


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ОТЧЕТ

о деятельности Научного Совета РАН по неорганической химии


за 2022 год

Председатель Совета, академик



Н.Т. Кузнецов

Ученый секретарь Совета, к.х.н.



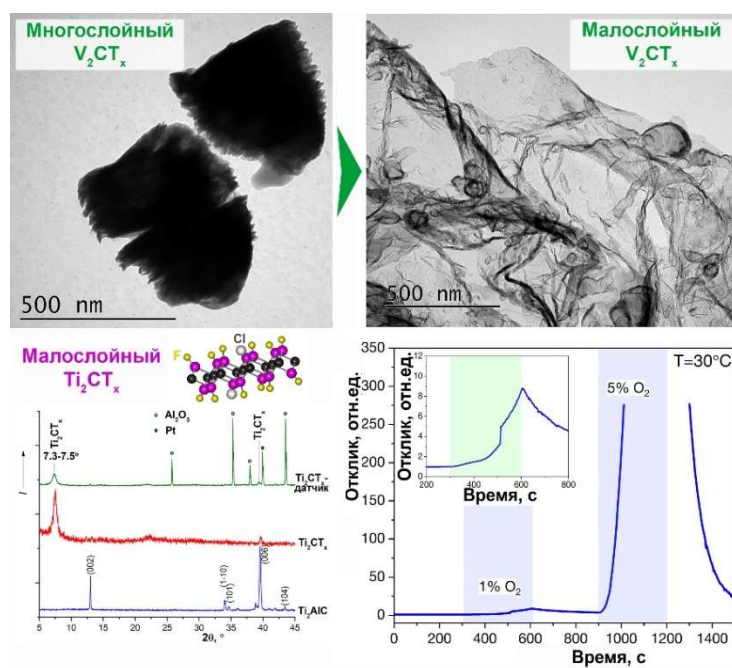
Г.А. Бузанов

Москва

2022

Разработаны методы синтеза титансодержащих МАХ-фаз и максенов на их основе в ряду $Ti_3C_2T_x$, Ti_2CT_x - V_2CT_x , перспективных для использования в составе литий/натрий-ионных батарей и суперконденсаторов, в топливных элементах, фотокализе и химической газовой сенсорике, с использованием традиционного селективного травления в растворах HF, систем HF-HCl, NaF-HCl, LiF-HCl и т.д., а также метода травления в расплавах кислот Льюиса ($ZnCl_2$, $CdBr_2$); выявлены оптимальные травящие системы и условия процессов (температура, длительность). Установлены условия деламации многослойных аккордеоноподобных максенов с образованием дисперсий малослойных (однослойных), загрязненных минимальным количеством инертных примесей. Впервые для композита Ti_2CT_x/TiO_2 , полученного в результате контролируемой деградации максена в водной дисперсии, выявлена высокая чувствительность на кислород при температуре, близкой к комнатной – при 30°C отклики на 1 и 5% O_2 в N_2 составили 8.6 и >276 [1,2].

ИОНХ РАН. Акад. РАН Н.Т. Кузнецов (ntkuz@igic.ras.ru, +7(495) 775-65-71),
 Е.П. Симоненко (ep_simonenko@mail.ru, +7(495) 775-65-85, доб. 108), Н.П. Симоненко, А.С. Мокрушин, Т.Л. Симоненко, Ф.Ю. Горобцов, И.А. Нагорнов.



Микроструктура при расслаивании, экспериментальные дифракционные картины и сенсорные свойства максена типа V_2CT_x .

Публикации:

E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, I. A. Nagornov, T. L. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, Synthesis of MAX Phases in the Ti_2AlC-V_2AlC System as Precursors of Heterometallic MXenes $Ti_{2-x}V_xC$ // Russ. J. Inorg. Chem. 67, 705–714 (2022), <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>

E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, I. A. Nagornov, T. L. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov, A. S. Mokrushin, N. T. Kuznetsov, Synthesis and Chemoresistive Properties of Single-Layer MXene Ti_2CT_x . // Russ. J. Inorg. Chem. 67, 1838–1847 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>

Синтезированы комплексы ряда эссенциальных металлов (Cu^{2+} и Zn^{2+}) с 2-фуранкарбоновой кислотой (Hfur) и разнообразными N-донорными лигандами состава $[Zn_2(fur)_4]_n$ (1, рис. 1), $[Zn_2(fur)_4(NH_2py)_2]$ (2, NH_2py = 3-аминопиридин), $[Zn(fur)_2neoc]$ (3, neoc = 2,9-диметил-1,10-фенантролин), $[Zn(Ac)_2neoc]$ (4, Ac = ацетат), $[Cu(fur)_2neoc(H_2O)]$ (5) $[Cu(fur)_2phen]$ (6, phen = 1,10-фенантролин), перспективных с точки зрения создания новых классов противомикробных препаратов. Для полученных координационных соединений исследована их биологическая активность в отношении модельного штамма *Mycobacterium smegmatis*. На основе полученных данных установлена чувствительность микобактерии к катионам, а также построен ряд перспективности N-донорных лигандов, входящих в состав комплексов, что может в будущем облегчить исследователям поиск эффективных комбинаций металл-лиганд для подавления активности бактерий. ИОНХ РАН. Акад. РАН Еременко И.Л. (ilerem@igic.ras.ru, +7(495) 775-75-62), д.х.н. Луценко И.А. (irinalu05@rambler.ru, +7(495) 775-75-85, доб. 153), д.х.н. Кискин М.А. (mkiskin@igic.ras.ru, +7(495) 775-75-85, доб. 150), к.х.н. Ю.К. Воронина, асп. Кошенскова К.А. (ИОНХ РАН), совместно с: д.х.н. Нелюбина Ю.В., к.х.н. Алиев Т.М., к.х.н. Алешин Д.А., Примаков П.В. (НИЭОС РАН), д.б.н. Даниленко В.Н., к.б.н. Беккер О.Б. (ИОГен РАН).

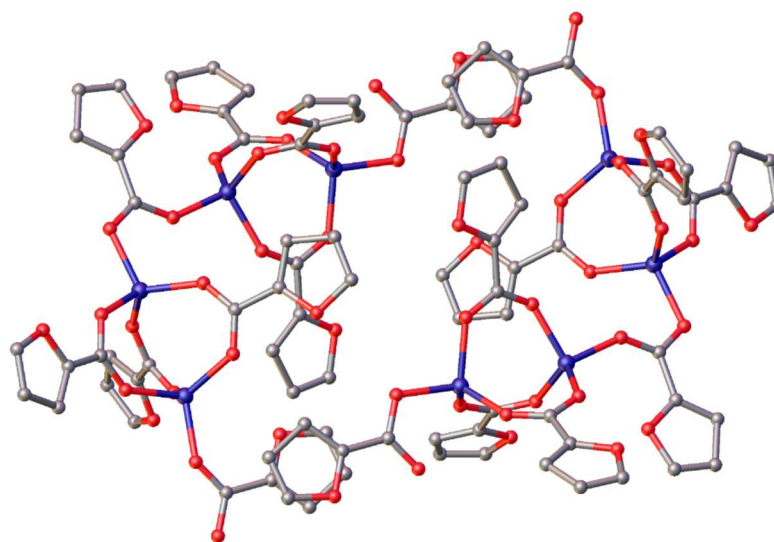


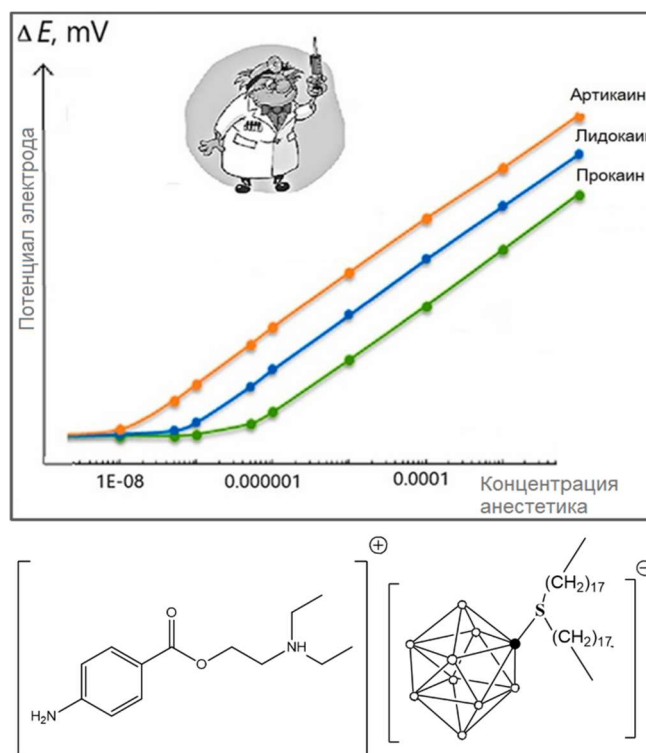
Схема формирования 1D-фрагмента комплекса $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4]_n$ (1).

Публикации:

Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V., Primakov P.V., Voronina Y.K., Garaeva V.V., Aleshin D.A., Aliev T.M., Danilenko V.N., Bekker O.B., Eremenko I.L. What are the prospects for using complexes of copper(ii) and zinc(ii) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*?. 2022. RSC Advances, 12 (9), pp. 5173 – 518. DOI: 10.1039/d1ra08555g

Разработан эффективный электрод для обнаружения общих местных анестетиков-аминоэфирных и аминоксидных. В качестве детектора предложен новый высокочувствительный сенсор на основе поливинилхлоридной матричной мембраны, модифицированной ионно-парными комплексами протонированного прокаина с 2-[бис-октадецилсульфо)-клозо-декаборатом. Для улучшения аналитических характеристик сенсора в качестве липофильной добавки предложен ассоциат тетрадодециламмония – 2-[бис-октадецилсульфо)-клозодекабората. Было обнаружено, что разница в чувствительности и селективности сенсора отвечает за липофильные свойства и значения pK_a молекул местного анестетика. Разработанный сенсор демонстрировал нернстовский отклик на катионные формы прокаина и некоторые другие анестетики с более высокой липофильностью в широком линейном диапазоне концентраций. Предел обнаружения варьировался от 2×10^{-8} до 5×10^{-7} мкМ, что является самым

низким значением среди ранее опубликованных потенциометрических аналогов. ИОНХ РАН. Академик Н.Т. Кузнецов (ntkuz@igic.ras.ru, +7(495) 775-65-71), чл.-корр. РАН К.Ю. Жижин (kyuzhizhin@igic.ras.ru, +7(495) 7756570), к.х.н. А.С. Кубасов, Е.С. Турышев.



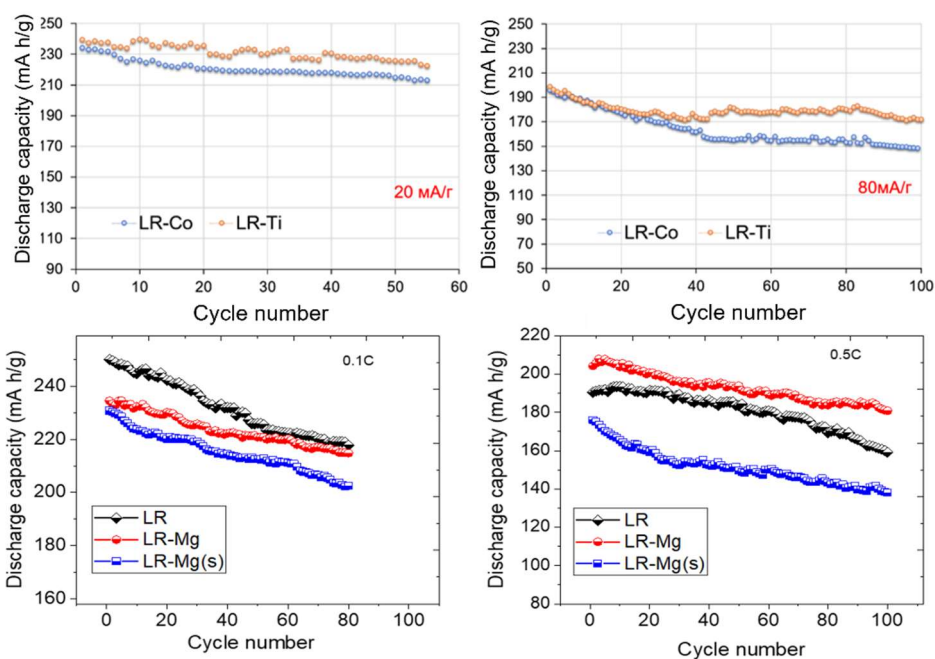
Отклик разработанного электрода и ионно-парный активный компонент в составе потенциометрических мембран.

Публикации:

E.S. Turyshev, A.V. Kopytin, K.Y. Zhizhin, A.S. Kubasov, L.K. Shpigun, N.T. Kuznetsov. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor. *Talanta*. Volume 241, 2022, 123239. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>

Изучено влияние ведения ионов титана Ti^{4+} и магния Mg^{2+} в позиции переходных металлов Li-rich оксида состава $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (LR-Co) на его электрохимические характеристики. Показано, что присутствие титана в количестве 2 ат. % от содержания кобальта ведет к увеличению разрядной емкости до 285 мАч/г и стабильному циклированию материала. Увеличение разрядной емкости объясняется влиянием допанта на

кинетику процессов циклирования материала. В случае введения равного количества магния электродный материал показал значительное улучшение циклируемости. Замещение магнием 2 ат. % позиций лития на стадии твердофазной реакции, ухудшает стабильность циклирования и отрицательно сказывается на величине разрядной емкости. ИОНХ РАН. Акад. РАН Ерёмченко И.Л. (ilerem@igic.ras.ru, +7(495) 775-75-62), к.х.н. Махонина Е.В. (evma@igic.ras.ru, +7(495) 775-65-71, доб. 531), к.х.н. Медведева А.Е., к.х.н. Печень Л.С., гл. техн. Политов Ю.А., совместно с: к.х.н. Румянцев А.М, к.х.н. Коштыл Ю.М (ФТИ РАН).



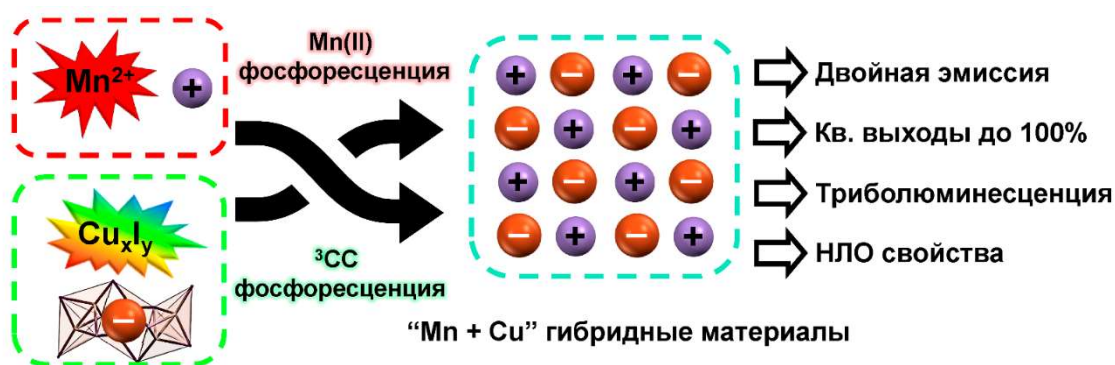
Электрохимические характеристики образцов электродных материалов типа $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, допированных Ti^{4+} и Mg^{2+} , синтезированные по различным методикам.

Публикации:

Makhonina E., Pechen L., Medvedeva A., Politov Y., Rumyantsev A., Koshtyal Y., Volkov V., Goloveshkin A., Eremenko I. Effects of Mg Doping at Different Positions in Li-Rich Mn-Based Cathode Material on Electrochemical Performance. 2022. *Nanomaterials*, 12 (1), art. no. 156. DOI: 10.3390/nano12010156

Pechen L.S., Makhonina E.V., Medvedeva A.E., Politov Y.A., Eremenko I.L. Effect of Titanium Doping of Lithium-Rich Cathode Materials. 2022. Doklady Physical Chemistry, 502 (1), pp. 7 – 10. DOI: 10.1134/S0012501622010031

Предложен новый подход к синтезу гибридных соединений с двойной люминесценцией, основанный на объединении в одной структуре двух люминогенных центров – катионов Mn(II) и иодocupратных анионов. Синтезированные соединения обладают настраиваемой двойной люминесценцией, а также демонстрируют яркую триболоминесценцию и нелинейно-оптические свойства. Некоторые из новых материалов с двойной эмиссией могут рассматриваться как перспективные люминофоры для освещения без использования РЗЭ. Соединения отличаются структурным разнообразием, квантовой эффективностью до 100%, повышенной прочностью и низкой стоимостью. Успешный дизайн новых гибридных материалов Mn(II)–Cu(I) и выявление их оптических свойств открывает возможности для разработки новых люминесцентных материалов с высоким потенциалом для дальнейшей коммерциализации. ИНХ СО РАН. д.х.н. Артемьев А.В. (chemisufarm@yandex.ru, +7(383) 330-94-90), совместно с проф. Цзин Ли (Рутгерский университет, Нью-Джерси, США).



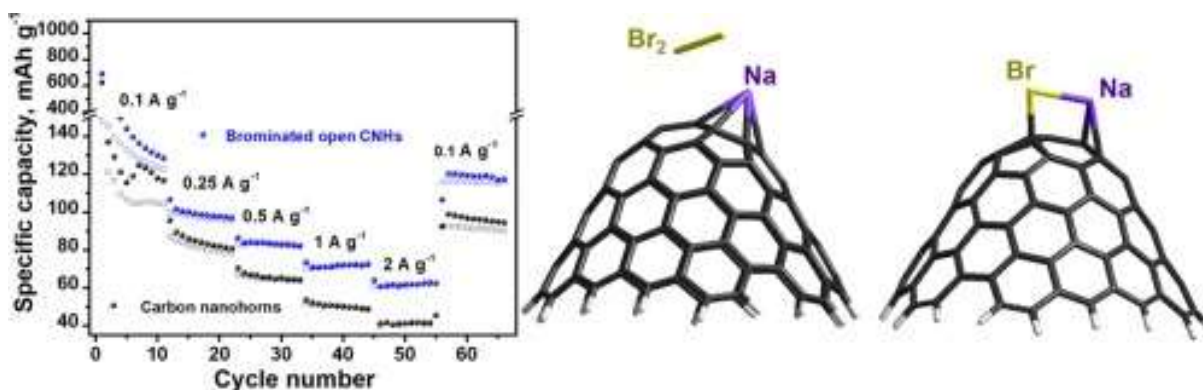
Принципиальная схема дизайна гибридных соединений с двумя типами люминогенных центров.

Публикации:

Artem'ev A.V., Davydova M.P., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Bagryanskaya I.Y., Brel V.K., Hei X., Brylev K.A., Artyushin O.I., Zelenkov L.E., Shishkin I.I.,

Li J. New approach toward dual-emissive organic-inorganic hybrids by integrating Mn(II) and Cu(I) emission centers in ionic crystals. ACS Applied Materials & Interfaces. 2022, 14(27), 31000. DOI: 10.1021/acsami.2c06438.

Предложено использование углеродных нанохорнов- полых углеродных капсул с коническими крышками в качестве анода в натрий-ионных аккумуляторах. Они обладают высокой удельной площадью поверхности, доступной для адсорбции натрия, а дефекты, формирующиеся при изгибах графеновой сетки, создают дополнительные адсорбционные места. Бромирование углеродных нанохорнов приводит к увеличению накопления натрия и росту емкости материала на 20% за счет адсорбции натрия вблизи центров локализации брома. Данное исследование позволит создать энергоемкие натрий-ионные аккумуляторы, которые заменят более дорогие литий-ионные. По материалам статьи опубликована новость на сайте Минобрнауки РФ. ИНХ СО РАН. Д.ф.-м.н. Окозуб А.В. (spectrum@niic.nsc.ru, +7(383) 330-53-52), к.х.н. Столярова С.Г. (sv.stolyarova93@gmail.com, +7(383) 330-53-52); совместно с проф. Макаровой А.А. (Университетом Берлина, Германия).

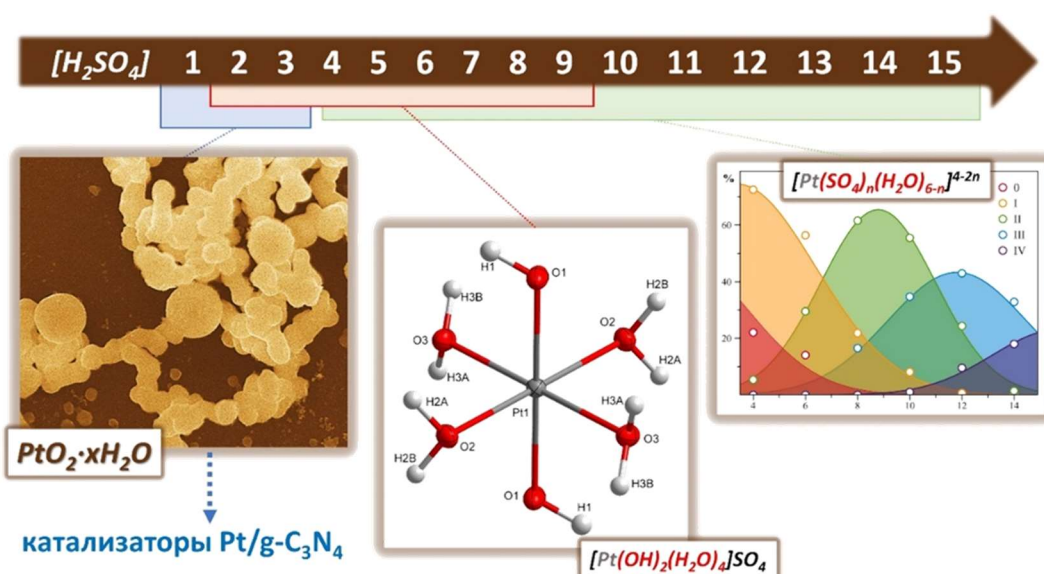


Электрохимические характеристики Na-ионной ячейки и схема адсорбции натрия на поверхности бромированных углеродных нанохорнов

Публикации:

Stolyarova S.G., Fedoseeva Y.V., Baskakova K.I., Vorfolomeeva A.A., Shubin Y.V., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Bromination of carbon nanohorns to improve sodium-ion storage performance. *Applied Surface Science* 2022, 580, 152238. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152238.

В широком диапазоне концентраций изучены формы существования платины в растворах "сульфата платины", образующихся в результате растворения гидроксида платины(IV) в серной кислоте. Методом ЯМР с применением изотопного обогащения (^{18}O) достоверно установлен состав аква-сульфатных комплексов, формирующихся в растворах. В форме сульфатных солей впервые выделен катион $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – ближайший аналог неизвестного на настоящий момент аква-иона Pt(IV). При низкой концентрации серной кислоты в растворах происходит образование и рост частиц гидратированного оксида платины(IV). Этот процесс был всесторонне изучен и применен для приготовления высокоактивных катализаторов Pt/g- C_3N_4 для генерации водорода под действием видимого света. ИХХ СО РАН. К.х.н. Васильченко Д.Б. (vasilchenko@niic.nsc.ru, +7(383) 330-53-52); совместно с д.х.н. Козловой Е.А., ФИЦ ИК СО РАН, (kozlova@catalysis.ru, +7(383) 330-87-67).



Формы платины, преобладающие в сернокислых растворах в зависимости от концентрации серной кислоты.

Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S., Popovetskiy P., Komarov V., Asanova T., Asanov I., Filatov E., Maximovskiy E., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Sulfuric acid solutions of $[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$: platinum speciation survey and the hydrated Pt(IV) oxide formation for practical use. *Inorganic Chemistry*. 2022, 61(25), 9667. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c01134

Разработан новый, механохимически стимулированный твердофазный метод получения фторид-фосфата ванадия(III)-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, одного из наиболее перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. С применением *in situ* синхротронной рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показано, что взаимодействие VPO_4 и NaF протекает в диффузионно-контролируемом режиме с односторонней диффузией ионов Na^+ и F^- в структуру VPO_4 . Установлено, что реакция является быстропротекающей, а применение предварительной кратковременной (5 минут) механической активации смеси реагентов позволяет повысить скорость реакции и сократить время взаимодействия до 40 секунд при температуре 570°C . Электрохимические свойства полученного продукта не уступают свойствам $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученного традиционным керамическим методом. Синтез композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с электропроводящими добавками V_2O_3 и C повышает мощностные характеристики данного катодного материала. ИХТТМ СО РАН. д.х.н. Косова Н.В. (тел. +7(383) 233-24-10, доб. 1115, kosova@solid.nsc.ru), к.х.н. Семькина Д.О. (тел. +7(383) 233-24-10, доб. 1182, semykina@solid.nsc.ru)

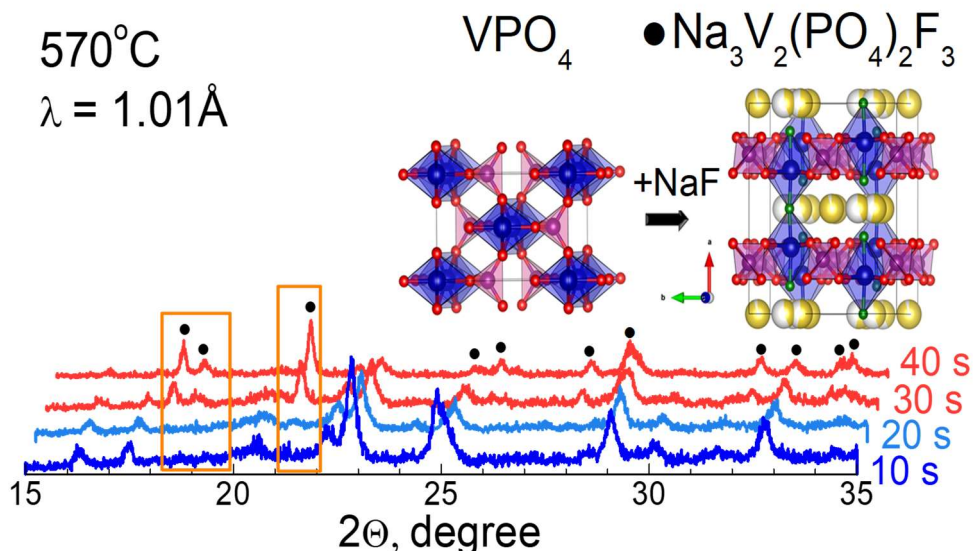


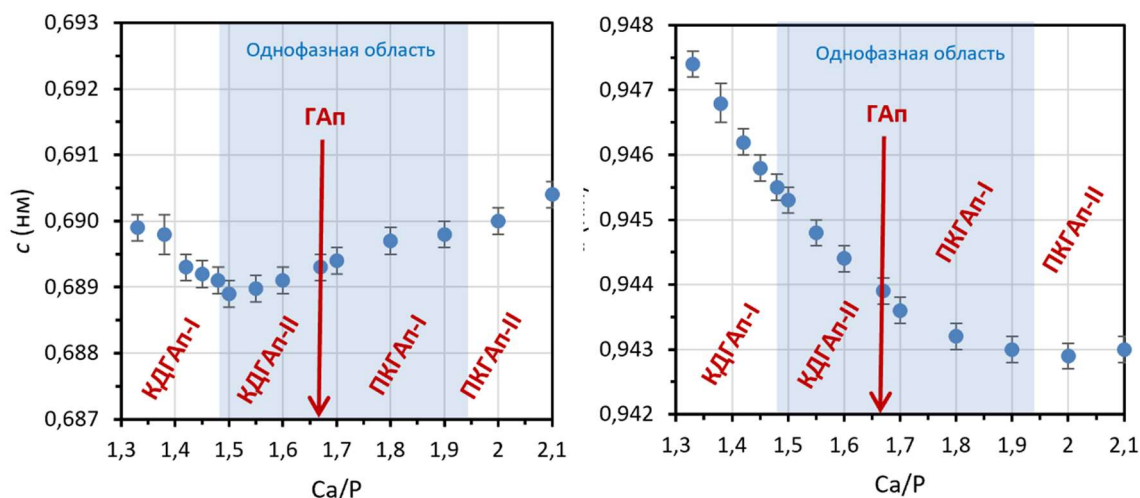
Схема процесса твердофазного взаимодействия в реакционной смеси $3\text{NaF} + 2\text{VPO}_4$, зарегистрированный с использованием *in situ* синхротронного излучения при 570°C. Каждая дифрактограмма записана за 10 секунд.

Публикации:

D.O. Semykina, M.R. Sharafutdinov, N.V. Kosova. Understanding of the mechanism and kinetics of the fast solid-state reaction between NaF and VPO₄ to form Na₃V₂(PO₄)₂F₃ // *Inorganic Chemistry (ACS)*. 2022. V. 61 (26). P. 10023-10035. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00951

Впервые показано, что механохимический способ синтеза биосовместимого материала гидроксиапатита позволяет осуществлять синтез нанодисперсного порошка в широком диапазоне соотношений Ca/P от 1,33 до 2,10, от которого зависят свойства материала. Обнаружены две области существования дефицитных по кальцию гидроксиапатитов и две области пересыщенных кальцием гидроксиапатитов, что согласуется с данными, полученными при осаждении апатитов из водных растворов. В смесях с низким исходным соотношением Ca/P (1,17–1,48) непосредственно в планетарной шаровой мельнице впервые показано образование ортофосфата кальция со структурой витлокита, содержащего группу HPO_4^{2-} и структурную воду. Этот фосфат имеет дифракционную картину, идентичную высокотемпературной модификации витлокита- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$, в результате чего в ряде исследований

сделано ошибочное утверждение о возможности синтеза высокотемпературного витлокита при комнатных условиях.



Изменение параметров решетки фазы гидроксиапатита, полученного механохимическим методом синтеза. ГАп – стехиометрический гидроксиапатит; КДГАп-I – кальцийдефицитный гидроксиапатит I типа; КДГАп-II – кальцийдефицитный гидроксиапатит II типа; СРАп I – пересыщенный по кальцию гидроксиапатит I типа; СРАп II – пересыщенный по кальцию гидроксиапатит II типа

Публикации:

M.V. Chaikina, N.V. Bulina, O.B. Vinokurova, K.B. Gerasimov, I.Yu. Prosanov, O.B. Lapina, A.V. Ischenko, S.V. Makarova. Possibilities of the mechanochemical synthesis of calcium phosphate apatites with different Ca/P ratio // *Ceramics*. 2022. V. 5. P. 404–424. DOI: 10.3390/ceramics5030031

M.V. Chaikina, N.V. Bulina. Formation of calcium phosphate apatite in system CaO-P₂O₅-H₂O: equilibrium at 298 K under a nitrogen atmosphere // *Current Appl. Mater.* 2022. DOI: 10.2174/2666731201666221006102124

С использованием локальных сканирующих и традиционных электрохимических методов установлен механизм биорезорбции сплава Mg–0,8Ca, перспективного для имплантационной хирургии, в различных физиологических растворах: MEM (Minimum Essential Medium) и 0,9 % растворе NaCl во взаимосвязи с составом материала имплантата и средой для

культивирования клеток млекопитающих (Рис. 1). Впервые обнаружено, что высокая скорость коррозии сплава обусловлена анодным, по отношению к α -матрице сплава, поведением вторичной фазы Mg_2Ca . Определено влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности магний-кальциевого сплава, на скорость резорбции материала имплантата. ИХ ДВО РАН. Чл.-корр. РАН Синебрюхов С.Л. (sls@ich.dvo.ru, +7(423) 221-53-45)

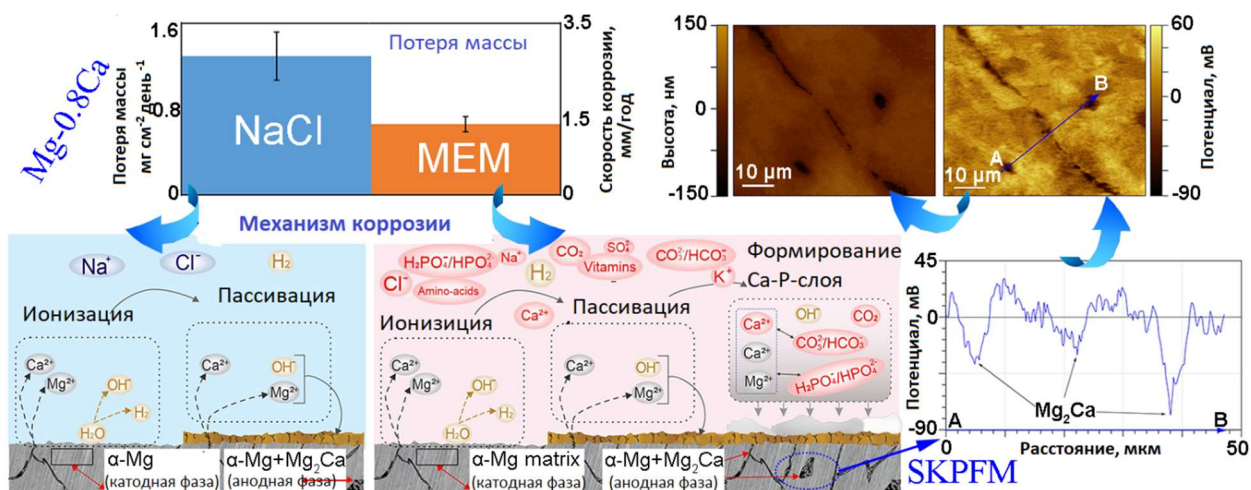


Схема процесса коррозии сплава Mg–0,8Ca

Публикации:

Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorokin V.S., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10, No. 5, P. 1326–1350. DOI: 10.1016/j.jma.2021.11.027.

Представлена новая стратегия усиления сенсорных характеристик флуоресцентных хемосенсоров на основе родаминовых красителей, которая основана на включении молекулы хемосенсора в светособирающие наночастицы, способствующие его резонансному фотовозбуждению множеством молекул доноров. На основе нескольких разработанных ранее хемосенсорных соединений были получены соответствующие FRET-наносенсоры со значительно сниженным пределом обнаружения. Продемонстрированы сверхчувствительные хемосенсоры на катионы меди

Cu^{2+} и ртути Hg^{2+} с пределом обнаружения в 1 нМ и 100 пкМ, соответственно. Высокая чувствительность сенсорных наночастиц позволяет производить обнаружение низких концентраций соответствующих катионов невооруженным глазом без использования специализированного аналитического оборудования. ИХ ДВО РАН. К.х.н. Мироненко Александр Юрьевич (sbratska@ich.dvo.ru, +7(423) 221-53-45)

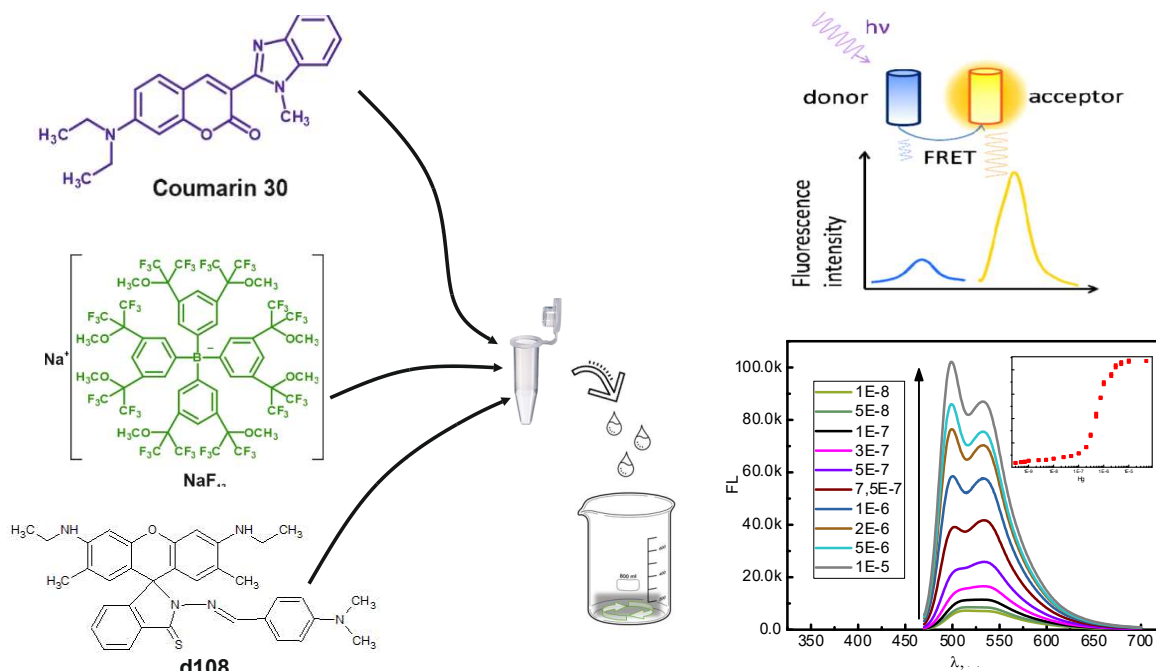


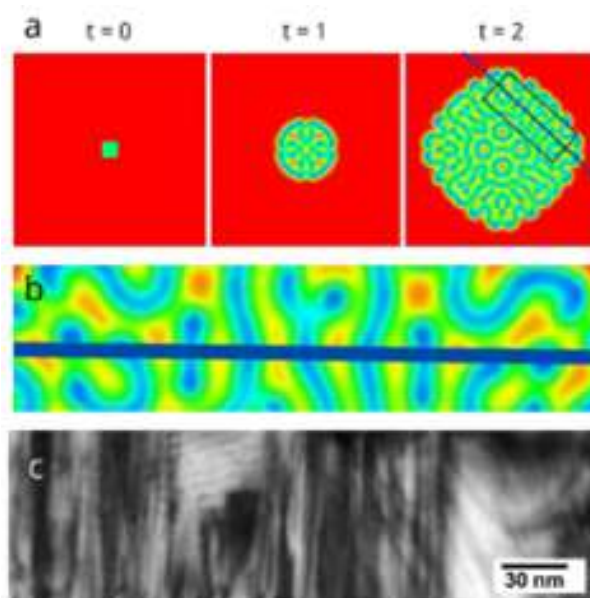
Схема получения сенсоров и иллюстрация сенсорного отклика.

Публикации:

Mironenko A., Tutov M., Chepak A., Bratskaya S. FRET pumping of rhodamine-based probe in light-harvesting nanoparticles for highly sensitive detection of Cu^{2+} // Analytica Chimica Acta. 2022. Vol. 1229. # 340388. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340388.

Впервые для неорганических веществ исследована система уравнений Тьюринга, описывающая реакционно-диффузионный процесс синтеза композитов. Разработана методика моделирования, позволяющая определять

условия протекания реакционно-диффузионного процесса Тьюринга, обеспечивающие формирование регулярной (периодической) структуры, состоящей из периодически кристаллизующихся зерен («забора» Тьюринга). Предложен численный метод решения системы уравнений Тьюринга. Моделирование реакционно-диффузионных процессов на границе раздела при синтезе композиционного материала алмаз-карбид кремния позволило экспериментально объяснить наблюдаемое образование керамических материалов с регулярной (периодической) взаимосвязанной микроструктурой. Показано, что при определенных условиях образуется материал со сложной трижды периодической микроструктурой. Межкристаллитное фракционирование композитного материала со взаимосвязанной структурой на границе раздела приводит к выдающимся механическим свойствам, включая устойчивость к динамическим нагрузкам. НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», ИХС РАН, СПбГТИ(ТУ), Университет «ИТМО». Акад. РАН Шевченко В.Я. (shevchenko-21@list.ru, +7(812) 328-07-02)



Формирование взаимосвязанной структуры алмаз – SiC в процессе реакционно-диффузионных превращений (a); увеличенный выделенный черным прямоугольником фрагмент взаимопроникающих структур при $t=2$ (b); ПЭМ-изображение интерфейса алмаз-карбид кремния с похожей структурой (c)

Публикации:

Shevchenko V.Y., Makogon A.I., Sychov M.M., Nosonovsky M., Skorb E.V.
Reaction–diffusion pathways for a programmable nanoscale texture of the diamond–
SiC Composite // Langmuir. 2022, 38, 49, 15220–15225. DOI:
10.1021/acs.langmuir.2c02184