

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ОТЧЕТ

о деятельности Научного Совета РАН по неорганической химии

за 2021 год

Председатель Совета, академик

Н.Т. Кузнецов

Ученый секретарь Совета, к.х.н.

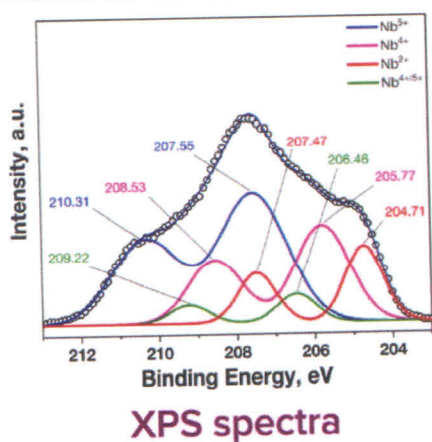
Г.А. Бузанов

Москва

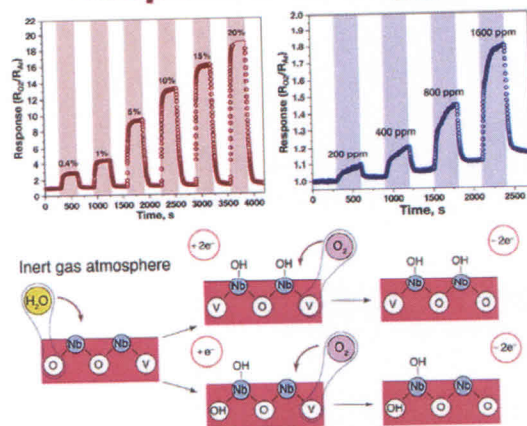
2021

Разработан метод получения высокодисперсного порошка оксида ниобия и формирования газочувствительной пленки в составе хеморезистивного газового сенсора. Установлено, что синтезированные наночастицы орторомбического Nb_2O_5 размером 41.0 ± 2.5 нм содержат ниобий в степенях окисления +V, +IV и +II, а также кислородные вакансии в кристаллической структуре. Показано, что хеморезистивный слой Nb_2O_5 обладает высокой селективностью при детектировании кислорода и сероводорода. В частности, отмечен высокий и воспроизводимый отклик на 0.02–20% O_2 (1.1–19.0) при очень низкой для кислородных сенсоров температуре детектирования 200°C , что важно для создания энергоэффективных газовых сенсоров, в том числе, для встраивания их в портативные электронные устройства. При более высокой рабочей температуре 250°C для Nb_2O_5 установлена высокая чувствительность к низким концентрациям сероводорода 4–100 ppm (отклик составил 1.2–6.6), являющегося одним из наиболее токсичных газообразных аналитов. Детально изучено влияние влажности на форму и величину хеморезистивных откликов. ИОНХ РАН (Акад. Н.Т. Кузнецов, чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянов, А.С. Мокрушин, Т.Л. Симоненко, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Ф.Ю. Горобцов)

Nonstoichiometric Nb_2O_5



Response to oxygen



Рентгеновский фотоэлектронный спектр образца нестехиометрического оксида ниобия и схематическое изображение принципа работы наноматериала на его основе

Публикации:

A.S. Mokrushin, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, N.C. Kadyrov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Chemoresistive gas-sensing properties of highly dispersed Nb₂O₅ obtained by programmable precipitation, *J. Alloys Compd.* 868 (2021) 159090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>.

На примере ряда трехъядерных карбоксилатных молекулярных Zn–Ln комплексов общей формулы [Zn₂Ln(NO₃)(phbz)₆(L)₂] (Ln = Eu, Gd и Tb, где phbz - анион 4-бифенилкарбоновой кислоты, и L - пиридин, 2,3-лутидин или 2,2-бипиридин) изучено влияние концевых N-донорных ароматических лигандов на сенсбилизацию и эмиссию ионов лантаноидов. Показано, что гетерометаллические Zn₂Eu и Zn₂Tb соединения обладают яркой металлоцентрированной люминесценцией с квантовыми выходами до 62%, что делает эти перспективными для создания новых люминесцентных материалов для электроники. ИОНХ РАН. (акад. РАН Ерёменко И.Л., Кискин М.А., Сидоров А.А.)

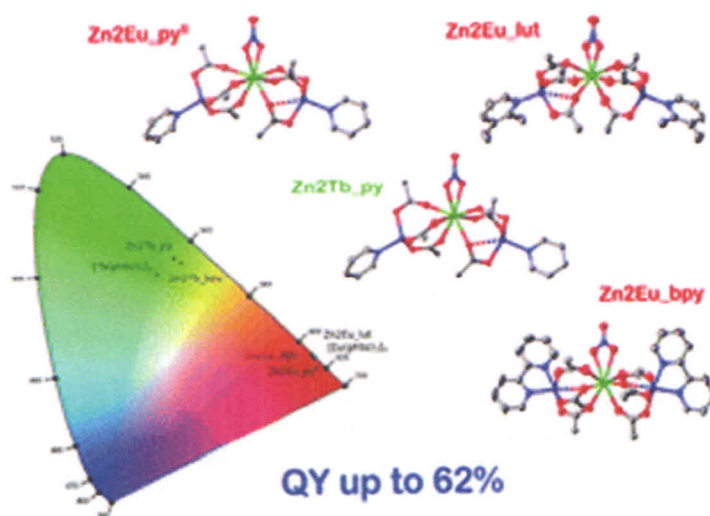


Рис. Спектр люминесценции и структуры полученных координационных соединений

Публикации:

The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn_2Ln ($Ln = Eu, Tb$) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions. S.N. Melnikov, I.S. Evstifeev, S.A. Nikolaveskii, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. *New J. Chem.*, 2021, 45, 13349-13359. DOI 10.1039/D0NJ05994C

Разработаны низкотемпературные методы синтеза катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов - гидротермальный и реологический, которые являются более безопасными и экономически выгодными по сравнению с существующими. Осуществлен синтез и изучены свойства ряда соединений нового класса катодных материалы на основе смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ для натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Данные материалы обладают высокими энергетическими характеристиками и являются более безопасными за счет сильной связи кислорода в решетке по сравнению с известными оксидами. Исследованы процессы заряда-разряда соединений в Na и Li электрохимических ячейках. Показана возможность применения смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ в качестве активной составляющей электродов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов. ИХТТМ СО РАН (к.х.н. Косова Н.В., к.х.н. Шиндров А.А.)



Рис. Условия синтеза катодных материалов.

Публикации:

1. A.A. Shindrov, A.A. Kabanov, N.V. Kosova. Crystal structure and electrochemical properties of phosphosulphate $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ // MATEC Web of Conferences. 2021. V. 340. P. 01012.
2. N.V. Kosova, A.A. Shindrov. Mixed-anion electrode materials for Na- and Li-batteries. Review. // Energy Storage Materials. 2021. V. 42. P. 570–593

Предложен новый подход к переработке отработанных ионообменных фенольных смол, селективных к радионуклидам цезия. Процесс переработки включает растворение с последующим гидротермальным окислением (ГТО) в проточном реакторе. На примере резорцинформальдегидной смолы (РФС) показано, что последовательная обработка катионита растворами азотной кислоты и гидроксида натрия при оптимальных концентрациях 3–5 моль/л и 1 моль/л соответственно приводит к образованию растворов, содержащих сложную смесь карбоновых кислот и коллоидов. Глубокое и быстрое окисление коллоидов, ароматических соединений и многоосновных кислот до ацетат-ионов с удалением более 85 % органического углерода достигается в процессе гидротермального окисления при температуре от 235°C и

соотношении H_2O_2 : органический углерод от 1,25 моль/г. ИХ ДВО РАН
(Паламарчук М.С., Егорин А.М., Братская С.Ю.)

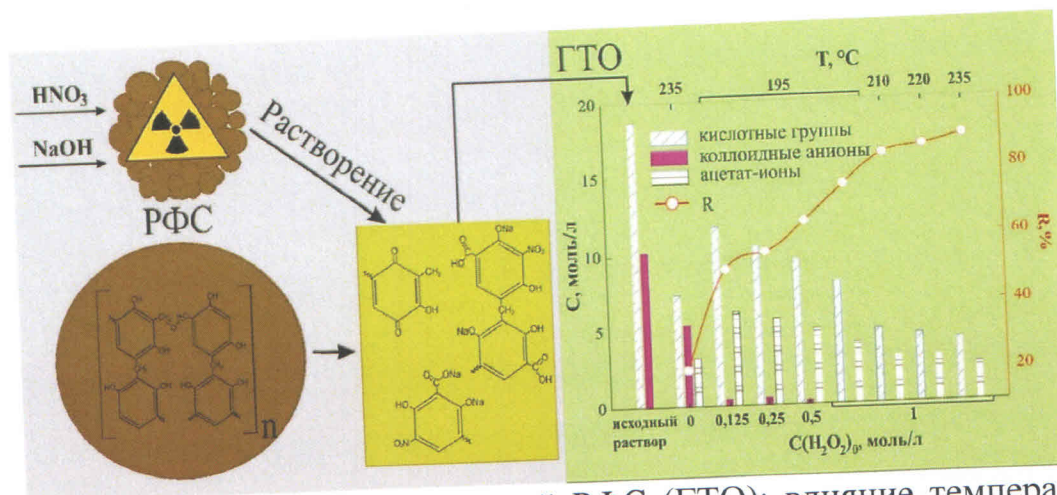


Рис. Схема переработки отработанной РФС (ГТО): влияние температуры и концентрации H_2O_2 на эффективность минерализации (R) органического углерода и состав полученных растворов.

Публикации:

1. Palamarchuk M., Egorin M., Golikov A., Trukhin I., Bratskaya S. Hydrothermal oxidation of pre-dissolved resorcinol-formaldehyde resins as a new approach to safe processing of spent cesium-selective organic ion-exchangers // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 416. # 125880. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125880. (Q1, IF=10.588)
2. Паламарчук М.С., Егорин А.М., Братская С.Ю. Способ переработки отработанных резорцинформальдегидных ионообменных смол, применяемых для очистки ЖРО от радионуклидов цезия. 2021. Патент РФ № 2755362. Бюлл. № 26.

Синтезированы (гидротермальным методом) уникальные материалы на основе допированного никелем и цинком $TiO_2(B)$, состоящие из мезопористых нанолент с удельной площадью поверхности, достигающей $110 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор до $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Легирование $TiO_2(B)$ никелем и цинком сопровождается увеличением объема элементарной ячейки до 4 %. Введение никеля и цинка приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны $TiO_2(B)$ от 3,28 эВ до, соответственно, 2,70 и 3,21 эВ. Проводимость никель- (до $2,24 \cdot 10^{-8} \text{ См/см}$) и цинксодержащего (до $3,29 \cdot 10^{-9} \text{ См/см}$) диоксида титана выше, чем у

немодифицированного образца $\text{TiO}_2(\text{B})$ ($1,05 \cdot 10^{-10}$ См/см). По результатам тестирования материалов в ячейках литий- и натрий-ионных аккумуляторов обнаружен положительный эффект от допирования $\text{TiO}_2(\text{B})$ никелем и цинком. Так, в литиевых ячейках, при концентрации никеля равной 5 ат. %, $\text{TiO}_2(\text{B})$ показывает емкость на уровне 175 мА·ч/г после 100-кратного циклирования при плотности тока 50 мА/г. Соответственно, на образцах из недопированного и цинксодержащего $\text{TiO}_2(\text{B})$ получено около 140 и 150 мАч/г. В условиях высокой токовой нагрузки 1,8 А/г Ni-допированный $\text{TiO}_2(\text{B})$ сохраняет обратимую ёмкость на уровне 105 мА·ч/г. В натриевых ячейках Ni-содержащий $\text{TiO}_2(\text{B})$ продемонстрировал устойчивое циклирование с удельной емкостью около 100 мА·ч/г после 50 циклов при токовой нагрузке 35 мА/г. ИХ ДВО РАН (Опра Д.П., Гнеденков С.В., Соколов А.А., Сергиенко В.И.)

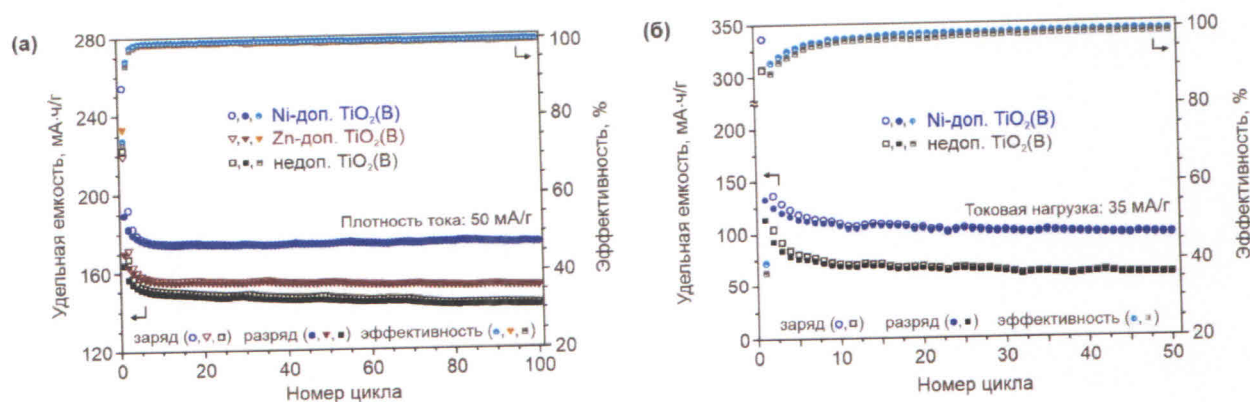


Рис. Циклирование электродов из Ni- и Zn-допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ в ячейках литий- (а) и натрий-ионных (б) аккумуляторов

Публикации:

Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Yu., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanobelts by doping with nickel and zinc // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. # 1703. DOI: 10.3390/nano11071703. (Q1, IF=5.076)

Разработаны научные основы создания фольги для глубокой очистки водорода. Выбор элементного состава сплава Pd- 55ат.% Cu является экономически привлекательным, поскольку вовлекает побочные продукты переработки палладиевых катализаторов и в то же время обеспечивает максимальную скорость упорядочения структуры. Особенность выбранной системы, по сравнению с чистым и легированным палладием заключается в отсутствии образования гидридов и, соответственно, не происходит дилатации, что повышает надежность мембраны (устойчивость к воздействию сопутствующих газов). Предложены режимы процесса прокатки и последующей термообработки и способ предельной очистки поверхности фольги для повышения ее каталитической активности и водородопроницаемости, развиты представления о структурной организации твёрдого раствора, упорядочивающегося по типу В2. Предложен вариант создания композиционной мембраны, позволяющей кратное уменьшение толщины селективного слоя и повышение производительности. ИМЕТ РАН, ВГУ (академик РАН Иевлев В.М., к.ф.-м.н. Донцов А.И., к.ф.-м.н. Прижимов А.С., с.н.с. Рошан Н.Р., м.н.с. Горбунов С.В.)

Табл. Водородопроницаемость: сравнительные данные для $T = 620 \text{ K}$

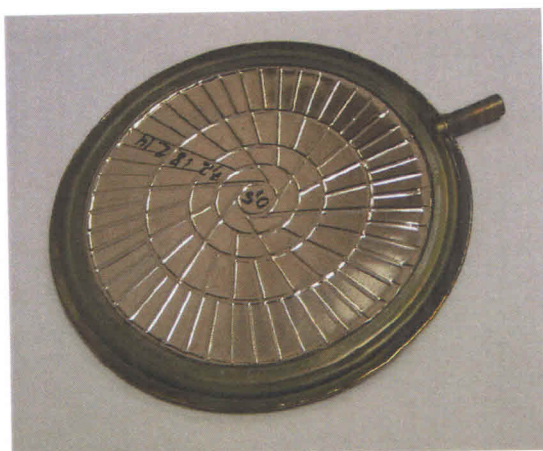


Рис. Мембранный фильтрующий элемент

Публикации:

1. Ievlev V.M. Structure, Texture, and Substructure of Foil in Sequential Rolling Steps of Cu–36.4 at % Pd Alloy / V. M. Ievlev, A. I. Dontsov, S. V. Gorbunov, T. N. Il'ina, S. V. Kannykin, A. S. Prizhimov, N. R. Roshan, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. - 2021. - Vol. 57. - P. 1194-1200. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168521110054>
2. Mironova E.Yu. Lamp Processing of the Surface of PdCu Membrane Foil: Hydrogen Permeability and Membrane Catalysis / E. Yu. Mironova, A. I. Dontsov, N. B. Morozova, S. V. Gorbunov, V. M. Ievlev, A. B. Yaroslavtsev // *Inorganic Materials*. - 2021. - Vol. 57. - P. 781-789. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168521080057>

Разработан метод формирования фотокаталитически активных наногетероструктур переменного состава WO_3/MoO_x с большим количеством кислородных вакансий в плазме трехэлектродного подводного импульсного разряда. Полученные оксидные структуры представляют собой наночастицы γ -моноклинного WO_3 , допированного нестехиометрическим оксидом молибдена (MoO_x). Гетеропереход WO_3/MoO_x расширяет оптический отклик, перекрывая ближнюю ИК-область и способствует разделению электронно-дырочной пары. Установлено что изменение параметров подводного импульсного разряда позволяет контролировать состав образующихся наночастиц. Разрабатываемая стратегия плазмохимического синтеза в растворах, в отличие от других методов синтеза, позволяет создавать материалы с высокоразвитой градиентностью и дефектностью структуры, формирующейся в результате сверхвысоких скоростей закалки получаемых наночастиц, обладающих внутренней фазовой неоднородностью и повышенной адсорбционной и активационной способностью. Полученные наноматериалы, обладая уникальными свойствами, могут быть успешно применены как фотокатализаторы видимой области спектра для разложения органических веществ и фотокаталитической конверсии CO_2 . ИХР им. Г.А. Крестова РАН (к.х.н. Сироткин Н.А., к.х.н. Хлюстова А.В., д.ф-м.н. Титов В.А., д.х.н., Агафонов А.В.)

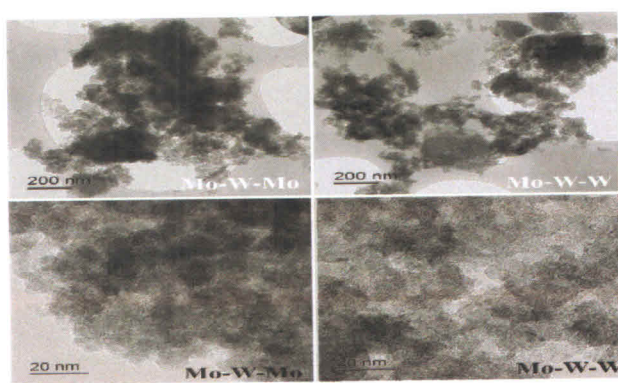
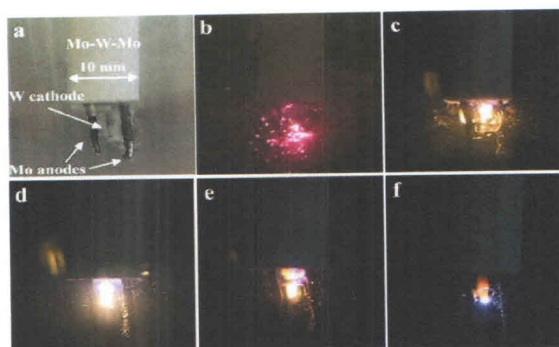


Рис. Синтез WO_3/MoO_x в плазме трехэлектродного подводного импульсного разряда и изображения оксидных наногетероструктур, полученные с помощью ПЭМ.

Публикации:

Sirotkin, N. A., Khlyustova, A. V., Titov, V. A., & Agafonov, A. V. The Use of a Novel Three-Electrode Impulse Underwater Discharge for the Synthesis of W-Mo Mixed Oxide Nanocomposites. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, p.1-19.

Получены прототипы трехмерных конструкций на основе альгината натрия, пектина, карбоксиметилцеллюлозы с кальцийфосфатным наполнителем различного фазового состава; изучены особенности формирования микроструктуры таких композиционных материалов. Определены оптимальные составы и концентрации водных растворов биополимеров для формирования непрерывных каркасных структур,

адаптированных к методу трёхмерной печати. Установлены закономерности влияния концентрации, дисперсности и фазового состава кальцийфосфатного наполнителя на вязкость полученных гидрогелей. Установлены перспективные составы и концентрации для формирования композиционных матриц с возможностью использования трёхмерной печати, исследована их микроструктура, морфология, механические и физико-химические характеристики, в частности, кинетика деградации в модельных растворах *in vitro*. Изучено влияние катионных замещений кальция на стронций на структуру и биологическое поведение октакальцийфосфата (ОКФ). Установлены возможность замещения в широком интервале концентраций, стабилизирующий эффект стронция на структуру ОКФ, а также положительное его влияние на снижение цитотоксичности. Результаты исследования позволят расширить представления о создании материалов для реконструкции костных и костно-хрящевых дефектов. ИМЕТ РАН. (В.С. Комлев, А.Ю. Федотов, А.Ю. Тетерин)

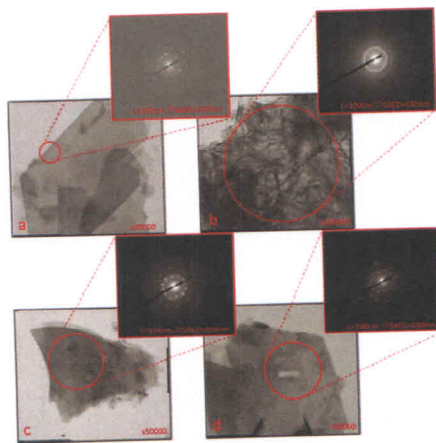


Рис. ТЭМ изображения ОКФ (a,b) и ОКФ с 10%-ным замещением Ca на Sr (c,d).

Публикации:

1. Bozo I.Y., Mavlikeev M.O., Presnyakov E V., Yasinovsky M.I., Trofimov V.O., Indeykin F.A., Babkova A.R., Titova A.A., Bilyalov A.I., Baranov O.V., Komlev V.S., Isaev A.A., Deev R.V. Gene-Activated Hydrogels Based on Sodium Alginate for Reparative Myogenesis of Skeletal Muscle // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. Vol. 12. P. 1026–1032. (<https://doi.org/10.1134/S2075113321040092>)
2. Petrakova N.V., Teterina A.Y., Mikheeva P.V., Akhmedova S.A., Kuvshinova E.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Smirnov I.V., Fedotov A.Y., Kargin Y.F., Barinov S.M., Komlev V.S. In Vitro Study of Octacalcium Phosphate Behavior in Different Model Solutions // *ACS Omega*. 2021. Vol.6. № 11. P. 7487 – 7498. (DOI: 10.1021/acsomega.0c06016)
3. Teterina, A.Y., Baranov, O.V., Mikheeva, P.V., Gol'dberg, M.A., Barinov, S.M., Komlev, V.S. Developments in the Field of Biocompatible Composite Materials Based on Biopolymers and Calcium Phosphates Adapted to Prototyping Technology // *Polymer Science, Series D*. – 2021. – Т. 14. – №. 2. – С. 265-268. (<https://doi.org/10.1134/S1995421221020349>)
4. Teterina A.Y., Fetisova V.E., Fedotov A.Y., Egorov A.A., Baranov O.V., Zobkov Y.V., Barinov S.M., Komlev V.S. Biocompatible Biodegradable Composite Materials in the Biopolymer–Calcium Phosphate System for Replacing Osteochondral Defects // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. V.12. I.1. P.242-249 (DOI:10.1134/S2075113321010408)

Разработан новый, необычный подход к синтезу веществ, в которых реализуется межмолекулярное связыванию индивидуальных соединений. Было показано, что соединения Pt(II) способны к образованию гибридных органическо–неорганических систем за счёт так называемых халькогенных связей Se/Te – (dz²)Pt. На основании данных рентгеноструктурного анализа полученных сокристаллов, которые были сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов (PBE0-D3BJ), стало возможным систематическое изучение данного типа связывания. Благодаря обнаруженному типу ассоциации станет возможным создание материалов с управляемыми свойствами- люминофоров, сенсоров, а также биомаркеров.

ИВС РАН, СПбГУ (Кукушкин В.Ю.)

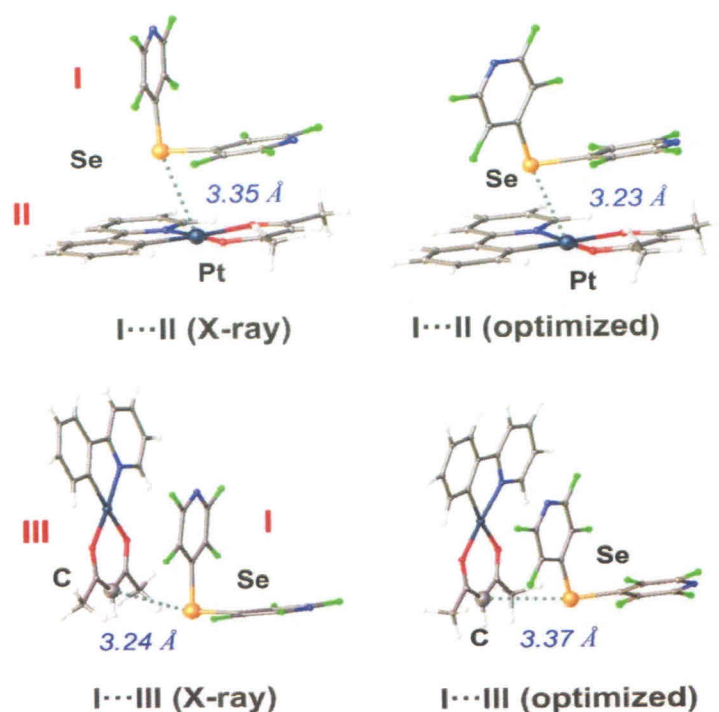


Рис. Экспериментальные (РСА) и оптимизированные структуры некоторых из полученных аддуктов

Публикации:

A. V. Rozhkov, E. A. Katlenok, M. V. Zhmykhova, A. Yu. Ivanov, M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, Metal-involving chalcogen bond. The case of platinum(II) interaction with Se/Te-based s-hole donors, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 15701–15710; doi: 10.1021/jacs.1c06498

В ИНХ СО РАН получен новый микропористый металл-органический координационный полимер на основе карбоксилатных строительных блоков $\{Zn_{12}\}$ NIIC-30(Ph) (NIIC = Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry). Внутренняя поверхность каркаса обогащена ароматическими группами, благодаря чему этот сорбент демонстрирует эффективное разделение смесей бензола и циклогексана, а также изомеров ксилола. Показано, что селективность отделения орто- изомера от мета- и пара-изомеров ксилола является рекордно высокой. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых эффективных схем разделения изомеров

для промышленных процессов в органическом синтезе. ИНХ СО РАН (В.П. Федин)

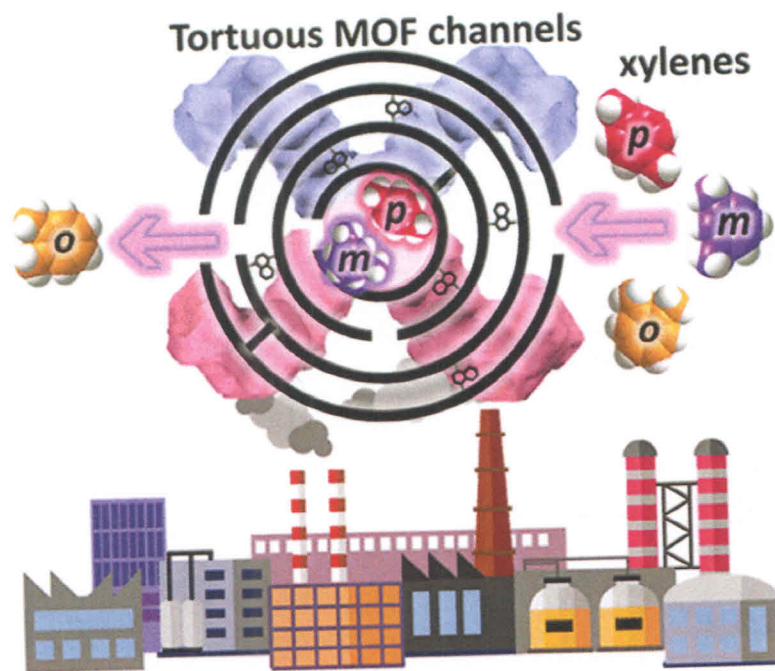


Рис. Схема действия полученного металл-органического координационного полимера (MOF) в порцеее разделения изомеров ксилола.

Публикации:

Sapianik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A., Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. "Metal-Organic Frameworks for Highly Selective Separation of Xylene Isomers and Single-Crystal X-ray Study of Aromatic Guest-Host Inclusion Compounds" // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13, No. 12. P. 14768–14777 (ИФ 9,229)