В.¹, Трушина Д.Б.^{1,4}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, Россия

³Институт химической биологии и фундаментальной медицины
СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁴Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, г. Москва, Россия

Мезопористая внутренняя структура, сферическая форма, рН-чувствительность, биосовместимость и медленная биодеградация частиц ватерита (полиморфной модификации карбоната кальция $CaCO_3$) делают их привлекательными для использова-

ния в качестве контейнеров для биологически активных веществ. Возможность модифицирования частиц ватерита различными наночастицами дает возможность реализовать контролируемое высвобождение загруженных лекарственных препаратов. Успех биомедицинского применения ватерита и систем доставки на его основе сильно зависит от размеров частиц, при этом особенно востребованы субмикронные частицы. В связи с этим важной задачей является регулирование размеров частиц карбоната кальция, поскольку данный параметр определяет возможный способ их введения, поведение в различных средах организма и эффективность терапии [1].

Для управления локализацией субмикронных контейнеров перспективным подходом является создание композиций типа «ядро-оболочка». Благодаря достаточно хорошей биосовместимости и магнитным свойствам [2], наночастицы оксидов железа являются одними из перспективных материалов для формирования оболочек. Композиции, в которых в качестве ядра выступают загруженные микро- и субмикрочастицы ватерита, могут быть интересны для лечения и диагностики различных заболеваний благодаря комбинации высокой эффективности инкапсулирования и возможности локальной доставки лекарственных веществ с помощью приложения переменного магнитного поля.

В данной работе темплатным методом и методом соосаждения были синтезированы образцы частиц CaCO_3 с размерами 500 ± 90 нм, 172 ± 75 нм и 65 ± 15 нм. Исследование образцов методами порошковой рентгеновской и электронной дифракции показало, что структура частиц CaCO_3 различна (табл.).

Таблица

Структура синтезированных частиц

Гидродинамический диаметр, нм	Полиморфный состав
500±90	99.4% ватерит
172±75	аморфная структура
65±15	100% кальцит

Было изучено влияние размера и структуры синтезированных частиц CaCO_3 на эффективность их загрузки доксоруби-

цином и его высвобождение в модельных условиях при нейтральном и кислотном pH [3]. Несмотря на различие структур синтезированных частиц, эффективности их загрузки сопоставимы и составляют 4–6.5 вес.%. При инкубации наночастиц кальцита при pH 4 и 7 высвобождение иммобилизованного доксорубина происходит с одинаковой скоростью. Стабильность наночастиц кальцита в кислом pH обусловлена наиболее термодинамически стабильной полиморфной модификацией и наличием в их составе кремния и железа, оставшихся после удаления темплата. Наиболее интенсивное высвобождение доксорубина происходит из частиц ватерита размером 500 ± 90 нм при pH 4, что связано с растворением частиц при кислотных значениях pH. При этом наблюдается замедление высвобождения инкапсулированного вещества со временем, что связано с постепенным ростом pH при растворении частиц (рис. 1).

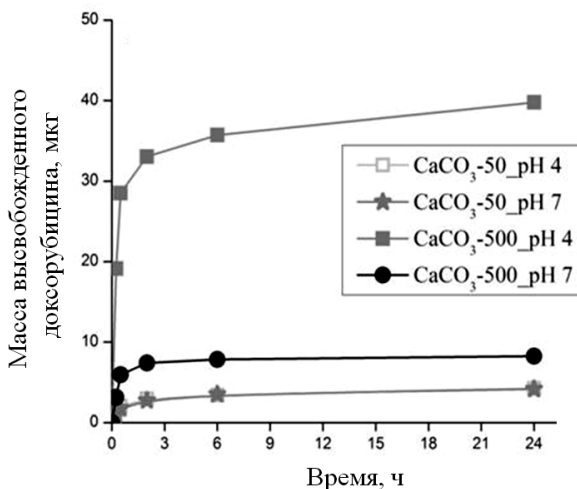


Рис. 1. Высвобождение доксорубина из частиц карбоната кальция при различных pH

Для исследования влияния модификации оболочкой, содержащей наночастицы оксидов железа, на полиморфный состав частиц было использовано два метода модификации поверхности сфер ватерита – физической сорбции и загрузки, индуцированной заморозкой растворителя [4]. По результатам

сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показано, что поверхности микросфер ватерита были успешно модифицированы с помощью обоих методов – наночастицы формируют оболочку толщиной до 300 нм (рис. 2).

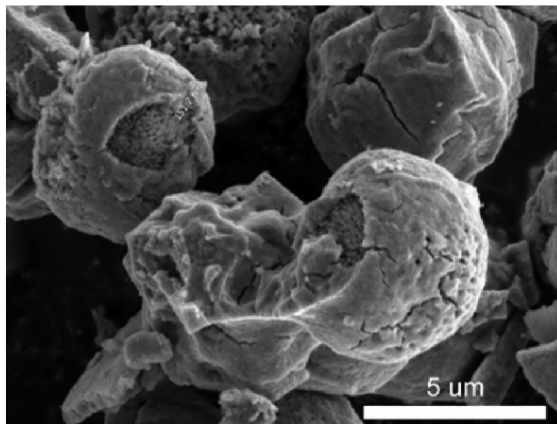


Рис. 2. СЭМ-изображение частиц CaCO_3 , покрытых оболочкой из наночастиц оксидов железа

Весовой процент загруженных наночастиц в поры и на поверхность CaCO_3 после пяти циклов загрузки составил 115 ± 8 и $108 \pm 8\%$ для физической сорбции и загрузки, индуцированной заморозкой растворителя, соответственно.

Для изучения влияния способа модификации на кристаллический состав карбоната кальция образцы интактных и модифицированных частиц были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. Интактные частицы CaCO_3 имели фазовое соотношение ватерита к кальциту 94,6/5,4, тогда как содержание ватерита в модифицированных образцах составляет 94,1% и 89,7% после использования методов загрузки, индуцированной заморозкой растворителя, и адсорбции, соответственно. Таким образом, полиморфный состав карбоната кальция после модификации поверхности сорбционным методом изменяется сильнее, чем при замораживании суспензии.

*Работа выполнена при частичном финансировании РФФ
(Грант № 21-74-10058).*

1. Алексеев К.В., Аляутдин Р.Н., Блынская Е.В., Квинх Б.Т. Наноразмерные системы доставки лекарственных веществ // Вестник новых медицинских технологий. 2009. Т. 16, № 2. С. 17–20.

2. Ankamwar B., Lai T.C., Huang J.H., Liu R.S., Hsiao M., Chen C.H., Hwu Y.K. Biocompatibility of Fe₃O₄ nanoparticles evaluated by in vitro cytotoxicity assays using normal, glia and breast cancer cells // Nanotechnology. 2010. Т. 21, № 7. С. 075102.

3. Паллаева Т.Н., Михеев А.В., Хмеленин Д.Н., Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Попова В.К., Дмитриенко Е.В., Трушина Д.Б. Высокоёмкие частицы карбоната кальция как основа рН-чувствительных контейнеров для доксорубина // Кристаллография. 2023. Т. 68, №. 2. С. 285–292.

4. Mikheev A.V., Pallaeva T.N., Burmistrov I.A., Artemov V.V., Khmelenin D.N., Fedorov F.S., Nasibulin A.G., Trushina D.B. Hybrid Core–Shell Microparticles Based on Vaterite Polymorphs Assembled via Freezing-Induced Loading // Crystal Growth & Design. 2022. Т. 23, №. 1. С. 96-103.

КООРДИНАЦИЯ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II) С ДЕНДРИМЕРНЫМ ВЕТВЛЕНИЕМ

Мозгова В.А., Бичан Н.Г.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия

Фотосинтез представляет собой преобразование световой энергии в химическую, путем фотоиндуцированных процессов переноса электрона/энергии. Имитацию этого естественного процесса можно осуществить с помощью искусственного фотосинтеза, с использованием донорно-акцепторных систем, способных к этим процессам, что актуально при преобразовании

энергии и в целом для области оптоэлектроники [1, 2]. Порфирины кобальта известны благодаря своим магнитным, каталитическим, биологическим свойствам [3] и могут выступать в качестве донорных платформ для построения супрамолекулярных систем [1, 4]. В качестве акцепторов электронов в супрамолекулярных системах, используются функционализированные фуллерены, которые обладают способностью стимулировать быстрое разделение заряда [1]. Введение карбазольных заместителей в *мезо*-положения макроцикла вносят вклад в улучшение фотоактивных свойств порфиринов [5]. Поэтому в качестве донорной платформы в настоящей работе использован высокозамещенный кобальт(II)порфирин, содержащий карбазольные заместители на периферии.

В докладе представлены данные по изучению реакции самосборки донорно-акцепторного комплекса на основе (5,15-бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис{4,6-бис[3,5-бис(3,6-дитрет-бутил-карбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил}порфиринато)кобальта(II) (рис. 1), CoP и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллера[60]пирролидина, RuC₆₀. Реакция между CoP и RuC₆₀ была изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений в толуоле при 298 К.

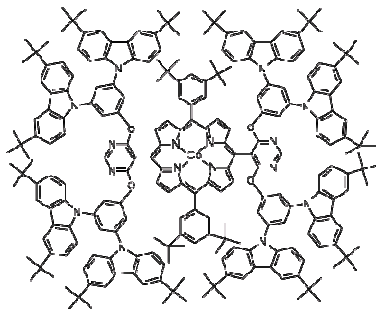


Рис 1. Химическая структура CoP

В ходе реакции было обнаружено установление двух равновесий, одно из которых наступает после сливания растворов, а второе во времени. На каждой стадии участвует по одной молекуле RuC₆₀. Конечным продуктом реакции является донорно-акцепторная триада состава 1:2. Численные значения констант устойчивости на каждой стадии равны $K_1 = (6.80 \pm 1.49) \times 10^4$

($\lg K_1 = 4.83$) и $K_2 = (1.45 \pm 0.25) \times 10^4$ ($\lg K_2 = 4.16$) л/моль. Общая константа устойчивости $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ β ($K_1 \times K_2$) = $(9.86 \pm 2.40) \times 10^8$ л²/моль² ($\lg \beta = 8.99$). Введение различных заместителей на периферию макроцикла влияет на значение не только общей константы образования (β), но и на значения K_1 и K_2 . Так, значение K_2 для $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ в 10 раз меньше, чем для системы на основе карбазолсодержащего кобальт(II)порфирина первой генерации ((5,15-Бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-трет-бутил-9Н-карбазол-9-ил)фенил)пиримидин-5-ил]порфириinato)кобальт(II)) и RuC_{60} ($K_2 = (1.52 \pm 0.25) \times 10^5$ л/моль) [4]. Константа устойчивости новой донорно-акцепторной триады $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ была также определена методом флуоресцентного титрования. Поскольку все порфирины кобальта(II) не флуоресцируют, была изучена флуоресценция RuC_{60} при различных добавках CoP. Известно, что фуллерен C_{60} , C_{70} и их производные [6] обладают способностью флуоресцировать с низким квантовым выходом. При взаимодействии RuC_{60} с CoP происходит практически полное тушение его флуоресценции (рис. 2а). Для определения возможного механизма тушения флуоресценции при связывании RuC_{60} с CoP были получены значения времени жизни флуоресценции RuC_{60} (рис. 2б) для растворов RuC_{60} – CoP в толуоле, при различных добавках CoP. Установлено, что в данном случае имеет место статический механизм тушения флуоресценции RuC_{60} при координации его с CoP.

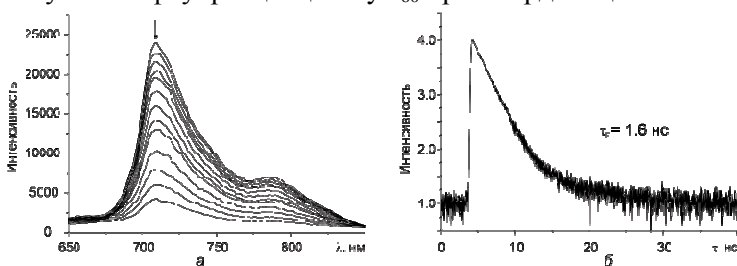


Рис. 2. Тушение флуоресценции RuC_{60} при его взаимодействии с CoP (а). Кинетика затухания флуоресценции RuC_{60} в толуоле с добавкой CoP ($C_{\text{CoP}} = 4.62 \times 10^6$ моль/л) (б)

Значение константы Штерна-Фольмера составило 5.76×10^4 л/моль. Оценка стабильности полученной системы бы-

ла проведена с помощью анализа уравнения Бенези-Хильдебранда. Константа K_{BH} равна 9.79×10^9 л²/моль². Это значение хорошо согласуется с данными, полученными из спектрофотометрического эксперимента.

Полученная донорно-акцепторная система охарактеризована совокупностью различных спектральных методов: УФ, видимой, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопией. В ИК-спектрах наблюдается появление новой полосы колебания при 450 см⁻¹, которая относится к связи Co-N_{PyC₆₀}. В ¹H ЯМР-спектрах при координации PyC₆₀ к CoP H_β протоны порфиринового макроцикла, которые проявляются в виде двух уширенных синглетов, смещаются в сильное поле на 0.39 м.д. и 0.26 м.д. Все эти изменения свидетельствуют об образовании донорно-акцепторной комплекса.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, Грант РФФ № 21-73-20090.

1. Subedi D.R., Jang Y., Ganesan A., Schoellhorn S., Reid R., Verbeck G. F., D’Souza F. Donor–acceptor conjugates derived from cobalt porphyrin and fullerene via metal-ligand axial coordination: Formation and excited state charge separation // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. P. 533-546.

2. Fukuzumi S. Development of bioinspired artificial photosynthetic systems // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2008. V. 10. P. 2283-2297.

3. Borah B.P., Majumder S., Nath P.P., Choudhury A. K., Bhuyan J. Pyrazine-bridged cobalt porphyrin: Characterization, unique crystal structure and computational studies // Journal of Molecular Structure. 2023. V. 1275. P. 134557-134564.

4. Ovchenkova E. N., Bichan N. G., Gruzdev M. S., Ksenofontov A. A., Gostev F. E., Shelaev I. V., Nadtochenko V. A., Lomova T. N. Carbazole-functionalized cobalt(II) porphyrin axially bonded with C₆₀/C₇₀ derivatives: synthesis and characterization // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 9053-9066.

5. Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A., Dehaen W. Dendrimers Made of Porphyrin Cores and Carbazole Chromophores

as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior // J. AM. CHEM. SOC. 2005. V. 127. P. 11352-11363.

6. Ma B., Sun Y.-P. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70]fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. 1996. P. 2157-2162.

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕТОК В БИОАНАЛИЗЕ

Насиров П.Д., Новикова С.А., Мухина И.В., Бондаренко Г.А.,
Грибова Е.Д.

Государственный университет «Дубна»,
г. Дубна, Московская область, Россия

С момента своего открытия и по настоящее время углеродные точки (УТ) пользуются большим интересом ученых, ввиду своих уникальных свойств, включающих сильную флуоресценцию, хемо- и фотостабильность, биосовместимость, обуславливающих их потенциал применения в биосенсорике, био-визуализации, точечной доставке лекарств и многих других областях. В данной работе представлены новые подходы синтеза высоколюминесцентных и легко подвергающихся поверхностной модификации УТ, разработанные в процессе поиска решений проблемы применения УТ в иммунохроматографическом анализе.

В качестве аналитических меток в иммунохимических методах анализа, необходимых для формирования аналитического сигнала как функции концентрации аналита, традиционно применяют наночастицы коллоидного золота. Системы на их основе имеют низкие пределы обнаружения, высокую стоимость и меньшую эффективность. Гораздо более перспективными метками являются квантовые точки, резко повышающие чувстви-

тельность иммунохимических систем, однако и они не лишены таких недостатков как высокая стоимость, биотоксичность и необходимость проведения ряда трудоемких модификаций, предшествующих их конъюгации с биомолекулами. Альтернативой квантовым точкам могут служить УТ – такие системы способны обладать чувствительностью к аналиту того же порядка, при этом сами УТ биосовместимы, легко синтезируемы и дешевы в производстве. Внедрение УТ в качестве аналитических меток в иммунохимическом анализе осложнено тремя основными недостатками данных нанообъектов по сравнению с квантовыми точками: низкая стабильность, полидисперсность и меньший квантовый выход люминесценции. В данной работе приведены два новых подхода синтеза УТ, основанные на поликонденсации лимонной кислоты (ЛК) и трис-(гидроксиметил)-аминометана (Трис) и альдольно-кетоновой конденсации ацетона под действием микроволнового излучения, призванные устранить часть недостатков, присущих УТ.

Два образца УТ получали методом микроволнового синтеза: поликонденсацией Триса с ЛК и альдольно-кетоновой конденсацией ацетона. Трис – полярное соединение, имеющее относительно высокий тангенс угла диэлектрических потерь и способное вступать в реакцию с ЛК посредством образования амидной и сложноэфирной связей. В результате под действием микроволнового излучения данные вещества способны активно конденсироваться, образуя разветвленную структуру [1]. Это свойство позволило получить УТ с хорошими оптическими характеристиками [2]. Полученные УТ обладают превосходной растворимостью в полярных растворителях, таких как вода, спирт, ДМФА, ДМСО, ТГФ, имеют узкий и симметричный пик флуоресценции с максимумом на длине волны 405 нм и высокий для данного класса объектов квантовый выход люминесценции равный 34,22%, что может быть обусловлено эффектом эмиссии, усиленной сшивкой полимерных цепей (СЕЕ) [3]. УТ на основе полиацетиленгликолида (РАГ), полученные альдольно-кетоновой конденсацией ацетона, первоначально характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в спиртах и апротонных полярных растворителях, таких как ДМСО и ДМФА, имеют широкий пик флуоресценции с макси-

мумом в районе 460 нм и квантовый выход – 24,45% [4]. Флуоресцентные свойства данных УТ могут быть обусловлены полупроводниковой природой наноразмерных полимерных глобул, образующихся в результате протекания альдольно-кетоновой конденсации в реакционной среде, и напрямую зависят от количества сопряженных С=C связей и непрерывности сопряженных цепей [2]. Подобная система представляет собой удобную платформу для дальнейшей модификации, т.к. химическая прививка функциональных фрагментов к кратным связям С=C может быть легко осуществлена множеством различных методов. В данной работе использовался метод гидрофиллизации УТ при помощи радикального присоединения меркаптоэтиламина (МЕА) в присутствии уксусной кислоты и 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) в качестве инициатора и нагреве до 75 °С в течение 1 часа. В результате, УТ на основе РАG, модифицированные МЕА показали превосходную растворимость во всех полярных растворителях, включая воду. Однако, функциональные агенты встраивающиеся в структуру полимерных фрагментов с разрывом кратных связей, вызывают обрыв резонансной цепи, что может быть причиной снижения квантового выхода люминесценции до 19,03% после проведения гидрофиллизации.

На данном этапе исследования УТ на основе ЛК и Триса обладают лучшими оптическими свойствами, к которым можно отнести интенсивное поглощение в УФ-области, узкий и симметричный пик флуоресценции и высокий квантовый выход флуоресценции (34,22%), что делает их перспективными для применения в качестве аналитических меток в иммунохроматографическом анализе. УТ на основе РАG обладают худшими оптическими характеристиками, однако, данные УТ являются превосходной платформой для получения более сложных структур, ввиду присущей им легкости поверхностной модификации.

1. Medeiros T. V. et al., Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications //Journal of Materials Chemistry C, 2019, Vol. 7, № 24, P. 7175-7195.

2. Zhu S. et al., The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots):

current state and future perspective //Nano research, 2015, Vol. 8, P. 355-381.

3. Zhu S. et al., Non-conjugated polymer dots with crosslink-enhanced emission in the absence of fluorophore units //Cellular Polymers, 2016, Vol. 35, № 2, P. 88-90.

4. Hou H. et al., Carbon quantum dots and their derivative 3D porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life //Advanced materials, 2015, Vol. 27, №. 47, P. 7861-7866.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С РАЗЛИЧНЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ МАСЛАМИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Нгуен Хю Тунг, Пятернева А.С., Черякова Е.И., Мурашова Н.М.

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

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Достоинства микроэмульсий как носителей лекарственных веществ – простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания компонентов, возможность длительных сроков хранения, хорошая воспроизводимость свойств, возможность одновременного включения как водо- так и маслорастворимых биологически активных веществ. Чаще всего микроэмульсии разрабатываются для перорального введения и для нанесения на кожу и на слизистые оболочки, их предлагают для создания препаратов местного действия и для трансдермального введения лекарственных веществ [1].

Для разработки носителей лекарственных веществ перспективными являются микроэмульсии на основе лецитина – распространенного ПАВ природного происхождения, основного липидного компонента клеточных мембран [2].

Для получения микроэмульсий лецитина можно использовать растительные и эфирные масла, пригодные для нанесения на кожу, и доступные по цене коммерческие препараты лецитина, в том числе фосфолипидные концентраты с содержанием лецитина 22 мас.%. Были разработаны композиции для использования в медицине и косметике в форме обратных микроэмульсий в системах лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – растительное масло – эфирное масло – вода. Олеиновая кислота входит в состав микроэмульсий в качестве второго ПАВ (соПАВ), ее присутствие обеспечивает переход от обратных цилиндрических мицелл к обратной микроэмульсии [3, 4]. Ранее были предложены для применения в медицине и косметике микроэмульсии лецитина, содержащие олеиновую кислоту и косметические масла, такие как масло авокадо, арганы, жожоба, масло из косточек винограда [5]. Эти масла имеют довольно высокую стоимость.

Целью работы является разработка микроэмульсий на основе лецитина, содержащих широко распространенные и недорогие растительные масла, такие как кокосовое, оливковое, подсолнечное и соевое.

Состав исследуемых образцов: 19% лецитина, 4,3% масла куркумы, мольное отношение олеиновой кислоты и лецитина находится от 0 до 1, массовое отношение вазелинового масла и растительного масла составляет 1:1. Основными операциями при получении микроэмульсией являлись:

- 1) получение масляного раствора лецитина – растворение лецитина в смеси вазелинового масла и растительного масла при 50 °С и механической перемешивании в течение 1-2 часов;
- 2) получение масляной фазы микроэмульсий – в масляный раствор лецитина добавляли эфирное масло куркумы, смешивание компонентов проводили при механической перемешивании при температуре 25 °С;
- 3) введение водной фазы в масляную – в масляную фазу добавляли нужное количество воды; солубилизацию воды проводили под действием ультразвука с частотой 22 кГц и мощностью 26,2 Вт в течение 30 секунд, затем образец охлаждали до комнатной температуры. Ультразвуковую обработку проводили 3-4 раза до полной солубилизации воды.

В работе было проведено определение солюбилизационной емкости по воде (рис.), гидродинамического диаметра капель и вязкости микроэмульсии (табл.) в системах лецитин - олеиновая кислота - вазелиновое масло - растительное масло - эфирное масло куркумы - вода для следующих растительных масел: кокосового, оливкового, подсолнечного и соевого.

Результаты исследования показали, что наибольшая солюбилизационная емкость по воде для микроэмульсий в системе лецитин - олеиновая кислота - вазелиновое масло - растительное масло - эфирное масло куркумы - вода наблюдается при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,4 для оливкового и подсолнечного масел и 0,6 для кокосового масла и соевого. Самая высокая емкость, близкая к $W=13$, наблюдается для микроэмульсий, содержащих соевое масло.

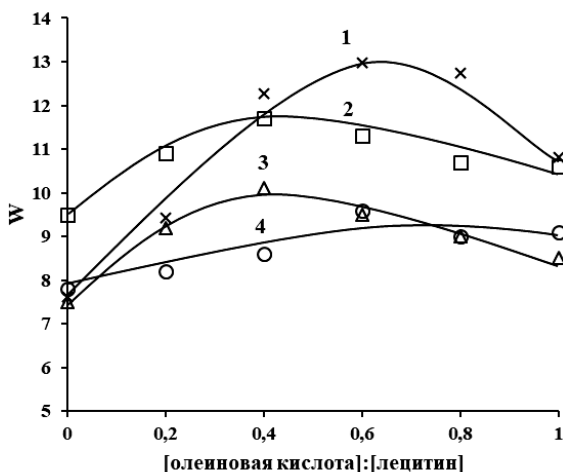


Рис. Максимальное мольное соотношение воды и лецитина (W) в микроэмульсиях, полученных с использованием масел:
1 – соевого, 2 - оливкового, 3 – подсолнечного, 4 – кокосового

Для микроэмульсий, полученных с использованием оливкового, подсолнечного и кокосового масла, при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,6, и содержании воды $W=5$ при $T=25$ °C гидродинамический диаметр капель

составляет от 7 до 9 нм и вязкость находится в пределах 0,07-0,09 Па·с при скорости сдвига 1000 с^{-1} . Для микроэмульсии, содержащей соевое масло, эти данные немного отличаются: гидродинамический диаметр капель составляет примерно 13 нм и вязкость 0,11 Па·с.

Таблица

**Свойства микроэмульсий при мольном соотношении
[олеиновая кислота]:[лецитин] = 0,6 и W=5**

№	Масло в составе микроэмульсии	D, нм	Вязкость МЭ (при $\gamma=1000 \text{ 1/с}$), Па·с	Вязкость масла (при $\gamma=1000 \text{ 1/с}$), Па·с
1	Соевое	13,1±0,5	0,109	0,047
2	Оливковое	7,4±0,6	0,082	0,058
3	Подсолнечное	8,3±0,5	0,080	0,051
4	Кокосовое	8,5±0,5	0,076	0,048

Таким образом, было показано, что для получения обратной микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – растительное масло – эфирное масло – вода с размером капель порядка 7-13 нм можно использовать такие растительные масла, как кокосовое, оливковое, подсолнечное и соевое. Полученные данные позволят разрабатывать новые медицинские и косметические композиции на основе микроэмульсий лецитина, содержащих широко распространенные растительные масла.

1. Fanun M. Microemulsions as delivery systems. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2012. V. 17. № 5. P. 306–313. DOI: 10.1016/j.cocis.2012.06.001.

2. Singh R.P., Gangadharappa H.V., Mruthunjaya K. Phospholipids: unique carriers for drug delivery systems. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2017. V. 39. P. 166-179. DOI: 10.1016/j.jddst.2017.03.027.

3. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки

лекарственных веществ. Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 69–75. DOI: 10.1134/S1995078019010075

4. Murashova N.M., Prokopova L.A., Trofimova E.S., Yurtov E.V. Effects of Oleic Acid and Phospholipids on the Formation of Lecithin Organogel and Microemulsion. Journal of Surfactants and Detergents. 2018. V. 21. № 5. P. 635-645. DOI: 10.1002/jsde.12170.

5. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина. Патент РФ № 2620250 от 14.06.2016. Опубликовано 23.05.2017. Бюл. № 15.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАВАЮЩЕГО СЛОЯ И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА 2-АЗА-21-КАРБА-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Никитин К.С.¹, Мамардашвили Н.Ж.¹, Мальцева О.В.¹,
Казак А.В.^{2,3}, Марченкова М.А.⁴

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия

²НИИ наноматериалов, Ивановский государственный
университет, г. Иваново, Россия

³Московский политехнический университет, г. Москва, Россия

⁴ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

Исследование стабильности плавающих слоев соединений различного типа становится все более актуальным. Информация о процессе формирования плавающего слоя, который может дать цикл компрессии-декомпрессии, позволяет подобрать оптимальные условия создания пленочных наноматериалов, а также оценить их надмолекулярную организацию и физико-химические свойства.

Цель данной работы – изучить процесс формирования плавающего слоя и стабильность во времени пленок Ленгмюра-Шеффера (ЛШ-пленки) 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (NC-TPP, рис. 1а).

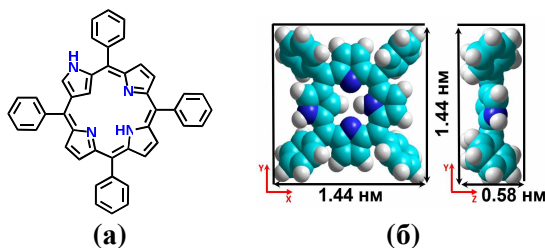


Рис. 1. Структурная формула NC-TPP (а) и оптимизированная модель молекулы (б)

Плавающие слои NC-TPP формировали на установке “NT-MDT” (Зеленоград, Россия) из раствора в CHCl_3 ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при скорости сжатия $v = 55 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ и исходной степени покрытия поверхности (c_{face}) 69%. При $c_{\text{face}} = 100\%$ барьеры останавливали и осуществляли последовательный перенос плавающего слоя на подложку методом горизонтального лифта с различным числом переносов ($n = 1-50$). Значения величин площадей проекций молекулы NC-TPP в ориентации *face-on* ($A_{\text{proj}(\text{face})}$) и *edge-on* ($A_{\text{proj}(\text{edge})}$), а также площадей, приходящихся на одну молекулу в плотноупакованном плавающем слое ($A_{\text{pack}(\text{face})}$ и $A_{\text{pack}(\text{edge})}$), были рассчитаны с помощью программы HyperChem 8.1 (рис. 1, табл.).

Таблица

**Геометрические характеристики моделей
и плотнейших упаковок NC-TPP**

Соединение	$A_{\text{proj}(\text{face})}$, нм^2	$A_{\text{proj}(\text{edge})}$, нм^2	$A_{\text{pack}(\text{face})}$, нм^2	$A_{\text{pack}(\text{edge})}$, нм^2
NC-TPP	1.40	0.51	1.96	0.70

Электронные спектры поглощения (ЭСП) тонких пленок и раствора NC-TPP регистрировали на спектрофотометре Cary 300 (Австралия) при 295 К. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены на приборе Quattro S (Чехия).

Анализ изотермы сжатия плавающего слоя NC-TPP показал, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в стабильном состоянии, составляет 1.1 нм^2 . Сравнение данной

величины с $A_{\text{pack}(\text{face})}$ и $A_{\text{pack}(\text{edge})}$ показывает, что молекулы порфирина располагаются под углом 27° к поверхности воды.

Характер петли гистерезиса в цикле компрессионно-декомпрессионной указывает на сохранение сильных межмолекулярных взаимодействий между молекулами изучаемого соединения в плавающем слое (рис. 2). При значениях площади, приходящейся на одну молекулу в слое, от 0.60 до 0.33 нм^2 наблюдается плато при $\pi_{\text{const}} = 33.1$ мН/м, что указывает на возможное образование бислоя. Формирование такой структуры подтверждается сравнением значения $A_{\text{pack}(\text{edge})}$ с площадями, при которых наблюдается плато.

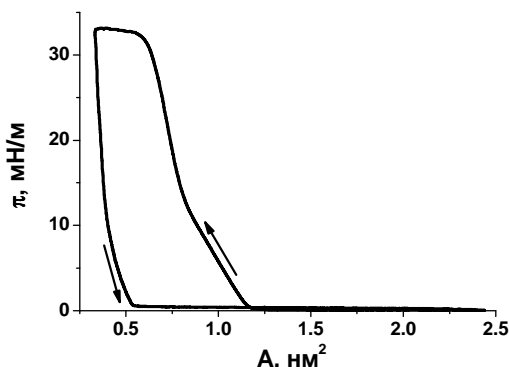
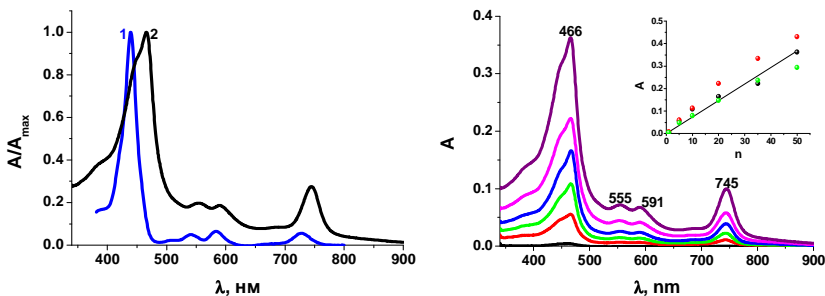


Рис. 2. Цикл компрессионно-декомпрессионной плавающего слоя NC-TPP

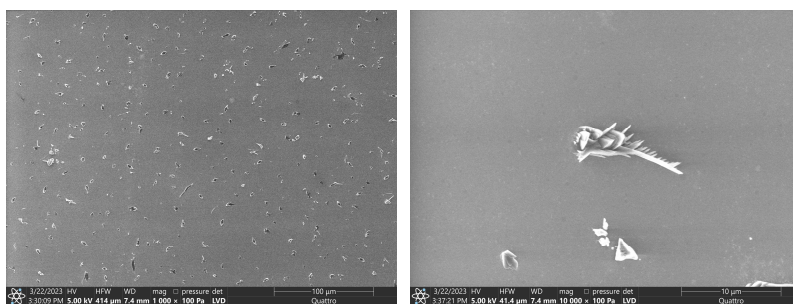
Анализ ЭСП раствора NC-TPP в хлороформе и ЛШ-пленки показал уширение и батохромный сдвиг основных полос поглощения в спектре пленки, что указывает на содержание агрегатов J-типа в исследуемых тонких пленках (рис. 3а). Для подтверждения стабильности этих пленок были проанализированы ЭСП в день эксперимента, через неделю и через две недели (Рис. 3б, вставка, $R^2 = 0.97$). Линейная зависимость $A_{466} = f(n)$ указывает на сохранение структуры ЛШ-пленок.



(a)

(б)

Рис. 3. (а) – Нормализованный ЭСП раствора NC-TPP в хлороформе (линия 1) и ЛШ-пленки (линия 2, $n = 50$). (б) – ЭСП ЛШ-пленок с различным числом переносов ($n = 1-50$). Вставка – $A_{466} = f(n)$: черные точки – данные в день эксперимента, красные – через неделю, зеленые – через две недели



(a)

(б)

Рис. 4. СЭМ-изображение ЛШ-пленки NC-TPP при $n = 50$: (а) – масштаб 100 мкм и (б) – 10 мкм

Полученные снимки СЭМ демонстрируют образование кристаллов NC-TPP на поверхности ЛШ-пленки (рис. 4). Данные кристаллы, различной формы и размера, расположены хаотично (рис. 4а). При разрешении 10 мкм видно, что всю поверхность подложки занимают точечные агрегаты (рис. 4б). Кристаллы NC-TPP имеют несколько граней и расположены поверх агрегатов (рис. 4б). Образование на поверхности пленки таких 3D-структур влечет дополнительное светорассеяние, что может

объяснить уширение основных полос поглощения тонких пленок (рис. 3).

Полученные данные могут быть использованы при создании устройств на основе полученных пленочных наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ИХР РАН (№ 122040500043-7) и ИвГУ (№ FZZM-2023-0009) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ

Николенко Л. М.¹, Певцов Д. Н.^{1,2}, Гак В. Ю.¹, Назаров В. Б.¹,
Акимов А. В.¹, Товстун С. А.¹, Разумов В. Ф.¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,

г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Интерес к квантовым точкам InP:Mn обусловлен как выраженным размерным эффектом фосфида индия, так и магнитными свойствами ионов марганца. В работе высокотемпературным коллоидным методом получены квантовые точки фосфида индия, легированные марганцем и покрытые оболочкой сульфида цинка. Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученных нанокристаллов, в том числе матрицы возбуждения-люминесценции и кинетики спада люминесценции.

В спектрах фотолюминесценции таких нанокристаллов наблюдаются две полосы. Одна из них обусловлена обычной люминесценцией фосфида индия, возникающей в результате рекомбинации электрона и дырки. Вторая возбуждается за счёт

переноса энергии возбуждения от квантовой точки на ион Mn^{2+} и связана с переходом иона Mn^{2+} из нижнего возбуждённого состояния 4T_1 в основное состояние 6A_1 . Особенностью формирования люминесцентных свойств нанокристаллов $InP:Mn$ является также возможность переноса возбуждения с примесного иона обратно на нижнее возбуждённое состояние самой квантовой точки, в результате чего возникает замедленная собственная флуоресценция. При этом данный процесс зависит от размера квантовых точек. На основе анализа матриц возбуждения-люминесценции и кинетик спада люминесценции показано, что в люминесценции легированных квантовых точек $InP:Mn$ можно качественно выделить четыре компонента. Первая компонента представляет собой фосфоресценцию примесного иона с пиком при 605 нм и распределением времён жизни вплоть до ~ 4 мс. Вторая компонента представляет собой флуоресценцию полупроводниковой матрицы с пиком ~ 525 нм, сильно замедленную за счёт того, что подавляющую часть времени возбуждение находится на примесном ионе. Третья компонента также представляет собой в меньшей степени замедленную флуоресценцию, которая возникает в частицах большого размера. Четвёртая компонента представляет собой обычную флуоресценцию нанокристаллов InP , характерную для квантовых точек достаточно больших размеров, в которых переносом энергии на примесный ион можно пренебречь, либо для частиц, в которых этого иона не оказалось.

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А19-119070790003-7 и поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ НАНОЧАСТИЦ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ

Пирогов М.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Рехман З.А.,
Колодкин М.А.

ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет,
г. Ставрополь, Ставропольский край, Россия

В настоящее время гексацианоферраты d-металлов представляют широкий интерес для учёных. Это обусловлено уникальными физико-химическими, оптическими и каталитическими свойствами [1, 2]. Гексацианоферраты d-металлов, в частности гексацианоферрат железа (берлинская лазурь), благодаря своим свойствам находят применение в качестве модификаторов сенсоров на различные соединения, такие как пероксид водорода или глюкоза [3, 4].

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния соотношения железосодержащих прекурсоров на микроструктуру наночастиц берлинской лазури для дальнейшего применения материала для химических сенсоров.

На первом этапе был проведён синтез наночастиц берлинской лазури, который представлял собой смешивание 0,9 М раствора сульфата железа и 0,6 М раствора гексацианоферрата калия в объёмных соотношениях 4:1, 1:1, 1:4. Далее полученные образцы центрифугировали при скорости 3000 об/мин и высушивали в течение 24 часов при 100 °С.

Полученные золи берлинской лазури исследовали с помощью спектрофотометра для получения спектров оптического поглощения для подтверждения формирования берлинской лазури (рис. 1).

Морфологию поверхности полученных после высушивания образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).

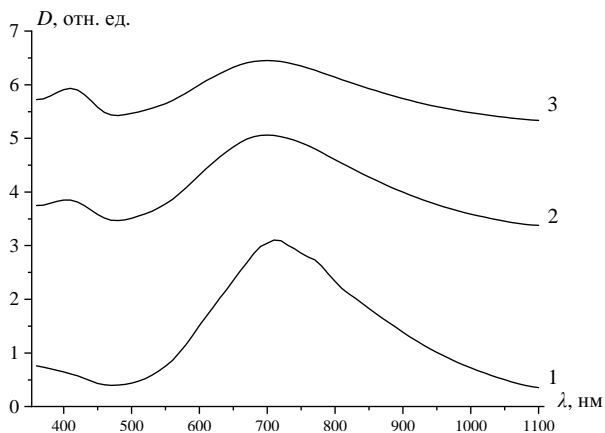


Рис. 1. Спектры поглощения образцов берлинской лазури с различным соотношением $FeSO_4:K_3[Fe(CN)_6]$: 1 – 4:1; 2 – 1:1; 3 – 1:4

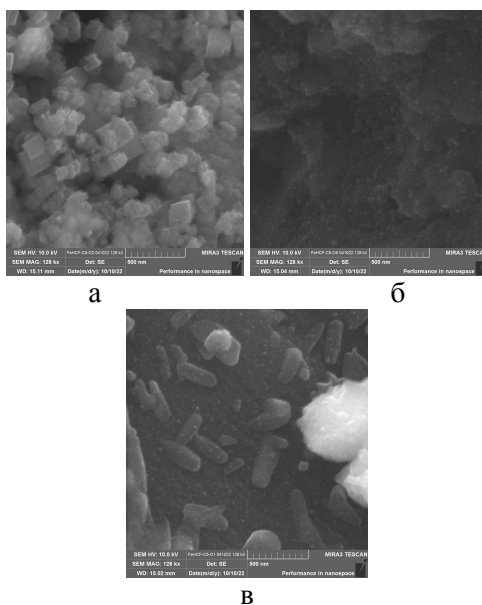


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов берлинской лазури с различным соотношением $FeSO_4:K_3[Fe(CN)_6]$: а – 4:1; б – 1:1; в – 1:4

В результате измерения спектров поглощения установлено, что полученные образцы обладают широкой полосой поглощения с максимумом поглощения с максимумом $\lambda_{\max} = 710$ нм, что, в соответствии с литературными данными, представляет собой берлинскую лазурь [5]. Также установлено, что наибольшим значением оптической плотности ($D = 3,1$) обладает образец с соотношением $FeSO_4:K_3[Fe(CN)_6] - 4:1$.

В результате анализа полученных микрофотографий установлено, что в образце с избытком $FeSO_4$ наблюдается формирование агрегатов из наночастиц кубической формы размером до 200 нм, образцы в соотношении 1:1 состоят из агрегатов неправильной формы размером до 700 нм. В свою очередь образец с избытком $K_3[Fe(CN)_6]$ представляет агрегаты частиц трубчатой формы длиной до 500 нм. Таким образом установлено, что оптимальным соотношением $FeSO_4:K_3[Fe(CN)_6]$ является соотношение 4:1, которое приводит к формированию частиц, обладающих наименьшим размером, а также приближенных к кубической форме, соответствующей структуре берлинской лазури.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», Договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021.

1. Mikhailov O. V., Tatarintseva T. B., Lygina T. Z. The chemisorption of M(II) ions (M = Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd) by gelatin-immobilized cobalt(II) hexacyanoferrate(II) // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 78. – P. 1665-1668.

2. Блинов А.В., Шевченко И.М., Пирогов М.А, Гвозденко А.А., Голик А.Б., Леонтьев П.С. Исследование влияния мольного соотношения реагентов на размерные и структурные характеристики наночастиц гексацианоферрата кобальта // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 39-49.

3. De Mattos I. L., Gorton L., Ruzgas T., Karyakin A. A., Sensor for hydrogen peroxide based on Prussian Blue modified elec-

trode: improvement of the operational stability // Analytical sciences. – 2000. – V. 16. – N. 8. – P. 795-798.

4. Cui X., Liu G., Lin Y. Biosensors based on carbon nanotubes/nickel hexacyanoferrate/glucose oxidase nanocomposites // Journal of Biomedical Nanotechnology. – 2005. – V. 1. – N. 3. – P. 320-327.

5. Budini R., Tonelli D., Girotti S. Analysis of total phenols using the Prussian blue method // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1980. – V. 28. – N. 6. – P. 1236-1238.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)- НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ФОТОЛИЗА ВОДЫ

Рабенок Е.В.¹, Гапанович М.В.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногоровка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-
химической инженерии, г. Москва, Россия

В связи с развитием экологически чистой водородной энергетики в настоящее время возникает большой интерес к фотоэлектрохимическим ячейкам в качестве источников получения топлива. Эффективность данного процесса может превышать 20% при использовании тонких (1–2 мкм) пленок соединения группы I-III-VI, имеющие структуру халькопирита (E_g в диапазоне от 1 до 2.4 эВ). Особый интерес представляет CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ эВ), поскольку он не содержит редкого и востребованного в промышленности индия в своем составе, а также AgGaSe_2 ($E_g = 1.6$ – 1.8 эВ). [1]

Перспективность применения фотокатодов на основе твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ впервые продемонстрирована в [2]. Установлено, что фотокатоды на основе таких твердых

растворов, в которых ~6% меди замещено серебром, демонстрируют значительно больший фототок по сравнению аналогами на основе CuGaSe_2 . Однако детально механизм данного явления не исследовался. Одну из ключевых ролей играет электропроводность пленок, в частности времена жизни фотогенерированных носителей тока в них. В [3] была предпринята попытка исследовать влияние содержания содержанием серебра (от 1 до 38 мол. %) на электрофизические свойства. Однако при их синтезе использовался иод, что вполне могло создавать дополнительные дефекты в решетке.

В данной работе проведены исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока методом времяразрешенной микроволновой фотопроводимости ($t_{\text{разр}} \sim 5$ нс) [4], в порошках $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ в широком диапазоне x . Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛПИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс). Максимальная плотность светового потока была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Высококачественные порошки $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Ag, Ga и S (чистота 4N) в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез осуществлялся в несколько этапов на первом этапе получали CuGaSe_2 и AgGaSe_2 ($T = 1100$ °C, $t = 48$ ч). После гомогенизации полученных соединений в агатовых ступках, требуемые количества данных соединений спекались в течение 100 ч при $T = 650$ °C в вакуумированных кварцевых ампулах для получения $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$.

Исследование образцов методом РФА (PANalitical Aeris, излучение $\text{Cu-K}\alpha$) показало, что они однофазны и представляют собой твердые растворы CuGaSe_2 - AgGaSe_2 .

На рис. приведены спады микроволновой фотопроводимости в порошках CuGaSe_2 , AgGaSe_2 и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$. Из рисунка видно, что при переходе от CuGaSe_2 к AgGaSe_2 характеристические времена спада микроволновой фотопроводимости увеличиваются.

Детальный анализ экспериментальных данных показал, что практически все спады микроволновой фотопроводимости

хорошо аппроксимировались двумя экспоненциальными компонентами: «быстрой» и «медленной». В табл. приведены данные по временам спадов «быстрой» (τ_6) и «медленной» (τ_M) компонент фотоотклика. Из таблицы видно, что при увеличении содержания серебра в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ τ_6 находится в пределах погрешности, тогда как τ_M растет.

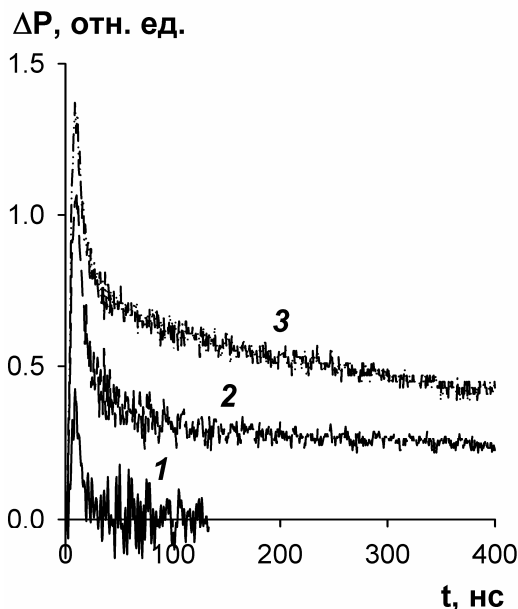


Рис. Спады микроволновой фотопроводимости в порошках CuGaSe_2 (1), AgGaSe_2 (2) и $\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{GaSe}_2$ (3).
 $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс

Таблица

Характеристические времена спада «быстрой» и «медленной» компонент микроволнового фотоотклика в порошках $\text{Ag}_{1-\delta}\text{Cu}_\delta\text{GaSe}_2$

№ п/п	Образец	τ_6 , нс	τ_M , нс
1	CuGaSe_2	8 ± 5	—
2	$\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{GaSe}_2$	12 ± 5	680 ± 20
3	$\text{Cu}_{0.34}\text{Ag}_{0.63}\text{GaSe}_2$	10 ± 5	850 ± 20
4	AgGaSe_2	12 ± 5	910 ± 20

На зависимостях амплитуды фотоотклика «быстрой» компоненты от интенсивности падающего света, $\Delta P_{\max}(I)$, для всех исследуемых образцов наблюдается нелинейность, что может говорить о наличии процесса рекомбинации свободных электронов и дырок.

Таким образом, увеличение τ_m может быть связано как с уменьшением концентрации акцепторных ловушек в $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$, так и изменением их глубины. Согласно [5] дефекты Ga_{Cu}^{2+} в $CuGaSe_2$ являются глубокими акцепторными ловушками. А при увеличении концентрации серебра в $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$ увеличивается количество донорных дефектов – V_{Se} [3]. Можно предположить, что данные дефекты могут связываться в ассоциаты, например, $Ga_{Cu}^{2+} \cdot V_{Se}^{2-}$, которые являются либо неглубокими акцепторными ловушками, либо нейтральными. Это приводит к уменьшению количества исходных дефектов Ga_{Cu}^{2+} .

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц» в рамках государственного задания № АААА-А19-119070790003-7.

1. Yubin Chen, Xiaoyang Feng, Maochang Liu et al. Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: Fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes // Nanophotonics. 2016. V. 5. № 4. P. 524.

2. Li Zhang, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota, Kazunari Domen Hydrogen evolution from water using $Ag_xCu_{1-x}GaSe_2$ photocathodes under visible light// Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 6167.

3. Beck M.E., Weiss T., Fischer D. et al. Structural analysis of $Cu_{1-x}Ag_xGaSe_2$ bulk materials and thin films //Thin Solid Films. 2000. V. 361-362. P.130.

4. Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И., Седловец Д.М., Новиков Г.Ф. Исследование кинетики гибели неравновесных носителей тока в четверных соединениях меди $Cu_2 \cdot \delta NiSnS_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.2$). // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. С. 1176.

5. Su-Huai Wei, Zhang S.B. Defect properties of CuInSe_2 and CuGaSe_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. V. 66. P. 1994.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСШЕГО БОРИДА ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Радина А.Д.^{1,2}, Квашнин А.Г.^{1,2}

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий,
г. Москва, Россия

В настоящее время катализаторы, используемые в ходе получения водорода, изготавливаются в основном из благородных и редкоземельных металлов, что существенно увеличивает стоимость таких процессов. Поэтому непрерывно ведётся поиск альтернативных вариантов, которые будут столь же эффективными, но более дешёвыми.

В качестве возможной альтернативы рассматриваются бориды переходных металлов, в частности, бориды вольфрама. В первую очередь, наряду с боридами кобальта, молибдена, никеля и ванадия, бориды вольфрама рассматривались в качестве перспективных катализаторов для реакции получения водородного топлива (HER), однако в дальнейшем были сделаны предположения об их высокой каталитической активности в ходе самых различных реакций, в том числе фотокаталитического получения водорода из этанола.

Активными центрами таких катализаторов являются ионы переходных металлов, а структуры бора способствуют изоляции активных центров и предотвращают пассивацию продуктов реакции на поверхности. Данные соединения одновременно содержат в себе ионные, ковалентные и металлические связи, а также в них происходит *d-sp*-гибридизация между атомами бора и металла. Всё это наделяет бориды вольфрама и молибдена прекрасными каталитическими свойствами. Однако роль бора в

реакциях получения водородного топлива и расщепления воды до сих пор исследуется [1].

Высшие бориды переходных металлов проявляют большую каталитическую активность, чем прочие стехиометрические соединения бора и металла, что делает данную работу особенно многообещающей [1–3].

Стоит отметить, что для WB_3 , самого активного из исследованных в ряду боридов вольфрама, энергия Гиббса для HER составляет -1.51 эВ [2] и -0.73 эВ [2] для менее активного WB_2 . В то время как для самых распространённых катализаторов, использующихся в органическом синтезе, платины и палладия, значение данного активационного барьера на гранях (111) составляет -0.098 [4] и -0.42 эВ [4], соответственно. Однако катализаторы, в состав которых не входят благородные металлы, показывают сходные значения -0.32 и -0.38 на поверхностях Ni (111) [5] и W_2C (001) [6], соответственно.

Так как в соединении высшего борида вольфрама WB_{5-x} активными центрами являются атомы вольфрама, для рассмотрения были выбраны высокосимметричные кристаллографические направления (001), (010), (100), (110), (101), (111), (130) и (201). С целью выявления стабильных плоскостей, в программе VESTA из структуры WB_{5-x} были получены образцы шириной $8-12$ Å с вакуумом 25 Å сверху и снизу, соответственно.

В дальнейшем при помощи VASP была проведена релаксация полученных поверхностей и рассчитаны их энергии Гиббса. Рассчитанные поверхностные энергии были использованы для построения Вульфа с помощью библиотеки Python WulffPack с целью выявления наиболее стабильных граней кристалла WB_{5-x} . Такими гранями оказались (010) и (001), содержащие на поверхности преимущественно атомы бора, и наиболее интересная для данного исследования и наиболее энергетически выгодная грань (101), содержащая большое количество активных центров.

Возможные реконструкции стабильных поверхностей исследовались при помощи эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [7, 8] специально модифицированного для исследования явлений, происходящих на поверхности. Было выявлено, что графеноподобные структуры

бора, составляющие поверхность (010) наиболее стабильны, и никакой реконструкции в данном случае не происходит. Также не реконструируется поверхность (101), содержащая наибольшее количество активных центров.

Было проведено исследование адсорбции атмосферных газов на поверхности (010), которое показало, что наилучшим образом на рассматриваемой поверхности адсорбируются NO, H₂ и O₂, что говорит о перспективах использования WB_{5-x} в качестве автомобильного катализатора. На данный момент ведутся исследования энергетических барьеров реакций, протекающих на подобных катализаторах.

Также было сделано предположение о возможности его успешного использования в качестве сокатализатора для различных фотокаталитических реакций. Согласно данным, полученным в Институте катализа имени Г.К. Борескова СО РАН в Новосибирске, использование высшего борид вольфрама в качестве сокатализатора в процессе фотокаталитического получения водорода из этанола существенно увеличивает выход продукта. А в процессе перевода CO₂ в CH₄ его каталитическая активность аналогична каталитической активности платины.

Таким образом, высший борид вольфрама является новым перспективным катализатором для множества различных реакций.

1. Gupta S., Patel M.K., Miotello A., Patel N. Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A Review // *Advanced Functional Materials*. 2020. № 30. С. 1906481.

2. Li Q., Wang L., Ai X., Chen H., Zou J., Li G.-D., Zou X. Multiple crystal phases of intermetallic tungsten borides and phase-dependent electrocatalytic property for hydrogen evolution // *Chemical Communications*. 2020. Т. 56, № 90. С. 13983-13986.

3. Zhang Z., Cui Z.-H., Jimenez-Izal E., Sautet P., Alexandrova A.N. Hydrogen Evolution on Restructured B-Rich WB: Metastable Surface States and Isolated Active Sites // *ACS Catalysis*. 2020. № 10. С. 13867–13877.

4. Li Y., Chao T., Luo X., Chen W., Jiang B., Ge J., Lin Y., Wu G., Wang X., Hu Y., Zhuang Z., Wu Y., Hong X. Atomically Dispersed Cu-Pt Dual Sites Alloyed Pd Nanorings for Hydrogen

Evolution Reaction // *Andewandte Chemie*. 2017. Т. 56, № 50. С. 16047–16051.

5. Ferriday T.B., Middleton P.H., Kolhe M.L. Review of the Hydrogen Evolution Reaction—A Basic Approach // *Energies*. 2021. Т. 14, № 24. С. 8535.

6. Zhao G., Rui K., Dou S. X., Sun W. Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review // *Advanced Functional Materials*. 2018. Т. 28, № 43. С. 1803291.

7. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Stokes H.T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Computer Physics Communications* 2013. Т. 184, № 4. С. 1172–1182.

8. Zhu Q., Oganov A.R., Allen P.B. Evolutionary method for predicting surface reconstructions with variable stoichiometry // *Physical Review. B: Condensed Matter*. 2013. Т. 87, № 19. С. 195317.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК CdTe В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ракитин В.В.¹, Бакланова У.Р.², Гапанович М.В.^{1,2},
Дремова Н.Н.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногловка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Одним из распространенных материалов для тонкопленочной фотовольтаики является CdTe. Ширина запрещенной зоны близка к оптимальной (1,45 эВ), а коэффициент поглощения света имеет достаточно высокие значения ($>10^5 \text{ см}^{-1}$) [1, 2]. Однако большинство работ описывает устройства на основе микрокристаллических пленок. При этом известно, использование наноразмерных материалов позволяет повысить теоретическую эффективность солнечной батареи благодаря мультиэкситонной генерации носителей заряда [3-5].

Наиболее простым и эффективным методом получения нанотрубок CdTe является электрохимическое осаждение, поскольку данный способ позволяет контролировать размер и форму, получаемых структур, к тому же экспрессность и дешевизна синтеза также являются значительным преимуществом по сравнению с другими методами. Кроме того, возможность использования дешевых гибких проводящих подложек (например, титан или алюминий) позволяет расширить область применения солнечных элементов на основе теллурида кадмия. Таким образом, исследование нанотрубок CdTe, получаемых электрохимическим способом на гибких подложках, является актуальным и перспективным на сегодняшний день. На основе этого в данной работе рассматривались особенности формирования наноразмерного CdTe в процессе его осаждения на анодированные алюминиевые подложки.

Начальный этап включал в себя анодирование алюминиевой фольги. На предварительно обезжиренных ацетоном алюминиевых пластинках проводилось анодирование в двухэлектродной электролитической ячейке, содержащей 0,3 М раствор щавелевой кислоты в течение 1, 2 и 4 часов.

На рис. 1 представлено растровое изображение анодированной алюминиевой пластинки в течение 1 часа. Из рисунка видна пористая структура пластинки с неравномерными отверстиями диаметром 20–30 нм.

Следующий этап предполагал осаждение наноразмерного теллурида кадмия в поры образца Al/Al₂O₃. Синтез нанотрубок CdTe проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочий раствор содержал H₂SO₄, CdSO₄·(8/3)H₂O и TeO₂. В качестве рабочего электрода использовались анодированные алюминиевые пластинки. Электродом сравнения выступал 3 М хлорсеребряный электрод, противоэлектродом – графитовая пластина. Синтез проводили в течение 1 часа при температуре 70 °С и потенциале $E = -598$ мВ при непрерывном перемешивании.

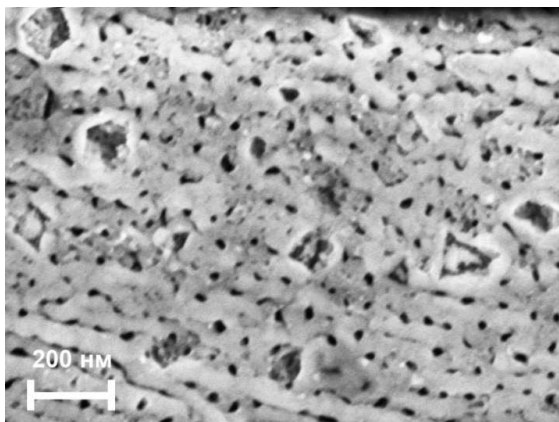


Рис. 1. Растровое изображение полученного образца Al/Al₂O₃, анодированного в течение 1 часа

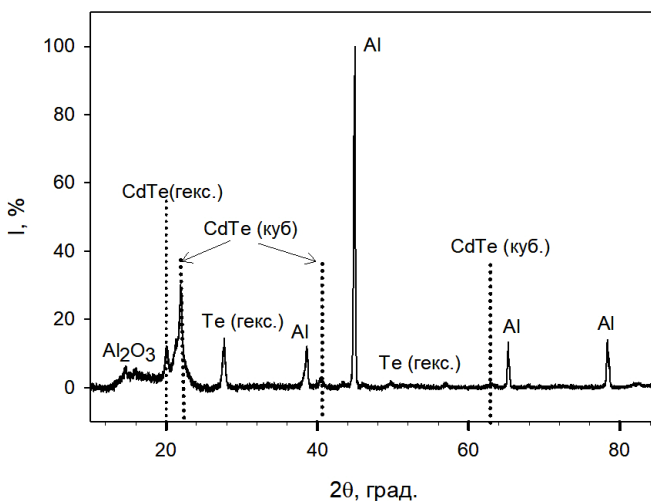


Рис. 2. Дифрактограмма образца CdTe, полученного при электрохимическом осаждении на анодированную в течение 1 часа подложку Al₂O₃/Al

На рис. 2 представлена дифрактограмма полученного образца CdTe на подложке Al₂O₃/Al, анодированной в течение 1 часа. Можно отметить, что преобладающей является фаза CdTe гексагональной (20°) и кубической модификации (22°, 40,5°,

63°). Пики гексагональной фазы теллура наблюдаются при $2\theta = 27,6^\circ$ и $49,6^\circ$. Наличие основных линий Те в образце может быть связано с образованием большого количества этого элемента в процессе электроосаждения. Также на дифрактограмме отмечаются линии для Al и Al₂O₃, что соответствует подложке.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН (<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>).

1. Sunday Samuel Oluyamo, Abass Akande Faremi, Olajide Ibukun-Olu Olusola. Tunability of conductivity type and energy band gap of CdTe thin film in the electrodeposition technique // Mater. Today Proc. 2021. V. 38. P. 558 – 563.

2. Брус В.В., Солован М.Н., Майструк Э.В., Козьярский И.П., Марьянчук П.Д., Ульяницкий К.С., Rappich J. Особенности оптических и электрических свойств поликристаллических пленок CdTe, изготовленных методом термического испарения // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 1886-1890.

3. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A. and Yang P. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // Nature. 2008. V. 451. P. 163–168.

4. Gur I., Fromer N.A., Geier M.L., Alivisatos A.P. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution // Science. 2005. V. 310. P. 462-465.

5. Wallentin J., Anttu N., Asoli D., Huffman M., Aberg I., Magnusson M.H., Siefer G., Fuss-Kailuweit P., Dimroth F., Witzigmann B., Xu H.Q., Samuelson L., Deppert K., Borgstrom M.T. InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit // Science. 2013. V. 339. P. 1057–1060.

6. Sali D.P., Chaure N. B. Electrodeposition and characterization of CdTe thin films for photovoltaic applications // Mater. Today Proc. 2021. V. 42. P. 1647-1650.

7. Kapoor S., Ahmad H., Julien C. M. Synthesis of highly reproducible CdTe nanotubes on anodized alumina template and confinement study by photoluminescence and Raman spectroscopy // J. Alloys Compd. 2019. V. 809. P. 151765.

ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ КАК СРЕДСТВА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ

Самохвалов А.В., Миронова А.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН,
г. Москва, Россия

Наночастицы разной природы нашли широкое применение в биоаналитических системах в качестве меток и носителей биорецепторных молекул. Наиболее востребованы для аналитических целей наночастицы золота (НЧЗ) и окрашенные латексные наночастицы (ЛНЧ), преимущественно используемые в сочетании с антителами. Однако в настоящее время как альтернатива антителам активно рассматриваются аптамеры – одноцепочечные олигонуклеотиды, с высокой аффинностью и селективностью связывающие различные соединения. Их преимущества обусловлены малыми размерами, простотой синтеза и модификации и высокой стабильностью.

Целью нашей работы была разработка и характеристика гомогенной аналитической системы детекции охратоксина А (ОТА) с регистрацией поляризации флуоресценции (ПФ), основанной на использовании конъюгатов аптамеров с НЧЗ и ЛНЧ.

Поляризационный флуоресцентный анализ (ПФА) основан на изменении подвижности флуоресцентно меченого лиганда при образовании комплекса с рецептором. Для возбуждения флуоресценции используют плоскополяризованный свет и реги-

стрируют деполяризацию излучения, которая зависит от соотношения свободного и связанного с рецептором флуорофора. Таким образом, степень деполяризации флуоресценции отражает содержание в пробе нативного (определяемого) лиганда, конкурирующего с флуоресцентным производным за сайты связывания рецептора – см. рис 1.

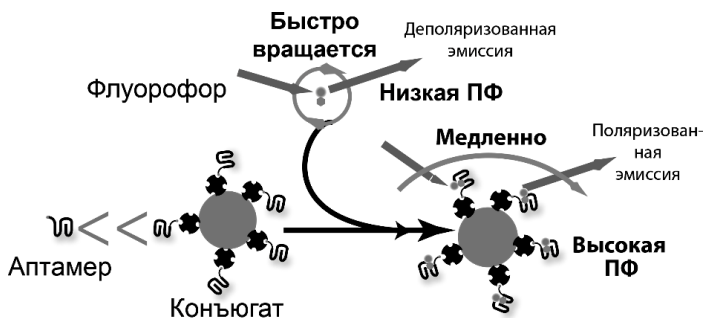


Рис. 1. Принцип применения конъюгатов наночастиц с аптамерами в аналитических системах с регистрацией поляризации флуоресценции. Флуорофор – меченный флуоресцеином ОТА, из-за малых размеров быстро деполяризующий плоскополяризованный свет. Введение аптамера в высокомолекулярный конъюгат с последующим связыванием с ним флуорофора увеличивает поляризацию флуоресценции последнего вследствие большего размера

ОТА – низкомолекулярный микотоксин, широко распространенный токсичный контаминант ряда зерновых культур, контролируемый на законодательном уровне. Для его выявления использовали анти-ОТА аптамер с последовательностью 5'-GAT-CGG-GTG-TGG-GTG-GCG-TAA-AGG-GAG-CAT-CGG-ACA-3', предложенный Cruz-Aguado & Penner [1].

Для реализации ПФА было синтезировано и очищено методом тонкослойной хроматографии производное ОТА, меченное флуорофором – 4'-(аминометил)флуоресцеином. Константу диссоциации комплекса аптамер–ОТА определяли в соответствии с методикой, предложенной Nikolovska-Coleska и соавт. [2] и основанной на регистрации анизотропии флуоресценции при конкуренции меченого и нативного лиганда за связывание с

рецептором. Для меченого и нативного ОТА она составила 245 ± 33 и 63 ± 18 нМ. Применение для взаимодействия аптамера с нативным ОТА методов изотермической калориметрии и равновесного диализа дало близкие значения константы – 79 ± 23 и 80 ± 9 нМ, соответственно.

Для аптамерного ПФА ранее нами было предложено использование конъюгатов наночастица–аптамер [3], которое минимизирует деполяризацию связанного флуорофора (из-за его включения в более крупный комплекс) и позволяет снизить предел обнаружения целевого аналита.

В работе использовали красные ЛНЧ с карбоксильными группами на поверхности, средний диаметр – 40 нм (Magsphere, США). Для конъюгирования с аптамером поверхность ЛНЧ модифицировали 2-(2-пиридилдитио)этиламиноом. После отделения низкомолекулярных компонентов реакционной смеси добавляли производное аптамера, содержавшее тиоловую группу на 3'-конце и образывавшее дисульфидный мостик с активированными ЛНЧ. Монодисперсность препарата подтверждена регистрацией динамического рассеяния света. Средний гидродинамический диаметр составил 59,3 нм, индекс полидисперсности – 0,127. Полученный конъюгат использовали для проведения конкурентного ПФА. Реакционную смесь облучали светом с длиной волны 480 нм и измеряли излучение при 530 нм. Предел обнаружения ОТА составил 4 нМ (1,6 мкг/мл) (рис. 2, кривая 1).

НЧЗ синтезировали цитрат-таниновым методом [4]. Далее на поверхность монодисперсных сферических НЧЗ (диаметр 8.7 ± 1.4 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии) сорбировали молекулы стрептавидина. После отделения центрифугированием несвязавшегося белка к полученному конъюгату добавляли биотинилированное производное аптамера, так же разделяя реакционную смесь центрифугированием. Полученный конъюгат был применен в ПФА ОТА. Предел обнаружения ОТА – 5,6 нМ (2,3 мкг/мл) (рис. 2, кривая 2). Продолжительность тестирования – 15 мин. Показана пригодность разработанного ПФА для выявления ОТА в пробах белого вина.

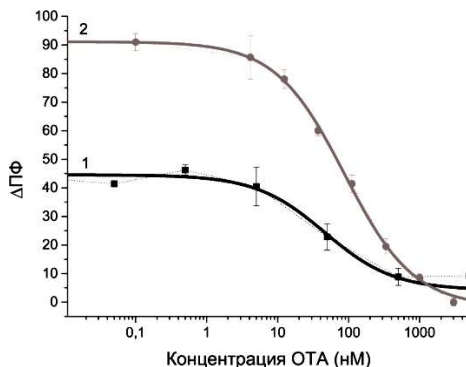


Рис. 2. Зависимости изменения поляризации флуоресценции ($\Delta\text{ПФ}$) от концентрации ОТА в пробе при использовании комплексов аптамера с ЛНЧ (1) и НЧЗ (2); $n=2$

Рассмотрены возможности применения аптамеров как альтернативы антителам в гомогенных системах определения микотоксинов. Результаты исследования свидетельствуют о перспективности применения данных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственного научного фонда, грант 21-74-20155.

1. Cruz-Aguado J.A., Penner G. Determination of ochratoxin A with a DNA aptamer // J. Agric. Food Chem. 2008. V. 56. № 22. P. 10456–10461.

2. Nikolovska-Coleska Z., Wang R.X., Fang X.L., et al. Development and optimization of a binding assay for the XIAP BIR3 domain using fluorescence polarization // Anal. Biochem. 2004. V. 332. N 2. P. 261–273.

3. Самохвалов А.В., Сафенкова И.В., Еремин С.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Применение наночастиц золота для высокочувствительного поляризационного флуоресцентного аптамерного анализа охратоксина А // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 7–8. С. 91–99.

4. Philip D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 71. N 1. P. 80–85.

«ЖИДКОФАЗНАЯ ТЕРАПИЯ» НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД / НАНОКОМПОЗИТНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Слесаренко А.А.¹, Баймуратова Г.Р.¹, Юдина А.В.¹,
Слесаренко Н.А.¹, Черняк А.В.^{1,2}, Тулибаева Г.З.¹,
Шестаков А.Ф.^{1,3}, Ярмоленко О.В.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Научный центр в Черноголовке Института физики твердого
тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,

г. Черноголовка, Московская область, Россия

³МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Изготовление твердотельных аккумуляторов является одним из решений проблем безопасности литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Использование нанокompозитных гелелектролитов (НПЭ) выглядит очень перспективным, т.к. они сочетают в себе преимущества гелевых электролитов и композиционных электролитов. Но существует проблемы совместимости границы с пористыми электродами.

В случае металлического лития этих проблем нет, так как наночастицы оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и др.) способны образовывать наноструктуры на границе раздела с литием и формировать благоприятные пути для транспорта ионов лития.

В данной работе было предложено решать проблему плохого контакта пористый LiFePO_4 -катод/твердый электролит за счёт «жидкофазной терапии» [1], которая заключалась во введении жидких электролитов на поверхность катода.

Работа состояла из двух этапов: 1) электрохимический эксперимент [2], 2) установление механизма ионного транспорта методами ЯМР и квантово-химического моделирования [3].

На первом этапе была изучена граница НПЭ/ LiFePO_4 методом электрохимического импеданса. Тонкопленочный НПЭ был получен реакцией радикальной полимеризации 15 мас.% диакрилата полиэтиленгликоля в 1 М растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне с добавкой 6 мас.% SiO_2 (средний размер частиц

7 нм, марка Аэросил 380). Вид «жидкофазной терапии» показан в таблице, годографы импеданса ячеек – на рис. 1.

Таблица

Составы ячеек $\text{LiFePO}_4/\text{НПЭ}/\text{LiFePO}_4$

Состав	Электролит	«Жидкофазная терапия» LiFePO_4
№1	мембрана НПЭ	нет
№2	мембрана НПЭ	1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне (ГБЛ)
№3	мембрана НПЭ	1 М LiTFSI в смеси диоксолан / диметоксизтан (ДОЛ/ДМЭ) (1:1об.)

Из рис. 1 видно, что минимальное сопротивление на границе раздела электролит/ LiFePO_4 у состава № 3. На основании этих данных были собраны два вида аккумуляторов $\text{Li}/\text{НПЭ}/\text{LiFePO}_4$, где поверхность катода не обрабатывалась («сухая сборка») и где поверхность катода LiFePO_4 обрабатывалась раствором LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (состав 3).

На рис. 2 показаны результаты заряда-разрядного циклирования $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ аккумуляторов в диапазоне напряжений 2.6–3.8 В с «жидкофазной терапией» и без.

Из рис. 2 видно, что при обработке поверхности катода LiTFSI - ДОЛ/ДМЭ значение разрядной емкости сохранялось в диапазоне 165-180 мАч/г в течение 100 циклов заряда/разряда, тогда как при «сухой сборке» значение разрядной емкости постепенно снижалось от 120 до 80 мАч/г за 50 циклов.

Почему состав жидкого электролита №3 хорошо работает на границе, а состав №2 нет? Для понимания влияния сольватного окружения Li^+ на сопротивление границы раздела НПЭ/ LiFePO_4 -катод был использован метод ЯМР высокого разрешения и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) в сочетании с квантово-химическим моделированием. Исследовались 4 состава жидкого электролита из 3-5 разных компонентов (LiBF_4 , LiTFSI , ГБЛ, ДОЛ, ДМЭ). Найдено, что наименьшей диффузионной подвижностью (D_s) обладают катионы Li^+ и анионы BF_4^- в растворителе ГБЛ из-за самой высокой энергии сольватации. Наибольшая D_s катиона и аниона наблюдается для LiBF_4 в смеси растворителей ДОЛ/ДМЭ.

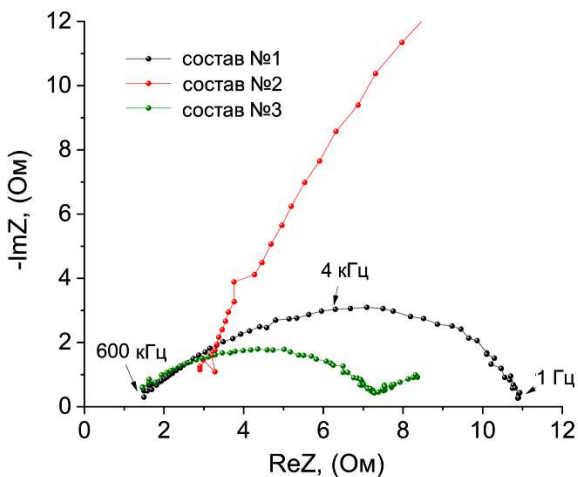


Рис. 1. Годографы импеданса ячеек $\text{LiFePO}_4/\text{LiFePO}_4$. Состав ячеек указан в таблице

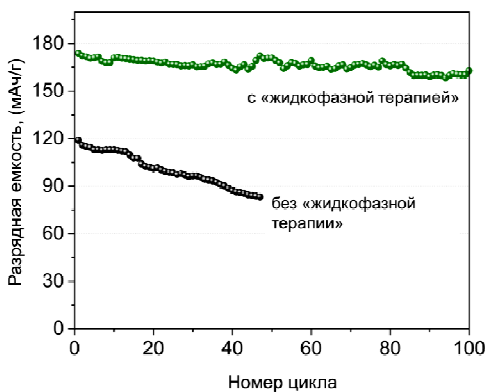


Рис. 2. Эффективность емкости $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ аккумуляторов с «жидкофазной терапией» и без. Скорость циклирования $C/10$

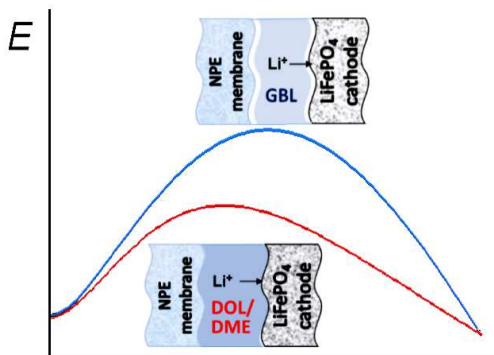


Рис. 3. Энергетический профиль сольватации Li^+ на границе НПЭ/катод для разных составов «жидкофазной терапии»

Из квантово-химических расчетов следует, что эффект «жидкофазной терапии» на границе раздела НПЭ/LiTFSI - ДОЛ/ДМЭ обусловлен образованием более лабильных сольватных комплексов Li^+ в ДОЛ/ДМЭ, что облегчает перенос Li^+ из НПЭ через раствор к твердому слою электрода (рис. 3).

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3.

1. Zhao C.-Z., Zhao B.-C., Yan C., Zhang X.-Q., Huang J.-Q., Mo Y., Xu X., Li H., Zhang Q. Liquid Phase Therapy to Solid Electrolyte–Electrode Interface in Solid-State Li Metal Batteries: A Review // *Energy Storage Materials*. 2020.V.24.P. 75–84.

2. Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO_4 -катодом и полимерным гель-электролитом с наночастицами диоксида кремния // *Электрохимия*. 2022. №3. С.188-199.

3. Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Volkov V.I., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery // *Membranes*. 2022. 12. 1111. DOI: 10.3390/membranes12111111

ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В НАНОКОМПОЗИТНОМ ПОЛИМЕРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕТОДОМ ЯМР

Слесаренко Н.А.¹, Черняк А.В.^{1,2}, Слесаренко А.А.¹,
Баймуратова Г.Р.¹, Хатмуллина К. Г.^{1,3}, Ярмоленко О.В.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Научный центр в Черноголовке Института физики твердого
тела им. Ю.А. Осипяна РАН,

г. Черноголовка, Московская область, Россия

³НИУ «Московский энергетический институт»,
г. Москва, Россия

В настоящее время одним из перспективных классов для для полностью твердотельных литиевых и литий-ионных аккумуляторов являются нанокompозитные полимерные гель - электролиты (НПЭ) [1]. Разработка новых НПЭ требует экспериментальных и теоретических исследований. Метод ЯМР является мощным инструментом для исследования особенностей ионного транспорта электролитов как жидких, так и полимерных системах [2, 3].

Структура полимерного электролита во много определяет его электрохимические свойства. Таким образом, целью данной работы было изучение методом ЯМР взаимодействия компонентов системы ДАК-ПЭГ – LiBF₄ – EMIBF₄ – ЭК – SiO₂, которые могут повлиять на электрохимические свойства электролита. Составы НПЭ приведены в таблице 1, где ДАК-ПЭГ – диакрилат полиэтиленгликоля, EMIBF₄ – 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, ЕС – этиленкарбонат, ПБ – перекись бензоила.

С помощью ЯМР Высокого разрешения были зарегистрированы спектры (¹H, ⁷Li, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B) составов 1-5. Расшифровку спектров осуществляли, сравнив со спектрами (¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹¹B) чистой ионной жидкости EMIBF₄.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии (D_s) на ядрах ¹H, ⁷Li, ¹⁹F. Диффузионные затухания на всех ядрах

имели экспоненциальный характер. Измерения на ядрах ^1H позволили определить парциальные коэффициенты самодиффузии D_s EMIBF_4 и EC . D_s на ядрах ^7Li соответствует подвижности катионов лития, на ядрах ^{19}F аниона BF_4^- .

Таблица 1

Составы НПЭ

НПЭ	Содержание	ДАК- ПЭГ ₇₀₀	LiBF_4	EMIBF_4	EC	SiO_2	ПБ
1	моль	1	1	0	3		
	масс%	64,2	8,6	0	24,2	2	1
2	моль	1	1	2	3		
	масс%	46,7	6,3	26,4	17,6	2	1
3	моль	1	1	4	3		
	масс%	37,6	5	40,2	14,2	2	1
4	моль	1	1	6	3		
	масс%	30,2	4,1	51,3	11,4	2	1
5	моль	1	1	6	3		
	масс%	29	4	49	11	6	1

Результаты измерения D_s сведены в таблицы 2 и 3. Для сравнения представлены данные D_s для чистой EMIBF_4 .

Таблица 2

Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах ^{19}F и ^7Li

	$D_{s,\text{комн.}}$, m^2/s ^{19}F	E_a , kJ/mol ^{19}F	$D_{s,\text{комн.}}$, m^2/s ^7Li	E_a , kJ/mol ^7Li
	LiBF_4+ EMIBF_4	LiBF_4+ EMIBF_4	LiBF_4	LiBF_4
1	1.42×10^{-12}	37.5	1.15×10^{-13}	51.6
2	3.41×10^{-12}	33.2	3.19×10^{-13}	44.5
3	6.85×10^{-12}	29.1	7.26×10^{-13}	42.6
4	1.24×10^{-11}	27.1	1.47×10^{-12}	37.1
5	1.30×10^{-11}	27.6	1.90×10^{-12}	35.8
EMIBF_4	3.90×10^{-11}	27.0	-	-

Коэффициент самодиффузии D_s на ядрах ^{19}F (подвижность BF_4^-) ниже, чем на ядрах ^1H (подвижность EMI^+). При нахождении аниона и катиона ионной жидкости EMIBF_4 в сетке поли-

мерной матрицы коэффициент самодиффузии заметно ниже (в 3-3.5 раза).

Таблица 3

Коэффициенты диффузии и энергии активации на ядрах ^1H

	$D_{s, \text{комн}}, \text{m}^2/\text{s}$		$E_a, \text{kJ/mol}$	
	ЕС	EMIBF ₄	ЕС	EMIBF ₄
1	3.99×10^{-12}	-	42,5	-
2	8.52×10^{-12}	4.33×10^{-12}	36.1	37.2
3	1.7×10^{-11}	9.99×10^{-12}	30.0	29.9
4	2.62×10^{-11}	1.62×10^{-11}	31.6	30.8
5	2.7×10^{-11}	1.7×10^{-11}	29.2	28.3
EMIBF ₄	5.15×10^{-11}		20.9	

Катион Li^+ имеет наименьший коэффициент диффузии D_s : $D_s(\text{EMI}^+) \approx D_s(\text{BF}_4^-) \gg D_s(\text{Li}^+)$.

Полученные данные можно объяснить с помощью следующих моделей. Подвижность лития меньше, чем анионов, так как литий сильнее закрепляется на поверхности наночастиц, чем анион (рис. 1).

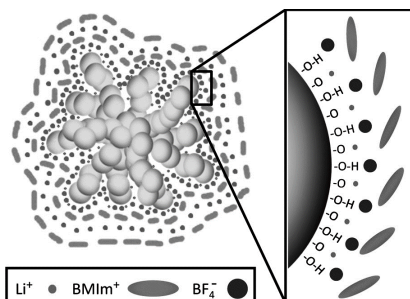


Рис. 1. Модель сольватационной оболочки вокруг частицы SiO_2 Aerosil 200 в LiBF_4 допированном BMImBF_4 [4]

В то же время при повышении количества наночастиц с 2 до 6 мас.% его подвижность возрастает, так как включается механизм движения лития по поверхности (рис. 2) из-за достижения порога перколяции.

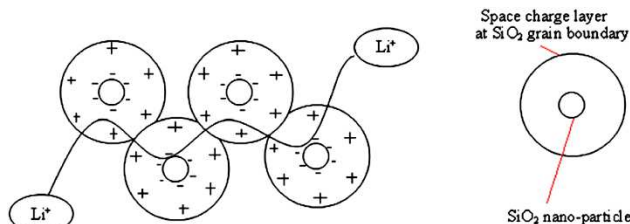


Рис. 2. Модель пути быстрой проводимости через слои пространственного заряда соседних зерен SiO₂ [5]

Таким образом, с помощью методов ЯМР изучены особенности ионного и молекулярного транспорта в новых нанокompозитных полимерных электролитах с введением соли лития и ионной жидкости, что позволит в дальнейшем создавать перспективные электролиты для устройств запасаения и хранения энергии.

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации АААА-А19-119071190044-3.

1. Yarmolenko O.V., Yudina A.V., Khatmullina K.G. Nano-composite polymer electrolytes for lithium power sources (review) // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 325–343.

2. Volkov V.I., Yarmolenko O.V., Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Avilova I.A., Baymuratova G.R., Yudina A.V. Polymer electrolytes for lithium ion batteries studied by NMR techniques // Membranes. 2022. V. 12. P.416.

3. Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Volkov V.I., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery // Membranes. 2022. V. 12. P. 1111-1126.

4. Nordström J., Aguilera L., Matic A. Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid BMImBF₄ // Langmuir. 2012. V. 28. Iss. 9. P. 4080–4085.

5. Osińska M., Walkowiak M., Zalewska A., Jesionowski T. Study of the role of ceramic filler in composite gel electrolytes based on microporous polymer membranes // J. Memb. Sci. 2009. V. 326. Iss. 2. P. 582-588.

ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Тарасюк И.А.¹, Вашурин А.С.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

Кремнезем уже давно зарекомендовал себя в качестве превосходного материала подходящего в качестве носителя для различных функциональных молекул, благодаря своим свойствам, таким как высокая термическая стабильность, химическая инертность, высокая удельная площадь поверхности, а также большое количество синтетических путей получения, включая метод золь-гель синтеза, который в том числе, позволяет получать различные модифицированные кремнеземы. Поэтому он зачастую является наилучшим выбором в качестве носителя для катализаторов, в связи с этим в данной работе главной целью стало получение различных кремнезёмов.

В настоящей работе методом золь-гель синтеза, были получены как немодифицированные кремнеземы, так и аминопропил-, меркаптопропил- и хлоропропилмодифицированные матрицы, для их дальнейшего использования в качестве носителей для комплексов фталоцианинов с различной периферией. В качестве основной методики для получения кремнезёмов был взят метод Штобера, с некоторыми модификациями, например – добавление основного катализатора происходило не сразу, а в течение первых 15 минут реакции, что позволило продлить ста-

дию нуклеации, таким образом уменьшить размер полученных в результате частиц.

Для закрепления фталоцианинов в материале, использовали методику адсорбции на уже готовые кремнеземы, а так же метод добавления комплексов фталоцианинов в реакционную смесь, на этапе получения силикатных матриц.

В результате анализа материалов с применением СЭМ установлено, что все частицы имеют сферическую форму, не модифицированные частицы имеют диаметр порядка 200 нм, а органомодифицированные в среднем 1-2 мкм. Морфология так же была проанализирована методом лазерной дифракции, по результатам которой было установлено, что размер частиц в водной суспензии почти на порядок выше, и составляет в среднем несколько микрометров для немодифицированного и 5-8 мкм для органомодифицированного кремнезема. Это в первую очередь связано с тем, что большая часть поверхности кремнезема имеет гидрофобные свойства, таким образом частицы склонны к образованию агломератов малых размеров.

Успешность модификации частиц, была также доказана данными метода ИК-спектроскопии, для всех органомодифицированных материалов в спектрах проявляются пики соответствующих функциональных групп. Также ИК спектры косвенно подтверждают ковалентный характер закрепления фталоцианинов в матрицах, за счёт соединения поверхностных силанольных групп кремнезема и сульфогрупп фталоцианинов, на спектрах это выражается в падении интенсивности или же практически полном вырождении соответствующего сигнала для матрицы.

Каталитическая активность материалов проверялась на примере реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия, который переходил в соответствующий дисульфид [1-2]. Эффективность полученных материалов превосходит таковую в сравнении с незакрепленными фталоцианинами в процессе гомогенного катализа, в пересчете на массу фталоцианиновых комплексов. Лучший результат показала матрица, модифицированная хлорпропильным фрагментом. В первую очередь это объясняется тем, что атомы хлора в составе металлофталоцианина стягивают на себя электронную плотность и тем самым стабилизи-

руют активированный комплекс, образующийся между субстратом, макроциклом и окислителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (22-73-10158).

1. I.A. Tarasyuk et al. Synth. Met., 2016, 217, 189. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.037>.

2. A. Vashurin Macroheterocycles, 2018, 11, 11. <https://doi.org/10.6060/mhc180168v>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ, СВЯЗЬ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Тулибаева Г.З.¹, Шестаков А.Ф.^{1,2}, Баймуратова Г.Р.¹,
Ярмоленко О.В.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

¹Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Органические электроды имеют много преимуществ перед их неорганическими аналогами, а именно: низкая стоимость, безвредность для окружающей среды, высокая устойчивость и универсальность для любого размера иона.

В докладе рассмотрено влияние сольватного окружения катиона лития в различных апротонных растворителях на редокс реакции электродного материала на основе полимерного продукта конденсации трихиноила с 1,2,4,5-тетрааминобензолом (*PTTA*), который теоретически подвергается 6-ти электронному переходу. Однако проведенные ранее эксперименты [1] показали, что в электролите состава 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1:1) происходит только одно-электронный переход (125 мАч/г).

При добавлении в данный электролит 5 мас.% краун-эфира удается получить ёмкость 344 мАч/г, что соответствует трёх-электронному переходу. В работе [2] электрод РТТА в электролите на основе тетраглима (**G4**) (диметиловый эфир тетраэтиленгликоля) показал разрядную ёмкость близкую к теоретической (546 мАч/г, 6e) в первые 40 циклов и далее стабильное заряд-разрядное циклирование в течение 200 циклов с ёмкостью 350 мАч/г (4 e). Такое сильное влияние молекул растворителя для одной и той же соли LiPF_6 может означать вклад процесса сольватации/десольватации катиона Li^+ в электрохимическую реакцию на электроде РТТА.

Таким образом, целью работы было квантово-химическое моделирование процесса десольватации катиона лития на границе раздела электролит/органический электрод РТТА.

Квантово-химическое моделирование проводили методом функционала плотности РВЕ с псевдопотенциалом SBK и расширенного базисного набора C, N, O, P, F: [5s, 5p, 2d/3s, 3p, 2d], Li: [4s, 1p/2s, 1p], H: [5s, 1p/3s, 1p] для валентных оболочек. Все расчеты проводились с использованием программного комплекса «ПРИРОДА» [3] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Результаты квантово-химического моделирования сольватных комплексов катиона Li^+ ($\text{Li}^+_{\text{solv}}$) в электролитах на основе ЭК/ДМК (1:1) и G4 приведены на рис. 1. Размер внешнего объема $\text{Li}^+_{\text{solv}}$ составляет 10 Å (рис. 1а) и 5.7 Å (рис. 1б). Сольватная оболочка в ЭК/ДМК-электролите состоит только из 1 молекулы ЭК и 3 молекул ДМК [2].

Для понимания причин кардинального различия поведения РТТА в разных растворителях рассмотрено взаимодействие модельных олигомеров РТТА с $\text{Li}^+_{\text{solv}}$ и ионными парами Li PF_6 [4]. Теоретически показано, что для системы РТТА // ЭК/ДМК в процессе заряда на первом цикле происходит окисление доли звеньев РТТА, эквивалентное содержанию хемосорбированных ионных пар $\text{Li} \cdot \text{PF}_6$. Соответствующее количество $\text{Li}^+_{\text{solv}}$ уходит в раствор. В процессе первого разряда сначала происходит восстановление катион-радикальных центров полимера до нейтрального состояния с уходом в раствор анионов. Затем проис-

ходит восстановительное металлизирование с интеркаляцией ионов лития из раствора.

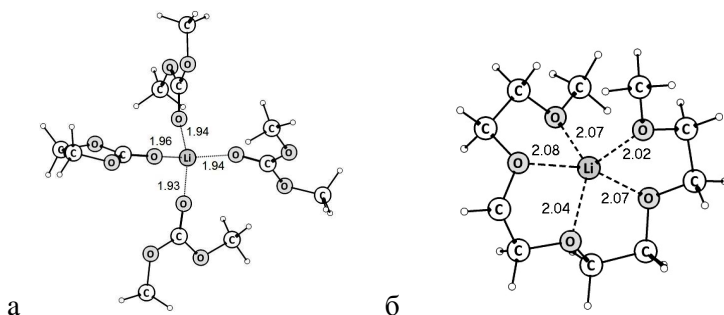


Рис. 1. $\text{Li}^+_{\text{solv}}$ в электролитах (а) с 1 молекулой ЭК и 3-мя молекулами ДМК, (б) с молекулой G4. Расстояния указаны в Å

На втором зарядном цикле реализуется только деинтеркаляция ионов лития. В результате суммарная емкость первого и второго зарядных циклов примерно равна емкости первого разрядного цикла. В результате в случае ЭК/ДМК происходит внедрение в материал электрода катиона лития, сольватированного двумя молекулами ДМК (рис. 2а), что в дальнейшем влечет за собой адсорбцию аниона PF_6^- .

С другой стороны, катион лития из G4 входит в РТТА без сольватной оболочки (рис. 2б), что делает его присоединение к функциональным группам полимера обратимым. Причем в первые 40 циклов происходит сверхлитирование РТТА до шести ионов лития (рис. 2в).

На основании экспериментальных исследований и квантово-химического моделирования показано, что процесс десольватации катионов лития в электролите на основе тетраглима позволяет получить емкость близкую к теоретической (до 546 мАч/г), в то время как для ЭК/ДМК электролита только 125 мАч/г. Данное снижение обусловлено тем, что катион лития присоединяется к функциональным группам органического материала с двумя молекулами диметилкарбоната, а также анионом PF_6^- .

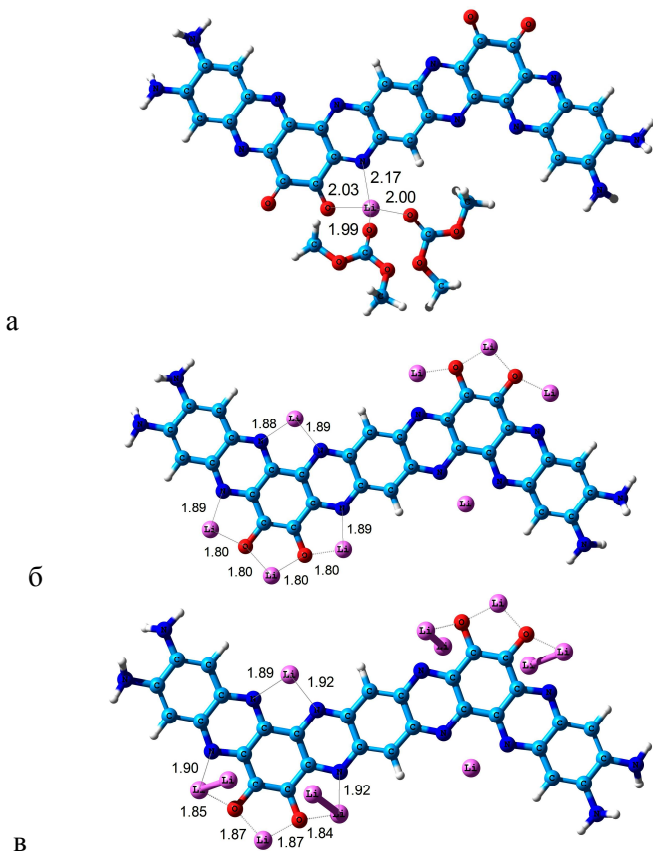


Рис. 2. Структуры комплекса РТТА4 с $[\text{Li}^+(\text{DMC})_2]$ (а); с 8 атомами Li (б) и с 12 атомами Li (в). Длины связи указаны в Å

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, проект № АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и проект № АААА-А19-119111390022-2 (квантово-химическое моделирование).

1. Baymuratova G.R., Khatmullina K.G., Yakuschenko I.K., Tulibaeva G.Z., Savinykh T.A., Troshin P.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Synthesis and investigation of a new organic electrode

material based on condensation product of triquinoyl with 1,2,4,5-tetraaminobenzene // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, V. 889. 115234 doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115234.

2. Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Якущенко И.К., Ярмоленко О.В. Загущенный электролит на основе тетраглима для органических электродных материалов // *Известия АН. Серия хим.* 2022, №10, 2108-2115.

3. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. №1-3. P. 151.

4. Yarmolenko O.V.; Baymuratova G.R.; Khatmullina K.G.; Tulibayeva G.Z.; Yudina A.V.; Savinykh T.A.; Yakushchenko I.K.; Troshin P.A.; Shestakov A.F. Influence of the Lithium Cation Desolvation Process at the Electrolyte/Electrode Interface on the Performance of Lithium Batteries // *Inorganics*, 2022, Vol. 10, Iss. 11, 176. DOI:10.3390/inorganics10110176.

РАСЧЁТ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ InP/ZnS ИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Товстун С.А.^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
²Московский физико-технический институт,
г. Долгопрудный, Московская область, Россия

Определение коэффициентов экстинкции коллоидных квантовых точек прямыми методами является трудоёмкой задачей. В то же время в коротковолновой области спектра поглощения их легко вычислить из известных комплексных диэлектрических проницаемостей соответствующих массивных полупроводников. В данной работе эти вычисления проведены для нанокристаллов InP и ZnS, а также для нанокристаллов InP/ZnS типа ядро/оболочка.

В коротковолновой области спектра поглощения квантоворазмерный эффект не влияет на форму спектра: с изменением

размера частиц лишь происходит его масштабирование пропорционально их объёму. На рисунке ниже показаны результаты расчётов, выраженные в виде зависимости отношения коэффициента экстинкции к кубу диаметра частицы от длины волны. Для случая InP расчётное значение коэффициента экстинкции на длине волны 350 нм получилось в 1.3 раза меньше литературного экспериментального значения. Для случая ZnS при длинах волн менее ~275 нм расчёт дал форму спектра, совпадающую с экспериментальной.

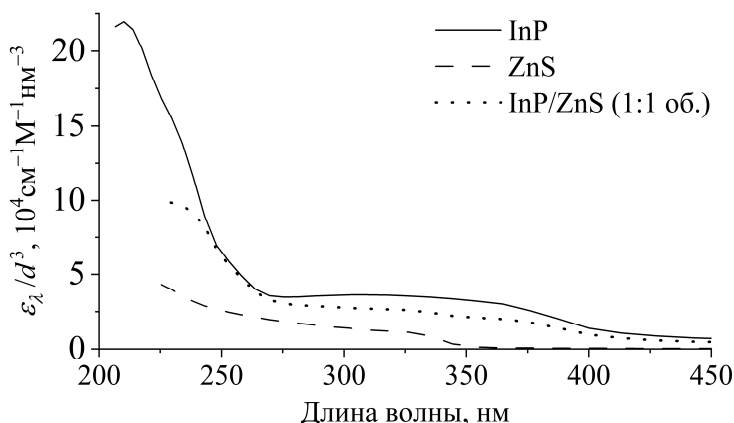


Рис. Теоретическое отношение коэффициента экстинкции сферических нанокристаллов в CHCl_3 к кубу их диаметра в зависимости от длины волны для InP, ZnS и InP/ZnS. Для InP/ZnS объём ядра InP положен равным объёму оболочки ZnS, а d означает внешний диаметр оболочки.

Из рисунка видно, что формы спектров поглощения нанокристаллов InP, ZnS и InP/ZnS существенно различаются. В принципе, это может быть использовано для определения толщины оболочки ZnS из экспериментальных данных.

Расчёты показывают, что коэффициент экстинкции заметно зависит от коэффициента преломления растворителя. Например, для InP на длине волны 350 нм при переходе от воды к диодометану поглощение должно возрастать в 1.8 раза.

Формулы для вычисления коэффициентов экстинкции нанокристаллов из диэлектрических функций полупроводников вполне компактно записываются с использованием комплексных чисел. Однако при практической реализации этих вычислений удобно иметь формулы в действительных числах. В данной работе соответствующая формула получена для частиц типа ядро/оболочка.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

1. Товстун С.А. Вычисление коэффициентов экстинкции наночастиц InP, ZnS и InP/ZnS из комплексных диэлектрических проницаемостей соответствующих объемных полупроводников // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57, № 2. С. 114–119.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОФОБИЗАЦИИ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ

Филиппов Д.Д.¹, Пирогов М.А.¹, Блинов А.В.¹, Тараванов М.А.¹,
Маглакелидзе Д.Г.¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет,
г. Ставрополь, Ставропольский край

В настоящее время многие отрасли промышленности сталкиваются с проблемой защиты поверхностей от негативных экологических изменений в окружающей среде, таких как кислотные дожди, песчаные бури с металлическими частицами и другие [1]. В связи с этим, актуальной задачей является разработка эффективных средств, способных формировать стойкие защитные покрытия на различных типах поверхностей. Для создания таких покрытий могут быть использованы кислородсодержащие соединения металлов, например, диоксид кремния, а также природные карбоновые кислоты, такие как смоляные кислоты [2, 3].

Одним из перспективных направлений исследований является разработка методики гидрофобизации микросфер диоксида кремния смоляными кислотами. В результате обработки подобным средством, поверхность микросфер приобретает гидрофобные свойства, что позволяет создавать эффективные защитные покрытия.

Методика гидрофобизации микросфер диоксида кремния (SiO_2) смоляными кислотами основана на методе Штобера, который использует тетраэтоксисилан ($Si(C_2H_5O)_4$) в качестве исходного материала и березовый деготь в качестве источника смоляных (пимаровой, изопимаровой, левопимаровой, палюстровой, абиетиновой, неоабиетиновой, дегидроабиетиновой и дигидроабиетиновой) кислот [4]. Для растворения применяется этиловый спирт, а для осаждения используется 12,5% водный раствор аммиака.

В ходе выполнения работы проведено компьютерное квантово-химическое моделирование процесса гидрофобизации микросфер диоксида кремния смоляными кислотами в программе *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol*. Анализ полученных данных показал, что молекулярный комплекс атома кремния и карбоксильной группы дегидроабиетиновой кислоты является наиболее стабильным из всех представленных (абсолютная химическая жесткость составила $\eta = 0,140$ эВ). В результате установлено, что наиболее энергетически выгодным является взаимодействие атома кремния с карбоксильной группой дигидроабиетиновой кислоты ($E = -1361,256$ ккал/моль).

В результате проведенной работы получены ИК-спектры образцов диоксида кремния, гидрофобизированного смоляными кислотами. Анализ полученных ИК-спектров показал, что в спектре образцов микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, в области от 1550 до 1630 см^{-1} наблюдается падение интенсивности полос, которые характеризуют ассиметричные деформационные колебания группы COO^- . Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие микросфер диоксида кремния с смоляными кислотами происходит с карбоксилатной заряженной группой COO^- .

1. Blinov A.V., Nagdalian A.A. Nanoscale Composite Protective Preparation for Cars Paint and Varnish Coatings // *Coatings*. 2022. Т. 12, № 9. С. 1267.
2. Keeling C. I., Bohlmann J. Diterpene resin acids in conifers // *Phytochemistry*. 2006. Т. 67, № 22. С. 2415-2423.
3. Savluchinske-Feio S., Curto M.J.M. Antimicrobial activity of resin acid derivatives // *Applied microbiology and Biotechnology*. 2006. Т. 72. С. 430-436.
4. Масалов В.М., Сухина Н.С. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53, № 6. С. 1072-1076.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО ГИБРИДНОГО ФУНКЦИОНАЛА ДЛЯ РАСЧЁТА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОКСИДОВ ТИТАНА

Швалюк Д.Н., Шеляпина М.Г., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия

Использование возобновляемых источников энергии является одной из основных стратегий для решения глобальных задач, таких как преодоление энергетического кризиса, очистка сточных вод, воздуха, сокращение выбросов углекислого газа. Одним из таких источников является солнечная энергия, которая может быть использована для фотокаталитического разложения воды для получения «зеленого» водорода или окисления загрязнителей.

Впервые способность к фотокаталитическому разложению воды в ультрафиолетовом диапазоне была обнаружена в начале 70-х годов 20 века у оксида титана (IV) [1]. К настоящему времени известен целый ряд фотокатализаторов, среди которых титанаты со структурой перовскита и слоистые перовскитоподобные титанаты, например $K_2La_2Ti_3O_{10}$ [2, 3]. Для оксидов титана характерна большая ширина запрещённой зоны (более 3 эВ) [2], что препятствует фотокатализу в видимом диапазоне, однако

благодаря способности слоистых перовскитоподобных оксидов к интеркаляции и графтингу различных молекул в межслоевое пространство [4], существует возможность создания новых гибридных структур с требуемыми физико-химическими свойствами, включая необходимую ширину запрещённой зоны [5–7].

Для поиска оптимального пути модифицирования таких структур очень важными являются теоретические расчёты, позволяющие предсказать способность соединения к фотокатализу. Метод теории функционала плотности (DFT – density functional theory) является мощным инструментом для расчёта физико-химических свойств твёрдых тел [8]. Однако следует отметить, что результаты расчёта ширины запрещённой зоны являются очень чувствительными к выбору обменно-корреляционного функционала [9]. Одним из способов усовершенствования обменно-корреляционных функционалов является коррекция обменного вклада за счёт добавления точной обменной энергии Хартри-Фока, то есть построение гибридных функционалов.

Данная работа посвящена подбору оптимального гибридного обменно-корреляционного функционала, позволяющего корректно рассчитывать ширину запрещённой зоны оксидов титана, что в дальнейшем поможет более качественно описывать модифицированные структуры слоистых перовскитоподобных титанатов. В качестве тестового набора оксидов титана с известными из эксперимента характеристиками (структура, ширина запрещённой зоны), был выбран следующий ряд соединений, включающий как простые, так и сложные оксиды с трехмерным и слоистым типом структуры: TiO_2 (рутил, брукит, анатаз), SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 , KLaTiO_4 , $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Расчёты проводились с использованием программного пакета CRYSTAL17, для каждого соединения проводилась полная структурная оптимизация в рамках заданной пространственной группы.

На первом этапе исследовалось влияние доли обменной энергии Хартри-Фока (параметр α) при постоянном обменно-корреляционном функционале (PBE) на ширину запрещённой зоны. Для всей серии соединений, за исключением MgTiO_3 , оптимальное значение α , определенное из зависимости ширины

запрещенной зоны от α по известным экспериментальным данным, лежит в пределах от 10 до 20% и составляет в среднем 16%. Резкое отличие оптимального значения α для MgTiO_3 (1 %) можно объяснить значительными искажениями структуры по сравнению с другими соединениями. Для SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 установлена корреляция между фактором толерантности Гольдшмидта и оптимальным значением доли обменной энергии Хартри-Фока.

На втором этапе был протестирован ряд гибридных функционалов с разным значением параметра α (B97H, PBE0, PBESOL0, B1WC, WC1LYP, PBE0-13, B3PW, B3LYP). Показано, что гибридные функционалы с разными обменными и корреляционными DFT-функционалами, но с одним и тем же параметром α , равным 16%, которое было получено при тестировании функционала PBE, приводят к хорошему согласию с экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны для исследуемого набора соединений за исключением MgTiO_3 .

В связи с повышенным интересом к слоистым перовскитоподобным титанатам, характеризующимся высокой фотокаталитической активностью, и новым гибридным материалам на их основе, результаты настоящей работы могут быть полезны для определения оптимального метода расчёта этого класса соединений и прогнозирования новых модифицированных структур, эффективных для фотокатализа.

Исследования проводились при поддержке гранта РФФ №19-13-00184 и Ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://cc.spbu.ru>).

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. 1972. Vol. 238, № 5358. P. 37–34.

2. Xiao H. et al. Ruddlesden-Popper Perovskite Oxides for Photocatalysis-Based Water Splitting and Wastewater Treatment // Energy and Fuels. 2020. Vol. 34, № 8. P. 9208–9221.

3. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, № 3. P. 248–279.

4. Shelyapina M.G. et al. NMR study of intercalates and

grafted organic derivatives of $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 22. P. 15–22.

5. Kurnosenko S.A. et al. Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Glucose and Xylose over Layered Perovskite-like Oxides $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and Their Inorganic-Organic Derivative // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 15. P. 2717.

6. Rodionov I.A. et al. Photocatalytic Hydrogen Generation from Aqueous Methanol Solution over n -Butylamine-Intercalated Layered Titanate $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: Activity and Stability of the Hybrid Photocatalyst // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, № 1566.

7. Kurnosenko S.A. et al. Photocatalytic Activity of n-Alkylamine and n-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-like Titanates $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln = La, Nd) in the Reaction of Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, № 11. P. 1279.

8. Cohen A.J., Mori-Sánchez P., Yang W. Challenges for density functional theory // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112, № 1. P. 289–320.

9. Jiang H. Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: A systematic investigation // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138, № 13.

**ВТОРАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА
ДЛЯ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ»**

*Проводится при финансовой поддержке Минобрнауки РФ
(Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126)*

ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ

Тарасов Б.П.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Резко возросший в последние годы интерес к водородным энерготехнологиям связан с переходом к «безуглеродной» энергетике, изменением климата, с использованием солнечной и ветровой энергии, проблем экологии, загрязнением воздуха и разработками чистого источника энергии и транспорта (рис. 1).



Рис. 1. Основные причины резкого интереса к водородной энергетике

Водородные энерготехнологии основаны на использовании водорода в качестве наиболее эффективного и чистого энергоносителя: водород производится из воды, хранится и транспортируется, окисляется с получением энергии (рис. 2).

Во всех развитых странах, в том числе и в России, приняты программы развития водородной энергетики.

При производстве водорода основной упор делается на электролизное разложение воды с использованием возобновляемой («зеленый» водород) и атомной энергетики («желтый» водород», а также термическим или плазмохимическим разложением метана и других углеводородов. Как промежуточный вариант рассматривается получение водорода паровой конвер-

сией природного газа («серый» водород) с улавливанием и утилизацией диоксида углерода («голубой» водород) (рис. 3).



Рис. 2. Водород – ключевой элемент «безуглеродной» энергетики



Рис. 3. Классификация водорода по способам производства

Существуют несколько типов электролизных генераторов водорода, но для широкомасштабного производства водорода необходимо уменьшить их себестоимость и увеличить ресурс работы (табл. 1).

Производство энергии осуществляется окислением водорода в газовых турбинах, в двигателях внутреннего сгорания и в топливных элементах. По эффективности и экологической чистоте явное преимущество имеют топливные элементы, которые и будут использоваться в будущем для получения электроэнергии (рис. 4).

Типы и основные характеристики топливных элементов представлены в таблице 2. Для водородных энергоустановок

наиболее перспективны низкотемпературные твердополимерные и высокотемпературные твердооксидные топливные элементы.

Таблица 1

Характеристики и требования к электролизным генераторам водорода

Показатель	Современное состояние	2030 г.	За пределами 2030
<i>Щелочные электролизеры</i>			
Рабочая температура, °C	60 – 80	60 – 80	60 – 80
Рабочее давление, бар	1 – 30	1 – 30	1 – 30
Диапазон нагрузок, %	10 – 110	10 – 110	10 – 110
КПД, % (см. ²)	63 – 70	65 – 71	70 – 80
Удельные капиталовложения, долл. США на 1 кВт	500 – 1400	400 – 800	200 – 700
<i>Электролизеры с ионообменной мембраной</i>			
Рабочая температура, °C	50 – 80	50 – 80	50 – 80
Рабочее давление, бар	30 – 80	30 – 80	30 – 80
Диапазон нагрузок, %	0 – 160	0 – 160	0 – 160
КПД, % (см. ²)	56 – 60	63 – 68	67 – 74
Удельные капиталовложения, долл. США на 1 кВт	1100 – 1800	650 – 1500	200 – 900
<i>Твердооксидные электролизеры</i>			
Рабочая температура, °C	650 – 1000	650 – 1000	650 – 1000
Рабочее давление, бар	1	1	1
Диапазон нагрузок, %	20 – 100	20 – 100	20 – 100
КПД, % (см. ²)	74 – 81	77 – 84	77 – 90
Удельные капиталовложения, долл. США на 1 кВт	2800 – 5600	800 – 2800	500 – 1000

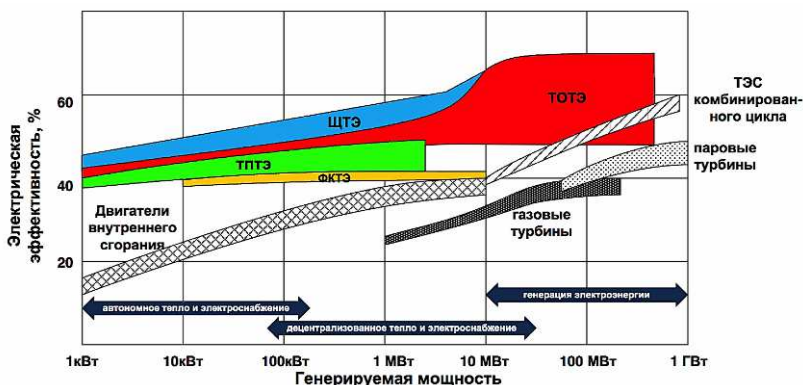


Рис. 4. Производство электроэнергии окислением водорода

Из-за высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода главной проблемой водородной энергетики является проблема безопасного хранения и транспортировки водорода. Для уменьшения энергозатрат выгоднее производить и использовать водород в одном месте.

Таблица 2

Типы и характеристики топливных элементов

Тип	Твердололимерные ТЭ (PEMFC)	Щелочные ТЭ (AFC)	Фосфорнокислые ТЭ (PAFC)	Расплавкарбонатные ТЭ (MCFC)	Твердоокисные ТЭ (SOFC)
Электролит	Протонообменная мембрана	30-50 % KOH	Концентрированная фосфорная кислота	Расплавленный карбонатный электролит (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3)	Ионопроводящая мембрана (YSZO)
Температура, °C	70-80	70-80	150-200	600-700	800-1000
Топливо	Очищенный водород	Очищенный водород	Очищенный водород	Газовые смеси, содержащие H_2 и CO	Газовые смеси, содержащие H_2 и CO
Окислитель	Кислород/воздух	Чистый кислород / воздух	Воздух	Воздух	Воздух
КПД (электр.)/(общий), %	38% / 94%	60% /	42% / 90%	47% /	50% / 85%

Таблица 3

Проблема безопасности при хранении и транспортировке водорода

Способ	Принцип работы	Причины опасности
Сжатый водород		Высокие давления. Возможность взрыва в случае повреждения баллона и газопровода. Водородное охрупчивание конструкционных материалов.
Жидкий водород		Нарушение теплоизоляции. Возможность затвердевания O_2 в жидком H_2 . Постоянное испарение водорода из системы. Охрупчивание материалов при низких температурах.
Водород в жидких соединениях	 	Возможный разлив токсичных соединений. Возможность возгорания горячей жидкости. Высокие температуры при гидрировании и дегидрировании.
Водород в гидридах металлов		Возможный унос высокодисперсного порошка металла или гидрида. Возможность самовоспламенения порошка металла или гидрида в контакте с воздухом

Основными препятствиями коммерциализации водородных энерготехнологий в настоящее время являются:

- высокая стоимость «зеленого» водорода, высокие требования к безопасности, отсутствие инфраструктуры,
- дороговизна оборудования для производства, транспортировки и применения водорода,
- высокие энергозатраты на обеспечения безопасности водородной инфраструктуры,

- ограниченность правовой базы использования водородного топлива,
- наличие проблем в области охраны окружающей среды, здравоохранения, промышленной безопасности,
- недостаточное количество специалистов в области водородной энергетики.

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН ведется разработка новых материалов и прототипов устройств для газофазных и электрохимических применений (рис. 5). В лаборатории металлгидридных энерго-технологий (рук. Лотоцкий М.В.) основные усилия направлены на разработку научных основ поиска новых материалов для хранения и компримирования водорода, на оптимизацию технологий приготовления водород-аккумулирующих сплавов и композитов, моделирование систем металл-водород, на разработку металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода, материалов для генерирования водорода высокого давления, на создание прототипов энергоустановок с использованием металлгидридных накопителей водорода. В лаборатории гидридных и боридных наноматериалов (рук. Фурсиков П.В.) проводятся экспериментальные и квантовохимические исследования наноразмерных гидридных материалов, синтезируются боридные и нитридные порошки и пленки, разрабатываются научные подходы к созданию водород-нейтральных конструкционных материалов. В лаборатории металлгидридных источников тока (рук. Володин А.А.) проводится поиск новых металлгидридных и гидроксидных материалов, разрабатываются композитные электроды и электролиты, создаются прототипы металл-гидридных батарей и топливных элементов.

В комплексе активно занимаются подготовкой кадров в области водородного материаловедения: выполняются аспирантские и дипломные работы, организованы спецкурсы по водородной энергетике для студентов ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультета физики ВШЭ и ФЭФМ ФМХФ МФТИ.



Рис. 5. Комплекс лабораторий водородного материаловедения: состав и стратегия перехода от материалов к устройствам

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119061890019-5), Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Лотоцкий М.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
HySA Systems, University of the Western Cape (UWC),
South Africa

Открытие во второй половине XIX века способности ряда металлов обратимо поглощать значительные количества водорода породило целый ряд технических идей по практическому использованию данного явления. Причиной этого является уникальное сочетание свойств систем «металл – водород», включая возможность достижения экстремально высоких объемных концентраций атомов H в матрице металла, широкий диапазон рабочих давлений и температур, селективность процессов поглощения / выделения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом, каталити-

ческую активность и целый ряд других нетривиальных особенностей.

Металлогидные (МГ) технологии используют реакцию с водородом гидридообразующего металла, сплава или интерметаллического соединения с образованием гидрида, обратимый процесс образования / разложения которого может быть осуществлен по двум механизмам [1]. В первом случае имеет место взаимодействие гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом. Во втором – электрохимическое гидрирование металла (либо разложение гидрида) в растворе электролита. Соответственно, приложения гидридов могут быть подразделены на две группы – газофазные и электрохимические (рис. 1).

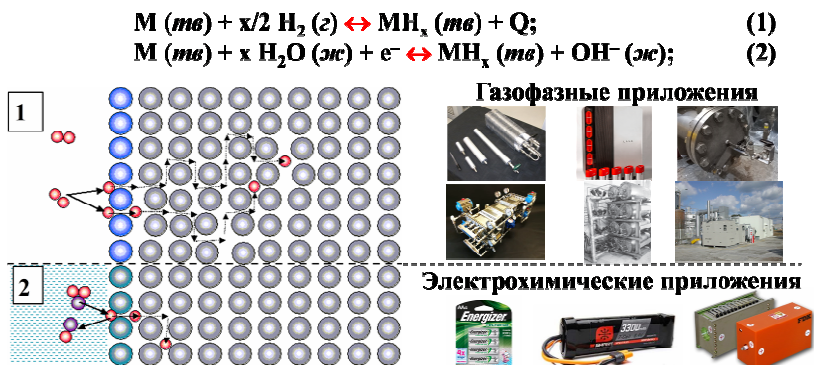


Рис. 1. Схема обратимых процессов образования / разложения МГ и соответствующие основные приложения

К газофазным приложениям относятся: (а) компактные и безопасные аккумуляторы водорода емкостью от нескольких литров до нескольких сотен кубических метров водорода (н.у.); (б) термосорбционные компрессоры водорода (ТСК); (в) системы хранения и преобразования теплоты; (г) системы извлечения водорода из газовых потоков и его очистки; (д) системы откачки и подачи изотопов водорода низкого давления в вакуумно-плазменные установки; а также некоторые другие материалы и процессы, применяемые в катализе и порошковой металлургии. [2]. Электрохимические приложения МГ в первую очередь включают никель – металлогидридные источники тока, в на-

стоящее время являющиеся наиболее массовой коммерчески освоенной областью [3]. Отдельные разработки посвящены созданию топливных элементов с МГ электродами [4], а также – МГ электродов для литий-ионных аккумуляторов [5].

Сочетание ряда уникальных свойств процессов гидрирования / дегидрирования (рис. 2) обуславливает высокую эффективность приложений металлгидридов, особенно таких, которые позволяют сочетать несколько рабочих функций (например, хранение, очистку и термокомпримирование водорода) в едином многофункциональном устройстве.

Металлогидридные технологии важны для создания компонентов интегрированных систем водородной энергетики, обеспечивающих прием водорода от электролизера, его компактное хранение и регулируемую подачу потребителю, включая энергоустановки на топливных элементах. При этом металлогидридные компоненты интегрированной энергосистемы позволяют утилизировать бросовое тепло, выделяющееся при ее работе, тем самым существенно повышая КПД системы в целом [6].

Основной проблемой создания высокоэффективных металлогидридных систем является выбор либо целенаправленная разработка металлогидридных материалов, свойства которых максимально соответствуют техническим требованиям конечного потребителя, в первую очередь – по рабочим температурам и давлениям водорода. Важную роль здесь играет моделирование зависимостей между составом гидридообразующего сплава и его водородсорбционными свойствами [7], а также – связи термодинамических свойств системы «водород – интерметаллид» с характеристиками работы металлогидридной системы [8]. Кроме этого, необходимо обеспечить стабильность водородсорбционных свойств при многократном циклировании, быструю кинетику гидрирования – дегидрирования и высокую эффективную теплопроводность материала в металлогидридном реакторе. Одним из эффективных методов решения данных проблем является создание гидридных композитов, содержащих добавки графеноподобных материалов, модифицированных наночастицами никеля [9].

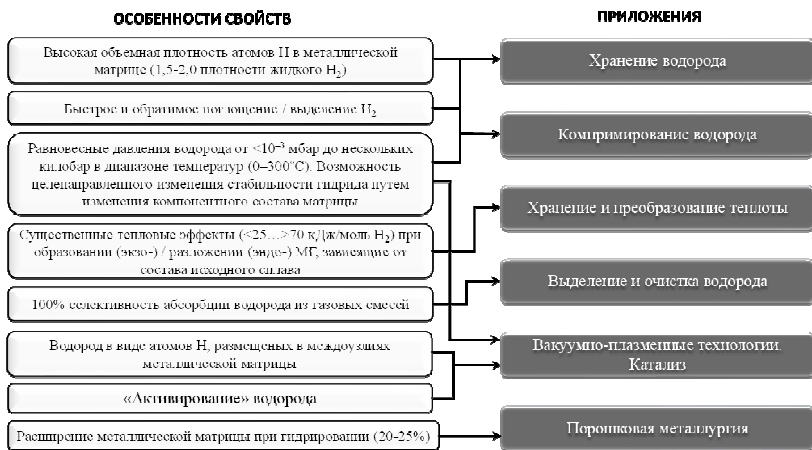


Рис. 2. Особенности свойств и приложения металлогидридов

Помимо разработки высокоэффективных металлогидридных материалов, важным фактором, способствующим улучшению динамических характеристик металлогидридных систем, является повышение интенсивности тепломассопереноса в металлогидридных реакторах. Данная инженерная задача решается путем оптимизации геометрии, компоновки и характерных размеров реакторов и систем на их основе с привлечением методов компьютерного моделирования [10]. Примеры энергосистем, разработанных в организациях, представляемых автором, представлены в работе [11].

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119061890019-5), Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

1. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Compd. 1999. V. 293-295, P. 877–888.

2. Sandrock G., Bowman R.C. Gas-based hydride applications: recent progress and future needs // J. Alloys Compd. 2003. V. 356-357. P. 794–799.

3. Yartys V., Noreus D., Latroche M. Metal hydrides as negative electrode materials for Ni–MH batteries // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. Art. 43.

4. Chartouni D., Kuriyama N., Kiyobayashi T., Chen J. Metal hydride fuel cell with intrinsic capacity // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2002. V. 27. P. 945–952.

5. Sartori S., Cuevas F., Latroche M. Metal hydrides used as negative electrode materials for Li-ion batteries // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. Art. 135.

6. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017. V. 27. P. 3–20.

7. Yartys V.A., Lototsky M.V. Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials // *J. Alloys Compd*. 2022. V. 916. Art. 165219.

8. Лотоцкий М.В., Фокина Э.Э., Бессарабская И.Э., Тарасов Б.П. Расчет двухступенчатых металлгидридных компрессоров водорода с помощью модели фазовых равновесий интерметаллид–водород // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 11. С. 1268–1276.

9. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – Graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd*. 2021. V. 896. Art. 16288.

10. Minko K.B., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B., Lototsky M.V., Kolesnikov A., Tarasov B.P. Numerical and experimental study of heat-and-mass transfer processes in two-stage metal hydride hydrogen compressor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 21874–21885.

11. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13647–13657.

WATER AND HEAT MANAGEMENT OF PEM FUEL CELLS

Tolj I.M.

Faculty of electrical engineering, mechanical engineering
and naval architecture, University of Split, Croatia

Air and liquid cooling are two common methods for cooling PEM (proton exchange membrane) fuel cells. In air cooling, air is blown over the surface of the fuel cell to remove heat, while in liquid cooling, a coolant fluid is circulated through channels or passages within the fuel cell to remove heat. Air cooling is simpler and more cost-effective than liquid cooling but may not be sufficient for high power applications. It can also lead to non-uniform cooling, which can result in hot spots and reduce the lifespan of the fuel cell. However, advancements in air-cooling designs, such as the use of extended surface fins and multi-pass cooling channels, have improved its efficiency and uniformity. Liquid cooling is more effective at removing heat than air cooling and is therefore better suited for high power applications. It also provides more uniform cooling, which can result in improved performance and longer lifespan of the fuel cell. However, liquid cooling systems are more complex, expensive, and require more maintenance than air cooling systems. The choice between air and liquid cooling depends on the specific application and power requirements. Low to medium power applications may be adequately served by air cooling, while high power applications typically require liquid cooling. It is also important to consider the space constraints, weight, and cost when selecting a cooling method. Air-cooled proton exchange membrane (PEM) fuel cell stacks are becoming increasingly popular as power sources for portable applications like electric bikes, unmanned aerial vehicles (UAVs), and golf carts. Typically, the power output of portable stacks (PS) is up to several kW. During PS operation, most of the heat generated is dissipated into the surrounding atmosphere via forced air convection through cooling channels or edge-cooling fins. However, higher power stacks require liquid cooling. When designing a PS, the focus is on determining the most appropriate bipolar plate material and thermal management system. The objectives of thermal management include ensuring the correct heat transfer from the stack during

startup, which involves accurately determining the required convection flow rate to achieve a high enough operating temperature from startup at ambient temperature. This helps prevent flooding (when the flow rate is too high, and the stack temperature is too low) or membrane dehydration (when the flow rate is too low and the temperature inside the stack is too high). Other objectives include ensuring sufficiently high heat removal rates via forced air convection characterized by stable temperature of the stack, reducing the temperature difference between the inside and outside portions of the stack by choosing materials with favorable thermal properties, properly designing the stack and edge-cooling fins to ensure sufficiently high heat removal rates, and designing the stack frame to ensure that the cooling air flows uniformly along the edge-cooling fins. Overall, effective thermal management is crucial for the optimal performance and longevity of air-cooled PEM fuel cell stacks. To simplify system design, portable stacks are often operated without external humidification. However, this approach can lead to poor stack performance and accelerated degradation, unless proper measures are taken to manage water and heat. Portable stacks are air-cooled using either cooling channels between neighboring bipolar plates or specially designed fins protruding from the longer sides of the stack (known as edge-cooling), as seen in [1]. Cooling channels between bipolar plates are similar in design to those used for higher power stacks that utilize liquid coolant. While this design results in a uniform temperature profile along the cell, it significantly increases the size of the stack due to the low-pressure potential required to achieve the desired flow through the channels. Edge-cooling, on the other hand, results in a more compact stack design by eliminating cooling channels between neighboring bipolar plates. However, achieving a uniform temperature distribution inside and along the stack requires sufficient thermal conductivity and careful design of the cooling fins.

The stack examined in this study (shown in Figure 1) was developed by Proton Energy Systems [2]. It consists of 60 cells, each featuring an active area of 65 cm^2 . The stack has a rectangular design with a 10:1 aspect ratio to facilitate efficient heat conduction at the edges of the cells, where fins are extended for cooling purposes. The bipolar plates with fins are made of a molded polymer/graphite mixture provided by SGL Carbon, which has an effective thermal con-

ductivity of $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The stack is air-cooled using a flow of air along the longer edge of the cells where the fins are located. The stack is compressed using metallic shrouds that snap onto the end plates instead of tie rods, and five polyurethane springs are distributed along the center-line of the active area to compress the cells. The shrouds also serve as the passage for cooling air, and the cooling fan is installed directly onto the shrouds. The stainless steel end plates not only serve as the bus plates but also provide structural support to the stack. The MEAs used in the stack are seven-layer MEAs manufactured by 3M, which include a catalytic membrane and two carbon paper gas diffusion layers with integrated gaskets.

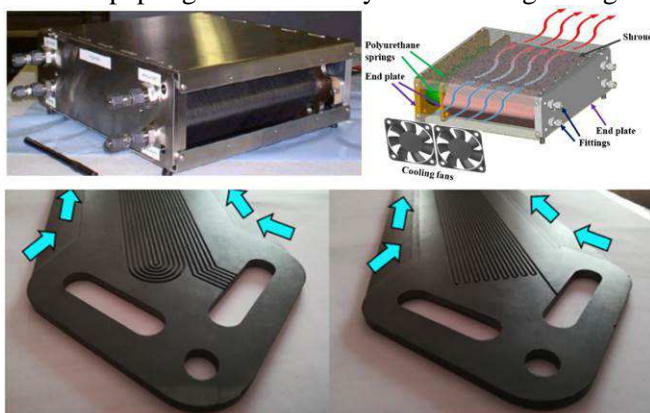


Fig. 1. Above: 1-kW fuel cell stack (left) and transparent shroud assembly (right); Below: Cathode (left) and anode (right) flow fields with annotated air-coolant flow field direction along the edge-cooling fins

To investigate the dynamic performance of a fuel cell stack under different loads, both a lumped model and a sophisticated 3D computational fluid dynamics (CFD) model were developed. The lumped model was utilized to analyse the steady-state and transient behaviour of the stack, while the 3D CFD model was used to provide insight into the complex mass and heat transfer phenomena occurring inside and outside the stack. The transient behavior of a fuel cell stack was modeled using a MATLAB model of the stack mass and heat fluxes. The simulation began at room temperature with a nominal electrical power of 1 kW, reaching steady-state after approximately 5500 s. The current was then abruptly decreased to 11.5 A for 1000 s before being increased back to 23 A until a total time of

10000 s had passed. The cooling fan was started when the stack reached 60 °C, with the designated mass flow rate resulting in a steady-state temperature of 67 °C. Three scenarios were studied, with the first involving turning off both the power and cooling fans at the 10000 s time step. In the second scenario, the current was reduced to 11.5 A at the 10000 s time step while the fans continued to run at a mass flow rate of 0.1 kg s⁻¹. In the third scenario, the current was reduced to 11.5 A while the cooling fans were turned off and on between 55 °C and 60 °C from 10000 s to 15000 s, resulting in a saw-tooth temperature profile, Fig. 2.

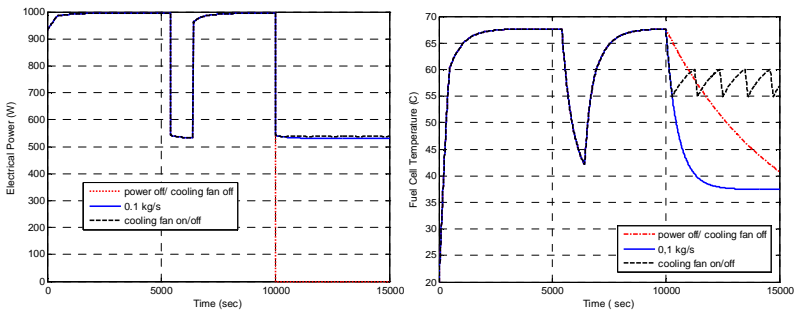


Fig. 2. The resulting electrical power and temperature during start-up from room temperature are shown on the left and right side respectively. The simulations were performed at a current of 23 A, 11.5 A, and 0 A for three different strategies after a time step of 10000 s

An advanced CFD model was developed, focusing on one slice of the stack containing a single cell and the surrounding domain where the coolant air flows. The decision to model only a single cell was made due to the high computational requirements of simulating the entire stack, which would provide limited additional information. The single cell can be replicated to represent the entire stack, with minor differences in heat transfer near the end plates. However, modeling the entire stack in detail would significantly increase the computational cost without providing significant additional insights. The study considers four different commonly used materials for bipolar plates in PEM fuel cells to determine the resulting average and maximal stack temperature during transient operation upon reaching steady-state. The chosen materials are: molded graphite, nickel, stainless steel (SS316L), and titanium.

Figure 3 displays temperature and relative humidity contours after 5500 s, upon reaching steady-state. The results reveal that the use of nickel as bipolar plate material results in the lowest temperature gradient across the stack due to its high thermal conductivity, which also results in the highest overall relative humidity across the flow field. On the other hand, the use of stainless steel and titanium bipolar plates leads to highly non-uniform temperature distribution across the stack and low overall relative humidity distribution, resulting in poor cell performance. Therefore, it is recommended to avoid using materials with such low thermal conductivity for this stack design.

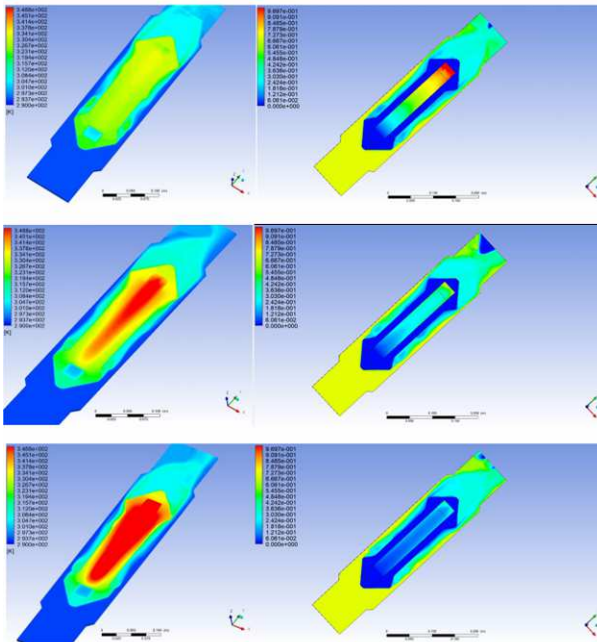


Fig. 3. Temperature (left) and relative humidity (right) contours for across the entire domain for nickel (above), stainless steel (middle) and titanium (below) at 1 kW electrical power operation

1. Fluckiger R, Tiefenauer A, Ruge M, Aebi C, Wokaun A, Buchi FN. Thermal analysis and optimization of a portable edge-air-cooled PEFC stack. *Journal of Power Sources* 2007;172(1):324-333.

2. Chow O, Friedman J, Halter D, Barbir F. Evaluation of a novel design air-cooled 1 kW PEM-based fuel cell stack. *Int Conf on Fuel Cell Development and Deployment*, Storrs, CT, March 7-10, 2004.

SOUTH AFRICAN HYDROGEN PROGRAM AND METAL HYDRIDE RELATED ACTIVITIES AT HYSA SYSTEMS CENTRE OF COMPETENCE BASED AT UNIVERSITY OF THE WESTERN CAPE

Dauids M.W., Lototskyy M., Pasupathi S.

HySA Systems, University of the Western Cape (UWC), South Africa

ABSTRACT

Metal hydrides (MH) offer promising solutions in several niche applications related to hydrogen storage – the most challenging problem which hinders implementation of efficient and environment-friendly hydrogen energy technologies. Additional motivation for the development and implementation of the MH materials and technologies in South Africa is in the necessity to beneficiate vast mineral resources of the country which include all the components used as raw materials for the manufacturing of main kinds of practically important MH alloys, particularly, AB₂- and AB₅-type ones. This presentation overviews research, development and innovation (RDI) activities in South Africa in the field of MH materials and related technologies. MH-related activities are one of the key technologies developed within Hydrogen South Africa (HySA) RDI Strategy in hydrogen and fuel cell technologies (2008–2023) coordinated by the Department of Science and Innovation (DSI). This key technology is implemented by HySA Systems Centre of Competence hosted by SAIAMC / UWC.

INTRODUCTION

In 2008, the South African Government launched a long-term (15 years) National Strategy on the development and commercialisation of hydrogen and fuel cell technologies “Hydrogen South Africa” (HySA). The implementation of HySA Strategy is managed by the Department of Science and Innovation of South Africa and performed by three Centres of Competence established at the leading South African universities and research institutions, including the System Integration and Technology Validation Centre of Competence (HySA Systems) hosted by the South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC) at the University of the

Western Cape (UWC). One of the HySA Systems activities is development and implementation of metal hydride (MH) materials and technologies. Main motivation for these works is in the beneficiation of vast mineral resources of the country. Apart from Platinum Group Metals (PGMs) whose beneficiation is a primary goal of the HySA Strategy, South Africa is in the top-ten countries which have the highest mineral reserves of all the components (Ti, Zr, V, Ni, Mn, etc.) used as raw materials for the manufacturing of main kinds of MH alloys, particularly, AB₂- and AB₅-type ones [0].

The most promising path towards beneficiation is through the applied chemistry and engineering solutions related to metal hydride technologies for hydrogen storage and related applications. Specifically, it relates to R&D on the use of South African minerals to produce metal hydrides for hydrogen storage, its separation and purification, and thermally-driven compression. National industries, such as the petrochemical sector (PetroSA), production of synthetic fuels from coal (Sasol), metallurgy of PGMs and base metals (Anglo-American, Impala), – are currently consumers and/or producers of hydrogen. As the Hydrogen economy develops, these industries will shift into commercial producers and suppliers, and power generation companies (Eskom) may also become producers and/or consumers of hydrogen. Thus, within South Africa there will be a growing demand for the potential technological outputs, including hydrogen storage systems and thermal sorption technologies utilising metal hydrides.

This presentation overviews research, development, and innovation activities in South Africa in the field of MH materials and related technologies, mainly considering the works performed at the HySA Systems Centre of Competence hosted by SAIAMC / UWC.

Metal Hydride related Activities at SAIAMC and HySA Systems

The R&D on MH materials and technologies carried out at SAIAMC and HySA Systems since 2007 were focused on:

- Development of poisoning-tolerant MH materials and their use in systems for H₂ extraction and purification [2, 3].
- Ti-based MH alloys: development, preparation (up to 10 kg / load and characterisation [0, 0]).

- Modelling of phase equilibria in the systems of H₂ gas with hydride-forming metals and alloys [0], as well as heat-and-mass transfer in the metal hydride reactors [0].
- New highly efficient hydrogen storage nanocomposites on the basis of magnesium hydride [0].
- Development of MH systems for gas-phase application including hydrogen storage tanks for utility vehicles [9] and industrial-scale hydrogen compressors [10].
- Development of the integrated hydrogen energy systems utilising MH including a pilot prototype of hydrogen refuelling station with integrated MH compressor [11].

Presently, HySA Systems develops and implements specific products for the local and international markets, particularly, metal hydride-based technologies for hydrogen storage and compression. The Key Programme presently includes two projects: KP6-S01 “Metal hydride-based hydrogen storage systems” and KP6-S02 “Metal hydride hydrogen compressors and their integration in hydrogen refuelling stations”. The focus is put on the MH-based technologies of hydrogen storage on-board heavy-duty utility vehicles (e.g., forklifts and underground mining vehicles), as well as development of MH hydrogen compressors and their integration in refuelling stations.

CONCLUSIONS

South Africa has a solid background in the R&D on metal hydride materials and technologies mainly motivated by a possibility to beneficiate the abundant local feedstock suitable for the manufacturing of the MH materials. The RDI activities in the field have been intensified after launch of HySA Strategy in 2008 and are mainly carried out by HySA Systems hosted by SAIAMC / UWC.

The MH Related Activities at SAIAMC and HySA Systems were funded by the Department of Science and Innovation of South Africa, as well as by South African industry partners including Eskom Holdings Ltd and Impala Platinum Ltd. The international collaboration in the field was supported by the EU including FP7 ERAfrica and Horizon-2020 RISE programs.

1. Pollet B.G., Pasupathi S., Swart G., Lototskyy M., Williams M., Bujlo P., Ji S., Linkov V. and Bladergroen B.J. Hydrogen and Fuel Cell Technologies at the Hydrogen South Africa (HySA) Systems Competence Centre. 2014. *Platinum Metals Review* 58: 68-81.
2. Lototskyy M.V., Williams M., Yartys V.A., Klochko Y.V. and Linkov V.M. Surface-modified advanced hydrogen storage alloys for hydrogen separation and purification. 2011. *J. Alloys Compd.* 509: S555-S561.
3. Lototskyy M., Modibane K.D., Williams M., Klochko Y., Linkov V. and Pollet B.G. Application of surface-modified metal hydrides for hydrogen separation from gas mixtures containing carbon dioxide and monoxide. 2013. *Journal of Alloys and Compounds* 580: S382-S385.
4. Davids M.W., Lototskyy M., Pollet B.G. Manufacturing of Hydride-Forming Alloys from Mixed Titanium – Iron Oxide. 2013. *Adv. Mater. Res.* 746: 14-22.
5. Pickering L., Lototskyy M.V., Davids M.W., Sita C. and Linkov V. Induction melted AB₂-type metal hydrides for hydrogen storage and compression applications. 2018. *Materials Today* 5: 10470-10478.
6. Lototskyy M.V. New model of phase equilibria in metal – hydrogen systems: Features and software. 2016. *Int. J. Hydrog. Energ.* 41: 2739-2761.
7. Satya Sekhar B., Lototskyy M., Kolesnikov A., Moropeng M.L., Tarasov B.P. and Pollet B.G. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options. 2015. *Journal of Alloys and Compounds* 645: S89-S95.
8. Lototskyy M., Sibanyoni J.M., Denys R.V., Williams M., Pollet B.G. and Yartys V.A. 2013. *Carbon* 57: 146-160.
9. Lototskyy M., Tolj I., Klochko Y., Davids M.W., Swanepoel D., Linkov V. 2020. Metal hydride hydrogen storage tank for fuel cell utility vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* 45: 7958-7967.
10. Lototskyy M., Klochko Y., Davids M.W., Pickering L., Swanepoel D., Louw G., Westhuizen B., Chidziva S., Sita C., Bladergroen B. and Linkov V. Industrial-scale metal hydride hydrogen compressors developed at the South African Institute for Adv. Materials Chemistry. 2018. *Materials Today: Proceedings* 5: 10514-10523.
11. Lototskyy M., Davids M.W., Swanepoel D., Louw G., Klochko Y., Smith F., Haji F. Tolj I., Chidziva S., Pasupathi S. and Linkov V. Hydrogen refuelling station with integrated metal hydride compressor: Layout features and experience of three-year operation. 2020. *International Journal of Hydrogen Energy* 45: 5415-5429.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Клямкин С.Н., Булычев Б.М.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

Хранение и транспортировка водорода остаются основными проблемами для широкого внедрения водородных технологий в энергетическом секторе. Низкая плотность, воспламеняемость и взрывоопасность водорода требуют разработки альтернатив традиционным методам хранения, связанным со сжатым и сжиженным газом. В качестве возможного решения для определенных областей применения рассматривается использование твердых материалов, способных генерировать водород при взаимодействии с водой непосредственно на месте потребления. Магний и алюминий, которые могут производить до 0,92 л и 1,24 л водорода на грамм, соответственно, являются одними из наиболее привлекательных для этой цели благодаря их низкой стоимости, доступности и возможности вторичной переработки образующихся побочных продуктов [1].

Однако поверхностный оксидный слой и образование плохо растворимых продуктов реакции во время окисления водой резко снижают скорость реакции и выход водорода. Существует несколько подходов к преодолению этих недостатков.

– Модификация микроструктуры металлических реагентов. Механохимическая обработка в высокоэнергетических шаровых мельницах в инертной или водородной атмосфере способствует повышению реакционной активности за счет уменьшения размера частиц и кристаллитов, удаления поверхностного оксидного слоя, формированию структурных дефектов в кристаллической твердой фазе. Такая обработка приводит к увеличению начальной скорости реакции с водой, но не обеспечивает ее полноту [2].

– Введение в водородгенирующие материалы каталитически активных компонентов. Для этого применяются как высокотемпературная плавка, так и механическое сплавление. Незначительные (единицы процентов) добавки некоторых пере-

ходных металлов к магнию или Ga, In, Sn, Bi к алюминию способны кардинально изменять механизм реакции за счет образования гальванических пар и/или разрушения зеренной структуры металла [3-5].

– Использование водных растворов вместо чистой воды. Если эффект щелочных или кислых растворов легко объяснить, то положительное воздействие солей с нейтральным рН не до конца понятно. Наиболее эффективными солевыми добавками являются галогениды, и существует несколько моделей, описывающих механизм гидролиза в их растворах [3, 5]

В представляемом докладе рассматривается совместное влияние всех трех факторов (легирование, механохимическая предварительная обработка и изменение состава реакционного раствора) на процесс генерирования водорода при окислении магния, гидроксида магния и алюминия водой. Обсуждаются наиболее эффективные подходы к увеличению скорости образования водорода и достижению максимального выхода с точки зрения микроструктуры реагирующего металла и механизма реакции.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды" и Госзадания (№АААА-А16-116053110012-5 и 122012400186-9).

1. Davies J., Du Preez S., Bessarabov D. The Hydrolysis of Ball-Milled Aluminum–Bismuth–Nickel Composites for On-Demand Hydrogen Generation // *Energies*. 2022. V. 15. P. 2356-2378.

2. Lauren L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. Effects of Mg and Si doping on hydrogen generation via reduction of aluminum alloys in water // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. P. 275–285.

3. Sevastyanova L.G., Klyamkin S.N., Stupnikov V.A., Bulychev B.M. Disposable hydrogen generators: Magnesium hydride oxidation in aqueous salts solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 92-101.

4. Пыухина А.В., Kravchenko O.V., Bulychev B.M. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation

properties in aluminum/water reaction // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 690. P. 321-329.

5. Sevastyanova L.G., Klyamkin S.N., Bulychev B.M. Generation of hydrogen from magnesium hydrideoxidation in water in presence of halides // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 3046-3052.

ТЕПЛОМАССОБМЕН В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Дуников Д.О.

Объединенный институт высоких температур РАН
Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

Свойство некоторых металлов и интерметаллидов образовывать обратимые гидриды позволяет использовать их для хранения водорода. Равновесное давление водорода над сплавом определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{p_s(T)}{p_{ref}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{MH}}{R} - \frac{\Delta H_{MH}}{RT}\right) \quad (1)$$

где ΔS_{MH} и ΔH_{MH} – изменение энтропии и энтальпии в реакции водорода и металла, давление p_{ref} обычно устанавливается равным давлению в стандартных условиях.

Уравнение (1) связывает давление водорода с температурой и теплотой реакции образования гидрида, и показывает, что на основе металлгидридов можно создавать не только системы хранения водорода, но и различные тепловые машины, такие как компрессоры водорода, аккумуляторы тепловой энергии и т.д. Термохимический характер процессов и экспоненциальная зависимость равновесного давления от температуры приводят к тому, что оптимальный тепломассоперенос является ключевым фактором при создании эффективных металлгидридных устройств. Задачей конструирования металлгидридных устройств является установление взаимосвязи между входными парамет-

рами (входное давление водорода, температура теплоносителя) и скоростью зарядки/разрядки.

Типичный металлгидридный реактор представляет собой прочный герметичный сосуд, заполненный металлгидридом либо в виде свободной засыпки, либо в виде компакта, при зарядке реактора водородом выделяется тепло, которое отводится через стенки к теплообменнику (жидкостному или воздушному). Упрощенная схема процесса представлена на рис. Поток водорода с массовым расходом Q_{H_2} под давлением p_0 поступает в засыпку, которую с точки зрения распределения водорода можно охарактеризовать площадью сечения A_{H_2} и длиной фильтрации L_p . Движущей силой реакции поглощения водорода является разность между давлением газа в поровом пространстве и равновесным давлением, определяемым уравнением Вант-Гоффа, в исследованиях часто используется следующий тип зависимости [1]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q_{H_2}}{m_{MH} C_{max}} \sim \ln\left(\frac{p}{p_s(T)}\right) \quad (2)$$

здесь X – степень превращения ($X = 0$ для негидрированного металла, $X = 1$ для полностью прореагировавшего металлгидрида).

Поток тепла, возникающий в засыпке, связан с выделением теплоты реакции:

$$Q_T = Q_{H_2} \Delta H \frac{\rho_{H_2}^{ST}}{M_{H_2}} \quad (3)$$

где M_{H_2} – молекулярная масса водорода, $\rho_{H_2}^{ST}$ – плотность водорода в стандартных условиях (в экспериментах расход водорода обычно измеряется в м³/с (л/мин) с помощью расходомеров, откалиброванных при стандартных условиях, например, 0 °С и 1 бар).

Выделение тепла приводит к нагреву засыпки, в результате чего возникает перепад температур между стенкой реактора и металлгидридом. Тепловой поток к теплоносителю можно в первом приближении оценить как

$$Q_T = A_{HEX} k_{eff} \frac{T - T_0}{L_T} \quad (4)$$

где A_{HEX} – площадь стенки теплообменника, k_{eff} – эффективная теплопроводность засыпки, L_T – характерная толщина засыпки.

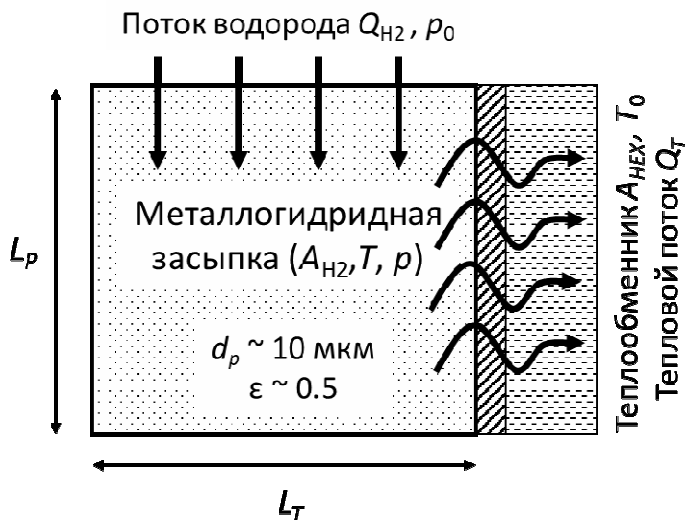


Рис. Схема процессов в металлгидридном реакторе

При расчете тепломассообмена в металлгидридном реакторе неизвестными величинами являются температура и давление в металлгидридной засыпке, а также расход водорода и поток тепла. Система уравнений (1)–(4) позволяет определить их, при этом, используя уравнение (3), исключить можно только одну переменную, остальные три уравнения необходимо решать совместно, чем и обуславливается сложность математического моделирования металлгидридных устройств.

Как показывают исследования «бутылочным горлышком» является процесс теплопереноса в металлгидридных засыпках [2]. Обычно активированная засыпка представляет собой пористую среду с размером частиц порядка 10 мкм и пористостью

порядка 0.5. Такие засыпки обладают низкой эффективной теплопроводностью и малой проницаемостью, и можно выделить два предельных случая, лимитирующих скорость зарядки реактора – ограничение по теплопереносу и ограничение по массопереносу.

Когда лимитирующим процессом является тепломассоперенос, изменениями давления внутри засыпки можно пренебречь и считать поле давления однородным. Максимальная температура, до которой может прогреться засыпка, определяется из условия остановки реакции $dX/dt = 0$, и согласно уравнению (2):

$$p_0 = p_s(T_{\max}) \Rightarrow T_{\max} = T_s(p_0) = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \ln(p_0)} \quad (5)$$

Лимитирующий тепловой поток и соответствующий ему предельный расход водорода можно определить из уравнения Фурье:

$$Q_T = A_{HEX} k_{eff} \frac{T_{\max} - T_0}{L_T} \Rightarrow Q_{H_2}^{HTL} = \frac{k_{eff}}{\Delta H} \frac{M_{H_2}}{\rho_{H_2}^{ST}} \frac{T_{\max} - T_0}{R_T} \quad (6)$$

где $R_T = L_T / A_{HEX}$ – характеристическое сопротивление переносу тепла.

Когда лимитирующим процессом является массоперенос, изменениями давления внутри засыпки можно пренебречь и считать поле давления однородным. Максимальная температура, до которой может прогреться засыпка, определяется из условия остановки реакции $dX/dt = 0$, и согласно уравнению (2):

$$p_{\min} = p_s(T_0) \quad (7)$$

И соответствующий предельный расход водорода можно определить по закону Дарси:

The limiting mass flow is calculated by the Darcy's law:

$$Q_{H_2}^{MTL} = \frac{\kappa}{\mu} A_{H_2} \frac{P_0 - P_{\min}}{L_p} = \frac{\kappa}{\mu} \frac{P_0 - P_{\min}}{R_p} \quad (8)$$

где $R_p = L_p / A_{H_2}$ – характеристическое сопротивление переносу массы.

В результате можно получить безразмерное соотношение, определяющее, какой процесс является лимитирующей стадией при поглощении водорода в металлгидридном реакторе:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\Delta H}{RT_0} \frac{R_T}{R_P}; \quad \gamma_0 = \frac{\kappa}{\mu} \frac{\Delta H}{k_{eff}} \frac{\rho_{H_2}}{M_{H_2}} \frac{p_0}{T_0} \quad (9)$$

Схожее по структуре соотношение было получено ранее в работе [3], которое, однако, не учитывает влияние отношения площадей поверхности теплообмена и сечения металлгидридной засыпки, поэтому использование соотношения (9) представляется более удобным при проектировании новых металлгидридных устройств.

Если $\gamma \gg 1$, то процессы теплопереноса являются определяющими при работе металлгидридных устройств и давление водорода внутри засыпки можно считать однородным. Это позволяет упростить математическое описание процессов и обработку результатов экспериментов. Действительно, если возникает необходимость учитывать ограничения, связанные с градиентами давления, возникающими при фильтрации водорода через металлгидридную засыпку, то необходимо определение их газовой проницаемости, а это свойство слабо изучено теоретически и экспериментально [4].

Для большинства конструкций металлгидридных реакторов условие $\gamma \gg 1$ выполняется. Например, для типичного реактора со сплавом типа LaNi_5 проницаемость засыпки составляет около 10^{-12} м², эффективная теплопроводность – порядка 1 Вт/м²К и изменение энтальпии – около 30 кДж/моль H_2 при рабочих параметрах 1 МПа и 300 К можно получить:

$$\gamma \approx 6000 \frac{R_T}{R_P} \quad (10)$$

Таким образом, ограничения массопереноса, связанные с малой проницаемостью пористой засыпки металлгидрида, будут оказывать влияние на его работу только в том случае, если характеристическое сопротивление засыпки массопереносу многократно выше, чем сопротивление теплопереносу. Экспериментально такое поведение наблюдается в металлгидридных реакторах проточного типа [5].

Исследования были поддержаны РФФ (Проект 22-19-00516).

1. Førde T., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lototsky M.V., Uchida H. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: A semi-empirical model and its verification // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. Т. 32, № 8. С. 1041-1049.

2. Afzal M., Mane R., Sharma P. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Т. 42, № 52. С. 30661-30682.

3. Chaise A., Marty P., Rango P.d., Fruchart D. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2009. Т. 52, № 19-20. С. 4564-4572.

4. Блинов Д.В., Дуников Д.О., Казаков А.Н. Экспериментальное определение проницаемости металлгид-ридной засыпки сплава LaNi_5 // *ТВТ*. 2016. Т. 54. С. 150.

5. Dunikov D., Blinov D. Extraction of hydrogen from a lean mixture with methane by metal hydride // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. Т. 45, № 16. С. 9914-9926.

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ И КОНСТРУКЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лысков Н.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Развитие водородной энергетики неразрывно связано с внедрением инновационных технологий преобразования химической энергии водородного топлива в электричество. При этом ключевыми критериями новых энергетических технологий являются экологическая чистота и экономическая привлекательность. Увеличивающийся спрос на недорогую, экологически чистую и безопасную энергию вызывает повышенный интерес к

системам генерации энергии на основе топливных элементов. В зависимости от природы используемого электролита (т.е. типа мобильного иона) можно выделить пять основных типов топливных элементов: щелочные (ЩТЭ), твердополимерные (ТПТЭ), фосфорнокислотные (ФКТЭ), расплавкарбонатные (РКТЭ) и твердооксидные (ТОТЭ). Основными их различиями, помимо природы мобильного иона, являются интервал рабочих температур, вид и требования к качеству используемого топлива, электродные и электрокаталитические материалы, а также области практического использования. Сочетание в себе таких качеств как высокая энергоэффективность и толерантность к использованию различных видов топлива выгодно отличает ТОТЭ среди прочих типов топливных элементов. ТОТЭ представляют собой твердотельные электрохимические устройства, способные осуществлять прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую, минуя промежуточные (идущие с большими тепловыми потерями) стадии горения. Их отличительными особенностями является то, что они изготавливаются из керамических материалов и работают в интервале повышенных температур 600-1000 °С. К сожалению, на данный момент технология ТОТЭ требует дальнейшего технологического усовершенствования для того, чтобы стать экономически конкурентоспособной по сравнению с традиционными технологиями генерации энергии. Это предполагает использование как материаловедческих, так и технологических подходов к созданию ТОТЭ. В рамках развития материаловедческого направления основные усилия разработчиков направлены на поиск новых эффективных функциональных материалов, обладающих химической совместимостью и улучшенными электротранспортными характеристиками. Развитие же технологического направления усовершенствования ТОТЭ предполагает создание новых конструкций и способов формирования функциональных элементов, в том числе и с использованием наноструктурированных материалов. В представленном докладе будет рассмотрен ряд вопросов, касающихся устройства и принципа работы ТОТЭ, физико-химических свойств основных функциональных материалов, применяемых для их создания, особенностей их конст-

рукции, а также зарубежные и отечественные разработчики таких устройств.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

РАЗВИТИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РОССИИ

Шмыглева Л.В., Бельмесов А.А., Баранов А.А., Левченко А.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Разработка и создание современных эффективных и экологически безопасных источников энергии является важнейшим направлением научно-технического прогресса, одним из главных факторов и условий поступательного развития всех сфер человеческой деятельности, экономики, улучшения качества жизни людей. Анализ современного развития технологий позволяет считать одним из наиболее перспективных в качестве мобильных, транспортных и автономных источников электроэнергии в диапазоне мощности от нескольких Вт до 100 кВт являются топливные элементы, в том числе водородно-воздушные.

В последнее время направление демонстрирует значительный рост в рынке накопителей для электротранспорта. Размер мирового рынка топливных элементов оценивался в 2020 г. в 3.6 млрд \$ и, по прогнозам, достигнет 32.0 млрд \$ к 2030 г., увеличившись в среднем на 19.4% в период с 2021 по 2030 г. [1] В России Концепция развития водородной энергетики, утвержденная в 2021 г., предполагает начало широкого коммерческого применения водородных технологий в сферах транспорта, энергетики и промышленности к 2050 г. [2].

Для развития этого направления необходимо проводить разработки отечественных технологий в области получения материалов и технологий создания топливных элементов, а также подготовку специалистов в данной области.

*Работа выполнена по теме Государственного задания
№ 122112100037-4.*

1. “Fuel Cell Market Research, 2030”. URL:
<https://www.alliedmarketresearch.com/fuel-cell-market>.

2. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации № 2162-р от 5 августа 2021 г.

ВОЗМОЖНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РАБОТЫ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Герасимова Е.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Водородная энергетика является энергоэффективной и технологичной отраслью и применяется в связке с возобновляемыми источниками энергии. В ней осуществляются замкнутый цикл с выработкой водорода, его хранением и преобразованием в электроэнергию.

Одним из экологически чистых и эффективных методов получения водорода является электролиз воды в твердополимерных электролизерах. Такие электролизеры обладают хорошей гибкостью под разными нагрузками, высокой плотностью энергии и низкой рабочей температурой. Благодаря таким качествам их можно применять в качестве модулей водородных заправок при создании инфраструктуры для развития водородной энергетики. В низкотемпературных электролизерах чаще всего вода, необходимая для протекания электрохимических реакций выделения водорода и кислорода, в жидком виде подается на анодную сторону. На аноде образуется газообразный кислород, а на катоде водород. При этом на аноде образуется двухфазная газо-жидкостная смесь. Пузырьки кислорода отделяются с частиц катализатора под действием потока воды и уносятся по на-

правлению к выходу из анодного полупространства электролизера. Конструкция анодных каналов влияет на отвод газообразного кислорода, равномерное распределение потока воды в объёме проточного поля, и её подвод к каталитическому слою в количестве, необходимом для эффективного протекания электрохимической реакции. Таким образом, конфигурация проточных каналов значительно влияет на вольтамперную характеристику электролизера.

Водород, получаемый с помощью электролизеров воды, может аккумулироваться в накопителях водорода и затем использоваться для получения электроэнергии. Устройства, преобразующие энергию химической реакции водорода и кислорода в электрическую, называются водородно-кислородными или водородно-воздушными топливными элементами. Существуют разнообразные типы топливных элементов, среди которых выделяются низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной, позволяющие работать при низких температурах (до 100°C) и высоких плотностях тока. Такие топливные элементы можно использовать в составе как стационарных, так и мобильных электрохимических генераторов энергии.

Для прогнозирования работы топливных элементов и генераторов водорода можно использовать методы численного моделирования. Существует несколько программных продуктов для мультифизического моделирования, одним из которых является COMSOL Multiphysics® — интегрированная среда численного моделирования, в которой можно выполнить все этапы построения расчетных моделей от создания геометрии, определения свойств материалов и описания физических явлений, до настройки решения и визуализации результатов, что позволяет получать точные и надежные результаты. Системы дифференциальных уравнений в частных производных дискретизируются по пространственным координатам (x , y , z) методом конечных элементов. В некоторых типах задач для дискретизации пространства используется метод граничных элементов.

Моделирование и симуляция могут использоваться для прогнозирования распределения тока и потенциала, распределения химических веществ и распределения

температуры в электрохимическом устройстве. Таким образом, ячейка может быть спроектирована для наилучшего использования и работы в заданном наборе условий. Для низкотемпературных устройств важными аспектами является учет двухфазного транспорта – достижение благоприятных условий для удаления жидкой воды (для топливного элемента) или газообразного кислорода (для электролизера), что позволяет предотвратить неравномерное использование активной области мембранно-электродного блока. Подбор оптимальной конструкции и используемых материалов позволяет увеличить производительность и срок службы электрохимических устройств. Кроме того, могут быть изучены и учтены микроскопические аспекты газодиффузионных электродов и активных слоев, такие как загрузка катализатора, распределение частиц по размеру и распределение пор.

Работа выполнена по теме Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Володин А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногловка, Московская область, Россия

Металлогидридные (МГ) энерготехнологии предполагают широкий круг применения металлогидридных материалов. В первую очередь это связано с генерацией, компримированием, очисткой, хранением, транспортировкой водорода и переносом тепловой энергии (тепловыми насосами). К электрохимическим устройствам на основе металлогидридов можно отнести никель-металлогидридные аккумуляторы (НМГА), металлогидридные

топливные элементы (МГТЭ) и электролизные генераторы водорода на металлгидридных электродах (МГЭГВ).

Наибольшее распространение среди металлгидридных источников тока получили никель-металлогидридные (Ni-MH) аккумуляторы, которые успешно конкурируют с никель-кадмиевыми (Ni-Cd) элементами в портативных электронных устройствах благодаря более высокой емкости и плотности запасаемой энергии (~30%), циклической стабильности и отсутствию «эффекта памяти». С другой стороны, МГТЭ могут работать в широком температурном интервале и не требуют катализаторов из драгоценных металлов. Кроме того, система может заряжаться как электрохимически, так и газообразным водородом. Также перенапряжение на металлгидридном аноде будет способствовать выделению водорода и может быть использовано для электрохимической генерации водорода.

Производительность металлгидридных источников тока определяется материалами катода, анода и электролита, плотностью контакта между активным веществом и тоководом. Повысить эффективность таких источников тока можно модифицированием электродов, электролита, использованием новых композитных материалов, способных обеспечить хороший контакт и высокую скорость процессов заряда-разряда. Количество работ по улучшению характеристик источников тока в настоящее время растет во всем мире.

Изначально в качестве анодного материала НМГА использовали интерметаллическое соединение (ИМС) LaNi_5 , поскольку данное соединение способно обратимо сорбировать водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. Однако водородсорбционная емкость $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.6}$ составляет ~ 1.4 масс.%, а емкость НМГА с таким анодом не превышает 300 мАч/г, что существенно затрудняет его использование. Для повышения водородной и электрохимической емкости LaNi_5 легируют различными элементами (Ce, Nd, Pr, Co, Mn, Al, Sn). Современные ИМС АВ₅-типа (А – редкоземельный металл, В – переходный металл) имеют высокую активность и циклическую стабильность, а их электрохимическая емкость достигает 350 мАч/г. Использование Mg-содержащих ИМС $(\text{Mg},\text{La})\text{Ni}_3$ (АВ₃-типа) и $(\text{Mg},\text{La})_2\text{Ni}_7$ (А₂В₇-типа) с более высокими емкост-

ными характеристиками способствовало существенному росту развития Ni-MH батарей. Кроме того, ИМС АВ₂-типа со структурой фаз Лавеса демонстрируют высокие емкостные характеристики и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для разработки электродов металлгидридных источников тока.

Благодаря низкой себестоимости и хорошей производительности Ni(OH)₂ активно используется как материал катода в щелочных источниках тока. Однако данный материал имеет ряд существенных недостатков. В первую очередь, это связано с его низкой емкостью (~ 290 мАч/г), кроме того, гидроксид никеля имеет крайне низкую электропроводность ($10^{-14} \dots 10^{-8}$ См/см). Для повышения емкости электродов предпринимаются попытки частичного замещения иона никеля в кристаллической решетке гидроксида. Как правило, ионы Ni замещают на Al, Co, Fe, Mn или Zn. Чтобы повысить удельную электропроводность, к анодным и катодным материалам, как правило, добавляют ацетиленовую сажу или графит. Эти добавки необходимо вводить в больших количествах, что снижает удельную емкость электродов, а малое количество не приводит к нужному эффекту. Определенный интерес представляет использование протяженных углеродных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и графеноподобный материал как альтернатива ацетиленовой саже и графиту.

В качестве электролита для НМГА, МГТЭ и МГЭГВ, как правило, используют 6–9 М водный раствор гидроксида калия. Данный электролит обладает высокой проводимостью, низкой себестоимостью и широким интервалом рабочих температур. Однако он является крайне агрессивной средой для рабочих материалов электрохимических устройств. Кроме того, он имеет высокую текучесть и активно взаимодействует с углекислым газом из воздуха, образуя карбонат калия, что снижает его эффективность. Полимерные гелевые электролиты имеют ряд преимуществ по сравнению с водным раствором гидроксида калия благодаря большей экологической безопасности и более низкой коррозионной способности. Ведутся работы по созданию электролитов на основе полиэтиленоксида, полиакрилата калия, поливинилового спирта, а также ионных жидкостей.

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН активно изучаются водородсорбционные и электрохимические характеристики новых перспективных композиционных материалов для обратимого аккумулирования водорода и металлгидридных источников тока [1–8]. Эти работы проводятся, в том числе, и в рамках Международного партнерства по водородной энергетике в тесном сотрудничестве с иностранными исследовательскими группами ЮАР, Индии, Китая, Норвегии, Германии, Франции. В результате этой работы были выявлены закономерности взаимодействия с водородом интерметаллидов различного химического состава и структуры в широком интервале температур и давлений. Исследованы их электрохимические характеристики. Определены наиболее перспективные композиции. Проведена корреляция между процессами газофазного и электрохимического гидрирования ИМС. Проводятся работы по синтезу и применению углеродных наноструктур в составе композитов для обратимого хранения водорода и электрохимических приложений. Ведутся работы по созданию водород-нейтральных конструкционных материалов, а также моделированию систем металл-водород.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

1. Volodin A.A., Denys R.V., Wan ChuBin, Wijayanti I.D., Suwarno, Tarasov B.P., Antonov V.E., Yartys V.A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of AB₂-type Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12} alloy // J. Alloys Compd. 2019. V. 793. P. 564–575.

2. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototsky M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by Ni-graphene nanocomposites // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29212–29223.

3. Wijayanti I.D., Denys R., Suwarno, Volodin A.A., Lototsky M.V., Guzik M.N., Nei J., Young K., Roven H.J., Yartys V. Hydrides of Laves type Ti-Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced

metal hydride battery anodes // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 828. Art. 154354.

4. Володин А.А., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений // *ЖФХ.* 2020. Т. 94, № 5. С. 796–802.

5. Володин А.А., Слепцов А.В., Арбузов А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Композитный катодный материал и способ его получения // Патент РФ № 2758442 от 08.12.2020. Опубликовано: 28.10.2021. Бюл. № 31.

6. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Nickel–graphene nanostructures: Synthesis, study and applications // *Macroheterocycles.* 2021. V.14, No. 2. P. 180–184.

7. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 13647–13657.

8. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. Art. 162881.

МЕТАЛЛОГИДРИД-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Арбузов А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черногловка, Московская область, Россия

Разработка эффективных материалов для накопления и преобразования энергии является главным приоритетом при развитии экологически чистых энергетических технологий. С этой точки зрения одной из перспективных областей является водородная энергетика, основанная на использовании водорода в качестве наиболее эффективного энергоносителя. Важной задачей водородной энергетики является создание высокоэффек-

тивных водород-аккумулирующих материалов и катализаторов процессов с участием молекулярного водорода, в том числе катализаторов гидрирования различных соединений и электрохимического окисления водорода в топливных элементах. В докладе обобщены результаты исследований по разработке новых функциональных композитов металлов, интерметаллидов и их гидридов с графеновыми структурами и по созданию на их основе водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов (рисунок).

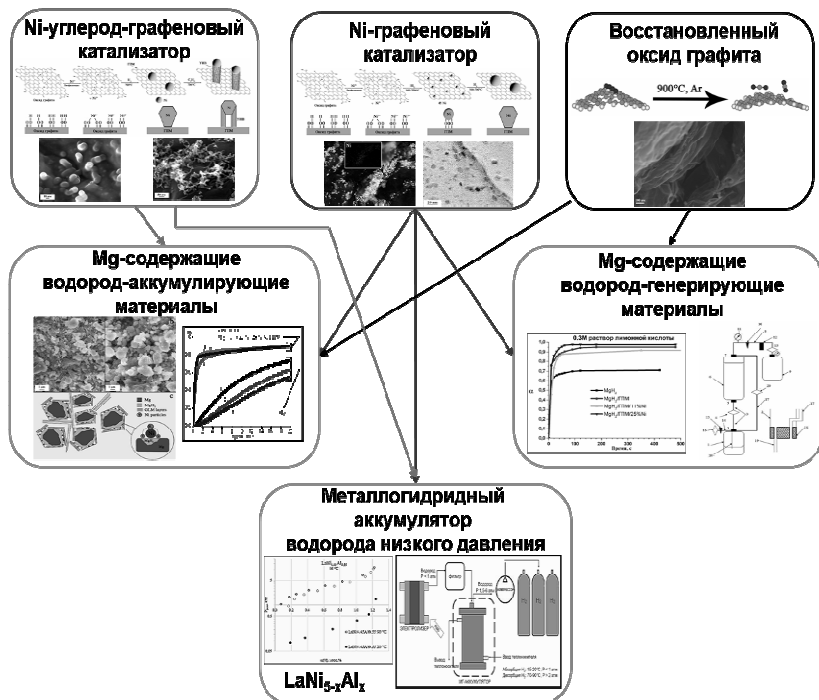


Рис. Разработанные в ФИЦ ПХФ и МХ РАН металлгидрид-графеновые композиты для водородной энергетики

Разработаны и запатентованы оригинальные способы получения металл-графеновых катализаторов гидрирования, заключающиеся в одновременном восстановлении оксида графита и ионов металла (Pd, Pt, Ni) [1, 2]. Разработанные катализаторы

представляют собой частицы металла размером 2–10 нм, равномерно нанесенные на графеноподобный материал (ГПМ). Ni-содержащие углерод-графеновые катализаторы получены одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) с последующим выращиванием углеродных нановолокон в потоке смеси $\text{Ar:H}_2:\text{C}_2\text{H}_4$ при температуре 700 °С. Запатентованные водород-аккумулирующие композиты приготовлены механохимическим способом обработкой смеси магния и металл-графеновых катализаторов в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде. Установлено, что наличие металл-графеновых катализаторов увеличивает скорость гидрирования магния в несколько раз и повышает стабильность водород-аккумулирующих характеристик. Таким образом, композиты, состоящие из 95–90% MgH_2 и 5–10% Ni/ГПМ, содержат 7–6.5 мас.% обратимого водорода и перспективны для создания аккумуляторов водорода многократного действия [3, 4]. Металл-графеновые материалы выполняют как минимум 3 функции: 1 – являются катализаторами гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода, 2 – увеличивают теплопроводность композиционного материала, 3 – препятствуют спеканию высокодисперсного Mg при высокотемпературном разложении MgH_2 [5].

Полученные композиты MgH_2 с ГПМ и Ni/ГПМ исследованы в качестве водород-генерирующих материалов. Установлено, что добавка ГПМ и Ni/ГПМ приводит к увеличению скорости дегидрирования в 1.5–2 раза, а выход водорода при взаимодействии композитов с раствором лимонной кислоты составляет 98%. Увеличение скорости реакции и выхода водорода при добавке ГПМ и Ni/ГПМ наряду с субмикронным размером частиц MgH_2 и увеличением количества дефектов может быть связано с образованием буферного раствора цитрат магния/лимонная кислота, который способен поддерживать требуемый для полного завершения реакции pH.

Разработан способ и создано устройство для получения компримированного водорода, которое предложено использовать в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны. Устройство обладает простой разборной конструкци-

ей, функционирует без использования дополнительных источников энергии и позволяет наполнять водородом баллоны до давления 100 атм. Запатентованный способ получения компримированного водорода заключается в проведении реакции водород-генерирующего материала, в качестве которого могут быть использованы Mg, MgH₂ или композиты MgH₂/ГПМ и MgH₂/Ni/ГПМ, с жидким реагентом – раствором лимонной кислоты – в замкнутом объеме [6].

В качестве промежуточного накопителя, способного поглощать электролизный водород при давлении ниже 1 атм и выделять его под давлением выше 2 атм, разработан металлгидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия. Водород-аккумулирующий материал, использованный для создания аккумулятора состоял из интерметаллического соединения с формулой LaNi_{5-x}Al_x (x = 0.2–0.8) или смеси, содержащей 99–90 мас.% интер-металлического соединения с формулой LaNi_{5-x}Al_x, где x = 0.2–0.8, и 1–10 мас.% никель-графенового или никель-содержащего углерод-графенового катализатора. Испытания изготовленного металлгидридного аккумулятора показали, что обратимая емкость по водороду составила 1200 л, он поглощает водород при температуре 15–20 °С и давлении 1 атм в течение 1 часа, а выделяет водород при 70–90 °С со скоростью 6–8 л/мин [7].

В докладе представлены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № АААА-А19-119061890019-5, Мегагранта № 075-15-2022-1126 и Гранта РНФ (№ 23-13-00418).

1. Арбузов А.А., Клюев М.В., Калмыков П.А. и др. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 2551673. 2015. Бюл. № 15.

2. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. № 19.

3. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения. // Патент РФ 2675882. 2018. Бюл. № 36.

4. Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А. и др. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 2748974. 2021. Бюл. № 16.

5. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., et al. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage. // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 896. Article 162881.

6. Арбузов А.А., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А. и др. Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления. // Патент РФ 2735285. 2020. Бюл. № 31.

7. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А. и др. Металлогидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия. // Заявка на полезную модель. № 2023108442 от 05.04.2023.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Фурсиков П.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Компактное и безопасное хранение и транспортировка водорода представляет собой одну из основных проблем водородной энергетики. Распространенным вариантом решения этой проблемы является аккумулирование водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов, сплавов и интерметаллидов. Данный способ наиболее перспективен по сравнению с другими способами обратимого хранения водорода в случае систем водородной энергетики малого и среднего масштабов [1, 2].

Среди водород-аккумулирующих материалов большое внимание в мире по-прежнему привлечено к магнию, что пока-

зывает многолетний неуклонный рост количества публикаций, включающих как обзорные, так и оригинальные работы по данной теме. Основным преимуществом магния является, прежде всего, высокое массовое содержание водорода в дигидриде MgH_2 (7.6 %). Однако у него имеется и ряд недостатков, среди которых одним из основных является медленная кинетика процессов сорбции-десорбции водорода, что обусловлено высокими энергетическими барьерами данных процессов и низкими значениями скорости диффузии водорода через слой гидрида магния [3].

Эффективным способом решения данной проблемы является создание новых материалов на основе магния, в которых улучшение водород-сорбционных характеристик достигается за счет введения каталитических добавок (переходные $3d$ -металлы) и изменения микроструктуры данных материалов, приводящей к уменьшению зерен фазы магния до субмикро- или наномасштаба, с одновременным увеличением протяженности межфазных границ [2]. Для целенаправленного поиска новых водород-аккумулирующих магниевых наноматериалов ценную информацию могут давать квантово-химические расчеты, особенно поскольку экспериментальные исследования субнано- и наноразмерных магниевых частиц нередко сталкиваются с техническими и принципиальными трудностями [4, 5].

В лекции обсуждаются результаты текущих работ Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в которых используются современные подходы к получению и исследованию новых водород-аккумулирующих материалов на основе магния [4–9]. Данные подходы призваны преодолеть вышеупомянутые недостатки системы магний–водород, препятствующие ее использованию на практике для обратимого хранения водорода. Их оригинальность заключается в сочетании экспериментальных исследований и теоретических квантово-химических расчетов, объектами которых соответственно являются наноструктурированные сплавы и композиты и субнаноразмерные кластеры магния. Это позволяет разграничить рассмотрение процессов, происходящих в объеме и на поверхности изучаемых материалов, определить скорость-лимитирующие стадии процессов их гидрирования (диссоциа-

ция молекул водорода на поверхности, миграция хемосорбированных атомов по поверхности, транспорт водорода в объеме, нуклеация и рост гидридных фаз, и т. д.), а также сделать заключение о роли размерных эффектов в указанных процессах.

Полученные результаты позволили выявить особенности взаимодействия водорода с изучаемыми материалами, найти в ряде случаев корреляцию между экспериментальными исследованиями и квантово-химическими расчетами, что дает возможность проводить целенаправленный поиск новых водород-аккумулирующих материалов, а также создавать на их основе устройства с улучшенными водород-сорбционными характеристиками. Так, запатентованный на основе результатов экспериментальных работ по наноструктурированным композитам на основе эвтектических сплавов Mg–Ni способ улучшения водород-сорбционных характеристик порошковой засыпки для металлгидридных аккумуляторов водорода был в 2023 году отобран Федеральной Службой по интеллектуальной собственности РФ (Роспатент) в число 100 лучших изобретений России за первое полугодие 2021 года, а полученные результаты квантово-химических расчетов допированных Ni магниевых кластеров включены в число 24 наиболее важных в мире работ по поиску корреляции между экспериментом и теорией при изучении металлических кластеров по данным спецвыпуска The Journal of Physical Chemistry A, вышедшего в 2023 году.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № АААА-А19-119061890019-5 и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

1. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Ya., Kashin A.A., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal Hydride Hydrogen Storage and Compression Systems for Energy Storage Technologies // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46, No 25. P. 13647–13657.

2. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototsky M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage

behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29212–29223.

3. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 2. С. 193.

4. Мальцев А.П., Чаркин О.П. Теоретическое моделирование реакций присоединения молекулы H_2 к магниевым кластерам $Mg_{17}L$, допированным атомами переходных $3d$ -металлов // *ЖНХ*. 2020. Т. 65, № 8. С. 1082–1091.

5. Мальцев А.П., Чаркин О.П. Теоретическое моделирование реакций экзо- и эндоэдрального гидрирования допированного магниевых кластера $Mg_{17}Ni$ // *ЖНХ*. 2021. Т. 66, № 12. Р. 1739–1747.

6. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – Graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. Art.No. 162881.

7. Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Лапшин А.Н., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Микроструктура водород-сорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем // *ЖПХ*. 2022. Т. 95, № 8. Р. 1006–1010.

8. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование магния в присутствии интерметаллического соединения Mg_2Ni // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 11. Р. 1163–1169.

9. Charkin O.P., Maltsev A.P. DFT Modeling of Reactions of Addition of H_2 Molecules to Magnesium Clusters $Mg_{17}L$ Doped with Atoms M of Transition $3d$ -Elements // *J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 125, No 11. P. 2308.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Лапшин А.Н.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Разнообразие методов физико-химических исследований позволяет современному исследователю подобрать свой подход для изучения свойств объектов. Однако в области материалов для водородной энергетики количество методов анализа несколько ограничено. Водородная энергетика в настоящее время является тем направлением, которое привлекает внимание мирового сообщества ввиду потенциальной возможности снижения углеродных выбросов при использовании водорода как энергоносителя. Тем не менее, проблемы с хранением, транспортировкой и эффективностью использования водорода остаются не до конца решенными. На сегодняшний день известны физические, адсорбционные, химические и металлгидридные способы хранения водорода [1].

Сравнительно безопасным способом хранения водорода, по сравнению с физическими методами (хранение под давлением и в сжиженном виде), представляется перевод его в химически связанное состояние. В связанном состоянии водород может находиться как в составе органических, так и неорганических соединений.

Установление химического состава органических и элементарноорганических гидридов проводится с использованием тех же методов анализа, что и для исследования состава органических соединений. Металлогидриды, в свою очередь, требуют несколько иного подхода, хотя методы исследования не являются специфическими, за малым исключением. Настоящий доклад направлен на обобщение и формулирование подходов к выбору методов исследования материалов, разрабатываемых для использования в водородной энергетике.

Изучение любого образца начинается с установления его химического состава, для чего с успехом могут применяться следующие методы:

1) Химический элементный анализ вещества, основанный на изучении продуктов сгорания образца в токе кислорода и определении их количеств, гравиметрическими или титриметрическими методами.

2) Спектральные методы анализа, использующие диапазон электромагнитного излучения от жесткого Гамма- (107 эВ) до видимого излучения – границы с инфракрасным (17 эВ) [2]. К таким методам относятся: рентгенофлуоресцентная (РФС) и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) (в том числе с индуктивно-связанной плазмой (ИСП)), атомно- абсорбционная спектрометрия (ААС), спектрофотометрия, люминесцентный анализ и другие.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС) как метод анализа основан на принципе возникновения вторичного рентгеновского излучения (или фотоэлектронной эмиссии), регистрируемого в виде спектра, соответствующего элементному составу пробы, под воздействием потока рентгеновского излучения [3]. Интенсивности аналитических линий в спектре РФС зависят от концентрации определяемого элемента в пробе и, соответственно, позволяют проводить не только качественный, но и количественный анализ.

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) представляет собой совокупность методов элементного анализа, в основе которых лежит изучение спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе [4]. Спектр АЭС представляет собой совокупность спектральных линий элементов, входящих в состав образца. Возбуждение энергетических уровней в исследуемых системах осуществляется посредством передачи энергии образцу от пламени горелки и различных видов плазмы: плазма электрической или лазерной искры, индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд и др. [5].

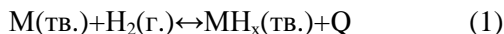
3) Масс-спектрометрические методы, относящиеся к методам определения массы собственно элементарных частиц вещества. При этом данные методы применимы для химических

соединений любой сложности: от гомоядерных молекул до высокомолекулярных соединений.

В масс-спектрометрических методах анализа образцов водород-аккумулирующих материалов используют достаточно жесткие методы ионизации: электронный удар, прямая лазерная десорбция, лазерная абляция, ионизация в тлеющем разряде, искровая ионизация и другие.

Образовавшиеся ионы фокусируются в пучок в электрическом поле и одновременно ускоряются, попадая в масс-анализатор, где ионы разделяются в соответствии с соотношением массы к заряду (m/z). Материалы для водородной энергетики в большинстве случаев представляют собой неорганические материалы, и для разделения ионов неорганических молекул вполне применим самый доступный способ разделения – квадрупольный масс-анализатор. Основным недостатком метода является низкий предел пропускания ионов с m/z не более 2000. При этом неоспоримыми достоинствами такого масс-анализатора являются высокая скорость счета ионов, высокая чувствительность, компактность, удобство в эксплуатации и низкая цена.

Однако наиболее важной характеристикой при исследовании водород-аккумулирующих соединений – металлов и интерметаллидов – являются их термодинамические свойства. Такие параметры как температура, давление водорода, количество поглощаемого водорода, энергозатраты, при которых происходят процессы поглощения/выделения водорода (уравнение 1), изучаются на установках Сивертса [6]. Установки подобного типа собираются каждой исследовательской группой самостоятельно [7, 8] исходя из таких параметров, как объемы исследуемого вещества, температура и рабочее давление водорода в системе.



В последнее время стали доступны коммерческие установки для проведения термодинамических исследований металл-гидридных систем, такие как GASPRO Gas Sorption Analyzer (Setaram Inc, США), High Temperature Hydrogen Storage Gas Adsorption Analyzer EASY-H 2420 (CIQTEK, КНР). Такие уста-

новки позволяют унифицировать результаты исследований, проведенных в разных лабораториях, тем самым, обеспечивая системный подход к изучению термодинамических характеристик и параметров металлгидридных систем.

Доклад подготовлен в рамках Госзадания (№ АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С. 5–18.

2. Бёккер Ю. Спектроскопия / М.: Техносфера, 2009. 528 с.

3. Broekaert J.A.C. Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas. / Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 2002. 375 p.

4. Dean J.R. Practical inductively coupled plasma spectroscopy / UK: John Wiley & Sons Ltd, 2005. 184 p.

5. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ / СПб.: Профессионал. 2007. 716 с.

6. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов / М.: Атомиздат, 1973. 432 с.

7. Малышенко С.П., Романов И.А. Исследование термодинамических свойств водородпоглощающего сплава $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ для систем аккумуляирования и очистки водорода // ТВТ. 2014. Т. 52. С. 415–422.

8. Карпов Д.А., Литуновский В.Н. Водородная энергетика: хранение водорода в связанном состоянии: современное состояние исследований, перспективы практического применения / СПб.: АО «НИИЭФА», 2016. 76 с.

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ: ОТ СВОЙСТВ К УСТРОЙСТВАМ

Казakov А.Н.¹, Дуников Д.О.^{1,2}, Романов И.А.¹, Блинов Д.В.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН

²НИУ Московский энергетический институт,

г. Москва, Россия

Внедрение энергосберегающих технологий, увеличение производства электроэнергии на основе возобновляемых источников энергии требует создания систем аккумулирования энергии, которые будут удовлетворять нуждам потребителей в соответствии с необходимым графиком нагрузки. Одним из перспективных путей решения этой задачи является использование водородных систем аккумулирования [1-4]. Основным преимуществом водородных систем аккумулирования энергии является возможность длительного хранения энергии без потерь.

Среди разрабатываемых новых технологий очистки и хранения водорода для автономной энергетики экономически приемлемыми и безопасными могут стать устройства и системы, основанные на использовании обратимых металлгидридов (МГ) – интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород [5, 6]. Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью варьирования их состава позволяет использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, создания термо-химических тепловых насосов и водородных компрессоров.

Использование металлгидридных систем в хранении водорода, получаемого из ВИЭ (солнечная, ветровая и биоэнергетика) делает необходимым разработку и исследование новых гидридообразующих ИМС с требуемыми равновесными давлениями, циклической стабильностью и устойчивостью к газовым примесям.

В данной работе представлены результаты разработки и исследований новых ИМС на основе LaNi_5 , а также показана практическая применимость металлгидридных систем в энергоустановках малой мощности.

Экспериментальная часть

Выплавка образцов интерметаллических соединений семейства LaNi_5 с частичным замещением элементов на Ce, Fe, Al, Mn, Sn и др. проводилась в электродуговой печи фирмы Cianflone модели 2701 с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном кристаллизаторе в аргоновой атмосфере [7]. Кристаллическая структура и фазовый состав лабораторных образцов ИМС были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE) с медным излучением. Обработку дифракционных картин проводили с использованием программного обеспечения Jana2006 и Crystal Impact Match с использованием базы данных JCPDS PDF-2. Микрофотографии металлгидридных порошков получены с помощью электронного сканирующего микроскопа Jeol 6380 LA (Jeol, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа, OXFORD (Англия).

Измерение PCT-изотерм интерметаллидов проводились с помощью метода Сивертса, модифицированного для исследования образцов большой массы, на лабораторной установке UC150 для измерения изотерм сорбции водородсодержащих материалов [8].

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ приготовленных интерметаллических соединений показал высокую однородность образцов и кристаллические структуры полученных соединений принадлежат структурному типу CaCu_5 . Замещение атомов Ni на более крупные атомы Sn и Al приводит к увеличению размеров кристаллической решетки соответствующих образцов ИМС по сравнению с кристаллической структурой LaNi_5 . Увеличение содержания Ce в составе ИМС приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки.

PCT-изотермы десорбции водорода представлены на рисунке. Частичное замещение Ni на Al, Mn, Fe значительно снижает равновесное давление водорода по сравнению с исходным

LaNi₅. Большие атомы Al, Mn, Fe относительно атомов Ni увеличивают параметры кристаллической элементарной ячейки, что приводит к увеличению межатомных пустот в кристаллической структуре. Наибольшая обратимая емкость 1.2 % масс H₂ измерена для LaNi_{4.8}Al_{0.2}.

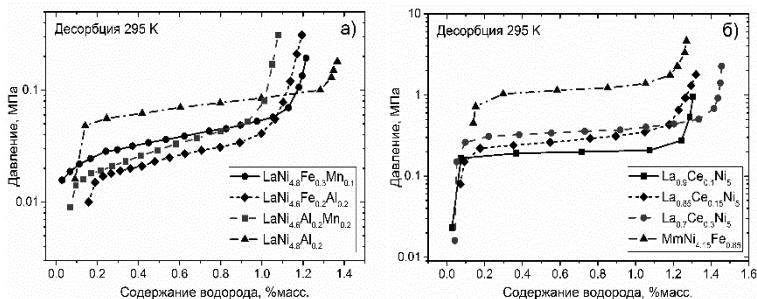


Рис. PCT изотермы ИМС АВ₅ типа при 295 К: а) низкие равновесные давления; б) высокие равновесные давления

Частичное замещение La на Ce или использование смеси редкоземельных металлов (мишметалл Mm) увеличивает равновесное давление водорода. Особое поведение сплавов, замещенных Ce, связывают с промежуточным валентным состоянием Ce (Ce³⁺, Ce⁴⁺). Сплавы La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅ и La_{0.85}Ce_{0.15}Ni₅ обладают подходящими равновесными давлениями и емкости по водороду для использования в системах длительного хранения водорода, получаемого путем электролиза с использованием энергии ВИЭ.

Практическая применимость

Сплав LaNi_{4.4}Fe_{0.3}Al_{0.3} был отобран для дальнейших исследований по очистке водорода из различных водородных смесей в реакторах проточного типа РХО-8 с номинальной емкостью 110 нл H₂, которые установлены в демонстрационную энергоустановку «H2Віорower». Эффективность разделения водородметановых газовых смесей с объемной долей водорода не более 10% сплавом LaNi_{4.4}Fe_{0.3}Al_{0.3} достигает 70% при использовании 90% полезного объема реактора.

Системы долговременного хранения водорода РХ-1 и РХА с номинальными объемами до 10 нм³ H₂ с использованием сплавов La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅ и La_{0.85}Ce_{0.15}Ni₅ отличаются эффективностью и безопасностью. Водородпоглощающие материалы могут обес-

печить выходным давлением водорода 0.15 – 0.2 МПа при комнатных условиях, что достаточно для работы топливных элементов с твердополимерными мембранами. Данные системы могут быть перспективны в качестве резервных источников энергии, а также при создании автономных энергоустановок малой мощности на основе ВИЭ (H2Smart).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00516.

1. Zoulias E I, Lymberopoulos N Hydrogen-based autonomous power systems: techno-economic analysis of the integration of hydrogen in autonomous power systems // 2008: Springer.
2. Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications // 2010, Weinheim, Germany: P. 877.
3. Малышенко С.П. Водород как аккумулятор энергии в электроэнергетике // Российский химический журнал 2005. XLI: С. 112-120.
4. да Роза А, Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие // 2010, М.: Издательский дом МЭИ. С. 704.
5. Малышенко С.П., Назарова О.В. Аккумуляция водорода // Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 8. 1988, Энергоатомиздат: М. С. 155.
6. Verbetsky V N, et al. Metal hydrides: properties and practical applications. Review of the works in CIS-countries // International Journal of Hydrogen Energy 1998. 23(12): p. 1165-1177
7. Казаков А.Н., Дуников Д.О., Борзенко В.И. Разработка методики изготовления и исследования образцов интерметаллических соединений для систем хранения и очистки биоводорода // Вестник МЭИ 2014. 3: С. 16-20.
8. Малышенко С.П., Романов И.А. Исследование термодинамических свойств водородпоглощающего сплава $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ для систем аккумуляции и очистки водорода // Теплофизика высоких температур 2014. 52(3): С. 415-422.

ТЕПЛОМАССООБМЕН В МЕТАЛЛОГИДРИДНОМ РЕАКТОРЕ ПРИ АККУМУЛИРОВАНИИ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Бездудный А.В.

Объединенный институт высоких температур РАН,
г. Москва, Россия

Актуальность создания различных систем циклического аккумулирования тепловой энергии определяется ростом интереса к энергосистемам на базе возобновляемых источников. Перспективными материалами для комплексных решений хранения тепловой энергии (ХТЭ) являются металлогидриды (МГ) – химическое соединение водорода с металлом или интерметаллическим сплавом. Главной особенностью процесса сорбции водорода является высокая теплота реакции – порядка 40 кДж/моль. В наиболее развитом направлении применения металлогидридов: хранении и очистке водорода, это является основным техническим барьером, так как низкая эффективная теплопроводность (менее 1 Вт/м*К) металлогидридной засыпки, приводит к возникновению режимов, характеризующихся кризисом массообмена. С другой стороны, эта же особенность позволяет использовать металлогидридное устройство как источник тепла при разработке системы ХТЭ.

Металлогидридные системы, рассматриваемые в качестве обратимых систем хранения тепла, способны запастись тепловой энергией с массовой плотностью до 2 МДж/кг [1]. Полезное тепло высвобождается при подаче водорода в объем металлогидридной системы. При работе металлогидридного устройства в качестве системы ХТЭ водород находится внутри замкнутого контура, поэтому его можно использовать в большом количестве циклов заряда-разряда для хранения тепловой энергии. Тепловая мощность металлогидридной системы и её температурные режимы могут быть скорректированы изменением параметров расхода газа и давления в газовой подсистеме. Регенерация системы производится при наличии внешнего источника тепла, путём нагрева металлогидрида для обеспечения реакции десорбции водорода в газовую подсистему.

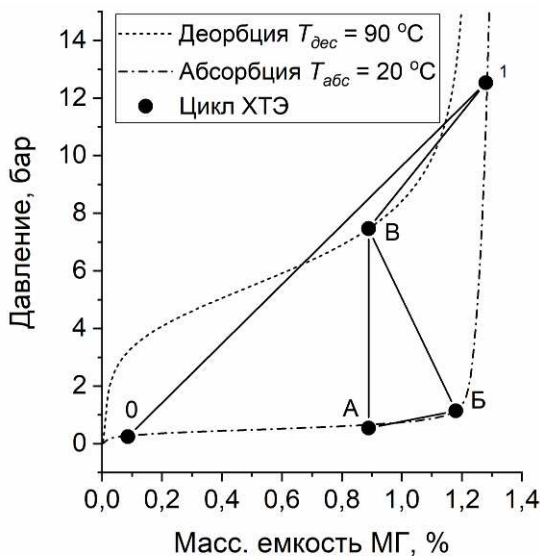


Рис. Цикл металлгидридной системы ХТЭ

Тепло, выделяющееся при поглощении H_2 , составляет

$$Q_{H_2} = n^{H_2} \Delta H = \frac{m_{MH} \Delta C}{M_{H_2}} \Delta H$$

где ΔC – разность между концентрацией водорода в точках Б и А (см. рисунок). Согласно уравнению Q_{H_2} соответствует 251 ± 25 кДж тепла, а массовая плотность энергии для металлгидридного накопителя составляет 50 ± 5 кДж/кг, а объемная плотность составляет 208 ± 20 МДж/м³ (для твердого МГ плотность 8300 кг/м³ и пористость $0,5$). Пиковая мощность составляет $6,4$ кВт, а общая тепловая энергия 233 кДж, в то время как пиковая мощность переданная теплоносителю составляет $1,05$ кВт, а тепловая энергия равна 147 кДж.

Экспериментальные результаты показывают, что стабильная циклическая работа металлгидридной системы ХТЭ с циклической плотностью хранения энергии равной 208 МДж/м³ может быть достигнута при максимальной тепловой мощности $1,05$ кВт. Динамика реакции и производительность системы могут быть значительно улучшены за счет снижения термического

сопротивления и балластной тепловой массы реактора за счет использования металлгидридных реакторов с адиабатическими стенками и облегченных теплообменников внутри МГ слоя, а также за счет внедрения эффективных внутренних теплообменников с высокой удельной поверхностью теплопередачи, для того чтобы температура теплоносителя на выходе была как можно ближе к температуре поглощения. Также необходим поиск и подбор новых составов сплавов для увеличения количества водорода, используемого в цикле, за счет использования полного плато изотермы давление-состав (с низким наклоном плато).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00927.

I. Reiser A., Begdavonic B., Schliche K. The application of Mg based metal hydrides as heat energy storage systems // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. P. 425–430.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ TiZrVNbTa С ПАЛЛАДИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ

Саввотин И.М.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет, г. Москва, Россия

В последние годы все ведущие страны мира уделяют большое внимание развитию альтернативных (возобновляемых) источников энергии. Водород считается одним из наиболее перспективных видов топлива с высокой энергетической емкостью. Однако для широкого использования необходимо решить множество проблем, среди которых выделение водорода из газовых смесей, компактное хранение и переработка для производства энергии.

Одним из способов решения данных проблем является использование высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), образованных

5 или более металлами с концентрациями, близкими к эквипотенциальным. Самым простым и наиболее распространенным методом синтеза ВЭС является дуговая плавка, но материалы, полученные таким образом, имеют окисленную поверхность, которая препятствует взаимодействию с водородом и делает необходимым применение предварительной высокотемпературной (573-973 К) активационной обработки [1].

Для многих потенциальных применений, где использование высоких температур неприемлемо, например, в системах хранения и очистки водорода сорбционного типа или металл-полимерных мембранах для выделения водорода, проблема активации должна быть устранена.

Металлы 5 группы (V, Nb, Ta) с ОЦК ячейкой обладают высокой водородопроницаемостью и являются перспективными материалами для мембранного выделения водорода. Для снижения рабочей температуры и предотвращения пассивации металлических мембран возможно применение палладиевых покрытий.

В настоящей работе был исследован сплав $Ti_{20}V_{20}Zr_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, полученный в виде микроразмерных волокон методом электролучевой плавки с капельной экстракцией расплава [2]. На полученные волокна проводили осаждение палладия методом магнетронного напыления. Изучения процессов гидридообразования проводили на установке типа Сивертса, совмещенной с калориметром Тиана-Кальве.

Палладиевые покрытия позволили исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре, максимальная сорбционная емкость составила 1,7 Н/М. Анализ калориметрических данных впервые позволил оценить зависимость энтальпии гидрирования от концентрации водорода в сплаве. Были определены три диапазона концентраций, предположительно связанных с образованием твердого раствора водорода, моногидридной и дигидридной фаз, и были определены соответствующие значения энтальпии абсорбции, составляющие примерно -100, -80 и -60 кДж/моль H_2 , соответственно. Полученные результаты подтверждают эффективность калориметрических

методов при анализе водородсорбционных свойств сложных металлгидридных систем.

1. Sow M.A., Ek G., Couzinié J.P., Perrière L., Guillot I., Bourgon J., Møller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Sahlberg M. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 667–674.

2. Zadorozhnyy V., Tomilin I., Berdonosova E., Gammer C., Zadorozhnyy M., Savvotin I., Shchetinin I., Zheleznyi M., Novikov A., Bazlov A., Serov M., Milovzorov G., Korol A., Kato H., Eckert J., Kaloshkin S., Klyamkin S. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 901. Art. 163638.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ВЕТРОЭЛЕКТРОСТАНЦИИ В СРАВНЕНИИ С СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ ДИЗЕЛЬ-ГЕНЕРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Чухин Н.И.

Объединенный институт высоких температур РАН,
г. Москва, Россия

Для электроснабжения удаленных районов, где отсутствует возможность подключения к централизованному электроснабжению, а равно плата за технологическое присоединение к электрическим сетям сетевых организаций может быть чрезмерно высока для небольших населенных пунктов, целесообразно использование возобновляемых источников энергии.

В этой работе оценена работа ветроэлектростанции (ВЭС) киловаттного уровня в одном из районов России с подходящими среднегодовыми скоростями ветра для электроснабжения небольшого населенного пункта. В этом случае необходимо предусмотреть систему аккумулирования энергии вследствие нестабильности скорости ветра как в течение суток, так и года. Для аккумулирования энергии и осуществления электроснабже-

ния в провальные периоды работы ветрогенераторов (необходимо иметь в виду и минимальную стартовую скорость ветра для их работы) обычно предусматриваются литий-ионные аккумуляторы и резервная система электроснабжения, работающая на ископаемом топливе, на практике применяют дизель-генераторные установки (ДГУ). Однако в отдаленных районах России районах доставка дизельного топлива может осуществляться только воздушными видами транспорта.

Поэтому были рассчитаны основные характеристики водородно-воздушной газотурбинной системы аккумулирования энергии для ВЭС. Эта система способна осуществлять аккумулирование электрической энергии от ветрогенераторов не только в водороде и кислороде за счет работы электролизера, но и в сжатом воздухе [1]. В провальные периоды работы ВЭС сжатый воздух из резервуара направляется в камеру сгорания, где происходит его нагрев за счет процесс сжигания водорода в кислороде. Полученная смесь высокотемпературного водяного пара с воздухом поступает в газотурбинную установку для генерации электрической энергии. Для системы аккумулирования киловаттного уровня применяют микротурбины. В настоящее время в России существуют успешные примеры разработки и применения микротурбинных технологий, например, в нефтяной промышленности [2].

В заключение, для объективного сравнения рабочих характеристик водородно-воздушной системы аккумулирования проведен расчет резервной системы электроснабжения для ВЭС на основе ДГУ и литий-ионных аккумуляторов. Сравнительные расчеты показали, что по многим показателям при долгосрочной эксплуатации ВЭС водородно-воздушная система аккумулирования энергии уже сейчас является конкурентоспособной.

1. Счастливец А.И., Назарова О.В. Водородно-воздушная газотурбинная система аккумулирования энергии // Теплоэнергетика. 2016. № 2. С. 31 – 37.

2. Проведены полевые испытания новой отечественной микротурбинной электростанции АГ100С-Т0,4 // Газотурбинные технологии. 2022. № 3 (178). С. 4–5.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ Ni-MH ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Якушин И.О.^{1,2}, Володин А.А.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Никель-металлогидридные (Ni-MH) источники тока являются более дешевыми и безопасными по сравнению с литий-ионными аккумуляторами [1, 2]. В качестве рабочего материала катода в Ni-MH источниках, как правило, используют гидроксид никеля благодаря его эффективности и низкой себестоимости. Однако данный материал имеет низкую электропроводность и низкую емкость относительно MH-электрода. Для улучшения электропроводности используют добавки углеродных наноматериалов, наилучший результат среди которых показывают углеродные нанотрубки (УНТ). Это связано с их свойствами (хорошая тепло- и электропроводность, большая удельная поверхность, устойчивость к окислению). При обычных условиях синтеза гидроксида никеля образуется его β -форма, однако при добавлении алюминия получается α -форма, обладающая лучшими емкостными характеристиками.

Целью настоящей работы является исследование удельной электропроводности и удельной емкости $NiAl(OH)_n$ -УНТ композитов, полученных соосаждением гидроксидов никеля и алюминия на поверхность углеродных нанотрубок. Также были изучены разные методики синтеза $Ni(OH)_2$ -УНТ композитов.

Получение $NiAl(OH)_n$ -УНТ композитов

Для формирования композитов были использованы углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом метана на Fe-Mo/MgO катализаторе. Диаметры нанотрубок находились в пределах 1–5 нм, а длина достигала нескольких мик-

рометров. К смеси УНТ, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ приливали дистиллированную воду при постоянном перемешивании. К полученной суспензии при нагревании добавляли рассчитанное количество NH_4OH . Осадок промывали водой, высушивали и прокаливали на воздухе при 200°C . Были получены композиты с содержанием Al 3, 5, 7 и 10 масс.%. Содержание УНТ во всех образцах составляло 5 масс.%.

Другие методики синтеза $\text{NiAl}(\text{OH})_n$ – УНТ композитов

В полученных нами ранее композитах были обнаружены свободные УНТ без частиц гидроксида на них. Для улучшения контакта между нанотрубками и частицами гидроксидов были предложены альтернативные методики получения композитов:

Прямое осаждение. К смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и УНТ добавляли дистиллированную воду. К полученной суспензии прибавляли рассчитанное количество NH_4OH при нагревании и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Ультразвуковая обработка. К смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и УНТ добавляли дистиллированную воду. К полученной суспензии прибавляли рассчитанное количество NH_4OH при нагревании и при постоянной обработке ультразвуком.

Обратное осаждение. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, а УНТ диспергировали в рассчитанном количестве NH_4OH . Полученную суспензию УНТ в аммиаке по каплям добавляли к раствору соли никеля при нагревании и постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Во всех трех методиках осадок сушили лиофильно, затем прокаливали на воздухе при 200°C и промывали на фильтре Шотта дистиллированной водой.

Исследование удельной электропроводности композитов

Удельную электропроводность композитов измеряли с помощью циклической вольтамперометрии в двухэлектродных ячейках. В ячейки с электродами диаметром 0.5 см ($S = 0.196 \text{ см}^2$) помещали навеску композита (M50 – 50 мг, M100 – 100 мг) и запрессовывали при 0.3 МПа в течение 1 мин.

Исследование удельной емкости композитных электродов

В качестве анода использовали LaNi_5 (рабочий материал электрода), порошок Ni (добавка, компенсирующая изменение объема частиц интерметаллида в процессе заряда-разряда), УНТ (электропроводящая добавка) и 5%-ную водную суспензию ПТФЭ (связующее). В качестве катода использовали композит $\text{NiAl}(\text{OH})_n$ –УНТ (рабочий материал электрода), 5%-ную водную суспензию ПТФЭ (связующее).

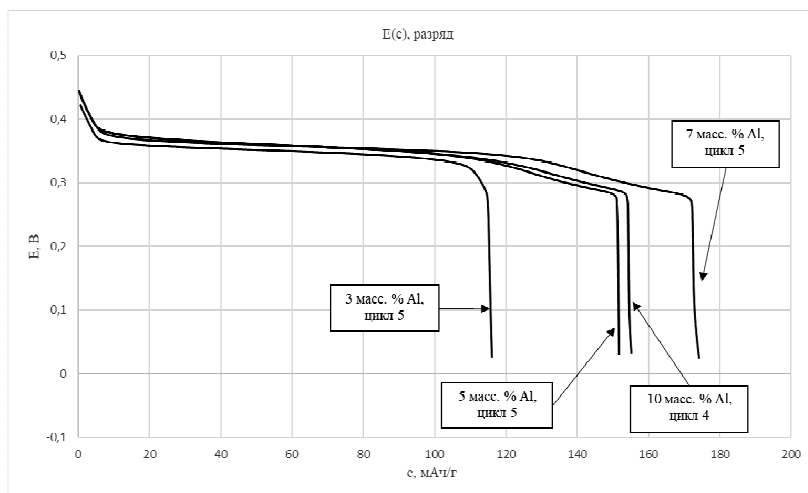


Рис. 1. Максимальная удельная емкость полученных композитов с различным массовым содержанием Al

Использовали закрытую конструкцию электродов. Для формирования электродов навески веществ разводили суспензией ПТФЭ до пастообразного состояния, наносили на пеноникелевую пластинку, высушивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов и запрессовывали при 5 МПа в течение 2 минут.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате Ellins P20X8 со следующими параметрами:

Шаг 1: Заряд – 1 мА, 20 ч.

Шаг 2: Вольтметр, 1 ч.

Шаг 3: Разряд 0,5 мА, $<0\text{В}$

Шаг 4: Вольтметр, 1 ч.

Максимальная удельная емкость исследуемых электродов составляет 175 мАч/г и достигается при содержании 7 масс.% Al в композите, что больше по сравнению с композитами, полученными механическим смешением (145 мАч/г) (рис. 1).

Выводы

Проведен синтез $\text{NiAl}(\text{OH})_n$ –УНТ композитов осаждением гидроксидов никеля и алюминия на поверхность углеродных нанотрубок. Максимальная емкость композитного электрода достигает 175 мАч/г и получена при содержании 7 масс.% Al. Предложены альтернативные методики синтеза $\text{Ni}(\text{OH})_2$ –УНТ композитов, проведен синтез и сравнение электрохимических характеристик полученных композитов. По предварительным результатам наилучшие показатели удельной емкости и электропроводности демонстрирует композит, полученный обратным осаждением.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ АААА-А19-119061890019-5) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).

1. Hannan M.A., Hoque M.M., Mohamed A., Ayob A. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges // Energy Reviews. 2017. V. 69. P. 771–789.

2. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications // Macroheterocycles. 2021. V.14, No. 2. P. 180–184.

ВЛИЯНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Нащёкин М.Д., Минко К.Б.

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

Развитие водородной энергетики требует совершенствования методов очистки и хранения водорода. В некоторых случаях использование металлгидридных (МГ) систем может быть оптимальным решением. МГ обеспечивают приемлемую скорость избирательной сорбции/десорбции водорода в широком диапазоне рабочих параметров и имеют высокую объемную плотность хранения водорода.

Одним из факторов, влияющих на протекание реакций сорбции и десорбции в МГ системах, является проницаемость (k) засыпки металлгидрида. Значение проницаемости определяет характерный линейный размер МГ засыпки, при превышении которого падение давления из-за фильтрации водорода может стать фактором, ограничивающим производительность всей системы, особенно при переходе от лабораторных систем к установкам промышленного масштаба.

В работе [1] авторы экспериментально получили диапазон значений проницаемости 0,54-0,28 мкм² при диапазоне рабочего перепада давления от 2 до 8 атм. При этом во многих современных работах, в которых рассматриваются различные конструкции МГ реакторов, часто встречается нереалистичное значение проницаемости засыпки, равное 10⁻⁸ м². Подобный подход может давать некорректные результаты, при том, что влияние проницаемости может проявиться уже при толщине МГ засыпки в 10-15 мм [2]. Важно учитывать, что даже при успешной организации условий теплопередачи в МГ слое, имеющем низкую эффективную теплопроводность, именно проницаемость может оказаться фактором, ограничивающим скорость поглощения и выделения водорода.

На сегодняшний день экспериментальные данные о проницаемости МГ засыпок, изменении ее значения в процессе сорбции практически отсутствуют. В работе [1] авторы экспериментально определили зависимость проницаемости от давления путем продувки азота через слой сплава $\text{LaNi}_{4.8}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}$ при различных давлениях. В работе [3] использован иной подход: экспериментально получена зависимость проницаемости от доли насыщения водородом для сплава $\text{MmNi}_{4.025}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.275}\text{Al}_{0.3}$.

В данной работе было проведено численное исследование влияния проницаемости на характеристики типичных конструкций МГ систем хранения и очистки водорода. Было проведено сравнение результатов расчетов со значениями проницаемости из работ [1, 3], а также со значением проницаемости $k=10^{-8} \text{ м}^2$.

Для валидации различных математических моделей в литературе часто используют данные сорбции в МГ реакторе из работы Джемни [4]. Выполненные в настоящей работе расчеты (рис. 1) продемонстрировали отсутствие влияния проницаемости на результаты моделирования при любом значении проницаемости, в том числе даже при моделировании без учета фильтрации водорода в МГ засыпке.

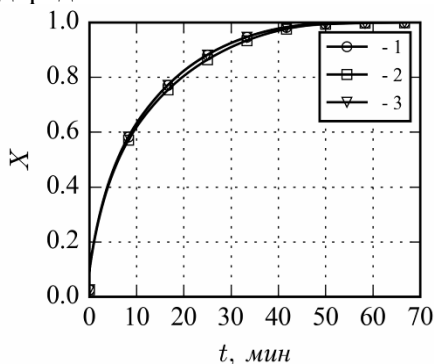


Рис. 1. Зависимость доли прореагировавшего сплава X от времени для различных значений проницаемости k : 1 – [1], 2 – [3], 3 – 10^{-8} м^2

Оценка влияния проницаемости на эффективность работы для металлгидридной системы очистки водорода проводилась на примере проточного реактора РХОП-1 [5]. Одним из основных критериев эффективности работы такого типа систем явля-

ется доля сплава, насытившегося водородом, в момент, когда потери водорода на выходе начинают резко расти (рис. 2).

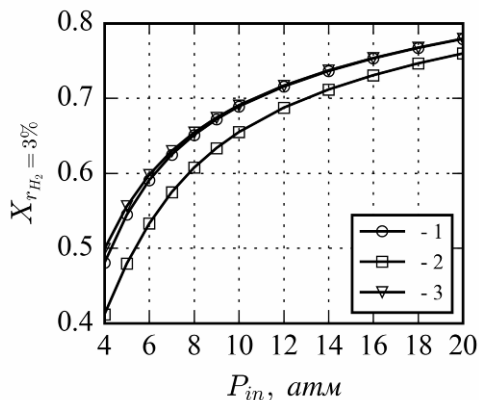


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавшего сплава в момент времени, когда потери на выходе из реактора достигают 3% от входного давления, для различных значений проницаемости k :
1 – [1], 2 – [3], 3 – 10^{-8} м^2

Видно, что в случае проточного реактора при различных значениях проницаемости результаты существенно отличаются. В случае проточного реактора проницаемость оказывает существенное влияние на перепад давления по длине реактора, который во многом определяет работу всей системы.

Таким образом, для небольших металлгидридных систем хранения водорода проницаемость не является определяющим фактором. Ввиду этого при моделировании подобного класса систем методика определения значения проницаемости не играет особой роли. Для случаев же проточных систем, где важен рабочий перепад давления, проницаемость и методика ее определения являются важным аспектом, во многом определяющим работу системы. Правильный учет величины проницаемости позволит корректно определять оптимальные значения режимных и конструктивных параметров на стадии проектирования и оптимизации систем подобного класса.

Все расчеты были выполнены с использованием CFD-кода ANES, разработанного на кафедре инженерной теплофизики ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия СП-3626.2022.1)

1. Блинов Д.В., Дуников Д.О., Казаков А.Н. Экспериментальное определение проницаемости металлгидридной засыпки сплава семейства LaNi_5 // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. С. 150–153.

2. Choi H., Mills A.F. Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications // Int. J. Heat Mass Transfer. 1990. V. 33, No. 6. P. 1281–1288.

3. Mitsutake Y., Monde M., Tanaka S., Miura S., Fujisawa A. Measurement of gas permeability for MH-Fe part. mixture column bed // J. hydrog. energy syst. soc. Jpn. 2012. V. 37. P. 262–267.

4. Jemni A., Ben S. Nasrallah, Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. P. 631–644.

5. Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Очистка водорода методом продувки через металлгидрид // Вестник МЭИ. 2012. №. 2. С. 44–49.

6. Код ANES // <http://anes.ch12655.tmweb.ru> (дата обращения: 01.03.2023).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРИДООБРАЗУЮЩЕГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА TiZrVNbTa

Король А.А.¹, Задорожный В.Ю.¹, Задорожный М.Ю.^{1,2}, Бердо-
носова Е.А.³, Степашкин А.А.¹, Саввотин И.М.³, Калошкин
С.Д.¹, Клямкин С.Н.³

¹НИТУ «МИСИС», Институт новых материалов и
нанотехнологий, кафедра физического материаловедения

²Московский политехнический университет

³Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
г. Москва, Россия

Многокомпонентные (или так называемые "высокоэнтропийные" - ВЭС) сплавы наиболее активно начали изучать относительно недавно, но эти сплавы уже обрели относительно высокую популярность и интерес к себе в научном сообществе, в большей степени вследствие уникальности приобретённых физико-механических свойств [1-4]. В работах некоторых авторов уже представлены исследования и в направлении водородсорбционных свойств таких сплавов [5]. Показано, что многокомпонентные сплавы, полученные сплавлением некоторых гидридообразующих металлов в эквимолярном соотношении, обладают высокой обратимой водородной ёмкостью, т.е. способны абсорбировать чрезвычайно большие количества водорода по сравнению с обычными и интерметаллическими соединениями (до 2,5 Н/М или до 3 вес. %) за счёт искажения кристаллической решётки и увеличения общего количества доступных для водорода тетраэдрических и октоэдрических позиций [5]. При этом, полученные значения ёмкости по водороду превышают соответствующую ёмкость как отдельных компонентов, так и интерметаллических соединений на их основе. Перспективным является использование таких сплавов в качестве дисперсных наполнителей композитных металл-полимерных мембран [6-8] или полноценной замены металлических мембран на основе палладия [9-10].

Многокомпонентный сплав эквиатомного состава TiZrVNbTa является одним из материалов, способных при синтезе формировать однофазный твердый раствор с ОЦК кристаллической решёткой и высокой обратимой ёмкостью по водороду [11]. В настоящей работе представлены результаты исследований механических и теплофизических характеристик такого сплава, полученного электродуговой выплавкой. Так, по результатам механических испытаний на растяжение установлено, что предел прочности сплава TiZrVNbTa достигает 1000 МПа, а относительное удлинение составляет около 5%. В результате исследования теплофизических свойств было выявлено, что теплоемкость исследуемого сплава близка к теплоемкости чистого палладия [12], в то время как теплопроводность в 9 раз выше, чем у LaNi₅ [13]. Также стоит отметить, что наличие элементов V группы (таких как Nb, Ta, V) с наибольшей проницаемостью для водорода является очевидным преимуществом таких сплавов при их использовании в качестве мембран или элементов мембран (например, в качестве наполнителей) в процессах очистки водорода [14]. Более того, относительно высокие значения механических характеристик этого сплава позволяют облегчить его механическую обработку (например, использовать ковку или прокатку при получении из него изделий), что в перспективе позволит получать из него, например, газоразделительные мембраны.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной программы академического лидерства «Приоритет 2030», направленной на повышение конкурентоспособности НИТУ «МИСИС» (№ К1-2022-032).

1. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Yang Y.. High-entropy alloy: challenges and prospects // Mater Today. 2016. V. 19. P. 349-362.

2. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salichev G.A., Tikhonovsky M.A. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy // Mater Lett. 2015. V. 142. P. 153-155.

3. Zou Y., Wheeler J.M., Ma H., Spolenak R.. Nanocrystalline high entropy alloys: a new paradigm in high temperature strength and stability // *Nano Lett.* 2017. V. 17. P. 1569-1574.
4. Miracle D.B., Senkov O.N.. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
5. Sahlberg M., Karlsson D., Zlotea C., Jansson U.. Superior hydrogen storage in high entropy alloys // *Sci Rep.* 2016. V. 6. P. 36770.
6. Ockwig N.W., Nenoff T.M.. Membranes for Hydrogen Separation // *Chem Rev.* 2007. V. 107, № 10. P. 4078–4110.
7. Cardoso S.P., Azenha I.S., Lin Z., Portugal I., Rodrigues A.E., Silva C.M.. Inorganic Membranes for Hydrogen Separation // *Sep Purif Rev.* 2018. V. 47. P. 229-266.
8. Zadorozhnyy M, Savvotin I, Berdonosova E, S Klyamkin, Stepashkin A, Korol A, et al. Influence of a Hydride-Forming Multi-Component Alloy on the Carbonization Behavior of Vulcanized Elastomer Composites. *Met* 2022;12, № 11. P. 1847.
9. Strugova D.V., Zadorozhnyy M.Yu., Berdonosova E.A., Yablokova My., Konik P.A., Zheleznyi M.V., et al. // Novel process for preparation of metal-polymer composite membranes for hydrogen separation. *Int J Hydrog Energy.* 2018. V. 43, № 27. P. 12146-12152.
10. Zadorozhnyy V., Soprunyuk V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Berdonosova E., Sabbotin I. et al. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation // *J Alloys Compd.* 2021. V. 866. P. 159014.
11. Zadorozhnyy V., Tomilin I., Berdonosova E., Gammer C., Zadorozhnyy M., Savvotin I., et al. // Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa. *J Alloys Compd.* 2022. V. 901. P. 163638.
12. Brandes E.A., Brook G.B.. *Smithells Metals Reference Handbook.* 7th ed. Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd; 1992.
13. Yang Y., Mou X., Zhu Z., Bao Z.. Measurement and analysis of effective thermal conductivity of LaNi₅ and its hydride under different gas atmospheres // *Int J Hydrog Energy.* 2021. V. 46, № 37. P. 19467-19477.
14. Cardoso S.P., Azenha I.S., Lin Z., Portugal I., Rodrigues A.E., Silva C.M.. Inorganic Membranes for Hydrogen Separation // *Sep Purif Rev.* 2018. V. 47. P. 229-266.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ФЕРРИТА



Никонов В.Д., Никитин С.С., Патракеев М.В.

Институт физики твёрдого тела РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Ферриты со структурой перовскита обладают смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, и хорошей стабильностью в восстановительных условиях поэтому могут использоваться в качестве функциональных материалов электрохимических устройств, в том числе в сфере водородной энергетики. Наибольший интерес представляют ферриты, содержащие второй элемент с переменной степенью окисления, поскольку он может обеспечить дополнительный вклад в перенос заряда. В данной работе исследовано содержание кислорода, ионный и электронный транспорт в $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ получен методом глицин-нитратного синтеза. Согласно результатам рентгеновской дифракции, оксид является однофазным и имеет структуру кубического перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Содержание кислорода в оксиде измерено в интервале парциальных давлений кислорода (p_{O_2}) 10^{-19} – 0.5 атм при температурах 750 – 950 °С методом кулонометрического титрования. В этих же условиях электропроводность оксида измерена четырехзондовым методом на постоянном токе.

Результаты кулонометрического титрования использованы для моделирования равновесия дефектов в оксиде, которые образуются в результате реакций окисления железа и церия и диспропорционирования заряда на ионах железа. Рис. 1 демонстрирует хорошее согласие результатов моделирования с экспериментом, поэтому концентрации кислородных вакансий, электронных и дырочных носителей заряда, полученные при расчётах, были использованы при анализе результатов измерений электропроводности.

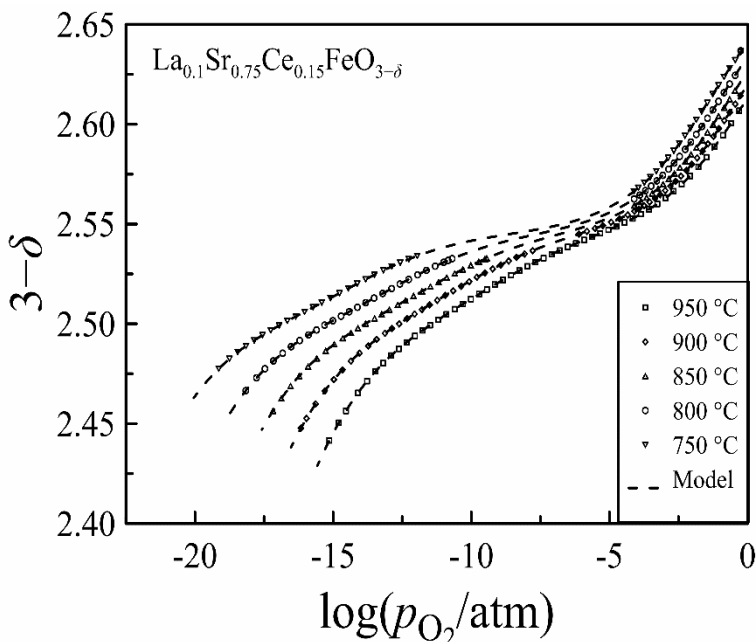
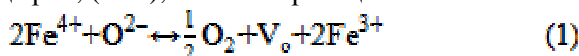


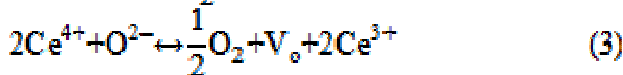
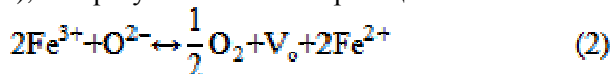
Рис. 1. Зависимость кислородной нестехиометрии от логарифма парциального давления кислорода. Символами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты расчетов.

На рис. 2 приведены изотермические зависимости электропроводности $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе. Форма изотерм является типичной для ферритов со структурой перовскита. Уменьшение проводимости в окислительных условиях с понижением парциального давления кислорода свидетельствует о доминировании дырочной проводимости, которая уменьшается вследствие уменьшения концентрации дырок, (Fe^{4+}), согласно реакции:



Достижение минимума соответствует состоянию равенства вкладов электронов и дырок в электропроводность, а увеличение проводимости при дальнейшем уменьшении p_{O_2} отражает растущую концентрацию электронов, которые, в отличие от ды-

рок, могут локализоваться как на ионах железа (Fe^{2+}), так и на ионах церия (Ce^{3+}), и образуются согласно реакциям:



Для описания электропроводности использовали модель, учитывающую вклады носителей заряда трех типов:

$$\sigma = \sigma_\text{n2} + \sigma_\text{i} + \sigma_\text{p} \quad (4)$$

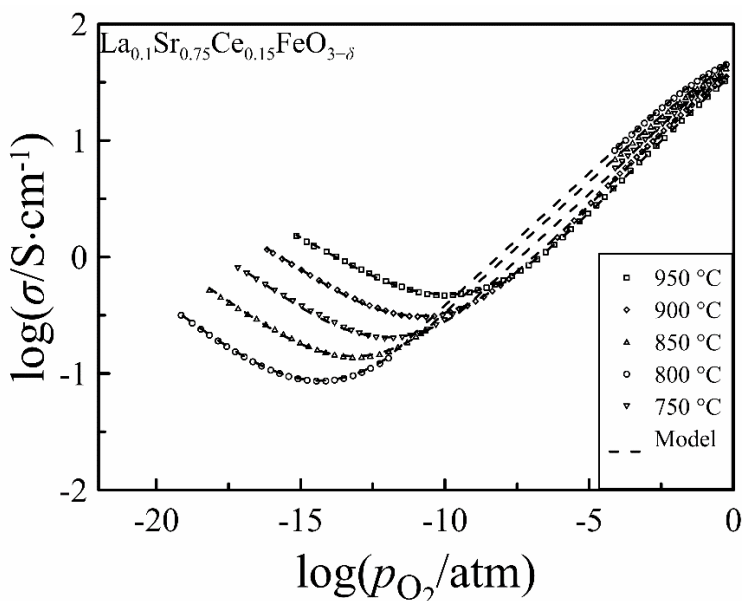


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности от парциального давления кислорода. Символами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты расчетов.

Было показано, что подвижность электронных дырок увеличивается с концентрацией кислорода в оксиде, а ее величина примерно в десять раз превышает величину подвижности электронов. Электронный перенос осуществляется в основном по каналам Fe–O–Fe, подвижность электронов, локализованных на

церии, значительно ниже подвижности электронов, локализованных на железе. Как видно из рисунка 2, результаты расчетов хорошо описывают экспериментальные данные, что говорит об адекватности предложенной модели переноса заряда.

Согласно полученным результатам, ионная проводимость оксида $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 950 °С составляет 0.47 См/см, что в несколько раз превышает ионную проводимость электролитного материала YSZ-8, который широко используется в производстве твердооксидных топливных элементов.

Таким образом, сложный оксид $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ имеет хорошие перспективы использования в качестве электродных материалов и материалов кислородных мембран.

Работа была выполнена в рамках проекта научно-образовательной группы НИУ ВШЭ No.23-00-001.

1. Nikitin S.S. et al. Impact of Cerium Content on Ion and Electron Transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 17546–17555.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЁМКОСТИ ГИДРИДА ГРАФИТА (МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФАНА)

Усманов Р.И.^{1,2}, Колесников А.И.³

¹НИУ «Высшая школа экономики», г. Москва, Россия

²Институт физики твёрдого тела РАН,

г. Черноголовка, Московская область, Россия

³Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA

В работе представлены результаты измерений теплоёмкости гидрида графита (многослойного графана) с помощью микрокалориметра Perkin-Elmer DSC 7 в диапазоне температур от 120 К до 520 К. Гидрид графита – новый углеводород, впервые синтезированный в ИФТТ РАН [1] и представляющий собой теоретически предсказанную ранее [2] фазу «графан II» 3D-

графана, состоящую из гофрированных слоев 2D-графана в «chair» модификации, упакованных в последовательности – АВАВ– (рис. 1). Пространственная группа этого многослойного графана $R\bar{6}_3mc$. Параметры его элементарной ячейки $a = 2.53 \text{ \AA}$ и $c = 9.54 \text{ \AA}$, что больше, чем параметры графита, соответственно, на 2.4 и 42 %.

Порошковый образец гидрида графита был исследован методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) при $T = 6 \text{ К}$ на нейтронном спектрометре SEQUOIA в Окриджской национальной лаборатории (США). Полученный в результате этого исследования спектр $g(E)$ плотности фононных состояний показан на Рис. 1 (справа) сплошной кривой. Там же пунктиром представлен спектр $g(E)$ однослойного графана в «chair» модификации, рассчитанный *ab initio* в работе [3]. Как видно из рисунка, кривые практически совпадают в оптической области, но заметно расходятся при низких энергиях $E < 25 \text{ мэВ}$ в акустической области, что отражается на рассчитанных кривых теплоёмкости $C_V(T)$, показанных на рис. 2.

Чтобы проверить, какой из спектров лучше соответствует динамике решётки гидрида графита, были проведены калориметрические измерения при пониженных температурах.

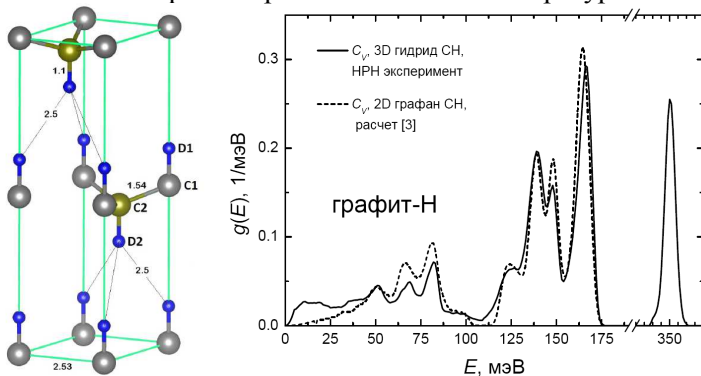


Рис. 1. Кристаллическая структура дейтерида графита [1] (слева). Плотность фононных состояний $g(E)$ в гидриде графита (справа).

Как видно из рис. 2, теплоемкость C_P гидрида графита (отрезки жирных линий) при $T > 200 \text{ К}$ хорошо согласуются с зависимостью $C_V(T)$, построенной по данным НРН, а при $T < 200$

К отклоняется от нее в сторону расчета [3]. Эффект обусловлен наличием избыточной интенсивности в спектре НРН при $E < 25$ мэВ (Рис. 2), происхождение которой пока не выяснено.

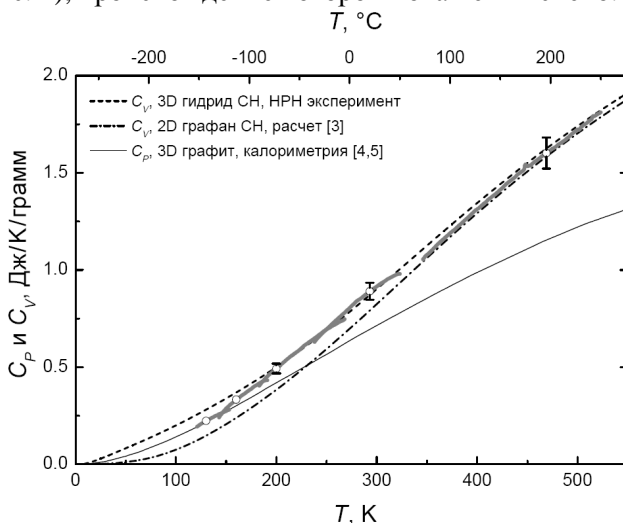


Рис. 2. Пунктирные кривые – температурные зависимости теплоемкости $C_V(T)$ при постоянном объеме для гидрида графита, рассчитанные из приведенных на рис. 1 спектров $g(E)$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 23-22-00361. Работа также частично финансировалась в рамках проекта научно-учебных групп НИУ ВШЭ (№23-00-01). Нейтронные исследования проводились на импульсном источнике нейтронов Пользовательского центра Отдела научных исследований Министерства энергетики США в Окриджской национальной лаборатории.

1. Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V. et al., Multilayer graphane synthesized under high hydrogen pressure // Carbon. 2016. V. 100. P. 465–473.
2. Wen X.D., Hand L., Labet V. et al. Graphane sheets and crystals under pressure // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2011. V. 108 P. 6833–6837.

3. Savini G., Ferrari A.C., Giustino F. First-principles prediction of doped graphane as a high-temperature electron-phonon superconductor // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. Art. 037002.
4. DeSorbo W., Tyler W.W., The specific heat of graphite from 13° to 300°K // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1660–1663.
5. Butland A.T.D., Maddison R.J., The specific heat of graphite: an evaluation of measurements // J. Nucl. Mater. 1973. V. 49. P. 45–56.

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ И ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Сафронов Г.С.^{1,2}, Громов А.Р.^{1,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²НИУ Высшая школа экономики, г. Москва, Россия

³Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Компактное и безопасное аккумулирование водорода с использованием металлгидридов является наиболее перспективным по сравнению с другими способами его обратимого хранения для систем малого и среднего масштабов [1]. Целью работы являлась разработка металлгидридных материалов и устройств для аккумулирования водорода с требуемыми характеристиками для двух различных систем:

I. Система аккумулирования электроэнергии (солнечная панель – электролизер – аккумулятор водорода – топливный элемент);

II. Система производства водорода (высокотемпературный электролизер – аккумулятор водорода – компрессор).

К материалам и аккумуляторам водорода для системы I предъявляются следующие требования: при комнатной температуре металлгидридный аккумулятор должен поглощать водород без дополнительного охлаждения и нагрева при давлении

водорода 10–13 атм со скоростью не менее 1.5 л/мин и выделять водород под давлением около 2 атм.

На основе предыдущего опыта сотрудников Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН по разработке металлгидридных материалов [2] в качестве возможных материалов для системы I были выбраны два типа интерметаллических соединений (ИМС): LaNi_5 и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$. Для определения водородсорбционных характеристик ИМС были построены изотермы сорбции и десорбции водорода для LaNi_5 (рис. 1а) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ (рис. 1б). Из данных изотерм для систем $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$ построена зависимость $\ln P$ от $1/T$ (рис. 2) и по уравнению Вант-Гоффа определены теплота и энтропия реакции гидрирования.

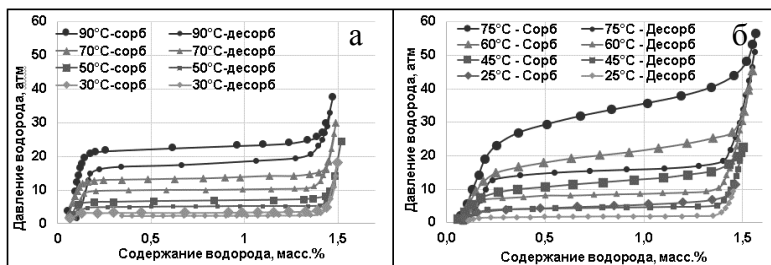


Рис. 1. Изотермы для систем $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$ (б) при различных температурах

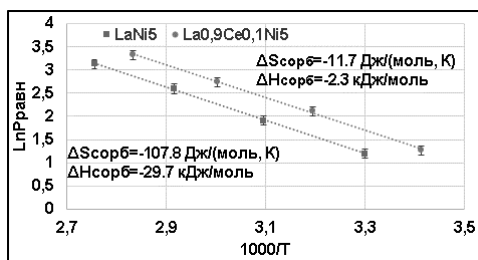


Рис. 2. Прямые Вант-Гоффа для систем $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$

Плато на изотермах (рис. 1) для сплавов LaNi_5 и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ представляет собой практически горизонтальную линию, насыщение происходит при массовой концентрации водорода в диапазоне от 1.4 до 1.5 масс. %. Для сплава LaNi_5 рав-

новесное давление на плато абсорбции равно 3.3 атм, 6.8 атм, 13.4 атм, 22.2 атм соответственно для 30°C, 50°C, 70°C и 90°C. Значения для десорбции составили 2.4 атм, 5.1 атм, 10.1 атм и 17.0 атм соответственно. Для сплава $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ равновесное давление на плато абсорбции равно 3.6 атм, 8.4 атм, 15.3 атм, 27.9 атм соответственно для 20°C, 40°C, 60°C и 80°C. Значения для десорбции составили 2.1 атм, 4.7 атм, 9.5 атм и 17.9 атм соответственно. Таким образом, в результате частичной замены La на Ce наблюдается увеличение равновесного давления, тогда как максимальное количество сорбированного водорода не изменяется. При этом тепловой эффект реакций как гидрирования, так и дегидрирования увеличился.

На основе исследованных материалов совместно с коллегами разработан металлгидридный аккумулятор с емкостью по водороду 1200 л, который был испытан в разработанной в Комплексе лабораторий водородного материаловедения системе «солнечная панель – электролизный генератор водорода – металлгидридный аккумулятор – топливный элемент» и показал высокую эффективность.

Для системы II необходим водород-аккумулирующий материал, который при низких температурах (10–20 °C) должен поглощать водород из твердооксидного генератора водорода под давлением 0.1–1.1 атм, а при температурах выше 70–90 °C должен выделять его под давлением выше 2 атм. В качестве водород-аккумулирующего материала также было выбрано семейство ИМС на основе LaNi_5 , однако для понижения равновесного давления гидридообразования, необходимого для решения поставленной задачи, часть Ni в интерметаллиде заменена на Al. Удовлетворяющим по требованиям для создания металлгидридного аккумулятора для системы II является состав $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$. Для подробного исследования водород-аккумулирующих характеристик выбранного ИМС были построены изотермы сорбции и десорбции водорода при необходимых для работы аккумулятора температурах (рис. 3).

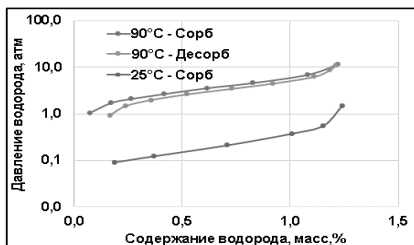


Рис. 3. Изотермы для системы $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}-\text{H}_2$ при различных температурах

По изотермам, построенным для сплава $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ (рис. 3), видно, что при 20°C поглощение H_2 происходит при давлении менее 1 атм, а при 90°C выделение H_2 – при давлении выше 2 атм. При этом предельное значение массовой концентрации водорода равняется 1.2 масс. %. Таким образом, в случае частичной замены Ni на Al наблюдается уменьшение величины равновесного давления. Для улучшения кинетики гидрирования металлической фазы и скорости разложения гидридной фазы нами предложено использовать композиты порошка интерметаллического соединения $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ с разработанными ранее Ni-графеновыми катализаторами [3, 4]. Ni-графеновый катализатор (Ni/ГПМ) был получен одновременным восстановлением смеси оксида графита и ацетата никеля в потоке водорода и представляет собой наночастицы никеля размером 50–100 нм, равномерно распределенные на поверхности графеноподобного материала. По результатам элементного анализа Ni/ГПМ содержит: С – 62.1%, Н – 2.1%, О – 16.1%, Ni – 19.7%.

Совместно с сотрудниками Комплекса лабораторий водородного материаловедения разработан металлгидридный аккумулятор низкого давления. Для обеспечения хранимого водорода в количестве 1200 л использовано 9 кг композита $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ с 1 масс. % Ni/ГПМ. Изготовленный металлгидридный аккумулятор испытан в интеграции с твердооксидным электролизным генератором и показал высокую эффективность работы.

В докладе представлены результаты работ в рамках Мегагранта № 075-15-2022-1126, научно-образовательного про-

екта НИУ ВШЭ No.23-00-001 и Программы Междисциплинарной школы МГУ "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

1. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Yu.Ya., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 13647–13657.

2. Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А., Бочарников М.С., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулирования энергии. // Ж. приклад. химии. 2020. Т. 93, № 9. С. 1332–1339.

3. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. № 19.

4. Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 2748974. 2021. Бюл. № 16.

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Ахременков Б.В.

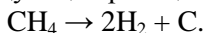
¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Для успешного внедрения водородных энерготехнологий необходимо производить водород экологически чистыми способами. Известно, источником водорода могут выступать органические и неорганические водородсодержащие соединения. С учётом того, что производство водорода из воды методом электролиза для аккумулирования энергии энергетически невыгодный процесс (при энергоёмкости 1 кг H₂ в размере 33,5 кВт ч

средние энергозатраты на производство электролизом составляют более 40 кВт ч), перспективным направлением может являться разложение метана как одного из самых распространенных энергоносителей на данный момент.

В работе приведен обзор основных известных методов осуществления бескислородного разложения метана для производства водорода и метан-водородных смесей, которые могут в дальнейшем использоваться в качестве энергоносителя

При рассмотрении вышеуказанного направления следует принимать во внимание тот факт, что в результате реакции метана с кислородом и кислородсодержащими веществами могут образовываться моно- и диоксид углерода. Т.к. эти продукты, согласно существующей таксономии, относятся к парниковым газам, большой интерес представляют методы прямого разложения метана согласно следующей реакции:



Обеспечить соответствующее протекание реакции возможно путём передачи энергии напрямую в рабочий газ, т.е. произвести термическое разложение метана. С учётом того, что температура полного разложения метана составляет порядка 1 000 – 1 200 °С, направления исследований были направлены на увеличение энерговклада в рабочий газ для повышения КПД процесса. Одним из решений поставленной задачи является пиролиз метана в плазменном потоке газа.

Разработаны электродуговые, сверхвысокочастотные и комбинированные плазмотроны, позволяющие осуществить разложение метана без закливания газового потока с КПД со степенью конверсии около 95% [1]. При этом, основной проблемой направления, является необходимость поддержания стабильных условий горения плазменного факела за счёт организации газовых потоков внутри плазмотронов, выборов оптимального режима источников сообщения энергии, а также распределения энергии в требуемых областях плазменного реактора. Стоит также отметить, что к основным достоинствам метода относят высокий потенциал масштабирования объемов производства, а также производство аморфного углерода в качестве второго продукта реакции, который также может быть задействован в промышленном производстве.

Альтернативным решением поставленной задачи является снижение температуры протекания реакции путём использования различных катализаторов. На данный момент известно о каталитических свойствах огромного числа твердо- и жидкофазных чистых веществ и соединений в комбинации с различными носителями катализатора.

Среди твердофазных катализаторов широкое распространение получили оксиды Fe, Ni, Cu, Mo и их комбинации, катализаторы на основе благородных металлов, различные модификации углерода, а также неочищенные руды, содержащих приведенные компоненты. Fe-катализаторы используются в виде оксидов без носителей на кварцевых подложках, позволяя достигать конверсии в размере до 95%, однако имеют рабочую температуру около 900 °С [2]. При использовании носителя в виде оксидов алюминия и/или кремния, возможно снизить рабочую температуру до 700–800 °С без существенных потерь в степени конверсии, а также позволяя получать многостенные углеродные нанотрубки в качестве продукта [3]. Использование чистых Ni-катализаторов вне зависимости от наличия носителя представляется малоцелесообразным ввиду их низкой эффективности, однако Ni-Fe катализаторы на носителе Al_2O_3 способны обеспечить конверсию 70% при температуре 700 °С [4]. Кроме того, использование небольших добавок Cu к Ni позволяет получать одностенные углеродные нанотрубки, однако время работы таких катализаторов снижается. Известны работы по использованию Mo в качестве добавки к Ni катализатору, что позволяет снизить рабочую температуру до 600 °С и достичь почти 100% конверсию, однако время работы таких катализаторов – 20 минут [5]. Среди благородных металлов наиболее каталитически активным является комбинация Pt и Rh, обеспечивая характеристики, близкие к таковым для Ni-Mo, однако их деактивация происходит после 40 часов. В работе [6] было изучено применение углерода в качестве катализатора и было выявлено, что наиболее активен и стабилен активированный уголь, однако при температуре 850 °С конверсия составила 35%.

Что касается жидкофазных катализаторов, то интерес представляет Ni-Vi расплав, обеспечивающий время работы более 200 часов без необходимости восстановления при конверсии

около 95% [7]. Другие расплавы, за исключением Ga, имеют конверсию меньше, и в открытых источниках информации об их времени до деактивации известно недостаточно.

Особенность организации процесса независимо от вида катализатора приводит к его зауглераживанию, что является одной из причин его деактивации. Принимая во внимание необходимость регенерации и/или восстановления катализатора чистым водородом, метаном или их смесью, интерес представляет комбинация плазменного пиролиза метана и использование полученной метан-водородной смеси в каталитическом процессе, нивелируя технологические особенности каждого метода, в том числе позволяя получать углерод более сложных конфигураций.

Тем не менее, обе вышеописанные группы методов в одностадийных даже связанных процессах не могут обеспечить давление, достаточное для дальнейшего компримирования, а также полное разложение метана до водорода и углерода. В связи с этим, особый интерес представляет металлгидридный способ выделения водорода из газовых смесей, основанный на способности некоторых металлов, сплавов и интерметаллических соединений избирательно поглощать водород с образованием гидридных фаз, из которых при нагревании выделяется высокочистый водород [8].

Работа выполнена в рамках Мегагранта № 075-15-2022-1126.

1. Schneider S., Bajohr S., Graf F. et al. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. // ChemBioEng Rev. V. 7. P. 150–158.

2. Konieczny A., Mondal K., Wiltowski T. et al. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 264–272.

3. Al-Fatesh A.S., Ibrahim A.A., AlSharekh A.M. et al. Iron catalyst for decomposition of methane: Influence of Al/Si ratio support. // Egyptian J. Petroleum. 2018. V.27. P. 1221–1225.

4. Wang G., Jin Y., Guojuan L. et al. Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst. // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4448–4456.

5. Hirose T., Ozawa Y., Nagai M. Preparation of a Nickel Molybdenum Carbide Catalyst and Its Activity in the Dry Reforming of Methane. // *Chin. J. Catal.* 2011. V. 32. P. 771–776.
6. Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. // *Catal. Commun.* 2001. V. 2. P. 89–94.
7. Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A. et al. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. // *Science*. V. 358. P. 917–921.
8. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A. et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13647–13657.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Материалы лекций	6
Абдуллаев М.Г. Гидрирование 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих нанокompозитных катализаторах	6
Авилова И.А., Черняк А.В., Трошин П.А., Волков В.И. Самоорганизация производных фуллеренов в растворах по данным ЯМР	16
Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Люминесцентные мезогенные наноматериалы на основе триамина и его аналогов	20
Бричкин С.Б. Коллоидные квантовые точки перовскитов для устройств нанофотоники	24
Волков В.И., Слесаренко Н.А., Тарасов В.П., Черняк А.В. Гидратация и подвижность однозарядных катионов в сульфокатионообменных мембранах нафион	27
Глуховской Е.Г., Миронюк В.Н., Гавриков М.В., Каратышова Т.Я., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Плавающие слои и тонкие пленки производного порфирина «push-pull» типа	31
Емельянов Н.А., Фролова Л.А., Трошин П.А. Сканирующая ближнепольная ИК-микроскопия в исследовании наноматериалов	35
Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Рыбкин А.Ю., Козлов А.В., Сизов Л.Р., Горячев Н.С., Солдатова Ю.В., Полетаева Д.А., Файнгольд И.И. Направленный дизайн наночастиц на основе разветвленных сополимеров N-винилпирролидона и гидрофобных биологически активных соединений для биомедицинских приложений	37

Курьяков В.Н.	41
Прямой метод измерения численной концентрации наночастиц в жидких средах. Российский прибор на основе ультрамикроскопа	
Лужков В.Б.	44
Силовые поля молекул и углеродных наноматериалов	
Орлов В.Ю.	46
Структура наноразмерной поверхности твердофазных компонентов реакций как базис формирования комплекса физико-химических и биологических характеристик	
Шестаков А.Ф.	50
Дизайн электродных материалов на основе органических каркасных полимеров	
Шилов М.А., Смирнова А.И., Бурков А.А., Дьячкова Т.П., Усольцева Н.В.	52
Углеродные наномодификаторы сдвигового течения пластичных смазочных материалов	
Шульга Ю.М., Баскаков С.А.	55
Влияние небольших (0.1-1.5 вес. %) добавок оксида графена на свойства пленок из водной дисперсии полиуретана	
Ярошенко О.В., Хатмуллина К.Г.	56
Электролитные системы на основе ионных жидкостей и наночастиц: самоорганизация и перспективы использования	
Материалы докладов	61
Баймуратова Р.К., Андреева А.В., Корчагин Д.В., Джардималиева Г.И.	61
Функциональные металл-органические каркасы на основе оксо-центрированных полиядерных комплексов: получение, строение и физико-химические свойства	
Баймуратова Г.Р., Якущенко И.К., Ярошенко О.В.	63
Нанокompозитный катодный материал на основе гексаазатриафтилена для литиевых аккумуляторов	

- Баскаков С.А., Мумятова В.А., Красникова С.С., Баскакова Ю.В., Альперович А.В., Шульга Ю.М.** 67
 Антибактериальные свойства аэрогеля из восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами серебра
- Бизина Е.В., Ефросинина А.В., Ермолаева Т.Н.** 68
 Применение нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и молекулярно импринтированных полимеров «ядро-оболочка» в пьезоэлектрических сенсорах для определения макролидных антибиотиков
- Бугорская Д.И., Алемасова Н.В., Волкова Г.К., Сухова С.Р., Савоськин М.В.** 73
 Преобразование структуры приготовленных по методам Броди и Хаммерса оксидов графита при их высушивании
- Гадомская А.В., Певцов Д.Н., Товстун С.А.** 76
 Резонансный перенос энергии между нанокристаллами InP/ZnS
- Гиричева Н.И., Федоров М.С., Смирнова А.И., Филиппов И.А., Жарникова Н.В., Аكوпова О.Б., Усольцева Н.В.** 78
 Межмолекулярные взаимодействия в системах немезогенного производного тристриазолотриазина с алкилокси-замещенными бензойными кислотами
- Губарева А.В., Курилов А.Д., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Чаусов Д.Н.** 82
 Электрофизические свойства тридецилата холестерина, допированного азотсодержащими малослойными графитовыми фрагментами
- Гулиева Т.М., Курбанова Н.И.** 84
 Свойства металлосодержащих нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука

- Джабиева З.М., Савиных Т.А., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С.** 87
 Фотокаталитическое восстановление CO_2 до H_2 , CO , CH_4 на поверхности окисно-титанового полупроводника с осажденными наночастицами платины и меди
- Дырварь А.П., Максименко Д.С., Розметов А.А., Сябетова К.К., Магдалинова Н.А., Ключев М.В.** 91
 Палладийсодержащие аминированные активированные угли: гидрирование ароматических нитросоединений
- Жарникова Н.В., Аكوпова О.Б., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.** 95
 Синтез и мезоморфизм звездообразных производных тристриазолотриазина с вариацией алкокисзаместителей
- Зошик М.М., Сафронова М.А., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.** 99
 Влияние неорганических солей и наночастиц оксида меди (II) на вязкость жидких кристаллов лецитина
- Калашян А.Р., Орлов В.Ю.** 103
 Формирование композита на основе полиэтилентерефталата и функционализированных УНТ
- Калашян А.Р., Орлов В.Ю., Корцов А.А.** 107
 Развитие привитых групп УНТ на основе замещения активированных фрагментов периферии
- Капашаров А.Т., Малков Г.В., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю., Бадамшина Э.Р.** 110
 Влияния модифицирующих добавок полифениленсульфона на физико-механические свойства эпоксидных композитов
- Каратышова Т.Я., Миронюк В.Н., Гавриков М.В., Глуховской Е.Г.** 112
 Свойства плавающих слоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Шеффера на основе смеси полианилина и арахиновой кислоты

- Кашапов Д.Р., Галушко А.А.** 114
 Определение спектральной зависимости коэффициента экстинкции ансамбля коллоидных квантовых точек фосфида индия
- Комиссарова Е.А., Куклин С.А., Емельянов Н.А., Фролова Л.А., Трошин П.А.** 116
 Органические сопряженные сополимеры как перспективные дырочно-транспортные материалы для высокоэффективных перовскитных солнечных батарей
- Конаков А.О., Дмитриева М.В., Горьков К.В., Золотухина Е.В.** 119
 Бактериостатический эффект композиционных покрытий на основе алкидной краски и органо-неорганического гибридного материала йодид меди-полипиррол
- Курьяков В.Н.** 123
 Наноразмерные водные дисперсии n-алканов как основа для создания фазовопереходных материалов. Получение и физико-химические свойства
- Левченко И.Н., Владимиров Г.К., Володяев И.В.** 127
 Моделирование термодинамических параметров активированной кумарином С-314 хемилюминесценции под действием комплекса цитохрома С с кардиолипином
- Леженин В.Е., Морозов И.В., Орлова Т.Н.** 129
 Методы формирования и идентификации биоактивности центров на поверхности инертных медицинских материалов
- Лочин Г.А., Певцов Д.Н.** 133
 Измерение фотоэлектрических характеристик проводящих слоёв ККТ CsPbBr₃
- Магдалинова Н.А., Новикова К.С., Ключев М.В.** 135
 Гидрогенизационное аминирование алифатических альдегидов DL-аланином

- Магдалинова Н.А., Ярышева А.А., Клюев М.В.** 138
Палладийсодержащие аминированные активированные угли: гидрирование органических соединений с кратными связями
- Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Филиппов Д.Д., Яковенко А.А., Леонтьев П.С.** 141
Разработка и оптимизация метода получения наноразмерного силиката магния
- Мамедова Г.Г., Курбанова Н.И.** 144
Исследование свойств нанокompозитов на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления с металлсодержащими нанонаполнителями
- Мещерякова А.А., Титов С.А., Томина Е.В., Соловьёва А.А.** 147
Исследование сорбционных свойств наноразмерного феррита никеля в отношении 2,4-динитрофенола
- Михеев А.В., Паллаева Т.Н., Бурмистров И.А., Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Попова В.К., Дмитриенко Е.В., Артемов В.В., Хмеленин Д.Н., Букреева Т.В., Трушина Д.Б.** 148
Включение доксорубина и наночастиц оксидов железа в пористые сфрические частицы карбоната кальция
- Мозгова В.А., Бичан Н.Г.** 152
Координация фуллеро[60]пирролидина порфирином кобальта(II) с дендримерным ветвлением
- Насиров П.Д., Новикова С.А., Мухина И.В., Бондаренко Г.А., Грибова Е.Д.** 156
Микроволновой синтез и модификация углеродных точек для использования в качестве меток в биоанализе
- Нгуен Хю Тунг, Пятернева А.С., Черякова Е.И., Мурашова Н.М.** 159
Микроэмульсии лецитина с различными растительными маслами для медицинского применения

- Никитин К.С., Мамардашвили Н.Ж., Мальцева О.В., Казак А.В., Марченкова М.А.** 163
 Стабильность плавающего слоя и пленок Ленгмюра-Шеффера 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина
- Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б., Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф.** 167
 Замедленная флуоресценция допированных нанокристаллов фосфида индия
- Пирогов М.А., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Рехман З.А., Колодкин М.А.** 169
 Исследование влияния соотношения железосодержащих прекурсоров на микроструктуру наночастиц берлинской лазури
- Рабенок Е.В., Гапанович М.В.** 172
 Исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в твердых растворах $Ag_{1-x}Cu_xGaSe_2$ ($0 \leq x \leq 1$)- новых материалах для фотолиза воды
- Радина А.Д., Квашнин А.Г.** 176
 Исследование высшего бориды вольфрама для гетерогенного катализа
- Ракитин В.В., Бакланова У.Р., Гапанович М.В., Дремова Н.Н.** 179
 Особенности формирования нанотрубок CdTe в процессе электрохимического осаждения
- Самохвалов А.В., Миронова А.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.** 183
 Олигонуклеотидные рецепторы и их комплексы с наночастицами как средства определения микотоксинов
- Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В.** 187
 «Жидкофазная терапия» на границе электрод / нанокompозитный полимерный электролит

- Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Слесаренко А.А., Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В.** 191
Изучение ионной и молекулярной подвижности в нанокompозитном полимерном электролите методом ЯМР
- Тарасюк И.А., Вашурин А.С.** 195
Органомодифицированные кремнеземы в качестве носителей для фталоцианиновых комплексов и их применение в катализе
- Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В.** 197
Квантово-химическое моделирование взаимодействия органических катодных материалов с жидкими электролитами, связь с экспериментом
- Товстун С.А.** 201
Расчёт поглощения нанокристаллов InP/ZnS из диэлектрических функций полупроводников
- Филиппов Д.Д., Пирогов М.А., Блинов А.В., Тараванов М.А., Маглакелидзе Д.Г.** 203
Изучение механизма гидрофобизации микросфер диоксида кремния смоляными кислотами
- Швалюк Д.Н., Шеляпина М.Г., Зверева И.А.** 205
Подбор оптимального гибридного функционала для расчёта ширины запрещенной зоны оксидов титана
- Вторая молодежная школа для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии»** 209
- Тарасов Б.П.** 210
Водородные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации
- Лотоцкий М.В.** 215
Металлогидридные технологии: новые материалы и энергоустановки

Tolj I.M.	220
Water and heat management of pem fuel cells	
Davids M.W., Lototsky M., Pasupathi S.	225
South African hydrogen program and metal hydride related activities at HySA Systems Centre of Competence based at University of the Western Cape	
Клямкин С.Н., Булычев Б.М.	229
Получение и хранение водорода: новые материалы и технологии	
Дуников Д.О.	231
Тепломассообмен в металлгидридных системах	
Лысков Н.В.	236
Особенности работы и конструкции твердооксидных топливных элементов	
Шмыглева Л.В., Бельмесов А.А., Баранов А.А., Левченко А.В.	238
Развитие водородно-воздушных топливных элементов в России	
Герасимова Е.В.	239
Возможности математического моделирования для предсказания работы водных электролизеров и топливных элементов	
Володин А.А.	241
Современные материалы для металлгидридных источников тока	
Арбузов А.А.	245
Металлогидрид-графеновые композиты для водородной энергетики	
Фурсиков П.В.	249
Экспериментальные и квантово-химические исследования металлгидридных наноматериалов	
Лапшин А.Н.	253
Физико-химические методы исследования материалов для водородной энергетики	

- Казакон А.Н., Дуников Д.О., Романов И.А., Блинов Д.В.** 257
 Металлогидридные материалы для водородных технологий: от свойств к устройствам
- Бездудный А.В.** 261
 Тепломассообмен в металлогидридном реакторе при аккумулировании тепловой энергии
- Савотин И.М.** 263
 Термохимический анализ гидрирования высокоэнтропийных сплавов TiZrVNbTa с палладиевым покрытием
- Чухин Н.И.** 265
 Применение водородно-воздушной системы аккумулирования энергии ветроэлектростанции в сравнении с системой на основе дизель-генераторных установок
- Якушин И.О.^{1,2}, Володин А.А.** 267
 Композитные материалы на основе гидроксида никеля с углеродными нанотрубками для Ni-MH источников тока
- Нащёкин М.Д., Минко К.Б.** 271
 Влияние проницаемости на процессы сорбции/десорбции в металлогидридных системах хранения и очистки водорода
- Король А.А., Задорожный В.Ю., Задорожный М.Ю., Бердоносова Е.А., Степашкин А.А., Савотин И.М., Калошкин С.Д., Клямкин С.Н.** 275
 Исследование механических и теплофизических свойств гидридообразующего многокомпонентного сплава TiZrVNbTa
- Никонов В.Д., Никитин С.С., Патракеев М.В.** 278
 Исследование кислородной нестехиометрии и электропроводности феррита $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$
- Усманов Р.И., Колесников А.И.** 281
 Калориметрическое исследование теплоёмкости гидроксида графита (многослойного графана)

Сафронов Г.С., Громов А.Р.	284
Разработка металлгидридных материалов для водородного аккумулирования электроэнергии и производства водорода	
Ахременков Б.В.	288
Термические методы разложения метана для производства водорода	

«ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

IX Всероссийская школа-конференция

молодых ученых

и

«ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ»

Вторая молодёжная школа

для студентов, аспирантов и молодых ученых

Россия, Иваново, 20–23 июня 2023 г.

Директор издательства Л.В. Михеева

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 06.06.2023 г.

Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага писчая. Печать плоская. Заказ № 18.

Усл. печ. л. 17,7. Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»

153025 Иваново, ул. Ермака, 39

(4932)93-43-41 E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru

E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru

ООО «Принткарт». 153045 Иваново, м. Афанасово,

ул. Новосельская, 5

50



ИВАНОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ОСНОВАН В 1973

Иваново
2023