

# ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

ПОЛУЧЕНИЕ • ИССЛЕДОВАНИЕ • ПРИМЕНЕНИЕ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Ивановский государственный университет»

**ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ  
НАНОМАТЕРИАЛЫ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ,  
ПРИМЕНЕНИЕ**

*Под редакцией члена-корреспондента РАН В. Ф. Разумова,  
доктора химических наук, профессора М. В. Клюева*

Иваново  
Издательство «Ивановский государственный университет»  
2021

УДК 541  
ББК 24.542  
О 413

**Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение** : монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. — Иваново : Иван. гос. ун-т, 2021. — 368 с.  
ISBN 978-5-7807-1367-8

В книге рассмотрены вопросы использования наноматериалов в перовскитных солнечных батареях, металл-ионных аккумуляторах, фотопереключателех и логических вентилях, магнитных пинцетах на основе микропроводов для детектирования и микроманипулирования магнитными частицами и магнитомеченными клетками.

Уделено внимание применению наноматериалов в медицине и трибологии.

Издание адресовано студентам, аспирантам, исследователям наноразмерного состояния вещества, а также преподавателям соответствующих разделов химии и физики.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Ивановского государственного университета*

*Рецензент*

Заслуженный деятель науки Российской Федерации  
доктор химических наук, профессор **А. М. Колкер**  
(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Научно-образовательный центр «Химическая физика» был создан в 2005 году совместным приказом тогдашних директора Института проблем химической физики РАН (ИПХФ) академика Алдошина С. М. и ректора Ивановского государственного университета (ИвГУ) профессора Егорова В. Н. для обучения студентов старших курсов ИвГУ и аспирантов. В программах их подготовки использовались последние достижения ученых (прежде всего ИПХФ РАН) в области получения и исследования разнообразных наноматериалов.

Важным аспектом деятельности НОЦ стало проведение школ-конференций молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», на которых заслушивались лекции ведущих ученых и только устные доклады молодежи, то есть реализовывался принцип «все слушают всех». В рамках школ-конференций молодежь имела возможность получить консультации специалистов по своим работам, получить возможность проанализировать полученные образцы на современном оборудовании и т.д.

По окончании школ материалы лекций издавались в виде коллективных монографий, которые распространялись по библиотекам и использовались для обучения студентов и аспирантов.

Первые шесть школ были проведены на базе студенческого лагеря ИвГУ «Рубское озеро». Седьмая и восьмая (1-4 июля 2021г) – на базе ИвГУ в городе Иваново.

Восьмая Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», посвященная 125 годовщине со дня рождения Нобелевского лауреата, академика АН СССР Николая Николаевича Семенова, проводилась в сложных условиях пандемии. Из-за этого был использован очно-дистанционный формат проведения мероприятия.

В работе конференции приняли участие студенты, аспиранты, научные сотрудники и преподаватели академических институтов, государственных научных центров и вузов из Москвы, Санкт-Петербурга, Казани, Нижнего Новгорода, Черноголовки, Липецка, Твери, Ростова-на-Дону, Томска, Новосибирска и Иваново. Заочное участие приняли ученые из Москвы, Черноголовки, Казани, Ростова-на-Дону, Саратова, Махачкалы, Екатеринбу-

бурга, а также из ряда институтов РАН Азербайджана. В результате преимущественно дистанционно были прочитаны все 20 запланированных лекций, а молодые ученые сделали 31 доклад из 36.

Лекции и доклады были прочитаны, преимущественно, по следующим направлениям: углеродные наноматериалы, нанокompозитные материалы, методы исследования наноразмерных систем, самоорганизация и супрамолекулярные системы, «мягкие материалы (soft matter)» (мицеллярные растворы, гели, жидкие кристаллы).

В настоящей книге рассмотрены вопросы использования наноматериалов в перовскитных солнечных батареях, металл-ионных аккумуляторах, фотопереклюкателях и логических вентилях, магнитных пинцетах на основе микропроводов для детектирования и микроманипулирования магнитными частицами и магнитомеченными клетками. Уделено внимание применению наноматериалов в медицине и трибологии.

Полагаем, что книга будет полезна не только студентам и аспирантам, но и всем исследователям наноразмерного состояния вещества, а также преподавателям соответствующих разделов химии и физики.

*Научные редакторы чл.-корр. РАН В. Ф. Разумов,  
проф. М. В. Клюев*

## Глава 1

---

# ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ: ТЕКУЩИЙ СТАТУС ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. Ф. Акбулатов, Л. А. Фролова, П. А. Трошин

Институт проблем химической физики РАН

## Введение

Открытие перспектив использования комплексных галогенидов свинца  $\text{APbX}_3$  (где А – одновалентный органический или неорганический катион, а Х – анион галогена) в качестве фотоактивных материалов в солнечных батареях можно считать настоящей революцией в области солнечной энергетики [1]. Действительно, комплексные галогениды металлов с перовскитной структурой демонстрируют поистине удивительные электронные характеристики. Длина свободного пробега носителей зарядов достигает 150 мкм [2], а их подвижность превышает  $175 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  [3]. Кроме того, комплексные галогеноплумбаты характеризуются очень низкой концентрацией ловушек носителей зарядов ( $10^9$ – $10^{10}$  на  $1 \text{ см}^3$ ), что сопоставимо с высокочистым кристаллическим кремнием [4]. Благодаря этому, эффективности преобразования света в перовскитных солнечных батареях выросли с 3,8% в 2009 г. до более чем 25% за рекордно короткие сроки (для сравнения, эффективность лучших солнечных элементов на основе монокристаллического кремния составляет 26,6%) [5]. Высокие КПД, низкая стоимость исходных материалов и простота изготовления устройств на основе перовскитных материалов позволяют считать их одной из наиболее перспективных технологий фотопреобразователей солнечной энергии. Кроме того, данные материалы нашли применение в различных оптоэлектронных устройствах: светоизлучающих диодах, лазерах, фотодетекторах и сенсорах с рекордными характеристиками.

Однако, несмотря на высокие КПД преобразования света, основной проблемой на пути к коммерциализации перовскитных

солнечных батарей является их низкая эксплуатационная стабильность под действием различных внешних (кислород воздуха, влага и т.д.) и внутренних (электрическое поле, повышенная температура и солнечный свет) факторов. В данной монографии будут описаны основные механизмы деградационных процессов, протекающих в комплексных галогенидах свинца, а также будут рассмотрены основные подходы к созданию перовскитных солнечных батарей с требуемой эксплуатационной стабильностью.

## **1. Открытие гибридных органо-неорганических комплексных галогенидов с перовскитной структурой**

Впервые перовскитом (в честь коллекционера минералов графа Перовского) назвали редкий для поверхности Земли минерал  $\text{CaTiO}_3$ , который был обнаружен в 1839 году на Южном Урале Густавом Розе. Впоследствии перовскитами стали называть различные материалы с кристаллической решеткой, схожей со структурой  $\text{CaTiO}_3$  с кубической симметрией. На сегодняшний день по химическому составу перовскитные материалы можно разделить на две основные группы: оксидные и галогенидные. Последние, в свою очередь, подразделяются на гибридные органо-неорганические и полностью неорганические перовскиты. Химическая структура перовскитных систем соответствует формуле  $AMX_3$ . В оксидных системах  $A$  – это двухвалентные, например,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т.д., а  $M$  – четырехвалентные катионы металлов, таких как  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и т.д., а также  $X$  – анионы кислорода. В галогенидных перовскитах  $A$  представляет собой органические и неорганические одновалентные катионы ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ),  $M$  – двухвалентные металлы ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ) и  $X$  – анионы галогенов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Как показано на рис. 1,  $M$  и  $X$  формируют правильную октаэдрическую структуру  $\text{MX}_6$ , где  $M$  катионы находятся в центре октаэдра. Одновалентные катионы  $A$  располагаются в пустотах каркаса из октаэдров, соединённых вершинами. Устойчивость фотоактивной кристаллической перовскитной структуры определяется геометрическими критериями и зависит от фактора толерантности Гольдшида  $t$ , который вычисляется из отношения ионных радиусов  $A$ ,  $M$  и  $X$  по формуле:



$$t = (R_A + R_X) / [2^{1/2} (R_M + R_X)],$$

где  $R_A$ ,  $R_M$  и  $R_X$  – ионные радиусы  $A$ ,  $M$  и  $X$  соответственно. Для идеальной перовскитной структуры  $t = 1$ . Кроме того, перовскитная или перовскитоподобная структура может сохраняться, если  $t$  принимает значения от  $\sim 0,8$  до  $\sim 1,1$ . Такие соединения могут иметь искаженную кристаллическую решетку с симметрией ниже кубической (тетрагональной, ромбической, ромбоэдрической) [6]. Данное искажение структуры оказывает серьезное влияние на оптоэлектронные и магнитные свойства материалов, что может негативно сказываться на характеристиках устройств на основе фотоактивных перовскитных систем.

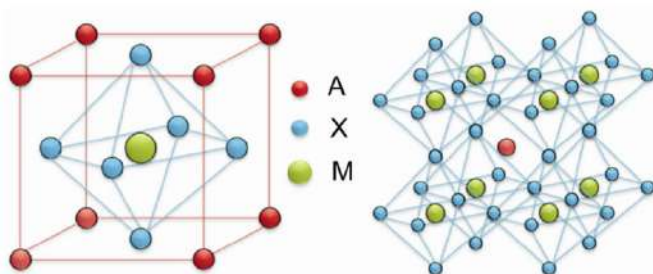


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита

Наличие фототока в перовскитных материалах впервые было обнаружено в латеральных устройствах на основе  $\text{BaTiO}_3$  в 1956 году [7], затем в 1969 году этот же эффект был выявлен в материале  $\text{LiNbO}_3$  [8,9]. Данное явление было объяснено сегнетоэлектрическими фазовыми переходами, когда при изменении температуры и давления происходит поляризация сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  с регулярной доменной структурой. Облучение этих материалов белым светом также способствовало перестройке кристаллической структуры и спонтанной поляризации с последующим возникновением фотоэлектрического эффекта. Однако первые солнечные батареи на основе оксидных перовскитов обладали низкой эффективностью преобразования света – менее 1%. Поэтому начались поиски альтернативных материалов с перовскитной структурой, которые обладали бы более выраженными фотовольтаическими свойствами. В этой связи, внимание исследователей сконцентрировалось на различных галогенидных перовскитах. Первым материалом такого



типа, который был исследован в качестве светопоглощающего компонента фотопреобразователей, стал йодоплюмбат калия  $\text{KPbI}_3$  [10], диапазон спектра поглощения которого соответствует спектру солнечного света. К сожалению, приемлемых характеристик фотовольтаических элементов достичь не удалось.

Несмотря на то, что комплексный йодоплюмбат метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) с перовскитной структурой впервые был получен еще в 1978 году [11], отправной точкой быстрого развития гибридной органо-неорганической перовскитной электроники можно считать конец 90-х годов прошлого века, когда *Mitzi* и сотр. успешно применили йодостаннат метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ) в полевых транзисторах [12] и электролюминесцентных устройствах [13]. Начало большого интереса исследователей к перовскитной фотовольтаике было положено в 2009 году, когда перовскитные материалы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  впервые были использованы в солнечных батареях сенсibilизированных красителем и продемонстрировали эффективности преобразования света до 3,8% [1].

## 2. Основные характеристики солнечных батарей

Для характеристики солнечных элементов используют вольтамперные зависимости (рис. 2). Измерения вольтамперных характеристик проводят в стандартизованных условиях с использованием симулятора солнечного света, со спектром близким к Air Mass 1,5 (AM1,5). Мощность светового потока должна составлять  $1000 \text{ Вт/м}^2$ . Из вольтамперных характеристик фотовольтаического элемента можно определить три основных параметра: напряжение холостого хода ( $V_{\text{OC}}$ ), ток короткого замыкания ( $I_{\text{SC}}$ ) и фактор заполнения (FF) [14].

На кривой, изображенной на рис. 2, при нулевом напряжении определяется плотность тока короткого замыкания ( $I_{\text{SC}}$ ). Напряжение, которое нужно приложить, чтобы скомпенсировать э.д.с. ячейки (т. е. привести ток к нулю) называется напряжением холостого хода ( $V_{\text{OC}}$ ). Точка на кривой в четвертом квадранте, в которой произведение тока на напряжение максимально по абсолютной величине, называется точкой максимальной мощности. Точка максимальной мощности определяет реальную эффектив-

ность фотовольтаического элемента. В этой точке принято обозначать  $I=I_{\max}$ , а  $V=V_{\max}$ . Эффективность преобразования света в фотовольтаическом элементе ( $\eta$ ) рассчитывается по формулам:

$$\eta(\%) = (P_{\text{эл}}/P_{\text{света}}) \cdot 100 = [(I_{\max} \cdot V_{\max})/P_{\text{света}}] \cdot 100 = [(I_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}} \cdot \text{FF})/P_{\text{света}}] \cdot 100,$$

где  $P_{\text{света}}$  – мощность падающего света от внешнего источника,  $P_{\text{эл}}$  – электрическая мощность фотовольтаического элемента, а FF – коэффициент пропорциональности, называемый фактором заполнения и определяемый формулой  $\text{FF} = I_{\max} \cdot V_{\max}/I_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}}$  [14].

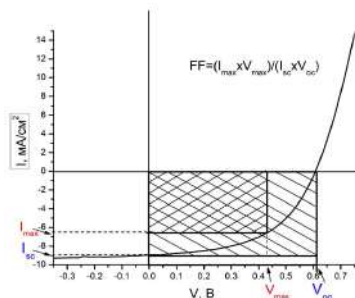


Рис. 2. Типичная вольтамперная кривая фотовольтаического элемента

### 3. Основные архитектуры перовскитных солнечных батарей

#### 3.1. Электролитные перовскитные солнечные батареи

Изначально гибридные органо-неорганические перовскитные материалы в фотовольтаике применялись в качестве красителей для фотоэлектрохимической ячейки, которая включала в себя прозрачный электрон-собирающий электрод  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (оксид олова, легированный фтором, FTO), нанопористый  $\text{TiO}_2$ , «перовскитный» краситель, электролит и металлический дырочно-собирающий противэлектрод (рис. 3). Первым таким материалом, использовавшимся в качестве перовскитного красителя, стал бромоплюмбат метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , фотовольтаические ячейки на основе которого продемонстрировали эффективность преобразования света 2,2% [15]. Затем, заменив  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  на йодоплюмбат метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , обладающего меньшей шириной запрещенной зоны и более широким спектром поглощения, удалось достичь КПД солнечных батарей 3,8% [1].

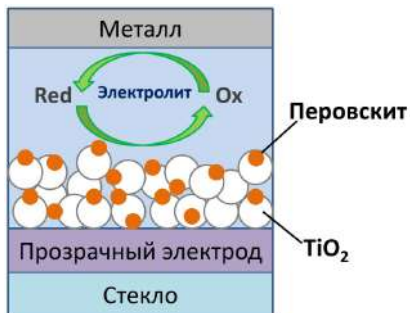


Рис. 3. Схематическая структура электролитной перовскитной фотовольтаической ячейки

Дальнейшая оптимизация технологии формирования перовскитного материала на поверхности оксида титана, в частности, выбор наиболее подходящего растворителя и подбор оптимальных концентраций прекурсоров  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ , привели к применению квантовых точек на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . С использованием жидкого йодид/йодного электролита сенсibilизированные перовскитными квантовыми точками пленки  $\text{TiO}_2$  продемонстрировали максимальную внешнюю квантовую эффективность 78,6% при длине волны 530 нм, а также эффективность преобразования света 6,54%, что на момент публикации (в 2011 году) являлось рекордным значением для солнечных батарей с применением квантовых точек [16]. Однако разработки электролитных перовскитных солнечных батарей не получили дальнейшего развития в силу их низкой стабильности (80% потерь КПД в течение 10 мин) и отсутствия соответствующего электролита, в среде которого перовскитный материал мог бы быть достаточно устойчивым.

### 3.2. Классические перовскитные солнечные батареи с мезопористой структурой

Следующим шагом на пути развития перовскитной фотовольтаики стала разработка твердофазных перовскитных солнечных батарей, в основе которых лежит полный отказ от использования нежелательных электролитов. На рис. 4а приведена архитектура данного типа устройств, в которых полупрозрачный FTO

электрод, как и в электролитных солнечных батареях, использовался в качестве электрон-собирающего катода, а нанесенный поверх него мезопористый оксид титана ( $m\text{-TiO}_2$ ) выполнял функцию электрон-транспортного слоя. Отметим, что структура  $m\text{-TiO}_2$  обладает развитой поверхностью и высокой пористостью, что обеспечивает большую площадь контакта электрон-транспортного слоя с фотоактивным материалом. В качестве дырочно-транспортного слоя использовался органический материал Spiro-OMeTAD (2,2', 7,7'-тетракис [N, N-ди (4-метоксифенил) amino] -9,9'-спиробифлуорен) (рис. 4b), который в отличие от жидкого электролита не размывает комплексный йодоплюмбат метиламмония и препятствует рекомбинации зарядов на границе активный слой/металлический анод (Au). Используемая наноструктурированная форма оксида титана дала современное название этим типам фотовольтаических ячеек – мезопористые перовскитные солнечные батареи. Эффективность преобразования света в первых таких устройствах составила 9,7% [17].

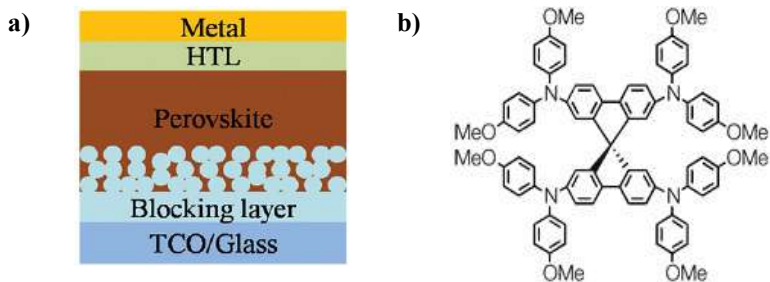


Рис. 4. Схематическая структура перовскитной солнечной батареи с мезопористой конфигурацией (a) и молекулярная структура дырочно-транспортного материала Spiro-OMeTAD (b)

### 3.2.1. Методы формирования фотоактивного перовскитного слоя

Одним из наиболее существенных факторов, оказывающих влияние на фотовольтаические свойства мезопористых перовскитных солнечных батарей, является морфология фотоактивного слоя. Важно, чтобы поверхность перовскитного материала представляла собой сплошное и однородное покрытие без каких-либо дефектов в виде впадин и кратеров. В противном случае на де-

фектных участках фотоактивного слоя будут образовываться прямые контакты между электрон-транспортным и дырочно-транспортными материалами, которые, в свою очередь, приведут к появлению токов утечки в устройстве. Кроме того, однородная морфология поверхности перовскитного материала способствует увеличению числа поглощенных фотонов и, следовательно, более эффективной генерации зарядов.

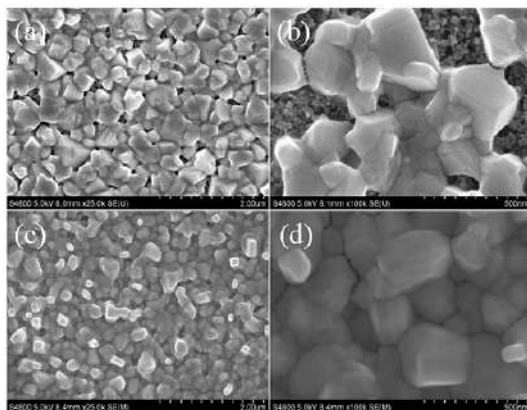


Рис. 5. Морфология поверхности пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученных раствором способом (a,b) и методом вакуумного соиспарения (c,d)

Морфология пленок перовскитного материала зависит от множества таких факторов, как способ нанесения, варьирование химического состава комплексного галогенида свинца, свойства поверхности подложки (морфология, состав, степень ее гидрофильности и т.д.), типы используемых растворителей, добавок и даже антирастворителей. Поэтому оптимизация морфологии активного слоя фотовольтаических устройств стала неотъемлемой частью работ по изготовлению твердофазных перовскитных солнечных батарей. Для анализа морфологии перовскитного материала наряду с атомной силовой микроскопией (АСМ) исследователями активно используется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) высокого разрешения. Например, из микрофотографий поверхности пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  видно, что в образцах, нанесенных из раствора диметилформамида (ДМФА), образуются кратеры и, тем самым, не обеспечивается сплошное покрытие

слоя  $\text{TiO}_2$  (рис. 5a и 5b). Такая дефектная структура пленок не только препятствует транспорту генерированных зарядов к электродам, но также способствует короткому замыканию в устройствах. Напротив, образцы, полученные с помощью соиспарения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ , демонстрируют высоко кристаллическую сплошную поверхность без существенных дефектов (рис. 5c и d) [18].

Наиболее распространенным способом получения пленок  $\text{MAPbI}_3$  является одностадийный метод нанесения из раствора прекурсоров  $\text{MAI}$  и  $\text{PbI}_2$  в ДМФА путем его полива на подложку с последующим осаждением неполярным антирастворителем, например, таким как толуол [19]. С технологической точки зрения данный метод легок и прост, однако на практике устройства, полученные одностадийным способом, отличаются низкой воспроизводимостью результатов [20,21,22]. Использование так называемой двухстадийной технологии нанесения перовскитного материала позволило повысить воспроизводимость фотовольтаических характеристик мезопористых перовскитных солнечных батарей, а также увеличить эффективность преобразования света [23]. Суть метода заключается в последовательном нанесении слоя йодида свинца и затем слоя йодида метиламмония. *Burschka* и соотр. путем выдерживания пленок йодида свинца в растворе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  в изопропиловом спирте (ИПС) добились полной трансформации  $\text{PbI}_2$  в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . При таком способе формирования пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , в отличие от одностадийного способа, не образуются центры кристаллизации, ведущие к беспорядочному росту кристаллов. В этой связи полученные пленки обладают более однородной морфологией с меньшей шероховатостью поверхности. Эффективность преобразования света устройств, в которых применялся двухстадийный метод, составила 15%, что на момент публикации статьи являлось максимальным КПД перовскитных солнечных батарей [23]. Однако недостатками вышеописанного метода стали времязатратность (погружение, выдержка) и использование больших объемов раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Успешной модернизацией двухстадийного способа нанесения можно назвать подход, в котором на вращающуюся подложку последовательно друг за другом наносились растворы исходных реагентов  $\text{PbI}_2$  в ДМФА и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  в ИПС. Изготовленные таким образом солнечные батареи продемонстрировали КПД 17% [24].

### **3.2.2. Вариация химического состава перовскитных фотоактивных материалов**

Вариация химического состава перовскитных материалов за счет частичного или полного замещения катионов и анионов в его структуре также может способствовать улучшению морфологии фотоактивного слоя и повышению фотовольтаических характеристик солнечных батарей [25]. Например, частичная замена йода в  $\text{MAPbI}_3$  на бром привела к увеличению размеров зерен кристаллитов в пленках и, как следствие, повышению интенсивности поглощения света и улучшению характеристик солнечных батарей [26]. Рекордно высокие эффективности удалось получить в солнечных батареях на основе перовскитного состава, содержащего одновременно катионы метиламмония МА и формамидиния FA, а также йодид и бромид анионы [27]. Помимо органических катионов подобные смешанные перовскитные композиты могут содержать также и одновалентные неорганические катионы. Так, частичная замена метиламмония и формамидиния на  $\text{Cs}^+$  позволила получить материалы  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_{2.84}\text{Br}_{0.16}$  [28] и  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$  [29], которые в сравнении с  $\text{MAPbI}_3$  (и/или  $\text{FAPbI}_3$ ) демонстрируют сплошную однородную морфологию поверхности и улучшенные вольтамперные характеристики в устройствах.

### **3.2.3. Зарядово-транспортные материалы вперовскитных солнечных батареях с мезопористой структурой**

Необходимо отметить, что кроме высоких эффективностей преобразования света для коммерциализации перовскитных солнечных батарей важное значение имеют низкая стоимость, а также высокая эксплуатационная стабильность. Большое влияние на характеристики устройств играют зарядово-транспортные слои. Например, дырочно-транспортные слои обеспечивают доставку положительных зарядов к аноду и блокируют перенос электронов. Наиболее распространенными дырочно-транспортными материалами являются органические полупроводники, среди которых особый интерес исследователей вызывает Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-тетракис [N,N-ди (4-метоксифенил) amino]-9,9'-спиробифлуорен) (рис. 4б). Это обусловлено высокими эффективностями преобразования света в фото-



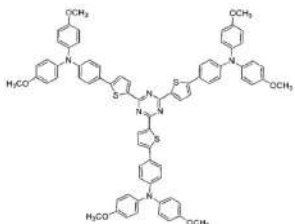
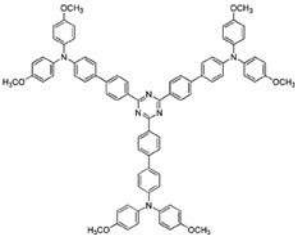
элементах, достигаемых за счет способности этого материала образовывать однородные пленки с низкой шероховатостью поверхности, оптимальной светопропускающей способностью в видимом диапазоне света, а также высокой электрохимической стабильностью и устойчивостью по отношению к кислороду и влаге воздуха [30]. Однако использование Spiro-OMeTAD требует допирования гигроскопичными солями лития на воздухе (например, Li-бис(трифторметилсульфонил)имидом (Li-TFSI)), что серьезно ухудшает стабильность солнечных элементов. Другим существенным недостатком этого типа дырочно-транспортного материала является многостадийность его синтеза и низкий выход (30%), а также применение дорогостоящих реагентов, таких как палладиевый катализатор и фенилбороновая кислота [31]. Поэтому в перовскитных солнечных батареях весьма актуальной проблемой является замена spiro-OMeTAD на более дешевые дырочно-транспортные материалы.

Seok и сотр. в качестве альтернативы spiro-OMeTAD предложили использовать политриариламин (РТАА) [26,27,32], синтез которого значительно проще и проходит с большим выходом 60%. Так, используя РТАА в комбинации с различными допирующими материалами, удалось быстро достичь КПД перовскитных солнечных батарей более 20%. Однако допирование также способствует ухудшению стабильности устройств [33,34]. Более привлекательным с этой точки зрения является применение органических полупроводников, обладающих достаточной дырочной проводимостью и не требующих использования допантов. В качестве примера такого материала можно привести производное тетратиафульвалена (ТТФ-1). Устройства с применением дырочно-транспортного слоя на основе ТТФ-1 продемонстрировали более высокую стабильность по сравнению с классическим Spiro-OMeTAD. Однако эффективность преобразования света в солнечных батареях не превысила 11,0% [33]. Более успешным примером является композит поли(3-гексилтиофен) (РЗНТ)/графдиен, применение которого позволило достичь более высоких КПД – 14,6% [34].

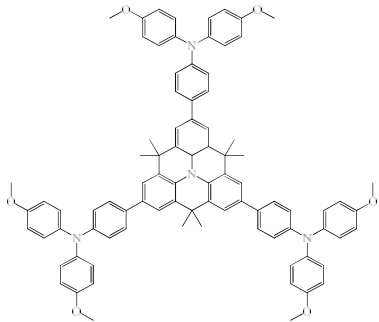
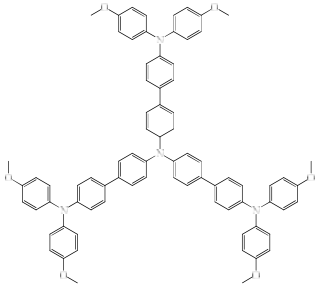
В таблице 1 приведены вольтамперные характеристики ряда перовскитных солнечных батарей с мезопористой структурой с применением различных дырочно-транспортных материалов в комбинации с допирующими добавками.

Таблица 1

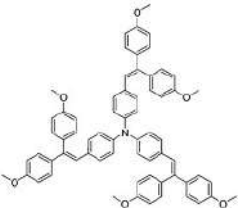
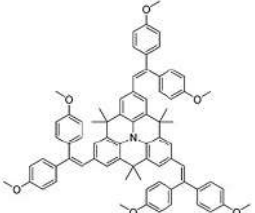
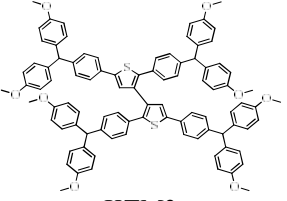
Характеристики фотовольтаических устройств, изготовленных с использованием различных дырочно-транспортных слоев

Структура дырочно-транспортного материала	Добавка	V <sub>OC</sub> , мВ	J <sub>SC</sub> , мА/см <sup>2</sup>	FF, %	η, %	Ссылка
 <p>Triazine-Th-OMeTPA</p>	-	920	20,7	66	12,5	35
 <p>Triazine-Ph-OMeTPA</p>	-	930	19,1	61	10,9	

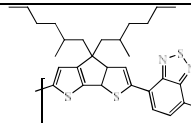
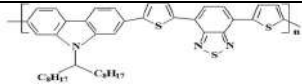
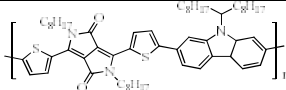
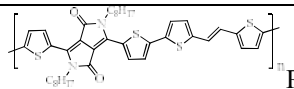
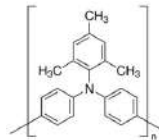
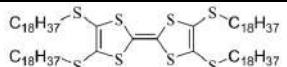
Продолжение таблицы 1

 <p>OMeTPA-FA</p>	<p>LiTFSI, tBP, FK209</p>	<p>970</p>	<p>21,0</p>	<p>67</p>	<p>13,6</p>	<p>36</p>
 <p>OMeTPA-TPA</p>	<p>LiTFSI, tBP</p>	<p>950</p>	<p>20,9</p>	<p>62</p>	<p>12,3</p>	

Продолжение таблицы 1

 <p>FA-MeOPh</p>	LiTFSI, tBP, FK209	920	18,4	70	11,9	37
 <p>TPA-MeOPh</p>	LiTFSI, tBP	990	17,3	63	10,8	
 <p>KTM3</p>	LiTFSI, tBP, FK209	1080	13,0	78	11,0	38

Окончание таблицы 1

	LiTFSI, tBP	770	10,3	67	5,3	39
 PCDTBT	LiTFSI, tBP	920	10,5	44	4,2	
 PCBTDPDP	-	880	13,9	48	5,6	40
 PDPPDBTE	LiTFSI, tBP	860	14,4	75	9,2	41
 PTAA	LiTFSI, tBP	1110	22,5	73	18,4	27
	LiTFSI, tBP	1110	25,0	82	22,6	15
 TTF-1	-	860	19,9	64	11,0	33

Как видно из таблицы 1, в солнечных батареях на основе комплексных галогенидов свинца может быть применен широкий круг органических полупроводниковых материалов *p*-типа, относящихся к различным классам соединений.

Стоит отметить, что неорганические соединения также могут быть успешно применены в качестве недорогих и легкодоступных дырочно-транспортных материалов. Например, использование йодида (CuI) и тиоционата меди (CuSCN) привело к существенному повышению стабильности перовскитных солнечных батарей с мезопористой структурой по отношению к влаге и высокой температуре. Эффективности преобразования света таких устройств составили 6,0% при использовании CuI и 12,4% при использовании CuSCN [42,43]. Путем оптимизации методов нанесения тиоционата меди, начиная от простых растворных технологий и заканчивая электрохимическим осаждением, удалось увеличить КПД устройств до 18% [44]. Данные об эволюции эффективности преобразования света перовскитных солнечных батарей с ДТС на основе CuSCN, а также фотовольтаические характеристики ряда других неорганических дырочно-транспортных материалов в устройствах с мезопористой конфигурацией представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Фотовольтаические параметры перовскитных солнечных батарей с дырочно-транспортными слоями на основе различных неорганических материалов**

Дырочно-транспортный слой	$V_{OC}$ , мВ	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %	Ссылка
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	880	23,4	64	13,3	45
CuPc*	750	16,3	40	5,0	46
CuI	550	17,8	62	6,0	42
CuSCN	630	14,5	53	4,85	47
CuSCN	960	18,2	68	12,0	48
CuSCN	1020	19,7	62	12,4	43
CuSCN	1100	21,8	69	16,6	49
CuSCN	1040	23,1	75	18,0	44
Cu <sub>2</sub> O	960	15,8	59	8,9	50
CuO <sub>x</sub>	1120	22,4	75	18,9	51
NiPc**/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1080	23,1	73	18,3	52

\*CuPc – фталоцианин меди, \*\*NiPc – фталоцианин никеля

Среди неорганических полупроводников *p*-типа, используемых в качестве дырочно-транспортных материалов, наибольшие эффективности в мезопористых перовскитных солнечных батареях показали  $\text{CuO}_x$  и  $\text{NiPc/V}_2\text{O}_5$ . Устройства на их основе продемонстрировали эффективности преобразования света более 18%. Это связано со способностью оксидов образовывать компактный слой, позволяющий эффективно собирать дырки. Кроме того, компактная структура  $\text{CuO}_x$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  надежно защищает фотоактивный слой от кислорода и влаги, и тем самым, ведет к повышению стабильности устройств, что указывает на перспективность практического использования данных неорганических дырочно-транспортных материалов.

Несмотря на значительные успехи в области оптимизации мезопористых перовскитных солнечных батарей, трудоемким с технологической точки зрения процессом остается нанесение самого слоя мезопористого оксида титана, который включает стадии приготовления золя для формирования  $\text{TiO}_2$ , его центрифугирование, сушки полученных пленок при температуре 200 °C с последующим отжигом при 500 °C. Поэтому после появления первых перовскитных солнечных батарей с мезопористой структурой перед исследователями встала не менее актуальная задача – оптимизация архитектуры устройств.

### **3.3. Классические перовскитные солнечные батареи планарной конфигурации**

Планарные перовскитные солнечные батареи классического типа от мезопористых отличаются лишь тем, что в их структуре отсутствует наноструктурированный  $\text{TiO}_2$  (рис. 6). В таких солнечных батареях в роли электрон-транспортного слоя выступают так называемые компактные оксиды:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , в том числе и компактный  $\text{TiO}_2$ . Для формирования тонких пленок компактных оксидов, как правило, не требуется стадия высокотемпературного отжига, поэтому электрон-транспортные слои могут быть легко нанесены с помощью самых разнообразных методов, как спинкоутинг, спрейкоутинг, вакуумное напыление, атомно-слоевое осаждение, рулонная и печатная технологии. Некоторые сульфиды металлов, обладаю-



щие проводимостью n-типа, также могут использоваться в качестве электрон-транспортных слоев в классических планарных перовскитных солнечных батареях.

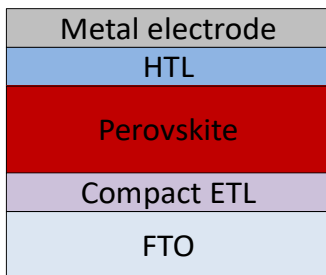


Рис. 6. Схематическая структура перовскитной солнечной батареи с планарной конфигурацией

Первая планарная перовскитная солнечная батарея с конфигурацией FTO/compact  $\text{TiO}_2$ /perovskite/spiro-OMeTAD/Au и с эффективностью преобразования света 12,3% была разработана в 2013 году (спустя год после появления первой мезопористой перовскитной солнечной батареи) [53]. Повысить КПД планарных солнечных батарей до 15,4% удалось с использованием нового способа формирования пленок  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  – вакуумное соиспарение  $\text{PbCl}_2$  и MAI [54]. Однако испарение материалов в вакууме не является желательным методом нанесения ввиду его чрезвычайной энергозатратности. Поэтому в поисках более оптимального метода получения перовскитного слоя к планарным солнечным батареям был успешно применен способ двухстадийного нанесения  $\text{MAPbI}_3$  поверх электрон-транспортного слоя  $\text{ZnO}$ , в результате чего был достигнут к.п.д. 15,7% [55].

В дальнейшем для увеличения эффективностей преобразования света перовскитных солнечных батарей с планарным гетеропереходом было разработано и успешно применено множество различных электрон-транспортных материалов, способных формировать компактные слои. Фотовольтаические характеристики устройств с данными материалами приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что устройства с планарной конфигурацией на основе наиболее часто используемого оксида титана дают эффективности преобразования света не более 12,3%. В то

же время использование альтернативных электрон-транспортных оксидов металлов ведет к значительному улучшению характеристик солнечных батарей. Особенно стоит отметить оксид олова: КПД устройств на его основе превысили 20% [56]. Более того, недавно *Yang* и сотр. с помощью комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты с оксидом олова (EDTA+SnO<sub>2</sub>) смогли получить слой высококристаллического SnO<sub>2</sub>, использование которого в устройствах дает рекордные 21,6% [57].

Таблица 3

**Характеристики перовскитных фотовольтаических устройств с планарной конфигурацией с применением различных электрон-транспортных материалов**

Материал электрон-транспортного слоя	V <sub>OC</sub> , мВ	J <sub>SC</sub> , мА/см <sup>2</sup>	FF, %	η, %	Ссылка
ITO/ZnO	1030	20,4	75	15,7	55
ITO/ZnO	1130	20,1	78	17,7	58
ITO/ZnO	1040	22,4	57	13,4	59
FTO/ZnO	1030	19,5	71	14,2	60
FTO/SnO <sub>2</sub>	960	19,0	0,45	8,4	61
ITO/SnO <sub>2</sub>	1080	19,5	62	13,0	62
FTO/compact-TiO <sub>2</sub>	1000	19,9	62	12,3	
FTO/SnO <sub>2</sub> /C <sub>60</sub> -SAM*	1132	21,4	79	19,0	63
FTO/SnO <sub>2</sub>	1118	24,0	79	20,9	56
ITO/SnO <sub>2</sub>	1134	23,7	81	21,5	
FTO/WO <sub>3</sub>	740	22,8	60	9,4	64
ITO/WO <sub>3</sub>	1023	21,9	67	14,9	65
FTO/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	949	19,7	53	9,9	66
FTO/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PCBM	1077	20,1	69	14,8	
FTO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1042	22,9	72	17,1	67
FTO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	899	20,6	61	11,2	68
FTO/CeO <sub>2</sub>	1063	23,3	69	17,0	69
ITO/CdS	1051	16,1	66	11,2	70
ITO/CdSe	986	17,4	68	11,7	71
FTO/In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1018	22,4	69	15,9	72
FTO/ZrO <sub>2</sub>	1071	17,3	59	10,8	73

\* SAM – self-assembled monolayer (самособирающийся монослой)

Таким образом, замена нанопористого оксида титана открывает принципиально новые возможности в упрощении и удешевлении структуры электрон-транспортного слоя без существенного ухудшения фотовольтаических свойств перовскитных солнечных батарей.

### 3.4. Инвертированные перовскитные солнечные батареи

В перовскитных солнечных батареях классической конфигурации, как правило, в качестве материалов электрон-транспортного слоя применяют оксиды различных металлов, некоторые из которых, например  $\text{TiO}_2$ , способны проявлять сильные фотокаталитические свойства и приводить к окислению комплексных галогенидов свинца и постепенной деградации фотоактивного слоя и устройств. С другой стороны, на поверхности оксидов металлов образуются реакционноспособные гидроксильные группы, которые также могут оказывать негативное влияние на работу перовскитных солнечных батарей. Поэтому весьма актуальной проблемой является замена оксидов металлов на более стабильные материалы.

Один из подходов к решению указанной проблемы – это применение архитектуры солнечных батарей с инвертированной конфигурацией (рис. 7а). Наиболее распространенным дырочно-транспортным материалом в инвертированных устройствах является поли(3,4-этилендиокситиофен):полистирол сульфонат (PEDOT:PSS), а в качестве электрон-транспортных материалов используются фуллерен и его производные (рис. 7б).

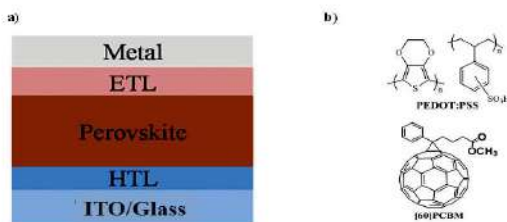


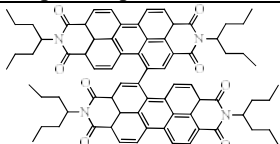
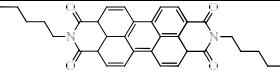
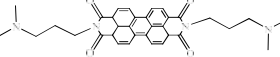
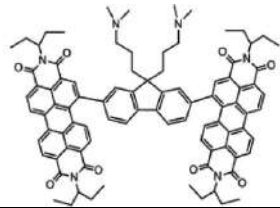
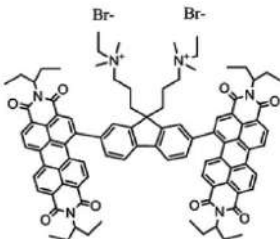
Рис. 7. Схематическая структура инвертированной перовскитной солнечной батареи с планарным р-і-п переходом (а), молекулярные структуры основных компонентов инвертированных устройств (б)

Первые ПСБ с инвертированной конфигурацией были получены *Guo* и сотр. путем последовательного термического напыления фуллерена ( $C_{60}$ ), батocupроина (BCP) и алюминия поверх ИТО/PEDOT:PSS/ $CH_3NH_3PbI_3$ . Однако эффективность преобразования света данного типа устройств не превышала 3,9%. [74]. Существенный прогресс был достигнут при замене слоя  $C_{60}$ /BCP на производное фуллерена [60]PCBM, что позволило повысить КПД до 7,4% [75]. Позже сообщалось об эффективности преобразования света 12,8% для инвертированных перовскитных солнечных батарей на основе [60]PCBM, пассивированного слоем  $C_{60}$  [76]. Последующая детальная оптимизация морфологии, химического состава и способа нанесения перовскитного материала позволила достигнуть эффективности преобразования света в устройствах с инвертированной архитектурой до 15-20%. Например, прогрев перовскитных пленок в парах растворителя привел к увеличению размеров зерен, уменьшению их границ раздела и, как следствие, к понижению рекомбинаций зарядов на границах раздела зерен. Эффективность преобразования света солнечных батарей, полученных данным способом, составила 15,6% [77]. Метод горячего полива раствора перовскита позволил получить зерна миллиметрового размера и повысить КПД устройств до 17,7% [78]. Добавка йодоводородной кислоты в раствор  $CH_3NH_3PbI_3$  привела к образованию пленки с равномерной, бездефектной и крупнозернистой морфологией, что обеспечило инвертированные перовскитные солнечные батареи эффективностью преобразования света 18,1% [79]. Путем использования гидрофобного РТАА в качестве дырочно-транспортного слоя удалось получить пленки  $MAPbI_3$  с крупным размером зерен и хорошей воспроизводимостью характеристик устройств с лучшим КПД 18,3% [80]. Добавление в растворы прекурсоров  $PbI_2$ /ДМФА и  $MAI$ /ИПС незначительного количества  $H_2O$  при двухстадийном методе нанесения с последующим прогревом полученных пленок в парах ДМФА привело к образованию однородного перовскитного слоя толщиной 500 нм и размерами зерен более 3 мкм. Такой подход позволил достичь эффективности солнечных батарей 20,1%, что на сегодняшний день является самым высоким показателем для перовскитных солнечных батарей с инвертированной конфигурацией [81].

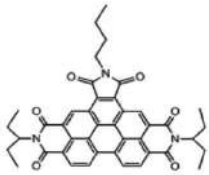
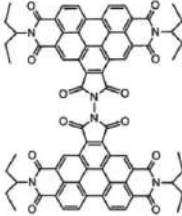

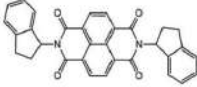

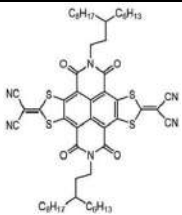
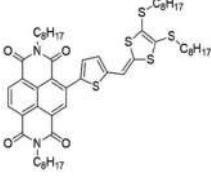
С целью дальнейшего повышения эффективности устройств инвертированного типа и замены дорогостоящего производного фуллерена в качестве электрон-транспортных слоев исследовались и другие материалы. В таблице 4 приведены фото-вольтаические характеристики инвертированных перовскитных солнечных батареях с ЭТС на основе нефуллереновых электрон-транспортных материалов.

Таблица 4

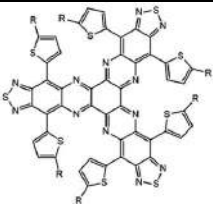
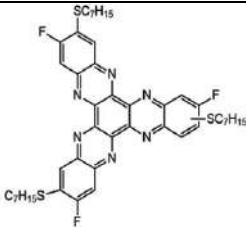
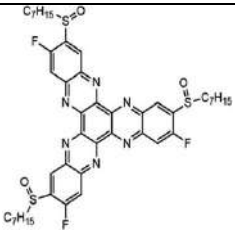
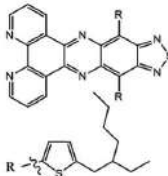
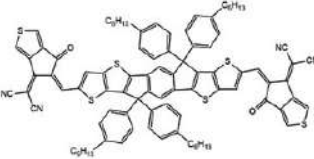
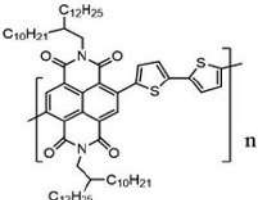
**Вольтамперные характеристики инвертированных перовскитных солнечных батарей на основе нефуллереновых электрон-транспортных материалов**

Материал электрон-транспортного слоя	$V_{OC}$ , В	$J_{SC}$ , $mA/cm^2$	FF, %	$\eta$ , %	Ссылка
	0.8	17,2	51	7,1	82
	0.93	19,3	61	11,0	83
	1.03	20,3	73	15,3	84
	1.03	20,5	64	13,5	85
	1.08	21,3	74,5	17,1	85

Продолжение таблицы 4

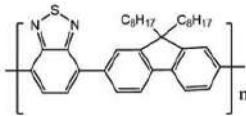
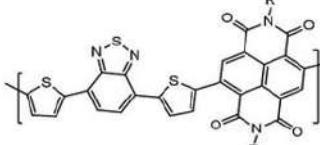
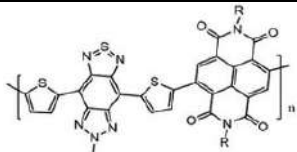
	0.87	17,0	64	9,3	86
	0.97	19,8	61	11,6	86
	1.1	21,1	79	18,4	87
	1.1	23,0	80	20,2	88
	1.1	23,1	81	20,5	89
	0.96	18,6	49	8,7	90
	0.74	23,4	55,4	9,6	91

Продолжение таблицы 4

	1.07	21,8	78	18,1	92
	0.95	18,3	76	13,5	93
	1.08	20,7	79	17,6	93
	1.05	22,4	78	18,2	94
	1.05	21,5	77	17,4	95
	0.9	17,1	71	10,8	96



Продолжение таблицы 4

	0.97	22,4	64	13,9	97
	0.88	22,5	64	12,8	98
	0.88	20,5	67	12,0	98

Также немало внимания уделяется улучшению транспорта отрицательного заряда между электрон-транспортным слоем и металлическим электродом в инвертированных перовскитных солнечных батареях. Для этого было разработано множество новых буферных слоев. Так, используя тонкий слой неорганического LiF диэлектрика между [60]PCBM и Ag, удалось повысить КПД с 11,5% до 14,1% [99]. А перовскитные модули с площадью 100 см<sup>2</sup> на основе LiF в этой же самой работе продемонстрировали 8,7% КПД. Использование amino-функционализированного полимера **PN4N** (рис. 8a) между [60]PCBM и Al привело к увеличению эффективности солнечных батарей с 12,4% до 15,0% [100]. Улучшенная экстракция электронов из слоя [60]PCBM в Al была достигнута путем использования поли [(9,9-бис(3'-(N,N-диметиламино)пропил)-2,7-флуорен)@2,7-(9,9-диоктил флуорен)] (**PFN**), (рис. 8b) устройства на его основе показали воспроизводимые эффективности преобразования света более 17% [25]. Таким образом, различными исследовательскими коллективами были предприняты значительные усилия для разработки модулей и солнечных батарей с большой площадью, однако, большинство таких работ имеют коммерческие интересы, и лишь с немногими опубликованными работами можно ознакомиться в обзоре [101].

Несмотря на то, что инвертированные перовскитные солнечные батареи начали разрабатываться гораздо позднее, чем мезопористые, они уже продемонстрировали КПД преобразования света около 20% [81] и почти приблизились по этому показателю к мезопористым солнечным батареям. Например, благодаря способности производных фуллеренов к качественной пассивации поверхности фотоактивного слоя и высокой экстракции зарядов, в ПСБ был значительно подавлен эффект гистерезиса. Однако наиболее важным преимуществом устройств с инвертированной конфигурацией является простота и низкая стоимость технологии изготовления устройств, в которой, в отличие от мезопористых ПСБ, не требуются высокотемпературные процессы. Низкотемпературный режим производства позволяет формировать перовскитный слой самыми различными способами, включая рулонную технологию (roll-to-roll) и метод нанесения покрытия с помощью щелевой экструзионной головки (slot-die coating), а в качестве субстратов могут использоваться гибкие и легкие полимерные подложки [102].

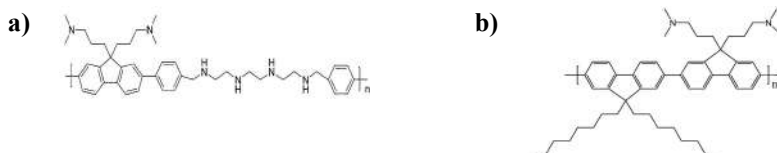


Рис. 8. Молекулярные формулы полимеров PN4N (a) и PFN (b)

Таким образом, разработка инвертированных ПСБ имеет большие перспективы с точки зрения различных прикладных применений. Использование солнечных батарей с инвертированной конфигурацией в гибких устройствах позволит интегрировать их в «носимую» электронику. А применение сверхлегких солнечных батарей имеет большой потенциал в авиа- и космической технике.

#### 4. Проблема стабильности перовскитных солнечных батарей

Для производства эффективных и одновременно дешевых солнечных панелей на основе перовскитов необходимо, чтобы солнечные панели обладали долговременной эксплуатационной стабильностью. На сегодняшний день гарантийный срок крем-

ниевых солнечных батарей составляет 20-25 лет. Если эффективность перовскитной солнечной батареи каждый год будет снижаться на 1%, то за 20 лет она деградирует на 20%, что является вполне приемлемым показателем в сфере фотовольтаики [103]. Как и органические солнечные батареи, устройства на основе перовскитных материалов имеют значительные проблемы со стабильностью. Это связано как с истинной нестабильностью самого перовскитного материала, так и с внешними факторами, оказывающими пагубное воздействие на устройство в целом.

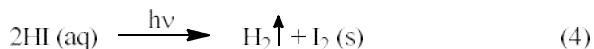
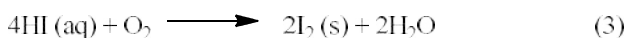
#### **4.1. Внешние факторы, способствующие деградации перовскитных материалов**

Несмотря на колоссальные преимущества перовскитных солнечных батарей перед другими фотопреобразователями, эти виды устройств, к сожалению, пока еще далеки от практического внедрения. Основной проблемой является чрезвычайно низкая стабильность комплексных галогенидов свинца. Галогенидные (особенно йодидные) комплексы свинца быстро разрушаются в условиях повышенных температур, а также под действием влаги и кислорода воздуха [104,105]. Кроме того, перовскитные материалы на основе галогенидов свинца отличаются низкой фотохимической и электрохимической стабильностью [106]. В реальных условиях эксплуатации эффективность солнечных батарей на основе  $\text{MAPbI}_3$  падает практически до нуля всего за считанные часы, что делает нецелесообразным их практическое использование.

##### **4.1.1. Гидролиз комплексных галогенидов свинца**

Влияние влажности на перовскитные солнечные батареи не всегда несет негативный характер [107]. Так, в ряде работ сообщалось, что контролируемый уровень влажности при формировании фотоактивного слоя способствует более эффективному растворению компонентов перовскитного материала в растворителе, вследствие чего перовскитные пленки получаются с большими размерами зерен и одновременно с меньшим количеством дефектов в кристаллической структуре [43,108].

Однако с другой стороны, известно, что перовскиты на основе гибридных галогенидов свинца способны разлагаться в присутствии влаги и кислорода воздуха. Несколькими исследовательскими группами было показано, что гидратация на поверхности  $\text{MAPbI}_3$  протекает через образование кристаллогидратов нестехиометрического состава, что, в свою очередь, приводит к разложению материала до  $\text{PbI}_2$  и ряда других побочных продуктов. Одним из первых таких исследований стала работа *Wang* и сотр., в которой, применяя методы ультрафиолетовой спектроскопии (УФ) и рентгенофазового анализа (РФА), было изучено влияние влажности (60%) на химический состав пленок йодоплюмбата метиламмония. Было обнаружено, что после 18 часов хранения пленок  $\text{MAPbI}_3$  на воздухе, в их оптических спектрах происходят, во-первых, исчезновение полосы поглощения перовскита (530-800 нм) и, во-вторых, появление полосы поглощения при 520 нм, характерной для  $\text{PbI}_2$ . Данные РФА указали на исчезновение пиков, относящихся к фазе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , и появление пиков фазы йодида свинца, что подтверждает результаты, полученные с помощью оптической спектроскопии. Исходя из полученных результатов, был предложен возможный механизм деградации комплексного йодоплюмбата метиламмония [109], включающий в себя несколько стадий:



Предполагается, что на первой стадии  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  подвергается гидролизу с образованием  $\text{PbI}_2$  и раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (реакция 1). Далее  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  разлагается на  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $\text{HI}$  (реакция 2). Затем под действием кислорода воздуха (реакция 3) и света (реакция 4)  $\text{HI}$  распадается на  $\text{I}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Другими авторами были предложены иные механизмы деградации комплексных галогенидов свинца под воздействием влаги. *Kelly* и др. исследовали процессы деградации материала с

помощью метода скользящего падения рентгеновского излучения (GIXD) [110] и обнаружили, что при влажности 80% разложение йодоплюмбата метиламмония происходит через образование гидратированного интермедиата  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержащего изолированный октаэдр  $\text{PbI}_6^{4-}$ . В пользу данной гипотезы свидетельствовали новые пики на дифрактограммах ( $q \approx 5$  и  $7 \text{ nm}^{-1}$ ), которые не относятся ни к одной из фаз  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{PbI}_2$ . Аналогичные результаты были получены с помощью РФА для порошка  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  до и после его взаимодействия с парами  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, оказалось, что данная промежуточная фаза в атмосфере воздуха является нестабильной, и в течение нескольких десятков минут способна обратно восстанавливаться до  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [107]. По мере увеличения влажности химическое равновесие в реакции взаимодействия воды с перовскитным материалом смещается в сторону разложения кристаллогидрата  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{PbI}_2$ . В работе *Kamat* и сотр., также было показано, что комплексные галогениды свинца в присутствии воды образуют промежуточную гидратированную фазу [111]. Помимо экспериментальных работ, особую роль в понимании и интерпретации деградационных процессов в перовскитных материалах сыграли и теоретические исследования. *Mosconi* и сотр. Исследовали характер поверхностного взаимодействия между молекулами воды и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , применив метод молекулярной динамики для расчета эффекта гидратации перовскитной структуры. Согласно расчетам, из-за склонности обособленного иона  $\Gamma$  к нуклеофильному замещению молекулами воды и сольватации катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ -фрагмент перовскита подвергается быстрому растворению. Также было рассчитано, что  $\text{PbI}_2$ -фрагмент менее подвержен разложению под действием воды, хотя и склонен к образованию гидратов  $[\text{PbI}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  и  $[\text{PbI}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  [112].

#### 4.1.2. Влияние кислорода воздуха на стабильность комплексных галогенидов свинца

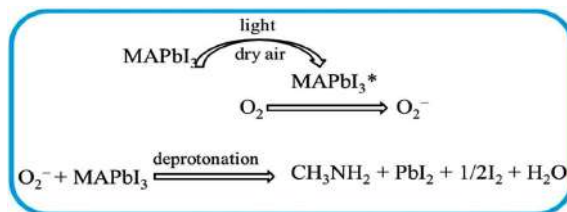
В 2015 году была опубликована работа, где было показано, как пленки  $\text{MAPbI}_3$  подвергаются фотохимической деградации даже в атмосфере сухого воздуха, что указывает на протекание

реакции йодидов с кислородом. С помощью набора комплементарных методов, таких как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), РФА и рамановская спектроскопия, было обнаружено, что облучение солнечным светом пленок перовскитного материала в потоке сухого воздуха ведет к образованию метиламина, йодида свинца, молекулярного йода и молекул воды [113]. Механизм данного процесса представлен на схеме 1, из которой видно, что фотовозбужденные электроны  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , вступая в реакцию с молекулярным кислородом, образуют супероксид ( $\text{O}_2^-$ ). Затем  $\text{O}_2^-$ , взаимодействуя с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , депротонирует катион метиламмония, что, в конечном итоге, ведет к образованию вышеперечисленных продуктов реакции.

Сравнительное исследование [114], в котором пленки и устройства на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в течение 48 часов подвергались деградационным испытаниям в различных условиях (А – белый свет и атмосфера азота, В – темнота и сухой воздух, С – белый свет и сухой воздух, D – белый свет и влажность), выявил, что наиболее агрессивными факторами для пленок йодоплumbата метиламмония оказались С и D. Таким образом, кислород, как в комбинации со светом, так и в темноте оказывает пагубное воздействие на перовскитные материалы, в частности на  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Это указывает на то, что  $\text{O}_2$  будет оказывать негативное влияние не только на стабильность перовскитных солнечных батарей, но также и на эксплуатационные характеристики устройств, которые могут функционировать в темноте (транзисторы, сенсоры и т.д.).

Схема 1

Пути деградации комплексного галогенида свинца в присутствии молекулярного кислорода



Как видно из рис. 9, под воздействием кислорода разложение перовскитных пленок начинается с границ раздела и затем деградация распространяется на сами зерна [115]. Причем протекание данного процесса возможно даже при низком содержании кислорода в атмосфере – не более 1%. В этой связи все большую актуальность представляют работы, направленные на увеличение размеров зерен в пленках  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и на разработку методов, позволяющих пассивировать границы раздела зерен.

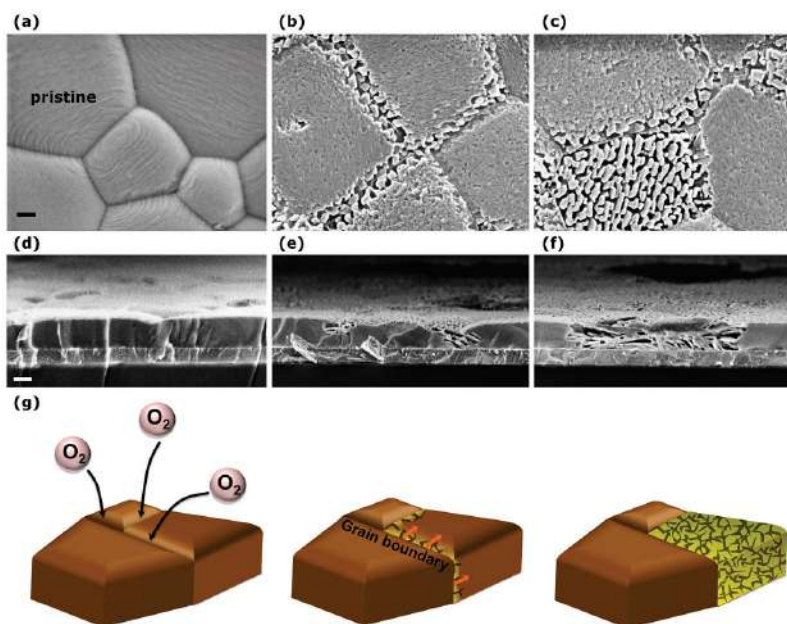


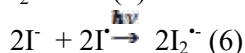
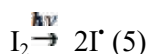
Рис. 9. Данные SEM для пленок  $\text{MAPbI}_3$ , где (a) и (d) соответствуют исходному образцу, (b) и (e) – образцу в начальной стадии разложения, и (c) и (f) образцу в последней стадии разложения. (g) Схематическая иллюстрация деградации материала, инициированной на границе раздела зерен.

#### 4.1.3. Влияние активных примесей на стабильность перовскитных солнечных батарей

Как уже было показано, одним из главных продуктов деградации комплексных йодоплюмбатов является молекулярный



йод, который ускоряет деградацию перовскитного материала. Выдержка свежеприготовленных пленок MAPbI<sub>3</sub> в парах йода на свету в течение 6 минут ведет к необратимым последствиям для структуры и морфологии материала. В тех же условиях, но в темноте, полная деградация материала происходит за 90 минут [116]. Возможный механизм деградации MAPbI<sub>3</sub> при взаимодействии с парами йода представлен в уравнениях 5-7. Согласно уравнению 5, на свету I<sub>2</sub> подвергается фотолизу, что приводит к образованию атомарного йода (I<sup>•</sup>) [117]. Затем подвижный ион йода I<sup>•</sup> в перовските вступает во взаимодействие с атомарным йодом, образуя I<sub>2</sub><sup>•</sup> согласно уравнению 6 [117]. Поскольку рассчитанная стандартная энергия Гиббса для уравнения 7 составляет -390,9 кДж/моль, то термодинамически более выгодным будет образование продуктов реакции. Таким образом, I<sub>2</sub><sup>•</sup>, находясь в тесном взаимодействии с катионом метиламмония, в результате образует CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> согласно уравнению 7. Впоследствии вновь образованный I<sub>2</sub>, вступая в циклическую реакцию согласно уравнениям 5-7, ведет к полной деградации перовскитного материала.



Другие йодсодержащие перовскитные материалы также подвергаются деградации под действием паров йода. Например, при взаимодействии йодоплюмбата формамидиния FAPbI<sub>3</sub> с I<sub>2</sub> происходит фазовая трансформация α-FAPbI<sub>3</sub> (кубической перовскитной фазы) в δ-FAPbI<sub>3</sub> (гексагональную неперовскитную фазу) с дальнейшим распадом последней до PbI<sub>2</sub> [116]. Хорошо известно, что частичное замещение органических катионов неорганическим Cs<sup>+</sup> способствует существенному повышению стабильности перовскита [118], однако под действием молекулярного йода FA<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>PbI<sub>3</sub> диспропорционирует на три отдельные фазы CsPbI<sub>3</sub>, FAPbI<sub>3</sub>, и PbI<sub>2</sub> [116]. Это свидетельствует о том, что комплексные йодоплюмбаты нестабильны в присутствии паров йода и подвер-

гаются быстрой деградации вне зависимости от того, какой катион находится в их структуре.

Следовательно, низкая устойчивость перовскитных материалов по отношению к  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{I}_2$  говорит о высокой химической реакционной способности комплексных йодоплюмбатов. Этот аспект необходимо учитывать при изготовлении перовскитных солнечных батарей, поскольку фотоактивный слой будет постоянно контактировать с растворителями, допирующими веществами, компонентами буферных слоев и электродами. Например, одними из наиболее распространенных добавок для дырочно-транспортных слоев являются Li-TFSI (Li-бис(трифторметансульфонил)имид) и TBP (4-трет-бутилпиридин), которые существенно повышают зарядово-транспортные свойства таких материалов как Spiro-OMeTAD [32] и P3HT [119]. Однако ацетонитрил, использующийся для растворения этих добавок, может также растворять и перовскитный материал, что будет негативно влиять на дальнейшую эксплуатацию устройств. TBP также способствует деградации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Из рис. 10 видно, что после обработки перовскитных пленок раствором TBP, интенсивность их спектров поглощения стремительно падает. Быстрое обесцвечивание пленок можно заметить из фотографий образцов во вставке рис. 10. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) указывают на образование комплекса  $[\text{PbI}_2 \cdot x\text{TBP}]$ , что свидетельствует о протекании реакции между йодидом свинца и TBP. Подобное взаимодействие компонентов перовскитной солнечной батареи между собой является одной из серьезных причин деградации фотоактивного материала. Однако TBP является составной частью дырочно-транспортного материала, поскольку он поляризует полупроводниковый слой  $p$ -типа и, тем самым, улучшает контакт между ним и слоем перовскитного материала. Решить проблему негативного влияния TBP на  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  можно путем использования барьерных слоев, которые, с одной стороны, способствуют эффективному транспорту положительных зарядов с фотоактивного на дырочно-транспортный слой, а с другой стороны, исключают непосредственный контакт между TBP на  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

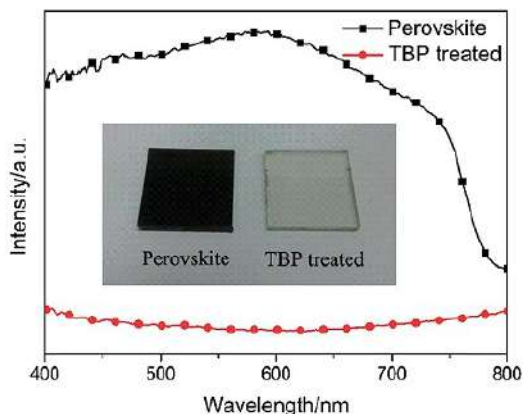


Рис. 10. Спектры оптического поглощения пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  до и после обработки раствором TBP. Во вкладке представлены фотографии соответствующих пленок.

Несмотря на наличие в составе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  аммонийной группы, этот материал очень чувствителен к аммиаку [120]. Из рис. 11a-11c видно, что выдержка пленки йодоплюмбата метиламмония над 3%-ым раствором  $\text{NH}_3$  ведет к её кратковременному обесцвечиванию, как это также видно из спектров поглощения, представленных на рис. 11d.

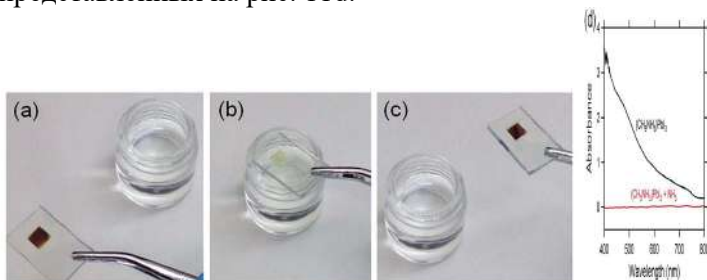


Рис. 11. Изменение цвета (a, b, c) и спектры поглощения перовскитной пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (d) в отсутствии и присутствии паров  $\text{NH}_3$

Таким образом, даже очень небольшое количество активных примесей могут привести к необратимым деградационным процессам в комплексных галогенидах свинца. Замена растворителей или компонентов дырочно-транспортных слоев на более инертные аналоги, способные обеспечивать высокие фотоволь-

таические характеристики, может частично решить данную проблему. Другим альтернативным решением могут служить разработки новых барьерных слоев на границах раздела зарядово-транспортных слоев и перовскитного материала.

#### 4.1.4. Инкапсуляция как эффективный метод защиты фотоактивного слоя солнечных батарей от воздействия внешних факторов

Инкапсуляция – это технология защиты компонентов солнечных батарей от влияния агрессивной окружающей среды ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) с помощью непроницаемой капсулы. Обычно для инкапсуляции используются тонкие пластинки стекла и эпоксидный клей, затвердевающий под воздействием ультрафиолетового света (рис. 12). *Han* и сотр. исследовали два различных метода инкапсуляции перовскитных солнечных батарей [121]. Первый метод заключался в использовании УФ-отверждаемого клея между верхним серебряным электродом устройства и обычным предметным стеклом. Во втором методе использовалась техника, в которой изоляция активного слоя осуществлялась с помощью специальной стеклянной «крышки», в нише которой располагался десикант, выполняющий роль адсорбента влаги, в случае ее проникновения сквозь эпоксидный клей [122]. Этот подход позволил дополнительно повысить эффективность и стабильность устройств.

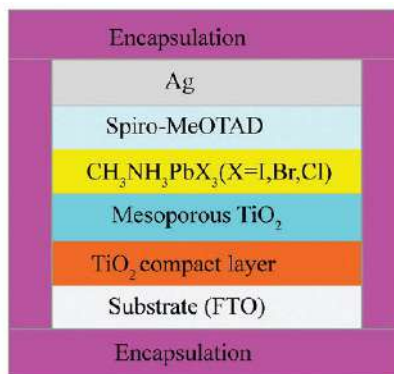


Рис. 12. Схематическая иллюстрация инкапсуляции перовскитных солнечных батарей

Однако такие типы инкапсуляции вряд ли можно будет применять в промышленных масштабах. Для перовскитных солнечных батарей весьма эффективными могут оказаться способы защиты, используемые для органических солнечных батарей, изготавливаемых рулонными технологиями. В 2009 году *Krebs* и др. разработали технологию производства полностью инкапсулированных гибких полимерных солнечных батарей [123]. В качестве подложки в таких батареях служит полиэтилентерефталат (PET), а инкапсуляция осуществлялась путем ламинирования тонкой пленкой 25 мкм того же самого PET с нанесенным акриловым клеем. В результате данная методика привела к значительному повышению стабильности устройств в реальных условиях эксплуатации солнечных батарей. Недостатком разработанного метода являлась деградация изготовленных устройств в местах среза рулона. Но и эта проблема легко устраняется путем обработки краев специальным герметиком [124].

Другим интересным и недорогим способом повышения стабильности устройств с помощью инкапсуляции стало использование медной ленты вместо обычных напыленных верхних электродов [125]. Проводящий медный скотч наклеивался поверх фотоактивного слоя с помощью обычного стеклянного стержня. Путем вариации силы давления ленты на перовскитную пленку удалось достичь максимальных значений эффективности преобразования света около 12,7%. Устройства, полученные данным способом, также показали более высокую стабильность на воздухе по сравнению с устройствами с напыленными электродами.

Тем не менее, стоит подчеркнуть, что инкапсуляция защищает активный слой перовскитной солнечной батареи только от воздействия агрессивной среды, но не может предотвратить влияние внутренних факторов, таких как электрическое поле, повышенная температура и солнечный свет. Поэтому изучение влияния этих факторов на стабильность перовскитных солнечных батарей требует серьезного и детального рассмотрения.

## **4.2. Внутренние факторы, ограничивающие стабильность перовскитных солнечных батарей**

В реальных условиях эксплуатации солнечных элементов происходит деградация материалов активного слоя, вызванная электрическим полем, повышенными температурами, приводящими к эффектам термического старения, и, наконец, светом, вызывающим фотохимический распад и накопление ловушек зарядов. Стоит подчеркнуть, что вышеупомянутые процессы деградации носят сугубо внутренний характер и вряд ли могут быть предотвращены с помощью инкапсуляции или любых других технологических приемов. Поэтому, прежде чем рассматривать перспективы коммерциализации перовскитной фотовольтаики и ее массового практического внедрения, необходимо убедиться в том, что пленки этих материалов действительно стабильны в реальных условиях эксплуатации солнечных элементов.

### **4.2.1. Электрическое поле. Механизм электрохимической деградации и основные продукты разложения перовскитных материалов**

Электрическое поле ведет к миграции ионов йодоплюмбата метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\Gamma$ ), что является одной из главных причин появления гистерезиса в вольтамперных характеристиках перовскитных устройств. Особенно нежелательным является процесс электромиграции – с одной стороны, под действием протекающего тока ионы металлов могут перемещаться от электродов в слой фотоактивного материала, с другой стороны, анионы комплексных галогеноплюмбатов мигрируют к аноду, создавая на нем деформирующее напряжение. Согласно теории ползучести Набарро-Херринга, концентрация вакансий вблизи анода становится меньше, чем во всем объеме перовскитного материала [126]. Такая разница в концентрации вакансий увеличивает вероятность разрушения материала в приграничных областях, что является причиной деградации ПСБ.

Многочисленные теоретические работы [127,128] посвящены исследованию энергии образования дефектов в области взаимодействия катионов ( $\text{MA}_{\text{Pb}}$  и  $\text{Pb}_{\text{MA}}$ ) и кристаллических дефектов ( $\text{MA}_{\text{I}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{I}}$ ,  $\text{I}_{\text{MA}}$  и  $\text{I}_{\text{Pb}}$ ), а также межузельных атомов ( $\text{MA}_{\text{i}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{i}}$  и  $\text{I}_{\text{i}}$ ) и

вакансий ( $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$  и  $V_I$ ). Кинетически и энергетически нестабильные кристаллические дефекты с легкостью распадаются на соответствующие вакансии и межузельные атомы, поскольку они обладают низкой энергией образования. В этом плане весьма интересной является работа *Angelis* и сопр. [129], в которой были рассчитаны различные возможные пути миграции вакансий и дефектов вдоль перовскитного кристалла для четырех смоделированных систем, проиллюстрированных на рис. 13. Вакансиям на этом рисунке соответствуют пунктирные окружности, а межузельным дефектам – атомы красного цвета. Пунктирные стрелки показывают траекторию движения вакансий, тогда как сплошные линии – миграцию ионов. На рис. 13а показано образование вакансии йода  $V_I$  в экваториальном положении, и ее миграция к осевой позиции. В целом,  $V_I$  обладает одинаковой энергией, как в экваториальном, так и в осевом положении ( $<0,01$  эВ). Для примера, в структуре  $MAPbBr_3$  осевое положение  $V_{Br}$  на  $0,07$  эВ является энергетически более выгодным экваториального положения. Из рис. 13b видно, что перескок вакансии  $V_{MA}$  происходит между пустотами неорганического каркаса  $Pb_4I_4$ . Подобным образом ведет себя  $V_{Pb}$ . Его миграция также происходит в плоскости, состоящей из 4 атомов свинца и 4 атомов йода (рис. 13c). Направление миграции межузельного атома йода ( $I_i$ ) совпадает с направлением движения вакансии  $V_I$ . Только в данном случае межузельный атом йода располагается между экваториальным и осевым атомами йода на одинаковом расстоянии (рис. 13d).

Наличие таких ион-дефектных миграций ведет к инициированию реакций на границах раздела перовскит/электрод, перовскит/электрон-транспортный слой, перовскит/дырочно-транспортный слой, с дальнейшим образованием молекулярных галогенов, оксидов и галогенидов металлов. Подобные граничные процессы ведут к неминуемому разложению фотоактивного слоя.

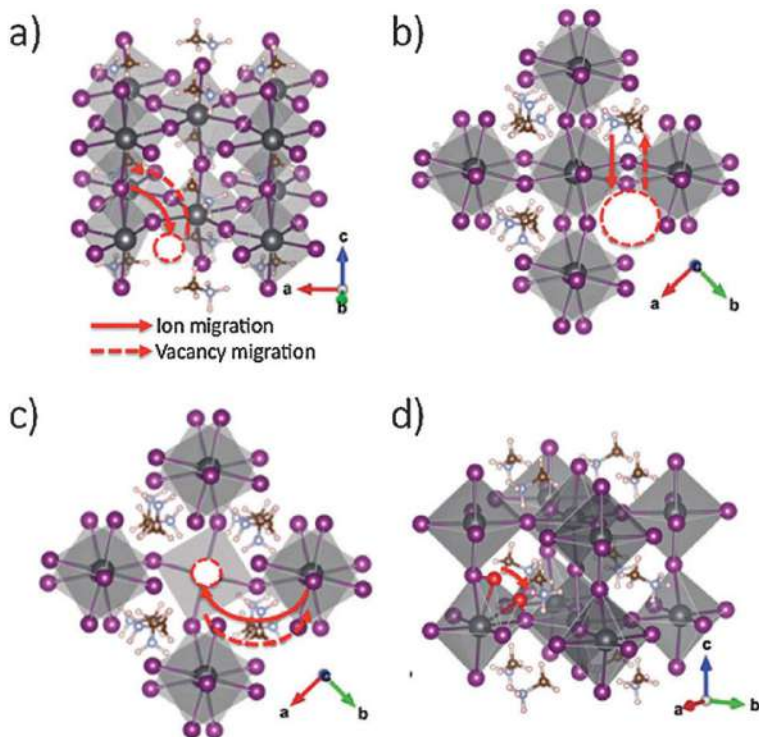


Рис. 13. Пути миграций вакансий и ионов при дефектах по йоду (а), метиламмонии (b), свинцу (с) и междузельному I (d)

Более полное понимание того, насколько сильным является влияние электрического поля на стабильность перовскитных материалов, следует из экспериментальной работы, в которой пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , заключенные между двумя золотыми электродами, подвергались поляризации при приложенном напряжении 100 В [130]. Было обнаружено, что наложение электрического поля приводит к возникновению положительных и отрицательных вакансий в перовскитных пленках, которые упорядочиваются с образованием р-і-п перехода, подобного тому, который хорошо известен для кремниевых фотоэлектрических преобразователей. Однако последующее лавинообразное протекание окислительно-восстановительных процессов, сопряженных с переносом ионов в электрическом поле, приводит к резкому ухудшению за-



рядово-транспортных свойств материала, образованию химически активных продуктов (молекулярный йод) и чрезвычайно быстрой деградации всех компонентов перовскитной солнечной батареи. Основными продуктами электрохимической деградации являются молекулярный йод, водород, метиламин и йодид свинца (II), что было подтверждено с использованием атомной силовой микроскопии, электронной сканирующей микроскопии и локального энергодисперсионного микроанализа (схема 2).

Схема 2

Реакция разложения йодоплюмбата метиламония под действием приложенного напряжения

*Anode process:*



*Cathode process:*



*Overall reaction:*



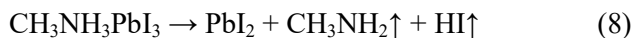
Также в ряде работ [131,132] было убедительно показано образование молекулярного йода и  $\text{PbI}_2$  у анода при наложении электрического поля к  $\text{MAPbI}_3$ , а также миграция ионов  $\Gamma$  от катода в направлении к аноду. Исследование электрохимической стабильности солнечных батарей на основе  $\text{MAPbI}_3$  показало, что быстрая деградация начинается уже при напряжении 0,8 В, что ниже напряжения холостого хода этих устройств [133].

Таким образом, электрохимическое разложение пленок  $\text{MAPbI}_3$  в рабочем режиме солнечных батарей представляется практически неизбежным.

#### 4.2.2. Нагрев. Механизм и основные продукты термической деградации перовскитных материалов

Воздействие повышенных температур также является одной из серьезных причин деградации комплексных галогенидов

свинца. Понимание этого процесса является важным, так как, во-первых, формирование перовскитного слоя связано непосредственно со стадией прогрева при относительно высоких температурах (90-100 °C). Во-вторых, солнечные панели в ходе эксплуатации находятся под постоянным воздействием повышенных температур. Одними из самых первых комплексных галогеноплумбатов, подвергавшихся испытанию при повышенных температурах были пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  [105]. Чтобы объяснить деградационные процессы, происходящие в пленках перовскитных материалов, был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), позволяющий с большой точностью определить химический состав веществ. Прогрев пленок перовскитных материалов производился в высоковакуумной аналитической камере. В условиях высокого вакуума происходит удаление следов воды и кислорода, незначительное количество которых может оказать существенное влияние на процесс термической деградации материала. Критериями оценки изменения химического состава в пленках  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  служили атомные соотношения I/Pb и N/Pb. Уменьшение значений данных параметров может указывать на трансформацию  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в  $\text{PbI}_2$ . Как видно из рис. 14, прогрев пленок при температуре 100 °C в течение 20 мин ведет к незначительному уменьшению отношений атомов йода и азота к атому свинца. Дальнейший прогрев при 200 °C ведет к падению атомных отношений I/Pb и N/Pb с 3 и 1 до 2 и 0, соответственно, что свидетельствует об образовании пленки, состоящей из йодида свинца. Первыми предложенными продуктами термического разложения йодо-плумбата метиламмония стали йодид свинца, метиламин и йодоводород:



Интересные результаты были получены с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) который показал, что  $\text{MAPbI}_3$  в монокристаллическом состоянии проявляет более высокую термическую стабильность по сравнению с его пленками. Температура, при которой монокристалл начал терять массу, составила 240 °C, тогда как тонкие пленки разлагались всего при 150 °C [134]. В последующих работах было обнаружено, что при высо-

кой температуре кристаллическая структура  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  превращается в метастабильную структуру, представляющую собой дефекты  $\text{CH}_3\text{I-PbI}_2$  и слабосвязанные с ними молекулы  $\text{NH}_3$  [135]. В последующем аммиак легко улетучивается из нестабильной решетки перовскитного материала, что ведет к деградации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . С помощью комбинированного метода, включающего в себя масс-спектрометрию, ТГА и ДТА (дифференциальный термический анализ), было показано, что термическая деградация  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ведет к высвобождению таких продуктов деградации как  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  [136]. *Latini* и др. с помощью РФА и эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена исследовали термодинамическую стабильность различных галогеноплумбатов метиламмония ( $\text{MAPbCl}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  и  $\text{MAPbI}_3$ ) и обнаружили, что все материалы разлагаются до соответствующих галогенидов свинца и газообразного продукта, состоящего из метиламина и галогеноводорода [137]. Теоретические расчеты показали, что благодаря низкой энергии диссоциации  $\text{HI}$  и  $\text{MAI}$  наиболее вероятной причиной формирования  $\text{PbI}_2$  является появление молекулярных вакансий в структуре перовскита.  $\text{HI}$  и  $\text{MAI}$  являются летучими соединениями и легко нарушают термодинамическое равновесие образования/рекомбинации дефектов в вакууме, что приводит к частичному превращению  $\text{MAPbI}_3$  в  $\text{PbI}_2$  при низких давлениях  $10^{-2}$  торр [138]. *Conings* и др. обнаружили, что  $\text{MAPbI}_3$  начинает разлагаться даже при температуре  $85^\circ\text{C}$ , то есть при температуре, которую солнечная батарея достигает в ясный солнечный день [139].

*Katz* и сопр. исследовали синергичный эффект температуры и концентрированного солнечного света на стабильность перовскитных материалов [140]. Было показано, что  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  начинает разлагаться после 60 минут облучения светом мощностью в 100 солнц при температуре  $45\text{--}55^\circ\text{C}$ . Тогда как никаких признаков деградации пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  не наблюдалось при таких же условиях освещения, но при более низкой температуре ( $25^\circ\text{C}$ ). Это говорит о том, что фотодеградация протекает быстрее с повышением температуры. Также было обнаружено, что нагрев пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при  $45\text{--}55^\circ\text{C}$  в темноте не ведет к их деградации. Таким образом, деградация  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  происходит за счет синергичного влияния температуры и света. Однако, при тех же

самых условиях (60 мин, 100 солнц, 45-55 °C), пленки бромоплюмбата метиламмония не подвергаются фототермической деградации. Это указывает на более высокую термическую и фотохимическую стабильность  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  по сравнению с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Объяснить это можно тем, что бром является более электроотрицательным, и, следовательно, он сильнее удерживает электроны, стремящиеся восстановить  $\text{Pb}^{2+}$  до  $\text{Pb}^0$ . К тому же бром обладает меньшим радиусом, чем йод, следовательно,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  представляет собой более компактную структуру, чем  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Кроме того, в ряде работ было показано, что  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , в отличие от  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , меньше абсорбирует влагу [141], а эффективная работа устройств на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$  сохраняется в течение 300 часов на открытом воздухе без инкапсуляции [142].

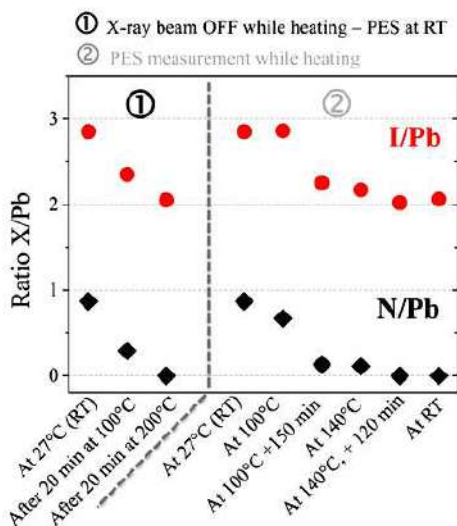


Рис. 14. Атомные отношения I/Pb (красные точки круглой формы) и N/Pb (черные точки ромбической формы) при разных условиях прогрева пленок перовскита

#### 4.2.3. Солнечный свет. Механизм и основные продукты фотохимической деградации перовскитных материалов

Бинарный йодид свинца  $\text{PbI}_2$  имеет склонность к фотохимической деградации. Ширина запрещенной зоны  $\text{PbI}_2$  составляет 2,47 эВ, что позволяет ему поглощать видимый свет и генерировать электрон-дырочные пары. Однако сгенерированные электроны могут захватываться катионами свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , которые, в свою очередь, восстанавливаются до  $\text{Pb}^+$  и  $\text{Pb}^0$ , что в конечном результате ведет к разложению  $\text{PbI}_2$  [143]. Схожие свойства проявляют и другие галогениды свинца ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ) [143]. Поэтому даже небольшой избыток  $\text{PbI}_2$  в  $\text{MAPbI}_3$  ведет к быстрой деградации перовскитного слоя под действием света даже в инертной атмосфере по сравнению с чистым  $\text{MAPbI}_3$  [144]. То же самое наблюдалось и в присутствии воздуха [145].

Считается, что одной из причин фотодеградации ПСБ, ведущей к снижению тока короткого замыкания, является образование метастабильных ловушек зарядов (trap states) [146]. При аккумуляции ловушек формируются заряженные области и неоднородности электрического поля в слое перовскитного материала. *Scheblykin* и др. изучили механизм фотоиндуцированной деградации нанокристаллов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  с помощью люминесцентной микроскопии высокого разрешения [106]. Полученные результаты показали, что деградация материала начинается с вакансий из-за миграции катионов  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Эта миграция вызывает деформацию кристаллической решетки, путем изменения угла связей  $\text{Pb-I-Pb}$ , и, таким образом, 3D структура кристалла  $\text{MAPbI}_3$  разрушается до 2D слоистой структуры  $\text{PbI}_2$ , как проиллюстрировано на рис. 15.

Было показано, что характер фотоиндуцированной деградации  $\text{MAPbI}_3$  сильно зависит от окружающей среды [147]. Например, облучение перовскита в атмосфере азота  $\text{N}_2$  не ведет к его деградации. Облучение  $\text{MAPbI}_3$  в условиях вакуума ведет к образованию металлического свинца и  $\text{PbI}_2$ . А фотохимическая деградация перовскитного материала в атмосфере воздуха сопровождается появлением таких продуктов как  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ . В ходе облучения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на воздухе образуется супероксид, который оказывает усиливающее влияние на деградацию мате-

риала [113]. Этот супероксид, взаимодействуя с йодоплюмбатом метиламмония, образует метиламин, йодид свинца, йод и воду [113].

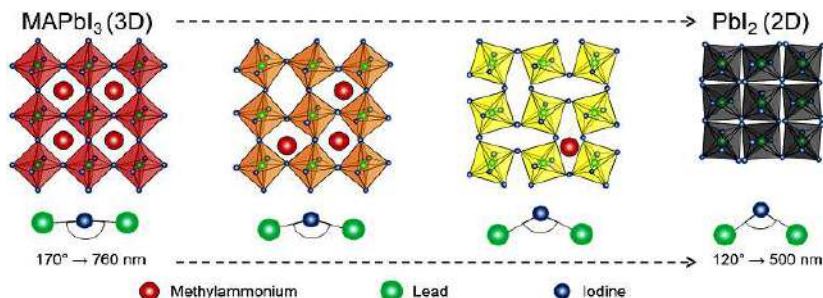


Рис. 15. Схематическое изображение структурной деформации перовскита, вызванной миграцией MA<sup>+</sup>

Сравнительное исследование стабильности перовскитных солнечных батарей на основе CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> при различных условиях окружающей среды показало, что после 2 часов облучения устройств белым светом в потоке сухого воздуха потери в КПД составили 50%, а облучение при влажности (85% отн. вл.), но в отсутствии кислорода, такие же устройства потеряли всего 10% КПД, даже после более длительного облучения светом (12 часов) [114]. Таким образом, можно сделать вывод, что кислород оказывает более сильное влияние на фотодеградацию ПСБ по сравнению с влагой.

Помимо белого солнечного света на стабильность пленок комплексного галогенида свинца также могут оказывать влияние и другие виды излучений. Например, воздействие рентгеновских лучей и высокой температуры (100 °C) на пленки CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ведет к образованию металлического свинца Pb<sup>0</sup> [105]. Очень чувствительными оказались гибридные перовскитные материалы и к облучению электронным пучком [148], так как энергия электрона больше энергии фотона. В ходе сканирования пленок перовскитов пучком электронов наблюдаются существенные изменения интенсивности фотолюминесценции и ширины запрещенной зоны материала и даже уменьшение толщины пленки [149]. Предполагается, что эти изменения могут быть связаны с формированием дефектов и вакансий, а также миграцией ионов в пе-

ровските. Данное исследование ведет к определенным сомнениям относительно характеристики морфологии перовскитных пленок с помощью СЭМ и ТЭМ (трансмиссионный электронный микроскоп), так как эти методы основаны на взаимодействии электронного пучка с поверхностью исследуемого материала. Электроны с низкой энергией также могут оказывать влияние на структурные и химические свойства  $\text{MAPbI}_3$ . Эти электроны в первую очередь начинают взаимодействовать с органической частью перовскита, приводя к разрыву связи C–N в  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , в результате которого происходит образование газовой фазы ( $\text{NH}_3$  и  $\text{HI}$ ),  $\text{PbI}_2$  и полимерного остатка ( $-\text{CH}_2-$ ) [150]. Исследование влияния радиации на стабильность перовскитных солнечных батарей показало, что перовскитный материал может выдерживать облучение интенсивностью 1 протон/ $\text{см}^2$ , что превышает дозу радиации, необходимую для разрушения кремниевых солнечных батарей [151]. Важно добавить, что с прекращением радиооблучения наблюдалось самозалечивание перовскитных солнечных батарей.

## **5. Подходы, используемые для повышения электрохимической, термической и фотохимической стабильности перовскитных солнечных батарей**

### **5.1. Оптимизация химического состава и кристаллической структуры перовскитных пленок**

Вариация химического состава комплексных галогенидов металлов является одним из важнейших способов повышения стабильности перовскитного материала. Неоднократно было показано, что самопроизвольный распад  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  на  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$  можно предотвратить путем частичного замещения в его структуре атомов йода бромом или хлором, атомов свинца оловом или германием, органического катиона метиламмония катионами формамидиния или цезия [152]. Обеспечение сильного взаимодействия между органическим катионом и неорганическим анионом перовскитной решетки ведет к улучшению химической стабильности материала. Например, замещение  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  протонированными  $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+$ ,  $\text{SH}_2^+$  способствует образованию сильных водородных связей, а замещение  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  более электроотрицательными анионами  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  повышает электронное

связывание между катионами и перовскитными октаэдрическими ячейками [153,154]. Немаловажное значение имеет и стерический фактор: так, например, замещение большого  $\Gamma$  меньшим по размеру ионом  $\text{Br}^-$  в материале  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  ведет к уменьшению симметрии кристалла и, следовательно, к формированию более компактной перовскитной структуры с улучшенной стабильностью [155].

На рис. 16 представлены изменения эффективностей преобразования света устройств на основе  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  (где  $x = 0; 0,06; 0,2; 0,29$ ) в ходе их хранения на открытом воздухе. Из рис. 16 также видно, что с увеличением содержания брома в составе гибридного перовскита происходит повышение стабильности устройств [156]. Частичное замещение йода на хлор в структуре йодоплюмбата метиламмония ведет к фазовой стабилизации материала [157]. Более того солнечные батареи на основе  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  продемонстрировали более высокую термическую стабильность. *Niu* и сопр. путем смешения прекурсоров  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$  в соотношении 90:10, получили перовскитный материал  $(\text{MAPbI}_3)_{0,9}(\text{CsPbBr}_3)_{0,1}$  с улучшенной стабильностью по отношению к влажности и ультрафиолетовому излучению [158].

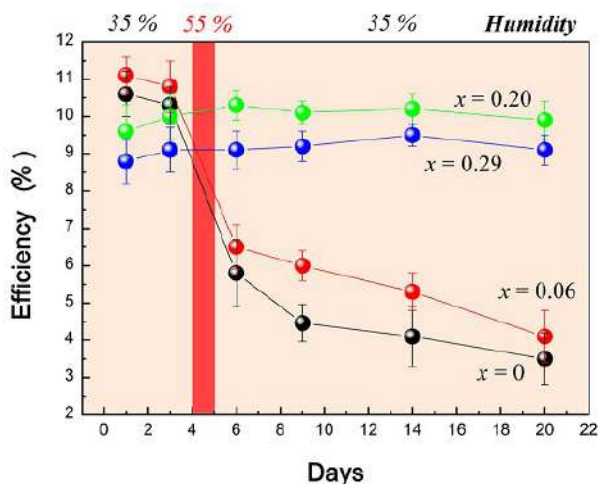


Рис. 16. Изменение КПД перовскитных солнечных батарей на основе  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0; 0,06; 0,2; 0,29$ ) от продолжительности выдерживания их на воздухе



Однако в ряде работ солнечные батареи на основе  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  демонстрировали низкую фотохимическую стабильность по причине спинодального разложения отдельных фаз, обогащенных йодом и бромом. Подобная нестабильность проявлялась даже при температуре 27 °C при  $0,3 < x < 0,6$  [159]. Внедрение неорганического катиона  $\text{Cs}^+$  в структуру  $\text{Cs}_y\text{FA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  [160], либо замещение свинца оловом с получением  $\text{MAPb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  препятствуют сегрегации фаз и способствуют повышению фотохимической стабильности перовскитов со смешанным галогенным составом.

Частичное замещение формамидиния  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+(\text{FA}^+)$  катионом  $\text{Cs}^+$  в структуре  $\text{FAPbI}_3$  улучшает стабильность пленки перовскита по отношению к действию света и влаги за счет сокращения кубоктаэдрального объема и усиления связи  $\text{FA-I}$  [161]. В целом, неорганические перовскитные материалы, содержащие катион цезия, гораздо стабильнее гибридных перовскитов, на это указывают данные термогравиметрического анализа, выполненные для  $\text{CsPbBr}_3$  и  $\text{MAPbBr}_3$  (рис. 17) [162]. Также по сравнению с галогеноплумбатами метиламмония более высокую термическую стабильность продемонстрировали комплексные галогениды свинца, содержащие катион формамидиния [163]. Например, устройства на основе  $\text{FAPbBr}_3$  смогли сохранить 95% от начальной эффективности в ходе постоянного облучения светом на открытом воздухе в течение 150 часов [164].

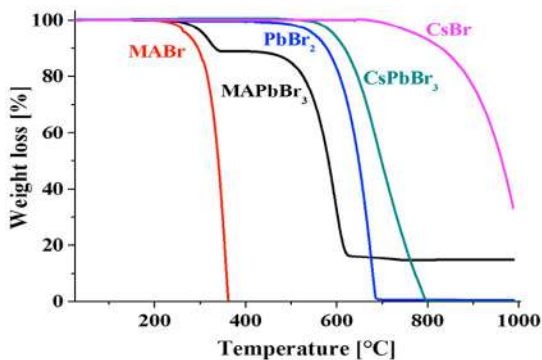


Рис. 17. Термогравиметрический анализ бромида метиламмония, бромоплюмбата метиламмония, бромида свинца, бромоплюмбата метиламмония и бромида цезия

Замена химически активных галогенидов в перовскитах менее реакционноспособными полианионами псевдогалогенов является еще одним оригинальным подходом, позволяющим повысить стабильность перовскитных материалов [165,166]. Так, например, значительные успехи в стабилизации пленок перовскита были достигнуты путем замещения двух атомов йода в структуре  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  анионами тиоционата ( $\text{SCN}^-$ ), с образованием структуры  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ . Внедрение в перовскитную структуру анионов  $\text{SCN}^-$  путем добавления  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в прекурсор  $\text{FAPbI}_3$  привело к подавлению формирования орторомбической (желтой) фазы  $\delta\text{-FAPbI}_3$  [167] за счет более сильной ионной связи между  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ . При двухстадийном способе нанесения перовскитов присутствие незначительного количества  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  в растворе  $\text{PbI}_2$  способствует эффективной кристаллизации и формированию однородной морфологии пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$  [165]. Полученные таким образом пленки отличались более крупными размерами зерен и меньшим количеством дефектов по сравнению с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Это способствовало повышению КПД и стабильности устройств на основе системы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ . При соотношении прекурсоров  $\text{MAI}:\text{Pb}(\text{SCN})_2=2:1$  можно получить материал со слоистой или 2D структурой  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ . Несмотря на структурные отличия двумерной кристаллической решетки от трехмерной, ширина запрещенной зоны материала  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  такая же, как и у  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  – 1,53 эВ [168], что позволяет успешно использовать тиоционатоплюмбаты метиламмония в качестве фотоактивных материалов в перовскитных солнечных батареях. Как упоминалось выше, энергия активации ( $E_a$ ) реакции разложения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  является отрицательной величиной и составляет -0,09 эВ [109] (уравнение 1), что указывает на самопроизвольность протекания процесса разложения йодоплюмбата метиламмония. Тогда как  $E_a$  реакции разложения  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ , напротив, является положительной величиной, как в первом случае (уравнение 9), так и во втором (уравнение 10) и составляет 0,38 эВ и 1,97 эВ, соответственно [168]:





Вероятно, слоистая структура материала является термодинамически более выгодной.

В слоистых 2D перовскитах анионные слои изолированы друг от друга пространственными катионами, которые по своей природе являются гидрофобными, что и обуславливает высокую стабильность данного вида материалов по отношению к влаге. Было показано, что слоистые пленки  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  (где PEA – фенилэтиламмоний) демонстрируют более высокую влагостойкость по сравнению с 3D  $\text{MAPbI}_3$  [169]. Такие же достоинства присущи для перовскитных пленок на основе этилендиамина  $(\text{EDA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ , устройства на основе которых потеряли всего 5% КПД от первоначального после 18 дней хранения на воздухе [170]. Солнечные батареи на основе  $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  и  $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  (где BA – н-бутиламмоний) продемонстрировали превосходную стабильность, сохранив 60% начальной эффективности после 2250 часов облучения светом (AM1.5) в условиях повышенной влажности (65%) [171].

Не менее интересной является подход объединения 2D материала  $(\text{PEI})_2\text{PbI}_4$  (PEI – полиэтиленимин) и  $\text{MAPbI}_3$ , способствующий улучшению морфологии пленок: формированию сплошного покрытия и однородных по размеру зерен. Авторы объясняли этот эффект тем, что присутствие PEI ограничивает рост и агрегацию перовскитных кристаллов в пленке [172,173]. Кроме того, PEI, являясь гидрофобным катионом, препятствует проникновению влаги в структуру перовскитного материала. В условиях повышенной влажности эффективность солнечных батарей на основе  $(\text{MAPbI}_3)_{1-x}[(\text{PEI})_2\text{PbI}_4]_x$  снизилась лишь на 16% за 14 дней эксплуатации, в то время как устройства с фотоактивным слоем на основе  $\text{MAPbI}_3$  полностью деградировали в течение 120 часов в тех же условиях.

## 5.2. Введение модифицирующих добавок в перовскитный слой

Выше было отмечено, что удивительные электрофизические характеристики перовскитных материалов находятся в сильном противоречии с «грязной химией», которая обычно исполь-

зуется для получения тонких пленок на их основе. Действительно, присутствие в структуре перовскитных материалов таких примесей, как  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [174],  $\text{LiCl}$  [175], 1,8-диоктан (DIO) [176], хлорнафталин [177], полиэтиленгликоль [178], поливинилпирролидон [179,180], поливиниловый спирт [181], фуллерен ( $\text{C}_{70}$ ) [182], имидазолия йодид [183], йодоводородная кислота [184,185], бромоводородная кислота [186], хлороводородная кислота [187],  $\text{H}_2\text{O}$  [188], галогениды щелочных металлов [189] и фосфорная кислота [190], способствует повышению стабильности и эффективности перовскитных солнечных батарей. Добавление этилцеллюлозы в перовскитные пленки способствует улучшению стабильности ПСБ по отношению к свету и влаге [191]. Такая влаго- и светостойкость модифицированных перовскитных пленок обусловлена появлением сильных водородных связей между  $\text{MAPbI}_3$  и этилцеллюлозой, ведущими к стабилизации кристаллической структуры. В другой работе было показано, что неинкапсулированные ПСБ на основе композита  $\text{MAPbI}_3\text{-NiO}$  сохраняют 90% от первоначального КПД на протяжении 60 дней в условиях окружающей среды. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии выявили наличие связей  $\text{Pb-O}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{Ni-N}$  и  $\text{N-NiO}$  в структуре перовскита, свидетельствующих о сильном химическом взаимодействии между  $\text{NiO}$  и  $\text{MAPbI}_3$ , что, в свою очередь, способствует стабилизации пленки перовскитного материала [192]. Введение небольшого количества  $\text{N}$ -метилпирролидона в раствор перовскита ведет к образованию пленки с улучшенной морфологией. Полученные таким способом перовскитные солнечные батареи демонстрировали 11,7%, и 10,3% после 20 дней хранения на открытом воздухе без инкапсуляции [193].

Алифатическое фторированное амфифильное соединение 1,1,1-трифтор-этиламония йодид также может использоваться как добавка, защищающая пленки  $\text{MAPbI}_3$  от влияния влаги, благодаря гидрофобным концевым  $\text{CF}_3$ -группам [194]. Отчасти схожий эффект оказывает аминный полимер поли(9,9-бис(3'-( $\text{N,N}$ -диметиламино)пропил)-2,7-флуорено)@2,7-(9,9-диоктилфлуорен) (PFN-P1), инкапсулированные устройства на основе которого на протяжении 6 месяцев сохраняли 90% от первоначальной эффективности [195].

Недавно было показано, что добавление гидрохлорида 4-аминобутилфосоновой кислоты (4-ABPACl) в слой  $\text{MAPbI}_3$  существенно уменьшает деградацию перовскитного материала на границах раздела зерен [196]. Основной принцип модификации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  заключался в окружении поверхности перовскитного кристалла органическими аммонийными катионами вдоль кубо-октаэдрального контура, не внедряясь в саму структуру перовскита, как это схематически показано на рис. 18. Согласно данному принципу, функциональные группы аммонийных катионов также способствуют улучшению адгезии перовскита к оксидной подложке. Кроме того, отмечалось, что данные катионы могут выступать в качестве контроллера или вектора роста кристаллов, тем самым, образуя однородную и компактную морфологию пленок. В этой работе исследование фотостабильности перовскитных солнечных батарей проводилось в условиях облучения светом мощностью  $10 \text{ мВт/см}^2$  и температуре  $45^\circ\text{C}$ . В результате было обнаружено, что устройства на основе добавки 4-ABPACl сохраняли 90% от первоначального КПД, тогда как этот же показатель для устройств без 4-ABPACl составлял всего лишь 70%.

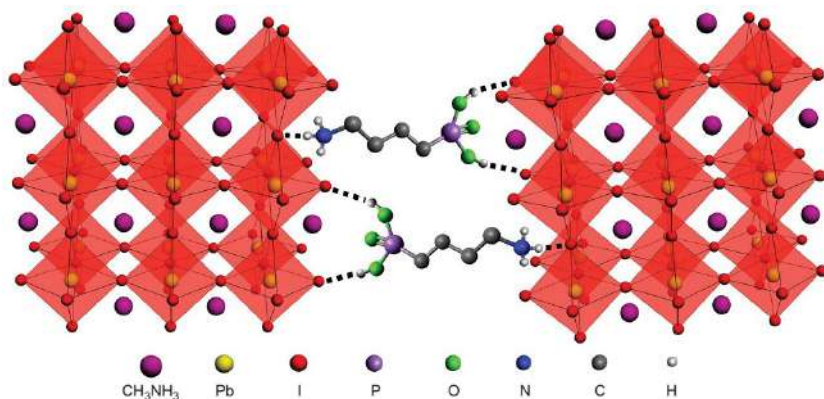


Рис. 18. Схематическое изображение сшивания двух соседних зерен  $\text{MAPbI}_3$  соединением 4-ABPACl

Успех использования сшивающих агентов подтолкнул исследователей к разработкам аналогичных добавок, которые путем образования водородных связей могут стабилизировать кристал-

лическую структуру гибридного перовскитного комплекса. Например, 2-аминоэтантол (2-АЕТ) может играть роль связующего лиганда между органической ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) и неорганической ( $\text{PbI}_2$ ) частью перовскита, благодаря чему при формировании перовскитного слоя, 2-АЕТ подавлял мгновенный рост кристаллов йодида свинца и способствовал синхронной кристаллизации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ , что в итоге вело к образованию компактных и однородных перовскитных пленок [197]. Поистине выдающимся результатом стало то, что погружение  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ –2-АЕТ– $\text{PbI}_2$  в воду на 10 мин не приводило к разрушению структуры материала. Также для повышения стабильности  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  в качестве сшивающих агентов было использовано производное фуллерена [6,6]–фенил– $\text{C}_{61}$ –стиролдендритного эфира бутановой кислоты (с-PCBSD) [198]. Солнечные батареи на основе  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ •с-PCBSD смогли сохранить 84,6% от первоначальной эффективности (с 16,9% до 14,3%) после хранения на воздухе в течение 180 часов, тогда как КПД устройств на основе обычного  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  упало с 12,1% до 6,3%, то есть почти в 2 раза.

### 5.3. Оптимизация архитектуры перовскитных солнечных батарей

Как уже отмечалось выше, основными продуктами разложения йодоплюмбата метиламмония являются  $\text{Pb}(0)$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ . Однако эти вещества могут находиться в химическом равновесии с  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , а основные процессы, протекающие при термической и фотохимической деградации гибридных перовскитов, обладают высокой степенью обратимости. К примеру, образованные в результате фоторазложения  $\text{Pb}(0)$  и  $\text{I}_2$  реагируют в темноте с формированием  $\text{PbI}_2$ . Аммиак реагирует с  $\text{CH}_3\text{I}$ , вновь образуя  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Взаимодействие последнего с  $\text{PbI}_2$  приводит к регенерации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Таким образом, гибридные перовскитные материалы способны к «самозалечиванию» возникших в ходе деградации дефектов при условии, что все продукты их разложения не покидают пределы активного слоя устройства. Признаки указанного «самозалечивания» были недавно описаны для солнечных батарей на основе  $\text{MAPbI}_3$  [199].

Таким образом, оптимальная конструкция перовскитных солнечных элементов может обеспечить удовлетворительные сроки их эксплуатации [200], несмотря на низкую стабильность материалов фотоактивного слоя. Согласно этой концепции, стабильность устройств определяется равновесием между фототермическим разложением пленок гибридных перовскитов и соответствующими обратными реакциями, приводящими к «самозалечиванию». Это равновесие может сдвигаться в нежелательном направлении в случае физической потери массы (например, при испарении летучих продуктов разложения перовскита из активного слоя) или вследствие протекания какой-либо необратимой побочной реакции (например, взаимодействие  $I_2$  с металлическим катодом с образованием соли металла) [201].

С учетом вышесказанного можно сделать вывод о том, что существенного прогресса в повышении эксплуатационной стабильности гибридных перовскитных солнечных элементов можно добиться лишь за счет усовершенствования технологии изготовления устройств с целью (1) полной изоляции активного слоя для предотвращения испарения летучих продуктов разложения перовскитного материала в атмосферу, а также (2) подавление всех побочных реакций за счет применения химически инертных зарядово-транспортных и электродных материалов. Основная идея заключается в «консервации» всех продуктов распада перовскитных материалов внутри фотоактивного слоя. Процессы распада, протекающие на свету при повышенных температурах в ходе эксплуатации солнечных батарей, обращаются в темное время суток и приводят к регенерации перовскитного материала. Нужно подчеркнуть, что столь динамичная перовскитная система может показать приемлемые сроки службы в электронных устройствах лишь при тщательной оптимизации всех компонентов с целью полного подавления необратимых химических и физических процессов, таких как, например, коррозия электродов или потеря летучих продуктов ( $CH_3I$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ).

### 5.3.1. Разработка зарядово-транспортных материалов с улучшенными изоляционными характеристиками

В ПСБ с классической конфигурацией дырочно-транспортный Spiro-OMeTAD отчасти выполняет роль изолирующего слоя, тем самым, препятствуя улетучиванию продуктов деградации  $\text{MAPbI}_3$ . Для достижения полной изоляции перовскитного слоя, с целью сохранения материального баланса в системе, был разработан и исследован целый ряд органических полимеров и малых молекул, обладающих дырочно-транспортными свойствами [202]. К числу таких разработок относится ультратонкий слой политиофена [203], использование которого в ПСБ привело к повышению стабильности по отношению к кислороду и влаге, что свидетельствует о хороших изолирующих свойствах материала. Путем сшивания молекулы N4,N4'-ди(нафтален-1-ил)-N4,N4'-бис(4-винилфенил)бифенил-4,4'-диамин удалось получить компактную полимерную пленку, обладающую проводимостью р-типа, применение которой в перовскитных солнечных батареях позволило достичь высокой стабильности устройств и приемлемых эффективностей преобразования света [204]. Замена Spiro-OMeTAD на 4,8-дитиен-2-ил-бензо[1,2; 4,5д']бистриазол@бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофен привела к повышению эксплуатационной стабильности устройств при температуре 85 °С, что указывает на превосходные изоляционные характеристики полимера [205]. Молекулярные структуры всех трех полимеров представлены на рис. 19.

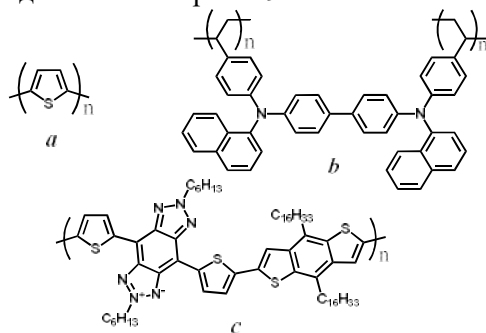


Рис. 19. Молекулярные формулы политиофена (а), N4,N4'-ди(нафтален-1-ил)-N4,N4'-бис(4-винилфенил)бифенил-4,4'-диамина (b) и 4,8-дитиен-2-ил-бензо[1,2; 4,5д']бистриазол@бензо[1,2-б:4,5-б']дитиофена (с)



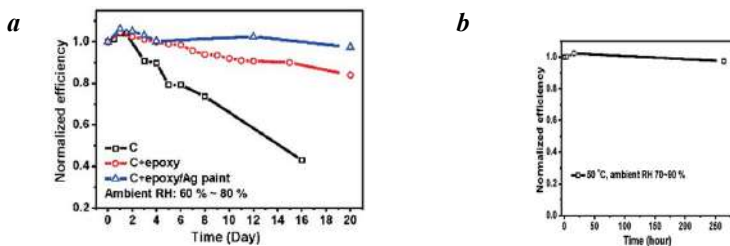


Рис. 20. Изменения относительных эффективностей преобразования света устройств с различными дырочно-транспортными слоями в ходе их хранения на воздухе при относительной влажности 60-80% (а), термическая стабильность перовскитной солнечной батареи с дырочно-транспортным слоем из смеси углерода, эпоксида и серебряной пасты (b)

Другим технологическим решением для изоляции перовскитного слоя стало использование различных проводящих углеродных чернил и паст. Например, интересным является способ изготовления ПСБ без четкого разделения границы слоев  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и углерода, обладающего дырочно-транспортными свойствами [206]. Этот слой «непрерывного» перехода от  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  к углероду достигается путем нанесения чернила, состоящего из смеси  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  и С, поверх слоя  $\text{PbI}_2$ . В такой архитектуре углерод играет как роль дырочно-транспортного слоя, так и роль электрода, а солнечные батареи на его основе демонстрируют высокую эксплуатационную стабильность. Использование смеси углерода с эпоксидом в качестве материала *p*-типа и серебряной пасты в качестве катода обеспечивает стабильную работу устройств в течение 10 часов в условиях повышенной влажности (60-80% отн.вл.) и постоянного облучения солнечным светом (рис. 20а) [207]. Более того, эти устройства не изменили КПД даже после 250 часов постоянного термического воздействия (50 °C, 70-90% отн. вл.) (рис. 20b). В первую очередь это достигается за счет того, что дырочно-транспортный слой С+эпоксид может выступать в качестве инкапсулирующего слоя, во-вторых, серебряная паста также является хорошим изолирующим материалом. Таким образом, данная архитектура обеспечивает двойную защиту  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , т. е. первый слой С+эпоксид препятствует испарению летучих компонентов перовскитного слоя, а фи-

нишний слой серебряной пасты, в свою очередь, препятствует проникновению кислорода и влаги в активный слой солнечной батареи.

Как уже отмечалось выше, наиболее распространенный дырочно-транспортный материал Spiro-OMeTAD обладает изоляционными характеристиками, но их недостаточно для полного предотвращения испарения летучих продуктов фототермического разложения [203,204,205]. В связи с этим возникла потребность в межслоевых технологиях (interface technology), которые заключаются во внедрении полупроводниковых материалов с улучшенными изолирующими свойствами на границе раздела перовскита и дырочно-транспортного слоя. При этом инкорпорация межслоевых материалов не должна кардинально ухудшать вольт-амперные характеристики перовскитных солнечных батарей. Одним из таких материалов стал поли-N-винилкарбазол (PVK), оптимальная толщина слоя которого (приблизительно 10 нм) обеспечила не только стабильную работу устройств, но также существенно увеличила значения  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  и FF в солнечных батареях [208]. Неплохие результаты были продемонстрированы для солнечных батарей на основе полиметилметакрилата (PMMA), который наносился поверх  $CH_3NH_3PbI_3$  из хлорбензола [209]. Затем, чтобы не допустить смывание слоя PMMA при нанесении поверх него Spiro-OMeTAD из того же хлорбензола, нанесенный полиметилметакрилат прогревался при температуре 70 °C в течение 30 мин. Было показано, что устройства на основе  $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-OMeTAD на воздухе при влажности 70% теряют 23% от первоначального КПД. При этих же условиях солнечные батареи на основе  $CH_3NH_3PbI_3$ /PMMA/Spiro-OMeTAD теряют всего лишь 5% от первоначальной эффективности, что подтверждает необходимость в качественной изоляции перовскитного материала. Также стоит отметить, что значительные успехи были достигнуты с помощью межслоевых технологий при использовании на границе раздела  $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-OMeTAD таких материалов, как додецилтриметоксисилан [210] и 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан [211], которые повысили стабильность устройств по отношению к высокой влажности в 1,5 и 2 раза соответственно.

Наиболее широко известным и активно используемым электрон-транспортным материалом в инвертированных перовскитных солнечных батареях является PCBM. Однако в ряде работ [212,213] показано негативное влияние PCBM на стабильность устройств. Причиной этому могут быть процессы, возникающие на границе раздела  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}$ . Стоит отметить, что в научном сообществе на сегодняшний день нет единой точки зрения о причинах данной проблемы, лишь высказываются теории, основанные на предположении о деламации слоя PCBM от поверхности перовскита [212], взаимодиффузии PCBM и компонентов перовскита, химическом взаимодействии между производным фуллерена и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [213]. Деградиационные процессы перовскитного материала на границе раздела  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}$  будут подробно рассмотрены в главе Обсуждение результатов. Чтобы исключить неблагоприятное воздействие PCBM на перовскитный материал, были предприняты попытки модификации границы раздела фотоактивный слой/электрон-транспортный слой путем использования межслойных материалов, инертных по отношению к комплексным галогенидам свинца и обладающих превосходными изоляционными свойствами. Неплохие результаты были продемонстрированы с использованием таких полимеров, как полистирол (PS), тефлон и поливинилдифторэтилен (PVDF-TrFE) [214] (рис. 21). Тонкие пленки этих полимеров создают потенциальные барьеры, которые за счет туннельного эффекта позволяют электронам перескакивать на PCBM и одновременно блокируют прохождение дырок. А инвертированные ПСБ на основе PS даже смогли показать очень высокие для данного типа устройств эффективности преобразования света более 20%. Также для модификации границы перовскита и PCBM использовался хлорид холина [215], который за счет положительно-заряженных  $((\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{N}^+)$  и отрицательно-заряженных ( $\text{Cl}^-$ ) фрагментов пассивирует ионные дефекты на поверхности перовскитной пленки. Зачастую ионные дефекты в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  играют роль не только центров каталитического разложения материала, но также роль центров рекомбинации зарядов. Поэтому пассивирующий эффект хлорида холина выполняет двойную функцию: (1) стабилизация перовскитного материала, это видно из того, что устройства проявляют хорошую устойчи-

вость по отношению к влаге, и (2) увеличение времени жизни и длину пробега зарядов, поскольку ПСБ на основе хлорида холина продемонстрировали повышенное напряжение холостого хода и эффективность преобразования света.

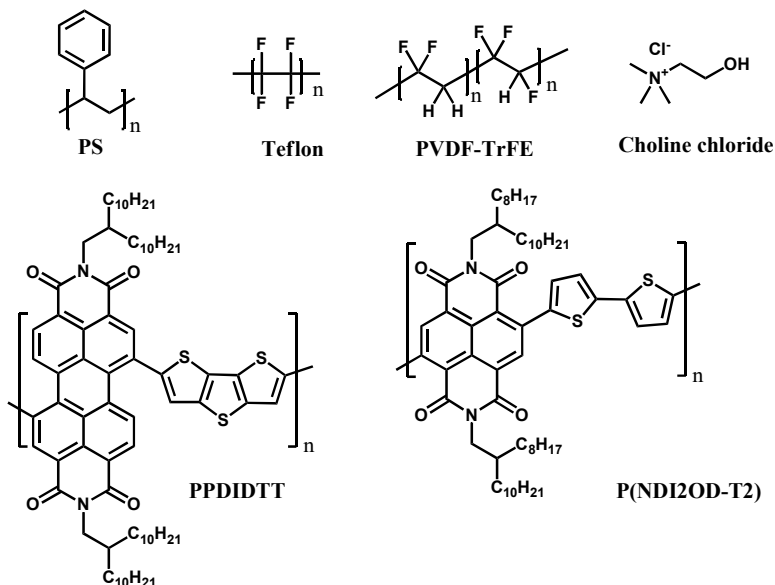


Рис. 21. Молекулярные формулы изоляционных электрон-транспортных материалов

Как уже неоднократно отмечалось, полимеры способны формировать сплошную и плотную пленку, и замена производного фуллерена на электрон-транспортные полимеры n-типа является важным технологическим решением в плане обеспечения высокой стабильности ПСБ. Поли{[N,N'-бис(2-октилдодецил)-нафталин-1,4,5,8-бис(дикарбоксимид)-2,6-диил]@5,5'-2,2'-битиофен}(P(NDI2OD-T2)) (рис. 21) может формировать компактную пленку поверх слоя перовскитного материала. Более того, слой данного полимера полностью защищает перовскит от влаги [96]. Следовательно, можно ожидать, что P(NDI2OD-T2) будет предотвращать испарение летучих компонентов перовскитного материала в атмосферу. Полупроводниковый сополимер n-типа PPDIDTT (рис. 21) может одновременно использоваться,

как в качестве альтернативы PCBM, так и в качестве пассивирующего агента на границе раздела перовскит/PCBM [216]. В обоих случаях использование сополимера привело к повышению стабильности ПСБ на воздухе, при этом никаких ухудшений фотовольтаических свойств для этих устройств по сравнению с реперными выявлено не было.

### 5.3.2. Разработка инертных электродных материалов

Наиболее распространенными материалами для формирования верхних электродов в ПСБ являются серебро, алюминий и золото. Практическое использование золотых электродов ограничено высокой стоимостью металла. Кроме того, золото способно диффундировать в слой дырочно-транспортного материала, что ведет к деградации устройств [217]. Серебро значительно дешевле золота, однако серебряные электроды легко могут вступать во взаимодействие с ионами галогенидов, образуя нежелательные хлорид ( $\text{AgCl}$ ) и йодид серебра ( $\text{AgI}$ ). В этой связи весьма успешные результаты были продемонстрированы при использовании меди в качестве электродов. ПСБ с медными электродами показали КПД 20% и, что немаловажно, сохранили 98% от первоначальной эффективности после хранения устройств на воздухе без инкапсуляции в течение 816 часов [218].

Другой перспективный подход основан на использовании в качестве электродов химически инертных углеродных материалов. Углерод обладает низкой стоимостью и высокой стабильностью, он является одним из наиболее распространенных элементов в природе, и его легко получить. Работа выхода углерода, как и для золота, составляет  $-5,0$  эВ, поэтому этот материал может стать хорошей заменой Au и Ag.

Впервые углеродный материал в перовскитных фотоэлементах был применен в 2013 году [219]. Тогда в качестве верхнего электрода в ПСБ с мезопористой структурой использовалась композитная паста, состоящая из технического углерода и сфероидального графита. Эффективность преобразования света такого устройства составила 6,64%. Хранение солнечных батарей на воздухе без инкапсуляции в течение 840 часов также не привело к изменениям вольтамперных характеристик. Впечатляющие ре-

зультаты были достигнуты с использованием углеродных электродов в мезопористых ПСБ на основе  $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$  [220]. Данные устройства показали высокую стабильность в течение 1000 часов в условиях облучения светом на воздухе. Эти исследования продемонстрировали огромный потенциал использования углерода для получения высокостабильных перовскитных солнечных батарей, и тем самым дали старт развитию данного направления исследований.

В дальнейшем в качестве инертных электродов были изучены такие углеродные материалы как нанотрубки [221], графит [222], свечная сажа [223], графен [224], углерод-графеновый композит [225]. Интересные результаты были получены в сравнительном эксперименте, в котором изучалось влияние технического углерода, многостенных углеродных нанотрубок и графита на стабильность ПСБ. Наилучшие характеристики были продемонстрированы для устройств на основе нанотрубок, эффективность преобразования света в этом случае составила 12,67%. Также эти солнечные батареи без инкапсуляции смогли сохранить 90% от первоначального КПД внутри камеры с повышенной влажностью в течение 10 дней. Стоит отдельно упомянуть о том, что наибольший КПД для ПСБ на основе углеродных материалов на сегодняшний день составляет 17,5% [226].

### Заключение

Представленные выше данные свидетельствуют о значительных перспективах разработки фотоэлектрических преобразователей на основе комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой. Эти материалы демонстрируют впечатляющие оптоэлектронные свойства, а солнечные батареи на их основе – рекордные темпы роста эффективности преобразования света.

Основной проблемой для практического внедрения перовскитных солнечных батарей является их низкая эксплуатационная стабильность. Комплексные галогениды свинца деградируют под влиянием атмосферных факторов (кислород, влага), а также под действием электрического поля, повышенных температур и даже света. Влияния атмосферных факторов можно избежать при использовании герметичной инкапсуляции солнечных батарей.

Поэтому основной задачей является повышение истинной фототермической и электрохимической стабильности комплексных галогенидов свинца и солнечных элементов на их основе. Значительный прогресс уже достигнут на сегодняшний день за счет оптимизации химического состава перовскитных пленок, введения модифицирующих добавок в перовскитный слой, оптимизации архитектуры перовскитных солнечных батарей и др. Однако успех в создании высокоэффективных и стабильных перовскитных солнечных батарей требует глубокого понимания механизмов протекающих в устройствах процессов фотохимической и термической деградации как в отдельных функциональных слоях, так и на межслоевых границах. Изучение этих процессов является чрезвычайно актуальным направлением исследований, т. к. массовое практическое внедрение перовскитных солнечных батарей изменит облик мировой энергетики: общество сможет отказаться от неконтролируемого сжигания углеводородных ресурсов и угля и перейти к использованию возобновляемой энергии, поистине неисчерпаемым источником которой является Солнце.

### Список литературы

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells// J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 6050–6051.
2. Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. Electron-hole diffusion lengths > 175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals // Science 2015. Vol. 347. P. 967–970.
3. Herz L.M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2. P. 1539–1548.
4. Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P.A., Mohammed O.F., Sargent E.H., Bakr O.M. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals // Science 2015. Vol. 347. P. 519–522.
5. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
6. Cheng Z., Lin J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering // CrystEngComm 2010. Vol. 12. P. 2646–2662.

7. Chynoweth A.G. Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102. P. 705.
8. Chen F.S. Optically Induced Change of Refractive Indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // *J. Appl. Phys.* 1969. Vol. 40. P. 3389.
9. Cao D., Wang C., Zheng F., Dong W., Fang L., Shen M. High-Efficiency Ferroelectric-Film Solar Cells with an n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  Cathode Buffer Layer // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 2803–2809.
10. Salau A.M. Fundamental absorption edge in  $\text{PbI}_2$ :KI // *Sol. Energ. Mater.* 1980. Vol. 2. P. 327–332.
11. Weber D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur // *Z. Naturforsch.* 1978. Vol. 33. P. 1443–1445.
12. Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect // *Science.* 1999. Vol. 286. P. 945–947.
13. Liang K., Mitzi D.B., Prikas M.T. Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 403–411.
14. Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития // *Российские нанотехнологии.* 2008. Т. 3. С. 56–77.
15. Kojima A. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds // *Meet. Abstr.* 2006. Vol. 10. P. 397.
16. Im J.H., Lee C. R., Lee J. W., Park S. W., Park N. G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3. P. 4088–4093.
17. Kim H.S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. P. 591.
18. Wang J.-F. Surface engineering of perovskite films for efficient solar cells // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 14478.
19. Zhu W., Zhu L., Zhao B.-G., Zhao Y.-L., Song J., Gu X.-Q., Qiang Y.-H. Coarsening of one-step deposited organolead triiodide perovskite films via Ostwald ripening for high efficiency planar-heterojunction solar cells // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 7856.
20. Liu D., Liu C., Wu L., Li W., Chen F., Xiao B., Zhang J., Feng L. Highly reproducible perovskite solar cells with excellent  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  film morphology fabricated via high precursor concentration // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 51279–51285.



21. Sharma A., Rath A.K. Improved performance and reproducibility of perovskite solar cells by jointly tuning the hole transport layer and the perovskite layer deposition // *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. P. 12652–12661.
22. Wang M., Fu Q., Yan L., Guo P., Zhou L., Wang G., Zheng Z., Luo W. Improving the Performance and Reproducibility of Inverted Planar Perovskite Solar Cells Using Tetraethyl Orthosilicate as the Antisolvent // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 114. P. 3909–3916.
23. Burschka J., Pellet N., Moon S.J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // *Nature.* 2013. Vol. 499. P. 316.
24. Im J.H., Jang I.H., Pellet N., Grätzel M., Park N.G. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells // *Nat. Nanotechnol.* 2014. Vol. 9. P. 927–932.
25. You J., Yang Y., Hong Z., Song T.-B., Meng L., Liu Y., Jiang C., Zhou H., Chang W.-H., Li G., Yang Y. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 183902.
26. Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13. P. 897–903.
27. Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature.* 2015. Vol. 517. P. 476–480.
28. Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Rötthlisberger U., Grätzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation  $\text{ABX}_3$  metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 656–662.
29. Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J., Zhu K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 284–292.
30. Fantacci S., De Angelis F., Nazeeruddin M.K., Graetzel M. Electronic and Optical Properties of the Spiro-MeOTAD Hole Conductor in Its Neutral and Oxidized Forms: A DFT/TDDFT Investigation // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P.23126–23133.
31. Murray A.T., Frost J.M., Hendon C.H., Molloy C.D., Carbery D.R., Walsh A. Modular design of Spiro-OMeTAD analogues as hole transport materials in solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 8935–8938.

- 
32. Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. High-performance transition metal-doped  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  octahedra for oxygen reduction reaction // *Science*. 2015. Vol. 348. P. 1234.
33. Liu J., Wu Y., Qin C., Yang X., Yasuda T., Islam A., Zhang K., Peng W., Chen W., Han L. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 2963–2967.
34. Xiao J., Shi J., Liu H., Xu Y., Lv S., Luo Y., Li D., Meng Q., Li Y. Efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells Based on Graphdiyne (GD) - Modified P3HT Hole-Transporting Material // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1401943.
35. Do K., Choi H., Lim K., Jo H., Cho J.W., Nazeeruddin M.K., Ko J. Star-shaped hole transporting materials with a triazine unit for efficient perovskite solar cells // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 10971–10974.
36. Choi H., Paek S., Lim N., Lee Y., Nazeeruddin M.K., Ko J. Efficient Perovskite Solar Cells with 13.63 % Efficiency Based on Planar Triphenylamine Hole Conductors // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 10894–10899.
37. Choi H., Park S., Paek S., Ekanayake P., Nazeeruddin M. K., Ko J. Efficient star-shaped hole transporting materials with diphenylethenyl side arms for an efficient perovskite solar cell // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 19136–19140.
38. Krishnamoorthy T., Kunwu F., Boix P.P., Li H., Koh T.M., Leong W.L., Powar S., Grimsdale A., Graetzel M., Mathews N., Mhaisalkar S.G. A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 6305–6309.
39. Heo J.H., Im S.H., Noh J.H., Mandal T.N., Lim C.S., Chang J.A., Lee Y.H., Kim H.J., Sarkar A., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., Seok S.I. Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors // *Nat. Photonics*. 2013. Vol. 7. P. 486–491.
40. Cai B., Xing Y., Yang Z., Zhang H.W., Qiu J. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 1480–1485.
41. Kwon Y.S., Lim J., Yun H.J., Kim Y.H., Park T. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 1454–1460.

42. Christians J.A., Fung R.C., Kamat P.V. An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 758–764.
43. Qin P., Tanaka S., Ito S., Tetreault N., Manabe K., Nishino H., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3834.
44. Jung M., Kim Y.C., Jeon N.J., Yang W.S., Seo J., Noh J.H., Seok S.I. Thermal Stability of CuSCN Hole Conductor - Based Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. P. 2592–2596.
45. Bashir A., Shukla S., Lew J.H., Shukla S., Bruno A., Gupta D., Baikie T., Patidar R., Akhter Z., Priyadarshi A., Mathews N., Mhaisalkar S.G. Spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanomaterials for efficient and stable large area carbon-based printed perovskite solar cells // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 2341–2350.
46. Kumar C.V., Sfyri G., Raptis D., Stathatos E., Lianos P. Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 3786–3791.
47. Ito S., Tanaka S., Vahlman H., Nishino H., Manabe K., Lund P. Carbon-double-bond-free printed solar cells from  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$ : structural control and photoaging effects // *ChemPhysChem*. 2014. Vol. 15. P. 1194–1200.
48. Ito S., Tanaka S., Nishino H. Lead-Halide Perovskite Solar Cells by  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  Dripping on  $\text{PbI}_2\text{--CH}_3\text{NH}_3\text{I--DMSO}$  Precursor Layer for Planar and Porous Structures Using CuSCN Hole-Transporting Material // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 881–886.
49. Madhavan V.E., Zimmermann I., Roldán-Carmona C., Grancini G., Buffiere M., Belaidi A., Nazeeruddin M.K. Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1. P. 1112–1117.
50. Nejand B.A., Ahmadi V., Gharibzadeh S., Shahverdi H.R. Cuprous Oxide as a Potential Low-Cost Hole-Transport Material for Stable Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. P. 302–313.
51. Guo Y., Lei H., Xiong L., Li B., Fang G. An integrated organic–inorganic hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 2157–2165.
52. Cheng M., Li Y., Safdari M., Chen C., Liu P., Kloo L., Sun L. Efficient Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Nickel(II) Phthalocyanine and Vanadium Oxide Integrated Hole Transport Layer // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. P. 1602556.

- 
53. Ball J. M., Lee M. M., Hey A., Snaith H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 1739–1743.
54. Liu M., Johnston M. B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature*. 2013. Vol. 501. P. 395–398.
55. Liu D., Kelly T.L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques // *Nat. Photonics*. 2013. Vol. 8. P. 133–138.
56. Xiong L., Guo Y., Wen J., Liu H., Yang G., Qin P., Fang G. Review on the Application of SnO<sub>2</sub> in Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1802757.
57. Yang D., Yang R., Wang K., Wu C., Zhu X., Feng J., Ren X., Fang G., Priya S., Liu S. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO<sub>2</sub>// *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9. P. 3239.
58. Heo J.H., Lee M.H., Han H.J., Patil B.R., Yu J.S., Im S.H. Highly efficient low temperature solution processable planar type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite flexible solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 1572–1578.
59. Liang L., Huang Z., Cai L., Chen W., Wang B., Chen K., Bai H., Tian Q., Fan B. Magnetron Sputtered Zinc Oxide Nanorods as Thickness-Insensitive Cathode Interlayer for Perovskite Planar-Heterojunction Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 20585–20589.
60. Hadouchi W., Rousset J., Tondelier D., Geffroy B., Bonnassieux Y. Zinc oxide as a hole blocking layer for perovskite solar cells deposited in atmospheric conditions // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 67715–67723.
61. Murugadoss G., Kanda H., Tanaka S., Nishino H., Ito S., Imahoric H., Umeyama T. An efficient electron transport material of tin oxide for planar structure perovskite solar cells // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 307. P. 891–897.
62. Song J., Zheng E., Bian J., Wang X.-F., Tian W., Sanehira Y., Miyasaka T. Low-temperature SnO<sub>2</sub>-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 10837–10844.
63. Wang C., Zhao D., Grice C.R., Liao W., Yu Y., Cimaroli A., Shrestha N., Roland P.J., Chen J., Yu Z., Liu P., Cheng N., Ellingson R.J., Zhao X., Yan Y. Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 12080–12087.

64. Wang K., Shi Y., Dong Q., Li Y., Wang S., Yu X., Wu M., Ma T. Low-Temperature and Solution-Processed Amorphous  $\text{WO}_x$  as Electron-Selective Layer for Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 755–759.
65. Hou Y., Quiroz C. O. R., Scheiner S., Chen W., Stubhan T., Hirsch A., Halik M., Brabec C. J. Low-Temperature and Hysteresis-Free Electron-Transporting Layers for Efficient, Regular, and Planar Structure Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1501056.
66. Qin M., Ma J., Ke W., Qin P., Lei H., Tao H., Zheng X., Xiong L., Liu Q., Chen Z., Lu J., Yang G., Fang G. Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Processed Indium Oxide Electron Selective Layers // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 8460–8466.
67. Ling X., Yuan J., Liu D., Wang Y., Zhang Y., Chen S., Wu H., Jin F., Wu F., Shi G., Tang X., Zheng J., (Frank) Liu S., Liu Z., Ma W. Room-Temperature Processed  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. P. 23181–23188.
- 68 Hu W., Liu T., Yin X., Liu H., Zhao X., Luo S., Guo Y., Yao Z., Wang J., Wang N., Lin H., Guo Z. Hematite electron-transporting layers for environmentally stable planar perovskite solar cells with enhanced energy conversion and lower hysteresis // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 1434–1441.
69. Wang X., Deng L.-L., Wang L.-Y., Dai S.-M., Xing Z., Zhan X.-X., Lu X.-Z., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zheng L.-S. Cerium oxide standing out as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells processed at low temperature // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 1706–1712.
70. Liu J., Gao C., Luo L., Ye Q., He X., Ouyang L., Guo X., Zhuang D., Liao C., Mei J., Lau W. Low-temperature, solution processed metal sulfide as an electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 11750–11755.
71. Wang L., Fu W., Gu Z., Fan C., Yang X., Li H., Chen H. Low temperature solution processed planar heterojunction perovskite solar cells with a CdSe nanocrystal as an electron transport/extraction layer / L. Wang // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2. P. 9087–9090.
72. Hou Y., Chen X., Yang S., Zhong Y.L., Li C., Zhao H., Yang H.G. Low-temperature processed  $\text{In}_2\text{S}_3$  electron transport layer for efficient hybrid perovskite solar cells // *Nano Energy.* 2017. Vol. 36. P. 102–109.
73. Bi D., Moon S.-J., Haegge M., Boschloo G., Yang L., Johansson E.M.J., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., Hagfeldt A. Using a two-step

deposition technique to prepare perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) for thin film solar cells based on  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  mesostructures // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 18762–18766.

74. Jeng J.Y., Chiang Y.F., Lee M.H., Peng S.R., Guo T.F., Chen P., Wen T.C.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite/Fullerene Planar - Heterojunction Hybrid Solar Cells // Adv. Mater. 2013. Vol. 25. P. 3727–3732.

75. Sun S., Salim T., Mathews N., Duchamp M., Boothroyd C., Xing G., Sum T.C., Lam Y.M. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. P. 399–407.

76. Wang Q., Shao Y., Dong Q., Xiao Z., Yuan Y., Huang J. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. P. 2359–2365.

77. Xiao Z., Dong Q., Bi C., Shao Y., Yuan Y., Huang J. Solvent Annealing of Perovskite - Induced Crystal Growth for Photovoltaic - Device Efficiency Enhancement // Adv. Mater. 2014. Vol. 26. P. 6503–6509.

78. Nie W., Tsai H., Asadpour R., Blancon J.-C., Neukirch A.J., Gupta G., Crochet J.J., Chhowalla M., Tretiak S., Alam M.A., Wang H.-L., Mohite A.D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains // Science. 2015. Vol. 347. P. 522–525.

79. Heo J.H., Han H.J., Kim D., Ahn T.K., Im S.H. Hysteresis-less inverted  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency // Energy Environ. Sci. 2015. Vol. 8. P. 1602–1608.

80. Bi C., Wang Q., Shao Y., Yuan Y., Xiao Z., Huang J. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells // Nat. Commun. 2015. Vol. 6. P. 7747.

81. Chiang C.-H., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., Wu C.-G. The synergistic effect of  $\text{H}_2\text{O}$  and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. 2017. Vol. 10. P. 808–817.

82. Kim S.S., Bae S., Jo W.H. A perylene diimide-based non-fullerene acceptor as an electron transporting material for inverted perovskite solar cells // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 19923–19927.

83. Karuppuswamy P., Hanmandluc C., Boopathi K.M., Perumal P., Liu C.-C., Chen Y.-F., Chang Y.-C., Wang P.-C., Lai C.-S., Chu C.-W. Solution-processable electron transport layer for efficient hybrid perovskite solar cells beyond fullerenes // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. Vol. 169. P. 78–85.

84. Miao J., Hu Z., Liu M., Ali M.U., Goto O., Lu W., Yang T., Meng Y.L.H. A non-fullerene small molecule processed with green solvent as an electron transporting material for high efficiency p-i-n perovskite solar cells // Org. Electron. 2018. Vol. 52. P. 200–205.

85. Chen C., Cheng M., Li H., Qiao F., Liu P., Li H., Kloo L., Sun L. Molecular engineering of ionic type perylenediimide dimer-based electron transport materials for efficient planar perovskite solar cells // *Mater. Today Energy*. 2018. Vol. 9. P. 264.
86. Karuppuswamy P., Chen H.-C., Wang P.-C., Hsu C.-P., Wong K.-T., Chu C.-W. The 3D Structure of Twisted Benzo[ghi]perylene-Triimide Dimer as a Non-Fullerene Acceptor for Inverted Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem* 2018. Vol. 11. P. 415–423.
87. Heo J.H., Lee S.-C., Jung S.-K., Kwon O.-P., Im S.H. Efficient and thermally stable inverted perovskite solar cells by introduction of non-fullerene electron transporting materials // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 20615–20622.
88. Jung S.-K., Heo J.H., Lee D.W., Lee S.-C., Lee S.-H., Yoon W., Yun H., Im S.H., Kim J.H., Kwon O.-P. Nonfullerene Electron Transporting Material Based on Naphthalene Diimide Small Molecule for Highly Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 20% // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1800346.
89. Jung S.-K., Heo J.H., Lee D.W., Lee S.-H., Lee S.-C., Yoon W., Yun H., Kim D., Kim J.H., Im S.H., Kwon O.-P. Homochiral Asymmetric - Shaped Electron - Transporting Materials for Efficient Non - Fullerene Perovskite Solar Cells // *ChemSusChem*. 2018. Vol. 12. P. 224–230.
90. Ge C., Wu W., Hu L., Hu Y., Zhou Y., Li W.-S., Gao X. Core-expanded naphthalenediimide derivatives as non-fullerene electron transport materials for inverted perovskite solar cells // *Org. Electron*. 2018. Vol. 61. P. 113–118.
91. Shaikh D.B., Said A.A., Bhosale R.S., Chen W., Bhosale S.V., Puyad A.L., Bhosale S.V., Zhang Q. Dithiafulvenyl - Naphthalenediimide - based Small Molecules as efficient Non - Fullerene Electron - Transport Layer for Inverted Perovskite Solar Cells // *Asian J. Org. Chem*. 2018. Vol. 7. P. 2294–2301.
92. Wang N., Zhao K., Ding T., Liu W., Ahmed A.S., Wang Z., Tian M., Sun X.W., Zhang Q. Improving Interfacial Charge Recombination in Planar Heterojunction Perovskite Photovoltaics with Small Molecule as Electron Transport Layer // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. P. 1700522.
93. Zhao D., Zhu Z., Kuo M.-Y., Chueh C.-C., Jen A.K.-Y. Hexaazatrinaphthylene Derivatives: Efficient Electron - Transporting Materials with Tunable Energy Levels for Inverted Perovskite Solar Cells // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 8999–9003.
94. Gu P.-Y., Wang N., Wang C., Zhou Y., Long G., Tian M., Chen W., Sun X.W., Kanatzidis M.G., Zhang Q. Pushing up the efficiency of planar

perovskite solar cells to 18.2% with organic small molecules as the electron transport layer // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 7339–7344.

95. Zhu L., Gao W., Wu F., Li L., Yang C. Regulating the electron transporting properties of indacenodithiophene derivatives for perovskite solar cells with PCEs up to 19.51% // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 18044–18049.

96. Shao S., Chen Z., Fang H., ten Brink G.H., Bartesaghi D., Adjokatse S., Koster L.J.A., Kooi B.J., Facchetti A., Loi M.A. N-type polymers as electron extraction layers in hybrid perovskite solar cells with improved ambient stability // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol.4. P. 2419–2426.

97. Zhao L., Wang X., Li X., Zhang W., Liu X., Zhu Y., Wang H.-Q., Fang J. Improving performance and reducing hysteresis in perovskite solar cells by using F8BT as electron transporting layer // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2016. Vol. 157. P. 79–84.

98. Said A.A., Xie J., Wang Y., Wang Z., Zhou Y., Zhao K., Gao W.-B., Michinobu T., Zhang Q. Efficient Inverted Perovskite Solar Cells by Employing N - Type (D–A1–D–A2) Polymers as Electron Transporting Layer // *Small*. 2018. Vol. 15. P. 1803339.

99. Seo J., Park S., Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yoon S.C., Seok S.I. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p–i–n perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci*. 2014. Vol. 7. P. 2642–2646.

100. Xue Q., Hu Z., Liu J., Lin J., Sun C., Chen Z., Duan C., Wang J., Liao C., Lau W.M., Huang F., Yip H.-L., Cao Y. Highly efficient fullerene/perovskite planar heterojunction solar cells via cathode modification with an amino-functionalized polymer interlayer // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 19598–19603.

101. Matteocci F., Cinà L., Giacomo F.D., Razza S., Palma A.L., Guidobaldi A., D'Epifanio A., Licoccia S., Brown T.M., Reale A., Carlo A.D. High efficiency photovoltaic module based on mesoscopic organometal halide perovskite // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2016. Vol. 24. P. 436–445.

102. Chen W., Wu Y., Yue Y., Liu J., Zhang W., Yang X., Chen H., Bi E., Ashraful I., Grätzel M. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers // *Science*. 2015. Vol. 350. P. 944–948.

103. Roesch R., Faber T., von Hauff E., Brown T.M., Lira-Cantu M., Hoppe H. Procedures and practices for evaluating thin-film solar cell stability // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 5. P. 1501407.

104. Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P., Barnes P.R.F. Reversible Hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Films,



---

Single Crystals, and Solar Cells // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 3397–3407.

105. Philippe B., Park B.-W., Lindblad R., Oscarsson J., Ahmadi S., Johansson E.M.J., Rensmo H. Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures—a photoelectron spectroscopy investigation // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 1720–1731.

106. Merdasa A., Bag M., Tian Y., Källman E., Dobrovolsky A., Scheblykin I.G. Super-Resolution Luminescence Microspectroscopy Reveals the Mechanism of Photoinduced Degradation in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. P. 10711–10719.

107. Li B., Li Y., Zheng C., Gao D., Huang W. Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 38079–38091.

108. Wu C.-G., Chiang C.-H., Tseng Z.-L., Nazeeruddin M. K., Hagfeldt A., Graetzel M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis // Energy Environ. Sci. 2015. Vol. 8. P. 2725–2733.

109. Niu G.D., Li W.Z., Meng F.Q., Wang L.D., Dong H.P., Qiu Y. Study on the stability of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. P. 705–710.

110. Yang J.L., Siempelkamp B.D., Liu D.Y., Kelly T.L. Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 1955–1963.

111. Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite upon controlled exposure to humidified air // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. P. 1530–1538.

112. Mosconi E., Azpiroz J.M., De Angelis F. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Degradation by Water // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 4885–4892.

113. Aristidou N., Sanchez-Molina I., Chotchuanachuchaval T., Brown M., Martinez L., Rath T., Haque S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers // Angew. Chem., Int. Ed. 2015. Vol. 54. P. 8208–8212.

114. Bryant D., Aristidou N., Pont S., Sanchez-Molina I., Chotchunangatchaval T., Wheeler S., Durrant J.R., Haque S. A. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of

methylammonium lead triiodide perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 1655–1660.

115. Sun Q., Fassl P., Becker-Koch D., Bausch A., Rivkin B., Bai S., Hopkinson P. E., Snaith H. J., Vaynzof Y. Role of Microstructure in Oxygen Induced Photodegradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Films // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. P. 1700977.

116. Wang S., Jiang Y., Juarez-Perez E. J., Ono L. K., Qi Y. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour // *Nat. Energy.* 2016. Vol. 2. P. 16195.

117. Wan L., Xu Y. Iodine-sensitized oxidation of ferrous ions under UV and visible light: the influencing factors and reaction mechanism // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. Vol. 12. P. 2084–2088.

118. Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., R  thlisberger U., Grätzel M. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 656–662.

119. Heo J.H., Im S.H. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/poly - 3 - hexylthiophen perovskite mesoscopic solar cells: Performance enhancement by Li - assisted hole conduction // *Phys. Status Solidi RRL* 2014. Vol. 8. P. 816–821.

120. Zhao Y., Zhu K. Optical bleaching of perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> through room-temperature phase transformation induced by ammonia // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 1605–1607.

121. Han Y., Meyer S., Dkhissi Y., Weber K., Pringle J. M., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.-B. Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 8139–8147.

122. Wang D., Wright M., Elumalai N.K., Uddin A. Stability of perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2016. Vol. 147. P. 255–275.

123. Krebs F.C., Gevorgyan S.A., Alstrup J. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 5442–5451.

124. Tanenbaum D.M., Dam H.F., R  sch R., J  rgensen M., Hoppe H., Krebs F.C. Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2012. Vol. 97. P. 157–163.

125. Shao Y., Wang Q., Dong Q., Yuan Y., Huang J. Vacuum-free laminated top electrode with conductive tapes for scalable manufacturing of efficient perovskite solar cells // *Nano Energy.* 2015. Vol. 16. P. 47–53.

126. Herring C. Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid // *J. Appl. Phys.* 1950. Vol. 21. P. 437–445.

127. Agiorgousis M.L., Sun Y.-Y., Zeng H., Zhang S. Strong Covalency-Induced Recombination Centers in Perovskite Solar Cell Material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 14570–14575.
128. Buin A., Pietsch P., Xu J., Voznyy O., Ip A.H., Comin R., Sargent E.H. Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. P. 6281–6286.
129. Azpiroz J.M., Mosconi E., Bisquert J., De Angelis F. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 2118–2127.
130. Frolova L.A., Dremova N.N., Troshin P.A. The chemical origin of the p-type and n-type doping effects in the hybrid methylammonium–lead iodide ( $\text{MAPbI}_3$ ) perovskite solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 14917–14920.
131. Yuan Y., Wang Q., Shao Y., Lu H., Li T., Gruverman A., Huang J. Electric - Field - Driven Reversible Conversion Between Methylammonium Lead Triiodide Perovskites and Lead Iodide at Elevated Temperatures // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6. P. 1501803.
132. Leijtens T., Hoke E.T., Grancini G., Slotcavage D.J., Eperon G.E., Ball J.M., De Bastiani M., Bowring A.R., Martino N., Wojciechowski K., McGehee M.D., Snaith H.J., Petrozza A. Mapping Electric Field - Induced Switchable Poling and Structural Degradation in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Films // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1500962.
133. Bae S., Kim S., Lee S.-W., Cho K.J., Park S., Lee S., Kang Y., Lee H.-S., Kim D. Electric-Field-Induced Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 3091–3096.
134. Ku Z., Tiep N.H., Wu B., Sum T.C., Fichou D., Fan H.J. Solvent engineering for fast growth of centimetric high-quality  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite single crystals // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 7261–7264.
135. Xu W., Liu L., Yang P., Shen B., Sun J. A., McLeod L. Dissociation of methylammonium cations in hybrid Organic-Inorganic perovskite solar cells // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. P. 4720–4725.
136. Juarez-Perez E.J., Hawash Z., Raga S.R., Ono L.K., Qi Y. Thermal degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite into  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  gases observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 3406–3410.
137. Brunetti B., Cavallo C., Ciccioli A., Gigli G., Latini A. On the thermal and thermodynamic (In) Stability of methylammonium lead halide perovskites // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 31896.

138. Chen J., Cai X., Yang D., Song D., Wang J., Jiang J., Ma A., Lv S., Hu M.Z., Ni C. Recent progress in stabilizing hybrid perovskites for solar cell applications // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 355. P. 98–133.
139. Conings B., Drijkoningen J., Gauquelin N., Babayigit A., D'Haen J., D'Olieslaeger L., Ethirajan A., Verbeeck J., Manca J., Mosconi E., Angelis F. D., Boyen H. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1500477.
140. Misra R.K., Aharon S., Li B., Mogilyansky D., Visoly-Fisher I., Etgar L., Katz E.A. Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 6. P. 326–330.
141. Tang L., Mei H., Wang B., Peng S. Study on structure, thermal stabilization and light absorption of lead-bromide perovskite light harvesters // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. Vol. 26. P. 8726–8731.
142. Cao K., Cui J., Zhang H., Li H., Song J., Shen Y., Cheng Y., Wang M. Efficient mesoscopic perovskite solar cells based on the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$  light absorber // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 9116–9122.
143. Schoonman J. Organic-inorganic lead halide perovskite solar cell materials: a possible stability problem // *Chem. Phys. Lett.* 2015. Vol. 619. P. 193–195.
144. Liu F., Dong Q., Wong M.K., Djurisic A.B., Ng A., Ren Z., Shen Q., Surya C., Chan W.K., Wang J., Ng A.M.C., Liao C., Li H., Shih K., Wei C., Su H., Dai J. Is excess  $\text{PbI}_2$  beneficial for perovskite solar cell performance? // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6. P. 1502206.
145. Cao J., Wang F., Yu H., Zhou Y., Lu H., Zhao N., Wong C. Porous  $\text{PbI}_2$  films for the fabrication of efficient, stable perovskite solar cells via sequential deposition // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 10223–10230.
146. Nie W., Blancon J., Neukirch A. J., Appavoo K., Tsai H., Chhowalla M., Alam M.A., Sfeir M.Y., Katan C., Even J., Tretiak S., Crochet J.J., Gupta G., Mohite A.D. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 11574.
147. Tang X., Brandl M., May B., Levchuk I., Hou Y., Richter M., Chen H., Chen S., Kahmann S., Osvet A., Maier F., Steinruck H., Hock R., Matt G.J., Brabec C.J. Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 15896–15903.
148. Klein-Kedem N., Cahen D., Hodes G. Effects of light and electron beam irradiation on halide perovskites and their solar cells // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49. P. 347–354.

149. Yuan H., Debroye E., Janssen K., Naiki H., Steuwe C., Lu G., Moris M., Orgiu E., Uji-I H., De Schryver F., Samori P., Hofkens J., Roeflaers M. Degradation of methylammonium lead iodide perovskite structures through light and electron beam driven ion migration // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 561–566.
150. Milosavljevic A.R., Huang W., Sadhu S., Ptasinska S. Low-energy electroninduced transformations in organolead halide perovskite // *Angew. Chem.* 2016. Vol. 128. P. 10237–10241.
151. Lang F., Nickel N.H., Bundesmann J., Seidel S., Denker A., Albrecht S., Brus V.V., Rappich J., Rech B., Landi G., Neitzert H. C. Radiation hardness and self-healing of perovskite solar cells // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 8726–8731.
152. Zhang Y., Chen S., Xu P., Xiang H., Gong X., Walsh A., Wei S. Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *Chin. Phys. Lett.* 2018. Vol. 35. P. 036104.
153. El-Mellouhi F., Marzouk A., Bentría E.T., Rashkeev S.N., Kais S., Alharbi F.H. Hydrogen bonding and stability of hybrid organic-inorganic perovskites // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. P. 2648–2655.
154. El-Mellouhi F., Bentría E.T., Rashkeev S.N., Kais S., Alharbi F.H. Enhancing intrinsic stability of hybrid perovskite solar cell by strong, yet balanced, electronic coupling // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 30305.
155. Ruess R., Benfer F., Bocher F., Stumpp M., Schlettwein D. Stabilization of organic-inorganic perovskite layers by partial substitution of iodide by bromide in methylammonium lead iodide // *ChemPhysChem.* 2016. Vol. 17. P. 1505–1511.
156. Noh J. H., Im S. H., Heo J. H., Mandal T. N., Seok S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13. P. 1764–1769.
157. Wang F., Li X., Yin X., Fu Z., Lu Y. Thermal behaviors of methylammonium lead trihalide perovskites with or without chlorine doping // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120. P. 15009–15016.
158. Niu G., Yu H., Li J., Wang D., Wang L. Controlled orientation of perovskite films through mixed cations toward high performance perovskite solar cells // *Nano Energy* 2016. Vol. 27. P. 87–94.
159. Bischak C.G., Hetherington C.L., Wu H., Aloni S., Ogletree D.F., Limmer D.T., Ginsberg N.S. Origin of reversible photoinduced phase separation in hybrid perovskites // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17. P. 1028–1033.
160. Bischak C.G., Hetherington C.L., Wu H., Aloni S., Ogletree D.F., Limmer D.T., Ginsberg N.S. Origin of reversible photoinduced phase separation in hybrid perovskites // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17. P. 1028–1033.

161. Lee J., Kim D., Kim H., Seo S., Cho S.M., Park N. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1501310.
162. Kulbak M., Gupta S., Kedem N., Levine I., Bendikov T., Hodes G., Cahen D. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 167–172.
163. Bai S., Cheng N., Yu Z., Liu P., Wang C., Zhao X. Cubic: column composite structure  $(\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2)_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$  for efficient hole-transport material-free and insulation layer free perovskite solar cells with high stability // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 190. P. 775–779.
164. Arora N., Dar M.I., Abdi-Jalebi M., Giordano F., Pellet N., Jacopin G., Friend R.H., Zakeeruddin S.M., Graetzel M. Intrinsic and extrinsic stability of formamidinium lead bromide perovskite solar cells yielding high photovoltage // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. P. 7155–7162.
165. Chen Y., Li B., Huang W., Gao D., Liang Z. Efficient and reproducible  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$  perovskite based planar solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 11997–11999.
166. Halder A., Chulliyil R., Subbiah A.S., Khan T., Chatteraj S., Chowdhury A., Sarkar S.K. Pseudohalide (SCN<sup>-</sup>)-Doped  $\text{MAPbI}_3$  perovskites: a few surprises // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 3483–3489.
167. Yang S., Liu W., Zuo L., Zhang X., Ye T., Chen J., Li C., Wu G., Chen H. Thiocyanate assisted performance enhancement of formamidinium based planar perovskite solar cells through a single one-step solution process / S. Yang, // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 9430–9436.
168. Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O.  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ : a more stable structural motif for hybrid halide photovoltaics? // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 4594–4598.
169. Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D., Karunadasa H.I. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 11232–11235.
170. Jiang W., Ying J., Zhou W., Shen K., Liu X., Gao X., Guo F., Gao Y., Yang T. A new layered nano hybrid perovskite film with enhanced resistance to moisture-induced degradation // *Chem. Phys. Lett.* 2016. Vol. 658. P. 71–75.
171. Tsai H., Nie W., Blancon J., Stoumpos C.C., Asadpour R., Harutyunyan B., Neukirch A.J., Verduzco R., Crochet J.J., Tretiak S., Pedesseeu L., Even J., Alam M.A., Gupta G., Lou J., Ajayan P. M., Bedzyk M.J., Kanatzidis M.G., Mohite A.D. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells // *Nature.* 2016. Vol. 532. P. 312–316.

172. Yao K., Wang X., Li F., Zhou L. Mixed perovskite based on methylammonium and polymeric-ammonium for stable and reproducible solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 15430–15433.
173. Yao K., Wang X., Xu Y., Li F., Zhou L. Multilayered perovskite materials based on polymeric-ammonium cations for stable large-area solar cell // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 3131–3138.
174. He J., Chen T. Additive regulated crystallization and film formation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  for highly efficient planar-heterojunction solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 18514–18520.
175. Sheng Y., Hu Y., Mei A., Jiang P., Hou X., Duan M., Hong L., Guan Y., Rong Y., Xiong Y., Han H. Enhanced electronic properties in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  via LiCl mixing for hole-conductor-free printable perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 16731–16736.
176. Yang Z., Chueh C., Zuo F., Kim J.H., Liang P., Jen A. K. High-performance fully printable perovskite solar cells via blade-coating technique under the ambient condition // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. P. 1500328.
177. Song X., Wang W., Sun P., Ma W., Chen Z. Additive to regulate the perovskite crystal film growth in planar heterojunction solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 033901.
178. Chang C., Chu C., Huang Y., Huang C., Chang S., Chen C., Chao C., Su W. Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 4955–4961.
179. Manshor N.A., Wali Q., Wong K.K., Muzakir S.K., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Jose R. Humidity versus photo-stability of metal halide perovskite films in a polymer matrix // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 21629–21639.
180. Agresti A., Pescetelli S., Cina L., Konios D., Kakavelakis G., Kymakis E., Carlo A. D. Efficiency and stability enhancement in perovskite solar cells by inserting lithium-neutralized graphene oxide as electron transporting layer // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26. P. 2686–2694.
181. Sun Y., Wu Y., Fang X., Xu L., Ma Z., Lu Y., Zhang W., Yu Q., Yuan N., Ding J. Long-term stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells with high efficiency under high humidity conditions // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 5. P. 1374–1379.
182. Pascual J., Kosta I., Ngo T.T., Chuvilin A., Cabanero G., Grande H.J., Barea E.M., Mora-Sero I., Delgado J.L., Tena-Zaera R. Electron transport layer-free solar cells based on perovskite-fullerene blend films with enhanced performance and stability // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. P. 2679–2685.

183. Salado M., Ramos F.J., Manzanares V.M., Gao P., Nazeeruddin M.K., Dyson P.J., Ahmad S. Extending the lifetime of perovskite solar cells using a perfluorinated dopant // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. P. 2708–2714.
184. Eperon G.E., Stranks S.D., Menelaou C., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 982–988.
185. Heo J.H., Song D.H., Han H.J., Kim S.Y., Kim J.H., Kim D., Shin H.W., Ahn T.K., Wolf C., Lee T., Im S.H. Planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells with constant 17.2% average power conversion efficiency irrespective of the scan rate // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 3424–3430.
186. Heo J.H., Song D.H., Im S.H. Planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  hybrid solar cells with 10.4% power conversion efficiency, fabricated by controlled crystallization in the spin-coating process // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 8179–8183.
187. Pan J., Mu C., Li Q., Li W., Ma D., Xu D. Room-temperature, hydrochlorideassisted, one-step deposition for highly efficient and air-stable perovskite solar cells // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 8309–8314.
188. Wu C., Chiang C., Tseng Z., Nazeeruddin M.K., Hagfeldt A., Gratzel M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 2725–2733.
189. Boopathi K.M., Mohan R., Huang T., Budiawan W., Lin M., Lee C., Ho K., Chu C. Synergistic improvements in stability and performance of lead iodide perovskite solar cells incorporating salt additives // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. P. 1591–1597.
190. Zhang W., Pathak S., Sakai N., Stergiopoulos T., Nayak P.K., Noel N.K., Haghighirad A.A., Burlakov V.M., deQuilettes D.W., Sadhanala A., Li W., Wang L., Ginger D.S., Friend R.H., Snaith H.J. Enhanced optoelectronic quality of perovskite thin films with hypophosphorous acid for planar heterojunction solar cells // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 10030.
191. He J., Ng C., Wong K.Y., Liu W., Chen T. Photostability and moisture stability of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based solar cells by ethyl cellulose // *ChemPlusChem*. 2016. Vol. 81. P. 1292–1298.
192. Wang Y., Rho W., Yang H., Mahmoudi T., Seo S., Lee D., Hahn Y. Air-stable, hole-conductor-free high photocurrent perovskite solar cells with  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -NiO nanoparticles composite // *Nano Energy*. 2016. Vol. 27. P. 535.
193. Bao X., Wang Y., Zhu Q., Wang N., Zhu D., Wang J., Yang A., Yang R. Efficient planar perovskite solar cells with large fill factor and excellent stability // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 297. P. 53–58.



194. Bi D., Gao P., Scopelliti R., Oveisi E., Luo J., Gratzel M., Hagfeldt A., Nazeeruddin M.K. High-performance perovskite solar cells with enhanced environmental stability based on amphiphile-modified  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 2910–2915.
195. Tripathi N., Shirai Y., Yanagida M., Karen A., Miyano K. Novel surface passivation technique for low-temperature solution-processed perovskite PV cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 4644–4650.
196. Li X., Ibrahim Dar M., Yi C., Luo J., Tschumi M., Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K., Han H., Grätzel M. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid  $\omega$ -ammonium chlorides // *Nat. Chem.* 2015. Vol. 7. P. 703–711.
197. Li B., Fei C., Zheng K., Qu X., Pullerits T., Cao G., Tian J. Constructing waterresistant  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films via coordination interaction // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 17018–17024.
198. Li M., Chao Y., Kang T., Wang Z., Yang Y., Feng S., Hu Y., Gao X., Liao L., Hsu C. Enhanced crystallization and stability of perovskites by a cross-linkable fullerene for high-performance solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 15088–15094.
199. Lee S.-W., Kim S., Bae S., Cho K., Chung T., Mundt L.E., Lee S., Park S., Park H., Schubert M.C., Glunz S.W., Ko Y., Jun Y., Kang Y., Lee H.-S., Kim D. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells / S.-W. Lee, // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 38150–38159.
200. Kim, H.-S. Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells / H.-S. Kim, J.-Y. Seo, N.-G. Park // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. P. 2528–2540.
201. Guerrero A., You J., Aranda C., Kang Y.S., Garcia-Belmonte G., Zhou H., Bisquert J., Yang Y. Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10. P. 218–224.
202. Ameen S., AbdulRub M., Kosa S.A., Alamry K.A., Akhtar M.S., Shin H.-S., Seo H.-K., Asiri A.M., Nazeeruddin M.K. Perovskite Solar Cells: Influence of Hole Transporting Materials on Power Conversion Efficiency // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. P. 10–27.
203. Yan W., Li Y., Li Y., Ye S., Liu Z., Wang S., Bian Z., Huang C. Stable high-performance hybrid perovskite solar cells with ultrathin polythiophene as hole-transporting layer // *Nano Res.* 2015. Vol. 8. P. 2474–2480.
204. Xu J., Voznyy O., Comin R., Gong X., Walters G., Liu M., Kanjanaboos P., Lan X., Sargent E. H. Crosslinked remote-doped hole-extracting contacts enhance stability under accelerated lifetime testing in perovskite solar cells // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 2807–2815.
205. Liao H., Tam T.L.D., Guo P., Wu Y., Manley E.F., Huang W., Zhou N., Soe C.M.M., Wang B., Wasielewski M.R., Chen L.X., Kanatzidis M.G.,

- Facchetti A., Chang R.P.H., Marks T.J. Dopant-free hole transporting polymers for high efficiency, environmentally stable perovskite solar cells // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6. P. 1600502.
206. Wei Z., Chen H., Yan K., Yang S. Inkjet printing and instant chemical transformation of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells // *Angew. Chem.* 2014. Vol. 126. P. 13455–13459.
207. Wei Z., Zheng X., Chen H., Long X., Wang Z., Yang S. A multifunctional C epoxy/Ag-paint cathode enables efficient and stable operation of perovskite solar cells in watery environments // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 16430–16434.
208. Su P.-Y., Huang L.-B., Liu J.-M., Chen Y.-F., Xiao L.-M., Kuang D.-B., Mayor M., Su C.-Y. A multifunctional poly-N-vinylcarbazole interlayer in perovskite solar cells for high stability and efficiency: a test with new triazatruxene-based hole transporting materials // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 1913–1918.
209. Wang F., Shimazaki A., Yang F., Kanahashi K., Matsuki K., Miyauchi Y., Takenobu T., Wakamiya A., Murata Y., Matsuda K. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Interfacial Engineering Using Solution-Processed Polymer Layer // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121. P. 1562–1568.
210. Zhang J., Hu Z., Huang L., Yue G., Liu J., Lu X., Hu Z., Shang M., Han L., Zhu Y. Bifunctional alkyl chain barriers for efficient perovskite solar cells // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 7047–7050.
211. Song D., Wei D., Cui P., Li M., Duan Z., Wang T., Ji J., Li Y., Mbengue J. M., Li Y., He Y., Trevor M., Park N.-G. Dual function interfacial layer for highly efficient and stable lead halide perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 6091–6097.
212. Kim H.I., Kim M.-J., Choi K., Lim C., Kim Y.-H., Kwon S.-K., Park T. Improving the Performance and Stability of Inverted Planar Flexible Perovskite Solar Cells Employing a Novel NDI - Based Polymer as the Electron Transport Layer // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8. P. 1702872.
213. Sun X., Ji L. Y., Chen W.W., Guo X., Wang H.H., Lei M., Wang Q., Li Y.F. Halide anion–fullerene  $\pi$  noncovalent interactions: n-doping and a halide anion migration mechanism in p–i–n perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 20720–20728.
214. Wang Q., Dong Q., Li T., Gruverman A., Huang J. Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 6734–6734.

215. Zheng X., Chen B., Dai J., Fang Y., Bai Y., Lin Y., Wei H., Zeng X. C., Huang J. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations // *Nat. Energy*. 2017. Vol. 2. P. 17102.
- 216 .Meng F., Liu K., Dai S., Shi J., Zhang H., Xu X., Li D., Zhan X. A perylene diimide based polymer: a dual function interfacial material for efficient perovskite solar cells // *Mater. Chem. Front*. 2017. Vol. 1. P. 1079–1086.
217. Domanski K., Correa-Baena J.-P., Mine N., Nazeeruddin M.K., Abate A., Saliba M., Tress W., Hagfeldt A., Grätzel M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10. P. 6306–6314.
218. Zhao J., Zheng X., Deng Y., Li T., Shao Y., Gruverman A., Shield J., Huang J. Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime? // *Energy Environ. Sci*. 2016. Vol. 9. P. 3650–3656.
219. Ku Z., Rong Y., Xu M., Liu T., Han H. Full Printable Processed Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode // *Sci. Rep*. 2013. Vol. 3. P. 3132.
220. Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Graetzel M., Han H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability // *Science*. 2014. Vol. 345. P. 295–298.
221. Li Z., Kulkarni S.A., Boix P.P., Shi E., Cao A., Fu K., Batabyal S.K., Zhang J., Xiong Q., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G. Laminated Carbon Nanotube Networks for Metal Electrode-Free Efficient Perovskite Solar Cells // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 6797–6804.
222. Yang Y., Xiao J., Wei H., Zhu L., Li D., Luo Y., Wu H., Meng Q. An all-carbon counter electrode for highly efficient hole-conductor-free organo-metal perovskite solar cells // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 52825–52830.
223. Wei Z., Yan K., Chen H., Yi Y., Zhang T., Long X., Li J., Zhang L., Wang J., Yang S. Cost-efficient clamping solar cells using candle soot for hole extraction from ambipolar perovskites // *Energy Environ. Sci*. 2014. Vol. 7. P. 3326–3333.
224. You P., Liu Z., Tai Q., Liu S., Yan F. Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells with Graphene Electrodes // *Adv. Mater*. 2015. Vol. 27. P. 3632–3638.
225. Cao K., Zuo Z., Cui J., Shen Y., Moehl T., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Wang M. Efficient screen printed perovskite solar cells based on mesoscopic  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{carbon}$  architecture // *Nano Energy*. 2015. Vol. 17. P. 171–179.

---

226. Ferguson V., Silva S.R.P., Zhang W. Carbon Materials in Perovskite Solar Cells: Prospects and Future Challenges // *Energy Environ. Mater.* 2019. Vol. 2. P. 107–118.

## Глава 2

---

### МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

О. В. Ярмоленко<sup>1</sup>, К. Г. Хатмуллина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Электрохимические накопители энергии, такие как металл-ионные аккумуляторы на основе Li, Na и K являются многообещающими устройствами для хранения энергии экологически безопасным способом. Они применяются для портативной электроники, электромобилей, электрических сетей и др. [1].

Плохая обратимость электродной реакции, неконтролируемое образование дендритов в аккумуляторах с металлическими анодами (Li, Na и K) и большое изменение объема материалов электродов приводят к низкой плотности энергии, низкой производительности и плохой стабильности при циклировании в химических источниках тока [1]. Для решения всех перечисленных проблем необходим поиск новых структур, не имеющих этих недостатков.

В этой связи особый интерес представляют материалы на основе металлоорганических каркасов – *metal-organic framework* (MOF) как многообещающие структуры для разработки современных материалов для эффективных систем преобразования и хранения энергии [2-6]. По сравнению с обычными материалами MOF обладают различными уникальными композиционными и структурными преимуществами благодаря высокой упорядоченности, активным металлоцентрам и связывающими органическими лигандами (линкерами). Большинство исследователей подразделяют MOF на 3 класса: исходные, композитные MOF и их производные. Все они имеют разные преимущества (рис. 1) и данный обзор будет построен на этой классификации.

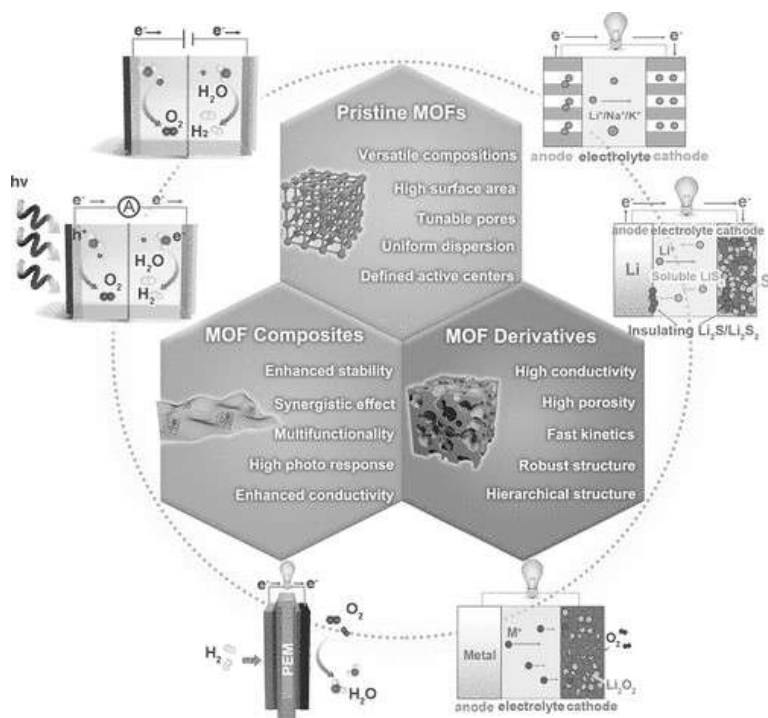


Рис. 1. Преимущества материалов на основе MOF для применения в системах преобразования и хранения энергии [7]:

<i><b>Исходные MOF</b></i>	<i><b>Композитные MOF</b></i>	<i><b>Производные MOF</b></i>
Разнообразный состав	Улучшенная стабильность	Высокая проводимость
Высокая площадь поверхности	Синергетический эффект	Высокая пористость
Регулируемый размер пор	Многофункциональность	Быстрая кинетика
Равномерная дисперсия	Высокий фото отклик	Прочная структура
Определенные активные центры	Улучшенная проводимость	Иерархическая структура

Использование материалов на основе MOF с соответствующими физическими и химическими свойствами является пер-

спективным для решения проблем, связанных с электродными материалами в системах преобразования и хранения энергии. Путем дизайна компонентов и наноструктурирования материалов на основе MOF можно создать активные центры, как с высокой активностью, так и с желаемой стабильностью для эффективных и долговечных устройств. Основное преимущество – возможность создания MOF с различными физическими и химическими свойствами на основе различных металлических узлов (рис. 2) и органических лигандов (рис. 3). Их высокоупорядоченное расположение приводит к однородным и многочисленным активным центрам с четко определенной конфигурацией [3]. Кроме того, MOF можно легко сочетать с функциональными материалами, такими как графен, наночастицы металлов и функциональные молекулы, с образованием композитов MOF. Вышеперечисленные преимущества могут привести к улучшенным электрохимическим характеристикам композитов MOF. Кроме того, преобразование MOF в различные наноархитектуры с помощью химической или термической обработки также может привести к новым свойствам по сравнению с исходными MOF [8].

С точки зрения структурных преимуществ, MOF по своей природе обладают высокой пористостью, которая может обеспечить высокую доступность внутренних активных центров металлов, а также в присутствии MOF происходит улучшение кинетики благодаря открытым каналам, отсутствия пространственного ограничения за счет взаимодействия пор в комбинации гость-хозяин [9].

Подходящий размер пор, их форма и среда поверхности могут быть скорректированы для достижения структурного превосходства путем подбора металлических центров и лигандов [3, 10], как показано на рис. 4 [11].

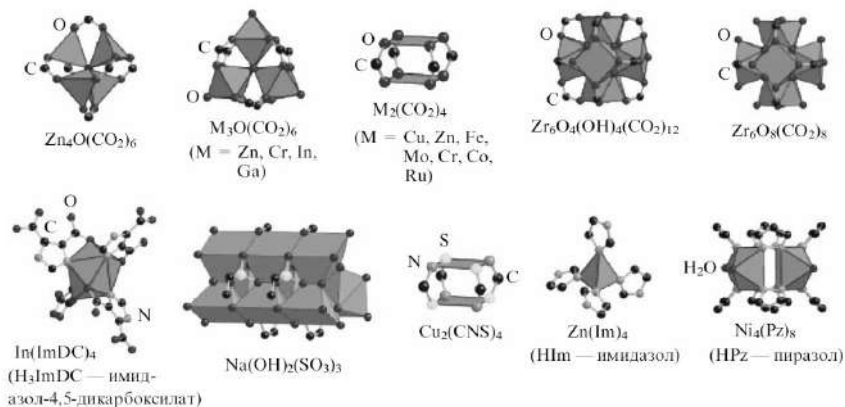


Рис. 2. Некоторые кластеры металлов, выполняющие роль узлов в MOF (полиэдры демонстрируют координацию металлов) [11]

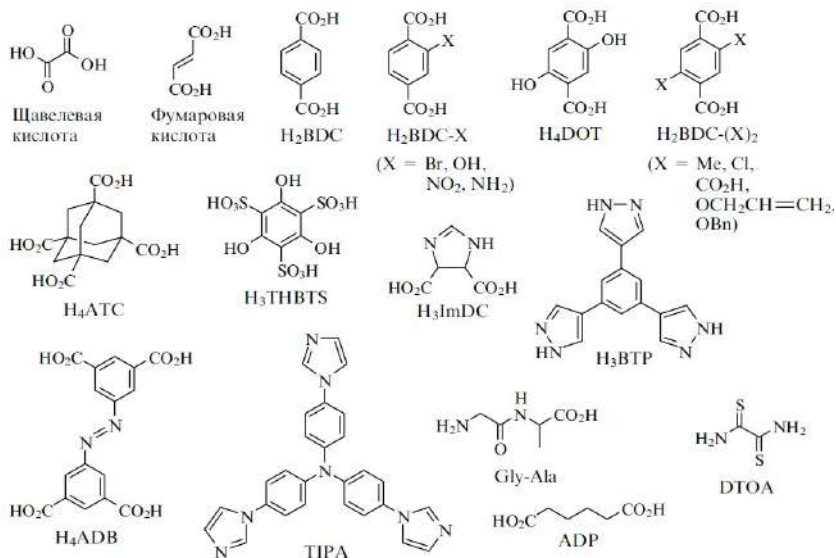


Рис. 3. Примеры органических молекул, из которых формируются линкеры MOF [11]



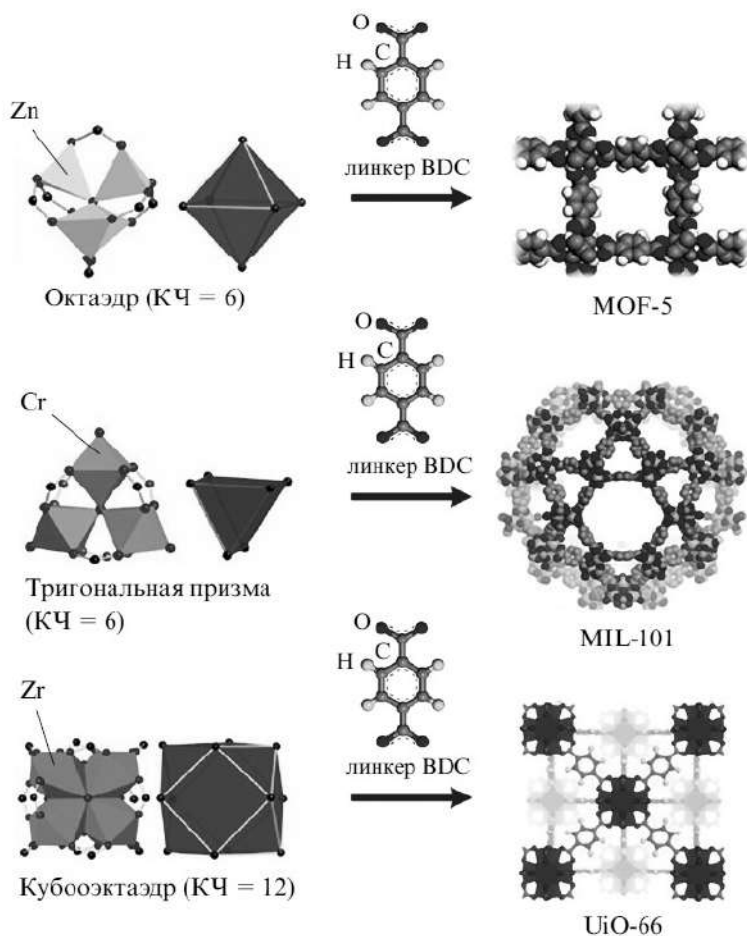


Рис. 4. Структуры различных MOF с дианионом терефталевой кислоты (BDC) в качестве линкера [12]

Синтез MOF требует особого подхода. Данная глава не включает в себя описание методов получения таких структур. Подробно это можно посмотреть в обзоре [11], опубликованном в журнале «Успехи химии» и посвященном как методам синтеза, так и методам анализа и контроля получения таких объемных структур.

## 1. Номенклатура MOF

Особый вопрос вызывает номенклатура MOF (таблица 1) [11], где в силу разных причин и в разное время MOF получили разные названия.

Английская аббревиатура MOF обычно используется как общее название класса соединений, однако при наличии порядкового номера обозначает конкретную структуру, как показано в таблице 1 (№ 1-5).

В результате анализа большого количества структур и присущих им свойств были сформулированы критерии [13], позволяющие собирать каркасные структуры с нужными свойствами, как, например, в соединениях с одинаковой симметрией IRMOF-1 - IRMOF-16 (IsoReticular Metal-Organic Frameworks) [14] (см. табл. 1, строки 6-7).

В работах российских и китайских исследователей часто используется название «металл-органические координационные полимеры» с приведением состава.

Многие MOF обозначаются по названию института, где они были впервые синтезированы и доказана их структура. К этому классу относятся UiO, MIL, HKUST, LIC и др. (см. табл. 1, строки 8-19).

Другое большое семейство MOF имеет топологию цеолитов. Ионы металла ((Fe, Co, Cu, Zn и др.) окружены тетраэдрами из атомов азота и соединены через имидазольный цикл, который может включать различные функциональные группы. Такие MOF обозначают аббревиатурой ZIF (Zeolite Imidazolate Framework) с конкретным номером (см. табл. 1, строки 20-21).

Существует также большое количество обозначений, соответствующих классификации научных групп, которые получили эти MOF, например CPL, F-MOF-1, MOP-1 (см. табл. 1, строки 22-24) и др.

Таблица 1

Примеры типичных названий MOF и их состав

№	Обозначение	Формула	Расшифровка сокращения
1	MOF-74	$Zn_2DOT$	Metal-Organic Frameworks
2	MOF-101	$Cu_2(BDC-Br)_2(H_2O)_2$	
3	MOF-177	$Zn_4O(BTB)_2$	
4	MOF-235	$[Fe_3O(BDC)_3(DMF)_3][FeCl_4] \cdot (DMF)_3$	
5	MOF-253	$Al(OH)(BPYDC)$	
6	IRMOF-1 (MOF-5)	$Zn_4O(BDC)_3 \cdot 7DEF \cdot 3H_2O$	IsoReticular Metal-Organic Frameworks
7	IRMOF-16	$Zn_4O(TPDC)_3 \cdot 17DEF \cdot 2H_2O$	
8	UiO-66	$Zr_6O_6(BDC)_6$	Universitetet i Oslo
9	UiO-67	$Zr_6O_6(BPDC)_6$	
10	UiO-68	$Zr_6O_6(TPDC)_6$	
11	MIL-53	$Al(OH)(BDC)$	Materials of Institut Lavoisier
12	MIL-53(Al)-NH <sub>2</sub>	$Al(OH)(BDC-NH_2)$	
13	MIL-88A	$Fe_3O(MeOH)_3(O_2CCH=CHCO_2)_3 \cdot MeCO_2 \cdot nH_2O$	
14	MIL-88-Fe	$Fe_3O(MeOH)_3(O_2C(CH_2)_2CO_2)_3 \cdot AcO \cdot (MeOH)_{4.5}$	
15	MIL-88B-4CH <sub>3</sub>	$2Fe_3O(OH)(H_2O)_2(BDC-Me_2)_3$	
16	MIL-100-Fe	$Fe^{III}_3O(H_2O)_2F \cdot (BTC)_2 \cdot nH_2O$	
17	MIL-101	$Cr_3O(H_2O)_2F \cdot (BDC)_3 \cdot nH_2O$	Hong Kong University of Science and Technology
18	HKUST-1 (MOF-199)	$Cu_3(BTC)_2$	
19	LIC-1	$Gd_2(BDC-NH_2)_3(DMF)_4$	Leiden Institute of Chemistry
20	ZIF-8	$Zn(MIM)_2$	Zeolite Imidazolate Framework
21	ZIF-90	$Zn(FIM)_2$	

Продолжение таблицы 1

№	Обозначение	Формула	Расшифровка сокращения
22	CPL-2	$\text{Cu}_2(\text{PZDC})_2(4,40\text{-BPY})$	Coordination Polymer with pillared Layer structure
23	F-MOF-1	$[\text{Cu}(\text{HFBBA})(\text{phen})_2](\text{H}_2\text{HFBBA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)$	Fluorinated Metal-Organic Framework
24	MOP-1	$\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Metal-Organic Polyhedra

**Примечание.** DOT – 2,5-дигидрокситерефталат, BPYDC – 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоксилат, DEF – *N,N*-диэтилформа-мид, TPDC – *n*-терфенил-4,4'-дикарбоксилат, BPDC – бифе-нил-4,4'-дикарбоксилат, MIM – 2-метилимидазолат, FIM – 2-формилимидазолат, PZDC – пиазин-2,3-дикарбоксилат, 4,4'-BPY – 4,4'-бипиридин, phen – 1.10-фенантролин, HFBBA – 4,4'-(гексафторизопропилиден)добензоат, m-BDC – *m*-бензол-дикарбоксилат.

## 2. Дизайн MOF для металл-ионных аккумуляторов

### 2.1. Дизайн исходных MOF

Дизайн компонентов исходных MOF может быть достигнут путем подбора и модификации металлических центров и органических лигандов на атомном уровне. Физические и химические свойства MOF, включая электронные структуры, эффективность разделения электронов и дырок, гидрофильность, электропроводность и стабильность, можно улучшить путем модификации компонентов, что является преимуществом для высокоэффективных и долговечных аккумуляторов [15].

В процессе дизайна металлических центров, введение гетерометаллического легирования, координационно-ненасыщенных металлических центров, дефектов металлических центров, мультивалентных металлических центров и внешних координационных ионов является эффективным подходом для улучшения ак-

тивности исходных MOF. Для дизайна компонентов органических лигандов обычно использую такие подходы, как модификация функциональных групп, адсорбция металлических центров, подбор больших  $\pi$ -конъюгированных органических лигандов и создание дефектов органических лигандов (рис. 4).

### 2.1.1. Дизайн металлических центров исходных MOF

Ионы металлов в структурах синтезированных MOF обычно координируются органическими лигандами и молекулами растворителя с низкой доступностью для реагентов. Для многих MOF удаление молекул растворителя может создавать координационно-ненасыщенные металлические центры, которые могут служить электронодефицитными центрами кислоты Льюиса, принимающими электроны от молекул реагентов [8].

Усилия ученых также направлены на разработку MOF с высоковалентными и поливалентными металлическими центрами для их применения в системах преобразования и хранения энергии [16]. Присутствие высоковалентных металлических центров может усилить координационную связь между металлическими узлами и органическими линкерами и улучшить стабильность MOF во время электрохимических процессов. Более того, многовалентные металлические центры могут вызывать делокализацию электронов на большие расстояния за счет сильного перекрытия граничных орбиталей металл-лиганд, что может обеспечивать полупроводимость сетчатой структуры на больших расстояниях и увеличивать электропроводность исходных MOF [17, 18]. Например, авторами работы [19] сообщалось, что  $\text{Fe}^{3+/2+}$  со смешанной валентностью в MOF на основе атомов железа может значительно способствовать скачку заряда между атомами железа и улучшить подвижность носителей заряда. Кроме того, ионы  $\text{Fe}^{3+/2+}$  со смешанной валентностью могут служить активными центрами для быстрой интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  вместе с изменением валентности иона железа [16].

### 2.1.2. Дизайн органических лигандов исходных MOF

Как и в случае с металлическими узлами, бесконечное разнообразие органических лигандов также предлагает большие возможности для модификации функциональных возможностей MOF для систем преобразования и хранения энергии. Функционализация лигандов различными группами может эффективно улучшать электрохимические свойства исходных MOF.

Группы  $\text{COO-}$ , азотсодержащие группы и ароматическое кольцо в органических лигандах MOF могут служить центрами для интеркаляции  $\text{Li}^+$  в Li-ионных аккумуляторах [20]. Кроме того, закрепление атомов металла на органических лигандах, например, на основе порфирина, также может значительно улучшить активность MOF для систем преобразования и хранения энергии. Закрепленные атомы металла могут действовать как каталитически активные центры, в то время как органические лиганды могут стабилизировать атомы металлов и предотвращать их агрегацию и инактивацию [5].

### 2.1.3. Примеры электродов на основе исходных MOF

Начиная с 2006 и 2007 г. кристаллические пористые материалы исследовались в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), когда впервые ученые Chen и др. использовали MOF-177 (см. табл. 1) в качестве анодного материала [21], а Tarascon с соавторами применили MIL-53 (табл. 1) в качестве катодного материала [22]. Начиная с данных работ, данный класс MOF считается перспективным для ЛИА из-за их низкой стоимости, высокой стабильности, пористости и простоты их синтеза.

Кроме литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов MOF также использовались в других типах аккумуляторов, таких как Na-ионные (PBAs [23], MIL-100 (Fe) [24], Co-HAB [25]), и K-ионные ( $\text{L-Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$  [26], MIL-125 (Ti) [27]), двухионные аккумуляторы ( $\text{Fe}_2(\text{dobpdc})$  [28]).

Интересна молекулярная структура металл-органических каркасных полимеров  $\text{M}_3(\text{HIB})_2$ , где  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  [25], изображенная на рис. 5.

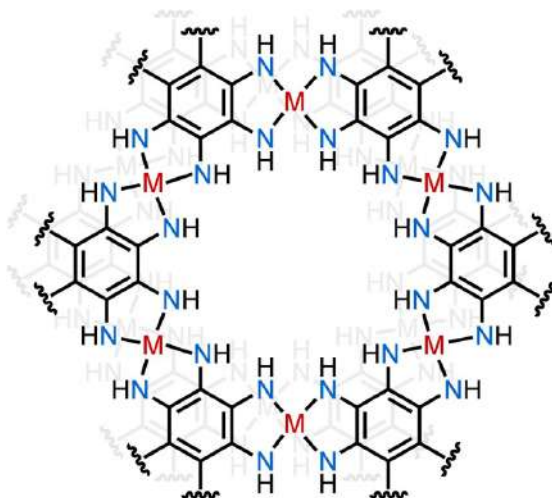


Рис. 5. Молекулярная структура металл-органических каркасных полимеров  $M_3(\text{HIB})_2$ , где  $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$

В работе [29] была исследована электропроводность двумерно-связанных металл-органических структур  $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$  и  $\text{Cu}_3(\text{HIB})_2$ , где (HIB = гексаминобензол) (рис. 5). На рис. 6 приведены результаты измерения электропроводности данных структур с использованием метода Van der Pauw [30] в вакууме.

Из рис. 6 видно, что электропроводность таких структур приближается к металлической, а пористость может обеспечивать быстрый транспорт ионов щелочных металлов для взаимодействия их с функциональными группами MOFs.

Park и др. успешно разработали 2D MOF состава Co-HAB (рис. 5), с хорошей проводимостью, многочисленными окислительно-восстановительными центрами и высокой химической/структурной стабильностью для Na-ионных аккумуляторов [25].

Катоды получали в соотношении 90% активного вещества, 5% сажи и 5% политетрафторэтилена в качестве связующего, сепаратор – стекловолокно, электролит – 1 M  $\text{NaPF}_6$  в диметиловом эфире диэтиленгликоля, анод – металлический Na.

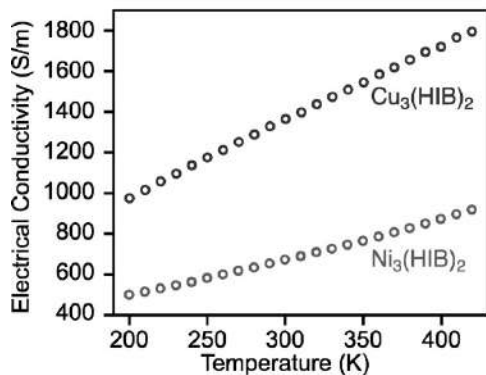


Рис. 6. Электропроводность прессованных таблеток  $\text{M}_3(\text{HIB})_2$

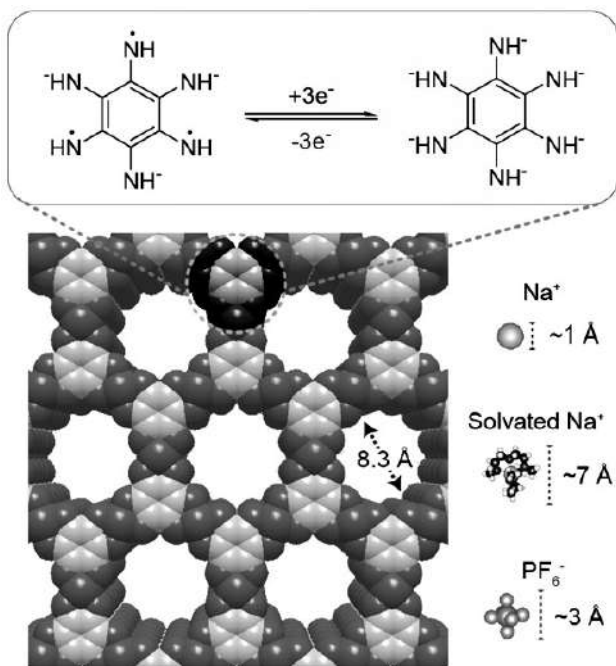


Рис. 7. Вероятная трехэлектронная обратимая реакция НАВ (вверху). Расчетная структура Со-НАВ в 3D (внизу). Рядом приведены размеры сольватированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{PF}_6^-$  для сравнения с полостью каркаса. Водороды опущены для ясности.



Было доказано, что высокая удельная емкость (291 мА·ч/г) обусловлена обратимым накоплением в электролите 3 электронов и 1 иона  $\text{Na}^+$  на молекулу гексааминобензола (НАВ) (рис. 7).

Результаты электрохимических испытаний показали, что благодаря искусственной настройке каркаса была достигнута объемная электронная проводимость 1.57 См/см, что обеспечило высокую скорость тока. Так в течение 7 минут емкость достигала 214 мАч/г, а в течение 45 сек – 152 мАч/г, что является очень хорошим результатом по скорости.

Choi и др. сообщили о материалах MOF на основе аналогов берлинской лазури (РБА) таких как гексацианоферрата натрия и цинка (NZH),  $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , который может обеспечивать центрами для диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в процессе заряда/разряда [23]. Начальная обратимая емкость такого электрода составляла около 56.4 мА·ч/г при 10 мА/г, что очень близко к его теоретической емкости 64.8 мА·ч/г. Рентгенограммы образцов после 50 циклов заряда-разряда оставались без изменений, что указывает на то, что NZH достаточно стабилен при циклировании.

Состав MIL-125 (Ti) впервые был применен в К-ионной батарее в 2017 году учеными Feng и др. и показал хорошее сохранение емкости и высокую кулоновскую эффективность в течение 2000 циклов при 200 мА/г [27]. Высокая обратимая емкость в основном была связана с механизмом накопления ионов  $\text{K}^+$ , который заключается в том, что ионы  $\text{K}^+$  непосредственно встраиваются в органические линкеры без разрушения Ti-центров.

Образец Fe (dobpdc) показал хороший потенциал для двух-ионных аккумуляторов [28]. Он оставался стабильным в течение более 50 циклов и показал максимальную удельную энергию 316 Вт·ч/кг.

Таким образом, показанные примеры свидетельствуют о перспективности использования редокс-активных координационных полимеров в электрохимических источниках тока.

## 2.2. Дизайн композитов MOF

Во многих случаях исходные MOF не могут обеспечить желаемых характеристик, удовлетворяющих требованиям для практического применения в аккумуляторах. Это происходит из-

за таких недостатков традиционных MOF, как плохая проводимость и ограниченная функциональность. Недавние работы ученых в этом направлении показали, что сочетание MOF с функциональными материалами для формирования композитов MOF может преодолеть эти недостатки, сохраняя при этом первоначальные преимущества. Различные функциональные материалы, в том числе наночастицы металлов (MNP), углеродные нанотрубки (CNT), восстановленный оксид графена (rGO), пористые подложки, молекулярные комплексы и проводящие подложки, были скомбинированы с MOF для формирования композитов MOF с целью расширения возможностей применения в системах преобразования и хранения энергии (рис. 8).

Как правило, введенные функциональные материалы соединяются с MOF двумя способами (рис. 8):

- 1) происходит инкапсулирование функциональных материалов внутри кристаллов MOF;
- 2) функциональные материалы служат в качестве подложек для MOF.

Для MOF, модифицированных функциональными подложками, сами MOF обычно служат в качестве основных активных частиц, в то время как функциональные подложки помогают диспергировать и стабилизировать MOF [31].

Пористые компоненты, такие как мезопористый диоксид кремния и углерод могут обеспечивать каналами или пораами для доступа к частицам MOF ионов, а также для предотвращения агрегации и деактивации MOF во время заряда-разряда аккумулятора. Кроме того, пористые структуры подложек обеспечивают высокую степень активности частиц, быстрый массоперенос, желаемую структурную прочность и хорошую возможность вторичной переработки композитов MOF. Например, проводящие углеродные нанотрубки и rGO могут не только сильно диспергировать частицы MOF, но также повышать механическую стабильность и проводимость MOF за счет сильной иммобилизации поверхности и высокой проводимости подложек [32].

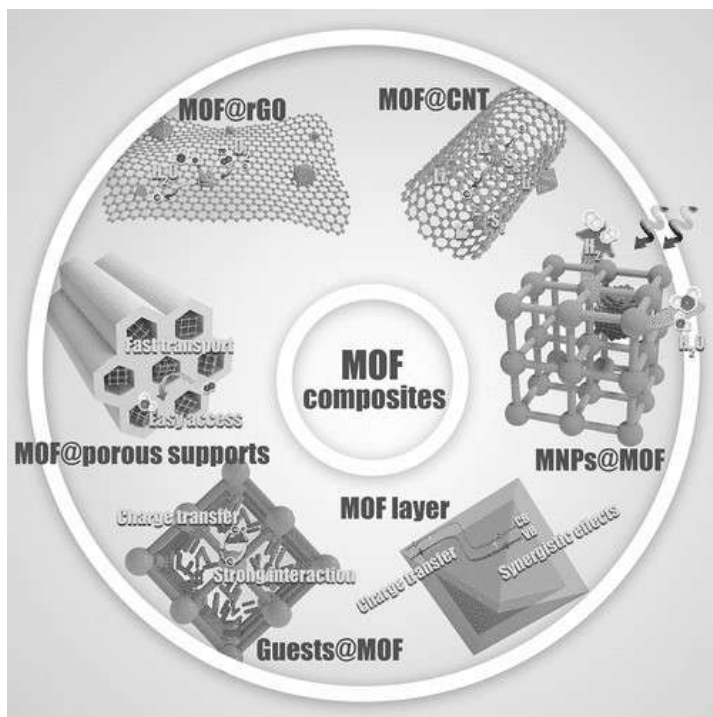


Рис. 8. Дизайн композитных MOF [7]

### 2.3. Дизайн производных MOF

В последнее время MOF и композиты MOF широко используются в качестве прекурсоров для изготовления наноматериалов для металл-ионных аккумуляторов. Большое разнообразие ионов металлов и органических линкеров представляет MOF идеальной платформой для разработки и изготовления различных функциональных материалов, включая углерод, соединения металлов и их композитов.

Эти материалы, полученные из MOF, могут не только сочетать такие их преимущества, как высокая пористость и большая площадь поверхности, но также представляют возможности для контроля и разработки структурных изменений с помощью контролируемых превращений, таких как пиролиз или процессы

ионного сольвоатермического преобразования предшественников MOF [33].

На основе MOF помимо углеродных материалов также могут быть получены различные соединения металлов путем пиролиза или сольвоатермического метода [33, 34]. Эти соединения отличаются малым размером частиц, высокой пористостью и большой площадью поверхности, что может гарантировать высокую степень работы активной поверхности и быстрый массообмен для металл-ионных аккумуляторов. Например,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой типа «скорлупа-желток» (рис. 9) может быть получен простым пиролизом ZIF-67 на воздухе, а пузырьковые нанопризмы  $\text{CoS}_2$  могут быть получены путем сульфидирования MOF [35, 36].

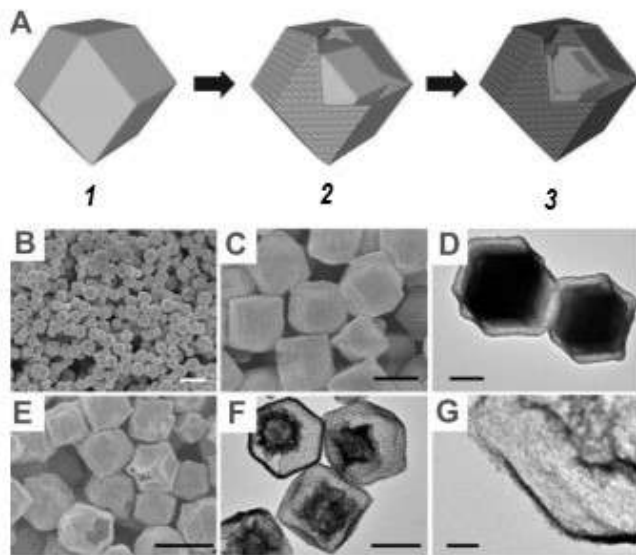


Рис. 9. Структуры ZIF-67 (1), ZIF-67/Ni-Co LDH (2),  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (3) и их СЭМ и ТЭМ микрофотографии ниже [37]

### 3. Наноструктурирование материалов на основе MOF

Помимо дизайна компонентов также важно наноструктурирование материалов на основе MOF для их применения в металл-ионных аккумуляторах.

Различные наноструктуры показали совершенно разные характеристики даже с одними и теми же видами наночастиц [38]. Следовательно, важно провести рациональный структурный дизайн материалов на основе MOF для их применения в металл-ионных аккумуляторах. Подходы для структурного дизайна для материалов на основе MOF в основном направлены на создание 0D, 1D, 2D и 3D наноструктур (рис. 10) с большой площадью поверхности, пористостью и надежностью, которые могут обеспечить высокую доступность активных центров, быстрый перенос массы или заряда и структурную стабильность для эффективной работы аккумуляторов.

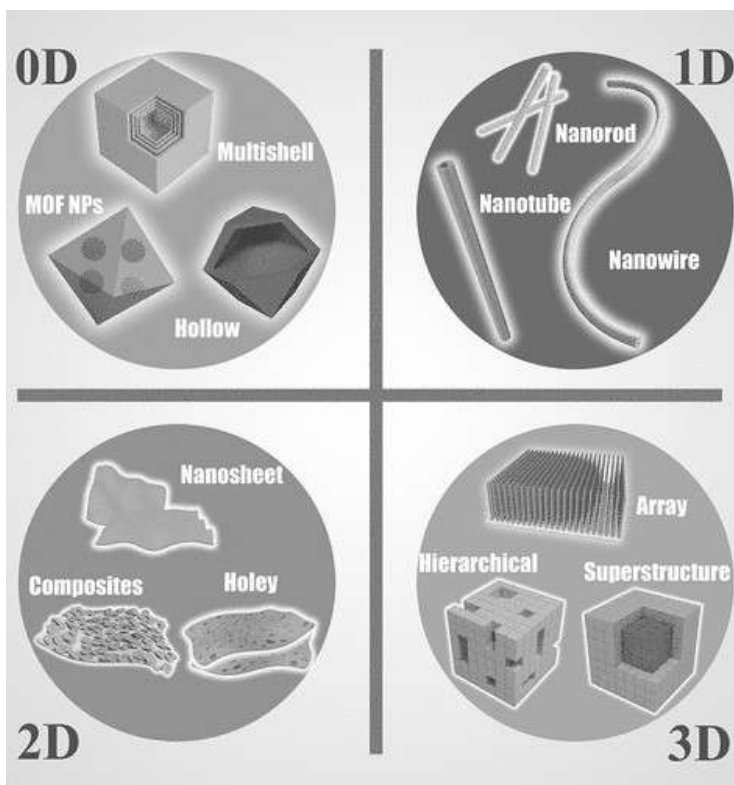


Рис. 10. Схематическое изображение наноструктурированных материалов на основе MOF

Создание пористых полых 0D наноструктур может еще больше увеличить удельную поверхность материалов на основе MOF и обеспечить большую доступность активных центров. Полые архитектуры могут сократить пути массопереноса, облегчить проникновение электролита с высокой проницаемостью и ограничить увеличение объема при применении в металл-ионных аккумуляторах, таких как, например ЛИА [36].

Помимо наноструктурирования 0D частиц на основе MOF, изготовление материалов на основе 1D MOF также целесообразно для электрохимических реакций благодаря таким преимуществам, как быстрый аксиальный перенос электронов, короткий путь для диффузии ионов, большая площадь поверхности и быстрое ослабление напряжения при объемном расширении и сжатии во время электрохимических процессов. Кроме того, 1D материалы являются перспективными исходниками для создания 3D сетчатых структур для гибких устройств [39].

Для материалов 0D, 1D и 2D проблемы агрегации и упаковки могут привести к низкой проницаемости молекул электролита и низкой доступности внутренних активных центров. Таким образом, наноструктурированные материалы на основе MOF с иерархически пористыми 3D каркасами больше подходят для практического применения в аккумуляторах.

Путем сборки блочных каркасов на основе 0D, 1D и 2D на основе MOF в нескольких масштабах можно успешно получить иерархически пористые 3D материалы. Они перспективны и удовлетворяют таким требованиям для практического применения, как быстрая кинетика, высокая эффективность и долговечность [33, 40, 41].

#### **4. Выводы и дальнейшая перспектива**

Разработка эффективных металл-ионных аккумуляторов во многом зависит от дизайна и производства современных электродных материалов. Эффективные подходы для дизайна компонентов и наноструктурирования электродных материалов пользуются большим спросом в целях удовлетворения требованиям к практическому применению. С помощью точного дизайна компонентов и наноструктур в материалах электрода можно достичь

как высокой активности каждого активного центра, так и большого числа доступных активных центров. Эта концепция также может быть применена к материалам на основе MOF, которые заявили о себе как новый вид многообещающих пористых материалов для аккумуляторов благодаря уникальной органически-неорганической гибридной природе и пористой структуре MOF.

Несмотря на большой прогресс в области материалов на основе MOF, остается еще много проблем, которые необходимо решить. Задачи, связанные с низкой стабильностью исходных MOF и их композитов должны быть решены, чтобы соответствовать требованиям, предъявляемым к практическим электрохимическим устройствам, где применяются сильные электролиты и высокие потенциалы. Для композитов MOF остается проблемой определение характеристик и контроль взаимодействий между MOF и входящими в его состав компонентами и их синергизму. Для производных MOF, сложность процесса преобразования заключается в том, что помимо основных композиций и структур, всегда присутствуют неконтролируемые изменения. Несмотря на то, что существует множество проблем, с появлением более совершенных технологий определения характеристик и глубокого понимания материалов на основе MOF для процессов металл-ионных аккумуляторов, считается, что можно получить материалы на основе MOF с желаемыми электрохимическими свойствами для металл-ионных аккумуляторов [42-45].

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, гос.регистрация No. AAAA-A19-119071190044-3.*

### **Список литературы**

1. Zhao R., Liang Z., Zou R., Xu Q. Metal-organic frameworks for batteries // *Joule*. 2018. Vol. 2. P. 2235–2259.
2. Xia W., Mahmood A., Zou R., Xu Q. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 1837–1866.
3. Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // *Science*. 2013. Vol. 341. P. 1230444–1230456.

4. Lee K. J., Lee J. H., Jeoung S., Moon H. R. Transformation of metal-organic frameworks/coordination polymers into functional nanostructured materials: experimental approaches based on mechanistic insights // *Acc. Chem. Res.* 2017. Vol. 50. P. 2684–2692.

5. Liang Z., Qu C., Guo W., Zou R., Xu Q. Pristine metal-organic frameworks and their composites for energy storage and conversion // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1702891–1702930.

6. Gao X., Dong Y., Li S., Zhou J., Wang L., Wang B. MOFs and COFs for batteries and supercapacitors // *Electrochem. Energy Reviews.* 2020. Vol. 3. P. 81–126.

7. Qiu T., Liang Z., Guo W., Tabassum H., Gao S., Zou R. Metal-organic framework-based materials for energy conversion and storage // *ACS Energy Lett.* 2020. Vol. 5. P. 520–532.

8. Wang H., Zhu Q.-L., Zou R., Xu Q. Metal-organic frameworks for energy applications // *Chem.* 2017. Vol. 2. P. 52–80.

9. Tan P., Jiang Y., Liu X. Q., Sun L. B. Making porous materials respond to visible light // *ACS Energy Lett.* 2019. Vol. 4. P. 2656–2667.

10. Zhou J., Li R., Fan X., Chen Y., Han R. Li W., Zheng J., Wang B., Li X. Rational design of a metal-organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 2715–2724.

11. Бутова В. В., Солдатов М. А., Гуда А. А., Ломаченко К. А., Lamberti C. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 3. С. 280 – 307.

12. Lillerud K. P., Olsbye U., Tilset M. Designing heterogeneous catalysts by incorporating enzyme like functionalities into MOFs // *Top. Catal.* 2010. Vol. 53. № 13-14. P. 859-868.

13. Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials // *Nature.* 2003. Vol. 423. P. 705-714.

14. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage // *Science.* 2002. Vol. 295. P. 469-472.

15. Zhang F., Sang X., Tan X., Liu C., Zhang J., Luo T., Liu L., Han B., Yang G., Binks B. P. Converting metal-organic framework particles from hydrophilic to hydrophobic by an interfacial assembling route // *Langmuir.* 2017. Vol. 33. P. 12427–12433.



16. Férey G., Millange F., Morcrette M., Serre C., Doublet M. L., Grenèche J. M., Tarascon J. M. Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 3259–63.

17. Qi S. C., Qian X. Y., He Q. X., Miao K. J., Jiang Y., Tan P., Liu X. Q., Sun L. B. Generation of hierarchical porosity in metal-organic frameworks by the modulation of cation valence // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 10104–10109.

18. D'Alessandro D. M. Exploiting redox activity in metal-organic frameworks: concepts, trends and perspectives // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 8957–8971.

19. Sun L., Hendon C. H., Park S. S., Tulchinsky Y., Wan R., Wang F., Walsh A., Dinca M. Is iron unique in promoting electrical conductivity in MOFs? // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 4450–4457.

20. Lin Y., Zhang Q., Zhao C., Li H., Kong C., Shen C., Chen L. An exceptionally stable functionalized metal-organic framework for lithium storage // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 697–699.

21. Li X., Cheng F., Zhang S., Chen J. Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,3,5-benzenetribenzoate})_2$  // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 160. P. 542–547.

22. Férey G., Millange F., Morcrette M., Serre C., Doublet M.L., Grenèche J.M., Tarascon J.M. Mixed-valence Li/ Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 3259–3263.

23. Lee H., Kim Y. I., Park J. K., Choi J. W. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 8416–8418.

24. Sava Gallis D. F., Pratt III H. D., Anderson T. M., Chapman K. W. Electrochemical activity of Fe-MIL-100 as a positive electrode for Na-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 13764–13770.

25. Park J., Lee M., Feng D., Huang Z., Hinckley A. C., Yakovenko A., Zou X., Cui Y., Bao Z. Stabilization of hexaaminobenzene in a 2D conductive metal-organic framework for high power sodium storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. P. 10315–10323.

26. Li C., Hu X., Hu B. Cobalt(II) dicarboxylate-based metal-organic framework for long-cycling and high-rate potassium-ion battery anode // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 253. P. 439–444.

27. An Y., Fei H., Zhang Z., Ci L., Xiong S., Feng J. A titanium-based metal-organic framework as an ultralong cycle-life anode for PIBs // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 8360–8363.

28. Aubrey M.L., Long J.R. A dual-ion battery cathode via oxidative insertion of anions in a metal–organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. P. 13594–13602.
29. Dou J.-H., Sun L., Ge Y., Li W., Hendon C. H., Li J., Gul S., Yano J., Stach E. A., Dincă M. Signature of metallic behavior in the metal–organic frameworks  $M_3(\text{hexaiminobenzene})_2$  ( $M = \text{Ni, Cu}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 13608–13611.
30. Oliveira F. S., Cipriano R. B., Silva F. T., Romão E. C., Santos C. A. M. Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. P. 16379.
31. Mao Y., Li G., Guo Y., Li Z., Liang C., Peng X., Lin Z. Foldable interpenetrated metal-organic frameworks/carbon nanotubes thin film for lithium-sulfur batteries // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8. P. 14628–14636.
32. Yoon T., Bok T., Kim C., Na Y., Park S., Kim K. S. Mesoporous silicon hollow nanocubes derived from metal-organic framework template for advanced lithium-ion battery anode // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11. P. 4808–4815.
33. Liang Z., Zhao R., Qiu T., Zou R., Xu Q. Metal-organic framework-derived materials for electrochemical energy applications // *EnergyChem*. 2019. Vol. 1. P. 100001–100032.
34. Chen T., Li S., Wen J., Gui P., Fang G. Metal-organic framework template derived porous  $\text{CoSe}_2$  nanosheet arrays for energy conversion and storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 35927–35935.
35. Shao J., Wan Z., Liu H., Zheng H., Gao T., Shen M., Qu Q., Zheng H. Metal organic frameworks-derived  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow dodecahedrons with controllable interiors as outstanding anodes for Li storage // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 12194–12200.
36. Yu L., Yang J. F., Lou X. W. Formation of  $\text{CoS}_2$  nanobubble hollow prisms for highly reversible lithium storage // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 13422–13426.
37. Hu H., Guan B., Xia B., Lou X. W. Designed formation of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. P. 5590–5595.
38. Faber M. S., Dziedzic R., Lukowski M. A., Kaiser N. S., Ding Q., Jin S. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite ( $\text{CoS}_2$ ) micro- and nanostructures // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 10053–10061.

39. Zhou G., Xu L., Hu G., Mai L., Cui Y. Nanowires for electrochemical energy storage // Chem. Rev. 2019. Vol. 119. P. 11042–11109.

40. Feng L., Li J. L., Day G. S., Lv X. L., Zhou H. C. Temperature-controlled evolution of nanoporous MOF crystallites into hierarchically porous superstructures // Chem. 2019. Vol. 5. P. 1265–1274.

41. Carne-Sanchez A., Imaz I., Stylianou K. C., Maspoch D. Metal-organic frameworks: from molecules/metal ions to crystals to superstructures // Chem. - Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 5192–5201.

42. Kapaev R.R., Olthof S., Zhidkov I., Kurmev E.Z., Meerholz K., Stevenson K.J., Troshin P.A. Nickel(II) and Copper(II) Coordination Polymers Derived from 1,2,4,5-Tetraaminobenzene for Lithium-Ion Batteries // Chem. Mater. 2019. 31. 14. P. 5197-5205.

43. Kapaev R.R., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. A nickel coordination polymer derived from 1,2,4,5-tetraaminobenzene for fast and stable potassium battery anodes // Chem. Comm. 2020. V. 56. P. 1541-1544.

44. Kapaev R.R., Scherbakov A.G., Shestakov A.F., Stevenson K.J., Troshin P.A. *m*-Phenylenediamine as a Building Block for Polyimide Battery Cathode Materials // ACS Appl. Energy Mater. 2021. 4. DOI: 10.1021/acsaem.1c00092.

45. Kraevaya O.A., Shchurik E.V., Troshin P.A. Ni-based coordination polymer as a promising anode material for potassium batteries // Physica status solidi A. 2020. V. 217. 1901050.

### Глава 3

---

---

## ФОТОПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ И ЛОГИЧЕСКИЕ ВЕНТИЛИ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ

М. Ф. Будыка

Институт проблем химической физики РАН

Гибридная органо-неорганическая наносистема (ГНС) представляет собой полупроводниковую коллоидную квантовую точку (КТ, QD), содержащую в органической оболочке "функциональный" лиганд. Основная идея применения ГНС состоит в использовании полезных свойств двух подсистем – КТ и функционального лиганда. Свойства КТ – это большой квантовый выход люминесценции, стабильность, высокий коэффициент и широкий спектр поглощения, узкий спектр излучения, возможность управлять этими спектрами путем изменения состава и размера КТ. Свойства функционального лиганда могут быть разными для разных задач, важно, что они зависят от внешнего воздействия. При объединении двух подсистем в ГНС возникает новое свойство, чаще всего – перенос энергии и/или электрона, который приводит к тушению КТ. Таким образом, возникает возможность управления свойствами всей ГНС путем внешнего воздействия на функциональный лиганд, который является рецептором внешнего сигнала [1,2].

Формально, любая коллоидная КТ может рассматриваться как ГНС, поскольку содержит органическую оболочку из покрывающих лигандов, стабилизирующих КТ и препятствующих процессам агрегации. Но обычно термин "ГНС" применяют к КТ, в органической оболочке которых помимо покрывающих лигандов содержатся ещё и функциональные лиганды, введенные для придание ГНС дополнительных свойств.

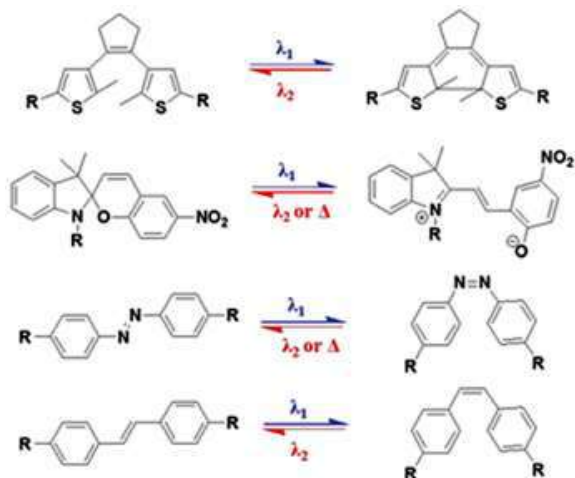
Особый интерес представляют ГНС с фотохромными лигандами (ФЛ), поскольку управлять свойствами таких ГНС мож-

но с помощью света, переводя ФЛ из одной изомерной формы в другую за счет реакции фотоизомеризации. Обычно ФЛ используют для модуляции люминесценции КТ, такую ГНС можно рассматривать как фотопереключатель (ФП), работающий на бинарном уровне "0-1" или "включено-выключено".

Более сложный переключатель – это логический вентиль (ЛВ), который характеризуется тем, что его входной (input, in) и выходной (output, out) сигналы могут принимать только значения "0" или "1" (в бинарной или двоичной логике), причем соотношение между входными и выходными сигналами определяется таблицей истинности (таблицей состояний) ЛВ. В полностью фотонном ЛВ функцию как входных, так и выходных сигналов выполняют кванты света [3].

Тушение КТ в ГНС одним из изомеров ФЛ может происходить по механизму переноса энергии или электрона. Первый механизм в варианте индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) переноса энергии (FRET) используется чаще, однако, как показано ниже, имеет недостаток.

Схема 1



В настоящее время известны десятки фотохромов. В ГНС в качестве фотохромов чаще всего применяют (схема 1, сверху вниз) производные дитиенилэтена, спиропираны, производные азобензола и стильбена [4]. Первые и последние характеризуются

термостабильными фотоизомерами, в спиропиранах и азобензолах фотоизомеры термически нестабильны, поэтому обратная реакция идет как под действием света, так и без облучения. Дитиенилэтены и спиропираны функционируют по механизму циклизации и раскрытия цикла (рециклизации), азобензолы и стильбены – по механизму транс-цис изомеризации.

Кроме фотохрома, молекула ФЛ может содержать специальную "якорную" группу для присоединения к поверхности КТ (хемосорбции) – тио-, amino-, карбокси- и т.п. Якорная группа может быть связана с фотохромным фрагментом в ФЛ через спейсер, изменяя длину которого можно регулировать расстояние от КТ до фотохрома и, таким образом, влиять на эффективность тушения КТ лигандом.

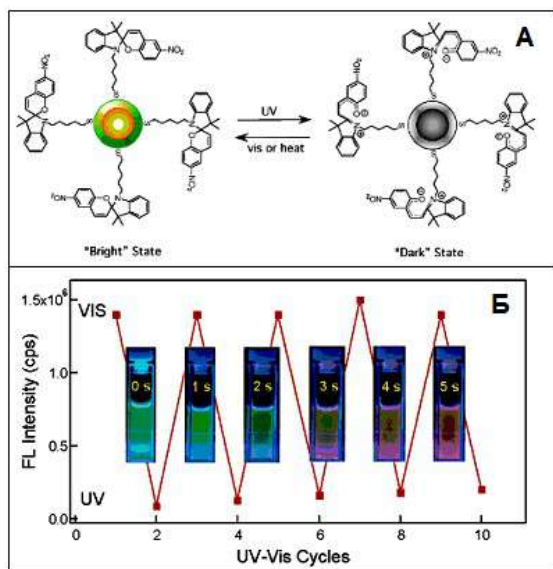


Рис. 1. А: Схема переключения ГНС с КТ CdSe/ZnS между "ярким" и "темным" состояниями в результате фотоизомеризации спиропиранового ФЛ; Б: изменение люминесценции КТ на длине волны 546 нм при попеременном облучении ГНС УФ и видимым светом [5]

На рис. 1А показан пример фотоуправляемой ГНС на основе КТ типа ядро-оболочка CdSe/ZnS размером 5 нм, содержащей

105 молекул ФЛ со спиропирановым фотохромом, тиольной якорной группой и гексаметиленовым спейсером [5].

При облучении светом спиропиран раскрывается в мероцианиновую (М-) форму, которая имеет полосу поглощения ( $\lambda_{\max}$  588 нм), перекрывающуюся с полосой излучения КТ ( $\lambda_{\max}$  546 нм). Перекрывание спектров создает предпосылки для FRET от КТ на М-форму. При облучении ГНС УФ светом (350 нм) спиропиран превращается в М-форму, которая тушит люминесценцию КТ. М-форма термически или под действием видимого света (588 нм) превращается обратно в спиропиран, что приводит к увеличению люминесценции КТ. В результате, интенсивность люминесценции КТ в ГНС модулируется при попеременном облучении УФ и видимым светом, рис. 1Б. Авторы отметили также постепенную деградацию ГНС под действием УФ света, в то время как видимый свет не оказывал такого влияния [5].

На рис. 2А показана схема работы ГНС с КТ такого же типа ядро-оболочка CdSe/ZnS, но меньшего размера (3 нм) и содержащей меньшее количество ФЛ (3-4 молекулы) с дитиенилэтеновым (ДТЭ) фотохромом и пиридиновой якорной группой [6].

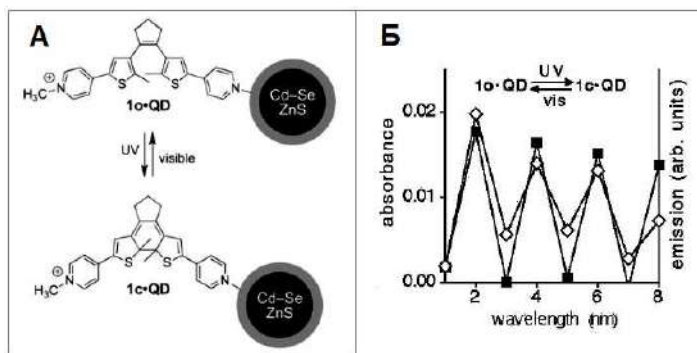


Рис. 2. А: Схема ГНС с КТ CdSe/ZnS и дитиенилэтеновым ФЛ; Б: изменение люминесценции КТ (■, правая ось) на длине волны 550 нм и поглощения ФЛ (◇, левая ось) на длине волны 671 нм при попеременном облучении УФ и видимым светом [6]

Полоса излучения КТ (550 нм) перекрывается полосой поглощения закрытой (циклической) формы фотохрома (676 нм), что создает предпосылки для тушения КТ по механизму FRET.

Кроме того, электрохимические исследования показали, что закрытая форма имеет анодно-сдвинутый потенциал восстановления, что не исключает тушения КТ путем переноса электрона. Последний, предположительно, имеет необратимый характер, что приводит к постепенной фотодеградаци как КТ, так и ФЛ. Тем не менее, при попеременном облучении ГНС УФ (313 нм) и видимым ( $> 550$  нм) светом авторам удалось наблюдать несколько циклов модуляции люминесценции КТ, которые повторяли изменение поглощения ФЛ, рис. 2Б [6].

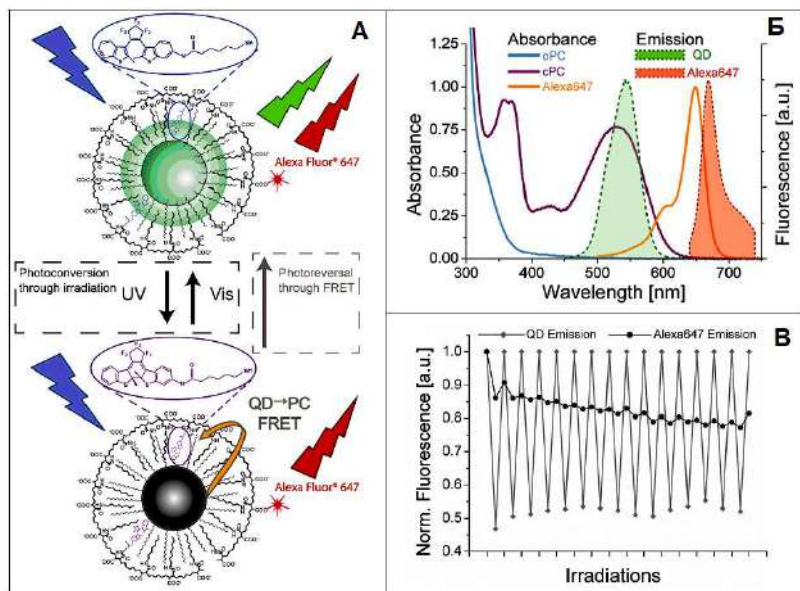


Рис. 3. А: Схема ГНС с КТ CdSe/CdS/ZnS, дитиенилэтиновым ФЛ и дополнительным флуорофором Alexa647; Б: Спектры поглощения и флуоресценции КТ, ФЛ и Alexa647; В: изменение флуоресценции КТ (на длине волны 550 нм) и Alexa 647 (на 666 нм) нм при попеременном облучении ГНС УФ (340 нм) и видимым (545 нм) светом [7]

Более сложный пример фотопереключаемой двухцветной (dual-color) ГНС показан на рис. 3А. ГНС построена на основе коммерческой КТ типа ядро-двойная оболочка CdSe/CdS/ZnS размером  $\sim 5$  nm, покрытой биосовместимой амфифильной полимерной оболочкой [7]. К полимерной цепи ковалентно привязан

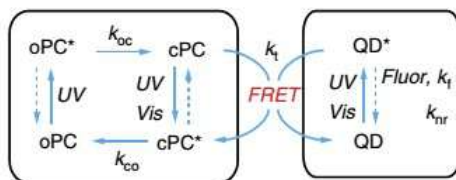


ФЛ с ДТЭ фотохромом, а также дополнительный краситель-люминофор Alexa647, среднее содержание которых составляет 35 ФЛ и 1.2 Alexa647 на ГНС. Полоса излучения КТ (с максимумом 540 нм) перекрывается полосой поглощения закрытого изомера ДТЭ (525 нм), незначительно затрагивая также и полосу поглощения Alexa647 (650 нм), причем краситель можно независимо возбуждать светом 600 нм, рис. 3Б.

При попеременном облучении этой ГНС УФ и видимым светом наблюдается модуляция флуоресценции КТ, а излучение красителя Alexa647, практически, не меняется, в результате чего последний выполняет функцию внутреннего стандарта, рис. 3В. Тушение КТ происходит по механизму FRET. Измерение времён жизни показало, что после облучения ГНС УФ светом, когда включается перенос энергии на закрытый изомер ДТЭ, время жизни КТ уменьшается почти вдвое [7].

Перенос энергии в ГНС имеет два последствия – тушение донора (КТ) и сенсibilизацию акцептора (изомера фотохрома) – в данном случае закрытой формы ДТЭ. На схеме 2 показаны фотохимические и фотофизические процессы в ГНС с ДТЭ фотохромом [8].

Схема 2



При УФ облучении открытая форма фотохрома (oPC) циклизуется в закрытую форму (cPC). Последняя также поглощает УФ свет, поэтому по мере накопления cPC ускоряется рециклизация – обратная реакция превращения cPC в oPC (левый цикл реакций на схема 2). В результате достигается фотостационарное состояние (ФС), характеризуемое некоторым содержанием cPC. В ГНС УФ свет поглощается не только ФЛ, но и КТ (QD), что приводит к переносу энергии с возбужденной QD на cPC (правая часть схемы 2) и сенсibilизирует рециклизацию. Поэтому FRET

не влияет на фотоциклизацию, но рециклизация зависит от эффективности FRET и содержания сРС.

Влияние сенсibilизации ФЛ, сопутствующей тушению КТ, было подробно изучено на примере ГНС с КТ типа ядродвойная оболочка CdSe/CdS/ZnS и ДТЭ фотохромом, рис. 4А [8]. Эти ГНС аналогичны ГНС, рассмотренной в предыдущем примере, но не содержат дополнительного красителя. Кроме того, авторы [8] использовали ФЛ с разными спейсерами, чтобы варьировать расстояние от фотохрома до КТ и, таким образом, эффективность FRET.

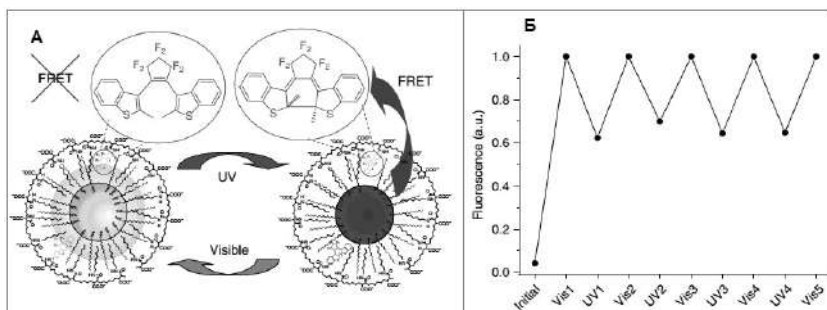


Рис. 4. А: Схема саморегулирующейся ГНС с КТ CdSe/CdS/ZnS и дитиенилэтенковым ФЛ; Б: модуляция люминесценции КТ при попеременном облучении ГНС УФ и видимым светом [8]

Начальный образец для фотопереключения был получен на основе закрытой формы сРС, в этой ГНС люминесценция КТ практически полностью потушена, первая точка на рис. 4Б. Под действием видимого света сРС превращалась в нетушащую оРС, поэтому люминесценция КТ увеличивалась. При дальнейшем облучении ГНС УФ светом происходила реакции закрытия цикла оРС → сРС до достижения ФС, и люминесценция КТ вновь уменьшалась, но не до исходного значения, поскольку ФС содержало меньшее количество тушащей закрытой формы сРС. Это привело к сужению диапазона переключения по сравнению с теоретически возможным без сенсibilизирующего действия FRET, рис. 4Б [8].

При синтезе ГНС, содержащих ФЛ со спейсерами разной длины, предполагалось, что будет наблюдаться разная эффектив-

ность FRET. Однако эксперименты показали, что максимальное тушение для всех образцов составило  $38 \pm 2\%$ . Этот неожиданный результат был приписан большому показателю УФ поглощения КТ, что приводило к предпочтительной рециклизации фотохромных групп, расположенных ближе к поверхности КТ (с сильным FRET). Близко расположенные сРС, которые должны были сильнее всего тушить КТ, одновременно сильнее подвергались сенсibilизированной рециклизации, что приводило к уменьшению доли сРС в ФС и, следовательно, эффективности FRET. Происходила как бы саморегулирующая переноса энергии, поэтому ГНС были названы системами с саморегулирующимися FRET акцепторами [8].

В рассмотренном выше примере двуцветной ГНС появление второго канала излучения (кроме КТ) достигалось за счет добавления в систему третьего функционального компонента – красителя-люминофора. Другой вариант включения третьего компонента описан в работе [9], где в качестве ФЛ использовали производное ДТЭ, а для генерации второго канала излучения КТ типа ядро-оболочка CdS/ZnS допировали марганцем, рис 5А. Полоса зон-зонной люминесценции (BG-PL) этих КТ имеет максимум 413 нм, а полоса Mn-индуцированной люминесценции сдвинута до 592 нм и перекрывается полосой поглощения закрытой формы ДТЭ, которая поглощает в диапазоне 420–650 нм. Под действием УФ света ДТЭ циклизовался в закрытую форму, которая тушила Mn-индуцированную люминесценцию в результате FRET и реабсорбции, что изменяло отношение интенсивностей двух каналов излучения КТ. При попеременном облучении УФ (365 нм) и видимым (590 нм) светом наблюдалось переключение излучения КТ между синим и розовым цветом, рис 5Б. Соппротивление усталости (fatigue resistance) этой системы существенно зависело от заместителей в ДТЭ [9].

Двуцветную ГНС можно получить и без дополнительной добавки, в том случае, если один из изомеров фотохрома способен флуоресцировать.

В работе [10] было синтезировано производное ДТЭ, закрытый изомер которого люминесцирует, рис. 6А. С использованием этого ФЛ и КТ типа ядро-оболочка ZnSe/ZnS была получена двуцветная ГНС, которая под действием УФ и видимого света

переключалась между каналами излучения КТ (синего цвета, 425 нм) и ФЛ (зеленого цвета, 520 нм), причем для ФЛ наблюдался большой диапазон изменения интенсивности люминесценции, рис. 6Б. Как и для других ГНС с ДТЭ фотохромом, модуляция люминесценции КТ достигалась вследствие тушения за счет FRET на закрытую форму ДТЭ. Оценки показали, что при среднем содержании 155 молекул ФЛ в оболочке ГНС, только 9 ФЛ подвергались фотоизомеризации.

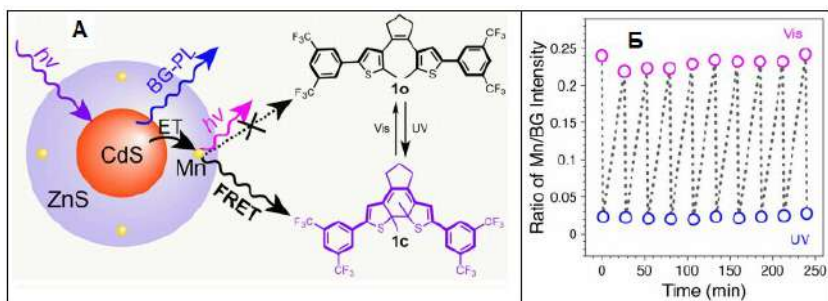


Рис. 5. А: Двухцветная ГНС на основе Mn-допированной КТ CdS/ZnS и ДТЭ фотохрома; Б: Отношение интенсивностей двух каналов излучения КТ при попеременном облучении УФ и видимым светом [9]

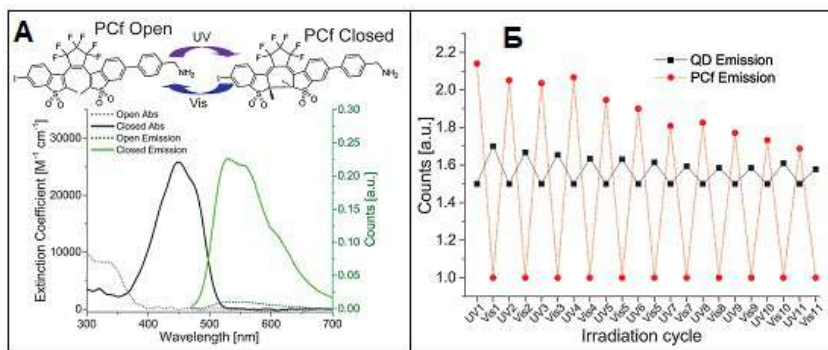


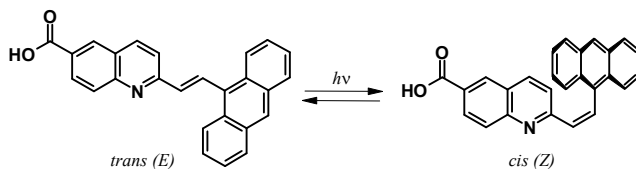
Рис. 6. А: Производное ДТЭ (PCf) с люминесцирующим закрытым изомером; Б: Переключение люминесценции двухцветной ГНС на основе КТ (QD) ZnSe/ZnS и фотохрома PCf при попеременном облучении УФ и видимым светом [10]

Удобными объектами для получения двухцветных ГНС являются фотохромы из класса диарилэтиленов – производных

стильбена, схема 1, для которых характерна люминесценция *транс*-изомеров, в отличие от *цис*-изомеров. В работе [11] была получена ГНС на основе КТ CdS и ФЛ с фотохромом 1-(9-антрил)-2-(2-хинолил)этиленом (AQE), *транс*-изомер которого люминесцирует. Исследование показало, что такая ГНС является потенциально двуцветной, однако подвергается фотодеструкции вследствие наличия в ФЛ тиурониевой группы, которая использовалась в качестве якорной группы.

Для увеличения стабильности ФЛ был синтезирован AQE-FL, содержащий тот же AQE фотохром, но другую якорную группу – карбокси-группу для прикрепления к КТ [12]. *транс*-Изомер *E*-AQE-FL под действием света подвергается обратимой *транс-цис* фотоизомеризации, схема 3.

Схема 3



При дизайне ГНС, если предполагается функционирование по механизму FRET, необходимо согласовать спектральные свойства КТ и ФЛ, чтобы полоса излучения КТ перекрывалась полосой поглощения хотя бы одной из изомерных форм фотохрома, или чтобы изомеры различались по эффективности FRET.

На рис. 7 в одном масштабе показаны сравнительные размеры компонентов ГНС с КТ CdS диаметром 3.5 нм и ФЛ AQE-FL, в качестве модели КТ использован кластер (CdS)<sub>174</sub> [12].

Компоненты ГНС подобраны таким образом, чтобы согласовать их спектральные свойства и создать условия для FRET. AQE-FL является акцептором энергии с максимумом поглощения (*транс*-изомер)  $\lambda_{\text{abs}} = 409$  нм и флуоресценции  $\lambda_{\text{em}} = 520$  нм. Поэтому в качестве донора энергии использованы КТ CdS диаметром 3.5 нм, имеющие  $\lambda_{\text{abs}} = 403$  нм и  $\lambda_{\text{em}} = 417$  нм.

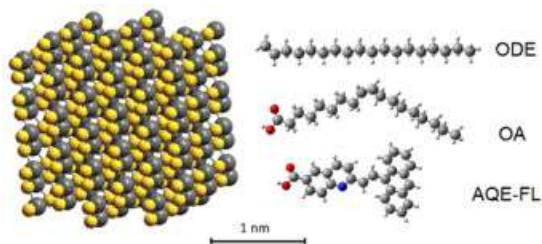


Рис. 7. Сравнительные размеры компонентов ГНС с КТ CdS (показан кластер  $(\text{CdS})_{174}$ ) и ФЛ AQE-FL (*транс*-изомер), октадецен (ODE) и олеиновая кислота (OA) – стабилизирующие лиганды [12]

Спектры КТ и AQE-FL показаны на рис. 8А. Видно, что полоса излучения КТ перекрывается полосой поглощения *транс*-изомера фотохрома, что создает предпосылки для переноса энергии от КТ к AQE-FL.

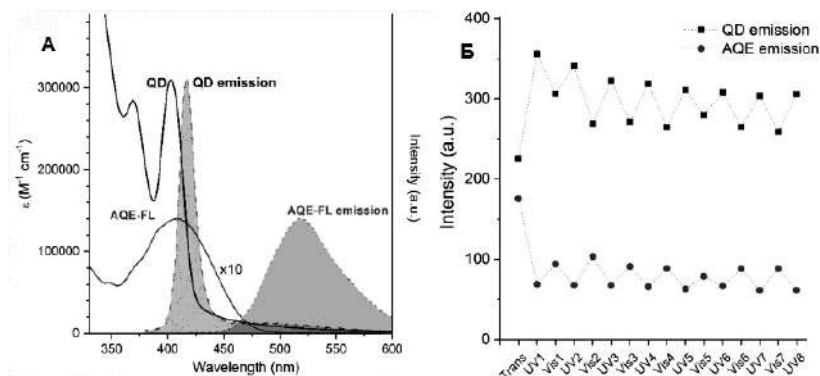


Рис. 8. А: Спектры поглощения и нормированные спектры люминесценции КТ (QD) и ФЛ AQE-FL в хлороформе, возбуждение при 375 нм для КТ и 404 нм для AQE-ФЛ; Б: изменение люминесценции КТ (на длине волны 417 нм) и AQE-ФЛ (на 520 нм) при попеременном облучении ГНС УФ (370 нм) и видимым (462 нм) светом [12]

*цис*-Изомер AQE-FL имеет bathochromно сдвинутый спектр поглощения, поэтому спектр поглощения *цис*-изомера хуже перекрывается полосой излучения КТ. Расчет показал, что при переходе от *транс*- к *цис*- изомеру AQE-FL интеграл перекрывания

уменьшается в 3 раза от  $J = 3.3 \times 10^{14} \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^4$  до  $1.0 \times 10^{14} \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^4$ . Различие интегралов перекрывания создало возможность для фотоуправляемого тушения люминесценции КТ при реакции фотоизомеризации [12].

Для осуществления функции фотопереклювателя были получены ГНС среднего состава КТ:ФЛ = 1:5.5 [12]. В исходной ГНС люминесценция КТ частично потушена за счет FRET от КТ к *E*-AQE-ФЛ. По сравнению с *транс*-изомером, *цис*-изомер не люминесцирует и слабее тушит КТ, поэтому по мере фотоизомеризации *E*-AQE-ФЛ  $\rightarrow$  *Z*-AQE-ФЛ люминесценция КТ увеличивалась, а ФЛ уменьшалась. При облучении УФ (370 нм) или видимым (462 нм) светом AQE-ФЛ подвергался фотоизомеризации до достижения соответствующих фотостационарных состояний  $\text{ФС}_{370}$  или  $\text{ФС}_{462}$ , составы которых различались по содержанию *транс*- и *цис*- изомеров. Изменение соотношения изомеров ФЛ в оболочке ГНС приводило к изменению соотношения интенсивностей полос излучения КТ и ФЛ. В результате, при попеременном облучении ГНС УФ и видимым светом интенсивность люминесценции КТ и ФЛ изменялась антибатно, рис. 8Б. Поскольку информацию о состоянии ГНС можно считывать по двум каналам – излучению КТ и ФЛ, такая ГНС является двухцветным люминесцентным фотопереклювателем [12].

Как уже отмечалось, AQE-ФЛ относится к фотохромам группы стильбена, особенностью которых является перекрывание спектров *транс*- и *цис*- изомеров во всем спектральном диапазоне, поэтому под действием света всегда достигается  $\text{ФС}_\lambda$ , состав которого зависит от длины волны  $\lambda$  действующего света и определяется соотношением

$$(\varphi_{ic} \varepsilon_i c_i)_{\lambda} = (\varphi_{ci} \varepsilon_c c_c)_{\lambda}$$

где  $\varphi_{ic}$  и  $\varphi_{ci}$  – квантовые выходы *транс*-*цис* и *цис*-*транс* фотоизомеризации,  $c_i$  – концентрация изомера *i* ( $c_t$ , *транс*-изомера, или  $c_c$ , *цис*-изомера), а  $\varepsilon_i$  – его молярный показатель поглощения на длине волны облучения  $\lambda$ . Обычно состав ФС характеризуется параметром  $\alpha$  – долей *цис*-изомера в смеси,  $\alpha_{\lambda} = (c_c / (c_t + c_c))_{\lambda}$ .

Понятие ФС не имеет смысла при фотоизомеризации одной молекулы, оно применимо только для ансамбля молекул. Например, при фотоизомеризации ГНС с 10 молекулами фотохрома в

оболочке переключение одного фотохрома из одной формы в другую соответствует изменению параметра  $\alpha$  на 10%.

Для осуществления функции фотонного логического вентиля (ЛВ) нужен большой диапазон изменений люминесценции, что может быть достигнуто увеличением числа ФЛ в ГНС. В работе [13] для дизайна фотонных ЛВ была использована ГНС<sub>11</sub> на основе КТ CdS и ФЛ AQE-FL среднего состава КТ:ФЛ = 1:11. Состав исходной ГНС и разных ФС, получаемых при облучении ГНС УФ или видимым светом, определяли, разлагая наблюдаемый спектр поглощения на спектры компонентов – КТ, *транс*- и *цис*- изомеров AQE-ФЛ, в предположении, что спектры компонентов не изменяются при их связывании в единую ГНС, рис. 9А. Отметим, что такой расчет дает *среднее* число молекул ФЛ в ГНС. Реально, в растворе находится смесь ГНС разного состава. Применение распределения Пуассона [14] показало, что при среднем содержании 11 молекул ФЛ в оболочке ГНС одинаковая доля ГНС – по 12% имеет 10 и 11 молекул ФЛ, а более половины ГНС (55%) имеют в своей оболочке от 9 до 13 молекул ФЛ [13].

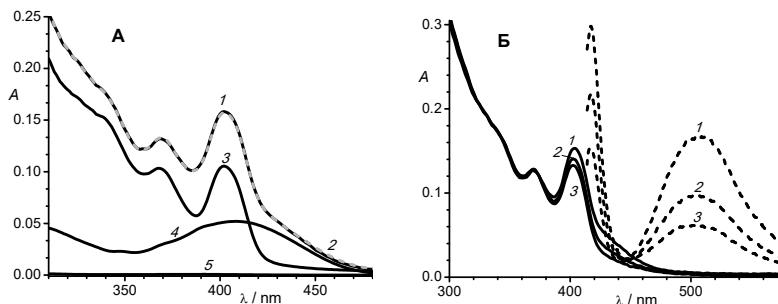


Рис. 9. А: Спектры поглощения ГНС<sub>11</sub> на основе КТ CdS и ФЛ AQE-FL среднего состава 1:11: (1) – экспериментальный, (2) – полученный как сумма спектров КТ (3), *транс*-изомера AQE-ФЛ (4) и *цис*-изомера (5);

Б: Спектры поглощения (сплошные линии) и люминесценции (штриховые линии, возбуждение на 404 нм) исходной ГНС<sub>11</sub> (1), ФС<sub>371</sub> (2) и ФС<sub>462</sub> (3) [13].

Если структурно-различающиеся, но одинаковые по составу ГНС (т.е. имеющие одинаковое соотношение *транс*- и *цис*-изомеров ФЛ) имеют одинаковые спектры поглощения, то ГНС с



$n$  молекулами ФЛ в оболочке имеет  $n+1$  спектрально различных изомеров (с разным соотношением изомеров ФЛ), в отличие от ФЛ, который имеет только два спектрально различных изомера (*транс*- и *цис*-). Такую ГНС можно рассматривать как супрамолекулярный "супер-фотохром" [13].

На рис. 9Б показаны спектры поглощения и люминесценции исходной ГНС<sub>11</sub> и двух ФС, ФС<sub>371</sub> и ФС<sub>462</sub>. Для ФС<sub>371</sub> было рассчитано  $\alpha_{371} = 0.54$ , что соответствует среднему соотношению *транс*- и *цис*-изомеров 5.1:5.9. Для ФС<sub>462</sub>  $\alpha_{462} = 0.79$ , что соответствует среднему соотношению *транс*- и *цис*- изомеров 2.3:8.7. Различие в составе ФС на 25% при  $n = 11$  формально соответствует 2.7 молекулам AQE-ФЛ, т.е. в среднем 30% ФС различаются на 2 молекулы, а 70% ФС – на 3 молекулы. Такое различие позволяет получить как минимум еще одно дискретное промежуточное состояние, отличающееся на 1 молекулу, если при переходе, например, от ФС<sub>462</sub> к ФС<sub>371</sub> переключать последовательно по одной молекуле AQE-ФЛ. Различие в структуре двух молекул ФЛ, входящих в ГНС – минимально необходимо для функционирования двухадресного фотонного ЛВ, т.к. каждый входной сигнал должен переключать не менее 1 молекулы. Помолекулярное переключение было использовано для моделирования функций фотонных ЛВ [13].

При моделировании в качестве исходного состояния ЛВ (0,0) использовали ФС<sub>462</sub>. Двухадресный ЛВ имеет два входных сигнала (input), in1 и in2, функцию которых выполняло облучение светом 371 нм. Однократное облучение ГНС<sub>11</sub> (3 мин.) переключало 1 молекулу ФЛ из *цис*- в *транс*-форму и соответствовало подаче сигнала на один из входов, in1 или in2, при этом достигались состояния ЛВ (1,0) или (0,1). Для возврата в исходное состояние – осуществления функции "сброс" (reset) – использовали облучение светом 462 нм. Двукратное облучение светом 371 нм переключало 2 молекулы ФЛ из *цис*- в *транс*-форму, что соответствовало подаче сигнала на оба входа и приводило к состоянию ЛВ (1,1). Выходной сигнал (output, out) измерялся по люминесценции AQE-ФЛ на длине волны 505 нм. Полученные значения выходного сигнала (интенсивности люминесценции ФЛ) в зависимости от воздействия на ГНС (входных сигналов), т.е. в

зависимости от состояния ЛВ показаны на рис. 10 в виде диаграммы.

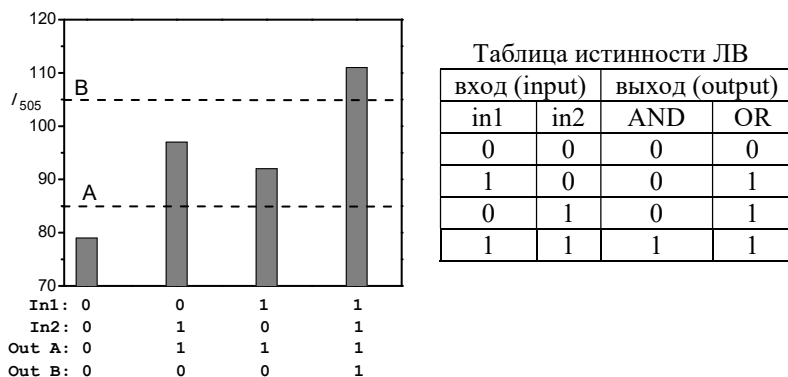


Рис. 10. Диаграмма изменения люминесценции ФЛ на длине волны 505 нм (возбуждение светом 404 нм) при воздействии на ГНС<sub>11</sub>. Исходным состоянием является ФС<sub>462</sub>, входные сигналы in1 и in2 – облучение светом 371 нм в течение 3 мин., функция "сброс" (reset) – облучение светом 462 нм в течение 16 мин. Горизонтальными линиями показаны пороговые значения интенсивности для разных логических вентилей: А – "ИЛИ" ("OR"), В – "И" ("AND"). Справа дана таблица истинности ЛВ [13].

Интенсивность люминесценции – это аналоговый сигнал, который при переходе от ФС<sub>462</sub> к ФС<sub>371</sub> может принимать любое значение в заданном диапазоне. Для перевода аналогового сигнала в цифровой, который может принимать только значения "0" и "1", были установлены пороговые значения (ПЗ), при значении интенсивности ниже и выше которых (при положительной логике) выходной сигнал имеет значение "0" и "1", соответственно. На рис. 10 пунктирными горизонтальными линиями показаны два ПЗ. При использовании ПЗ-А, только в исходном состоянии МЛВ (0,0) интенсивность флуоресценции ниже ПЗ, т.е. out = 0. Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,1), (1,0) и (1,1) – интенсивность флуоресценции выше ПЗ, т.е. out = 1. Согласно таблице состояний (истинности) различных логических функций, рис. 10, это соответствует функции логического сложения (дизъюнкции) "ИЛИ" (OR). Аналогичное рассмотрение показывает, что при использовании ПЗ-В, только в конечном состоянии МЛВ (1,1) out =

1. Во всех остальных состояниях МЛВ – (0,0), (0,1) и (1,0) – out = 0, что соответствует функции логического умножения (конъюнкции) "И" (AND). Было показано, что кроме вышеуказанных, ГНС<sub>11</sub> способна выполнять функции ещё четырех ЛВ, причем все ЛВ являются полностью фотонными. Символьное изображение всех шести двухадресных ЛВ, которые моделирует ГНС<sub>11</sub>, даны на рис. 11 [13].

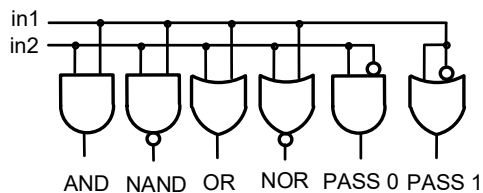


Рис. 11. Символьное изображение логических вентилей, которые моделирует ГНС<sub>11</sub> [13]

Функцию ЛВ смешанного типа с химическим и фотонными входными сигналами может выполнять ГНС на основе КТ ZnO и ФЛ с ДТЭ фотохромом, рис. 12А [15]. Как и для других ГНС с производными ДТЭ, закрытый изомер фотохрома тушил КТ, поэтому попеременное облучение ГНС УФ и видимым светом приводило к модуляции люминесценции КТ на длине волны 568 нм. Люминесценция КТ была использована как выходной сигнал ЛВ: когда её интенсивность была более 50% от начального значения, считалось, что out = 1, если менее 50%, то out = 0.

В качестве входного сигнала in1 использовалось добавление ФЛ (химический входной сигнал), в качестве in2 – облучение видимым светом, in3 – облучение УФ светом. Без добавления ФЛ, когда in1 = 0, КТ светила независимо от облучения светом, т.е. значения in2 и in3 не влияли на выходной сигнал, который был равен out = 1. Добавление ФЛ (в форме нетушащего открытого изомера) соответствовало in1 = 1, при этом отклик ЛВ зависел от значений in2 и in3. Облучение видимым светом, когда in2 = 1, не влияло на КТ, поэтому выходной сигнал оставался равным out = 1. Только после облучения УФ светом, когда in3 = 1, образовывался закрытый изомер ДТЭ, который тушил КТ, и выходной сигнал принимал значение out = 0.

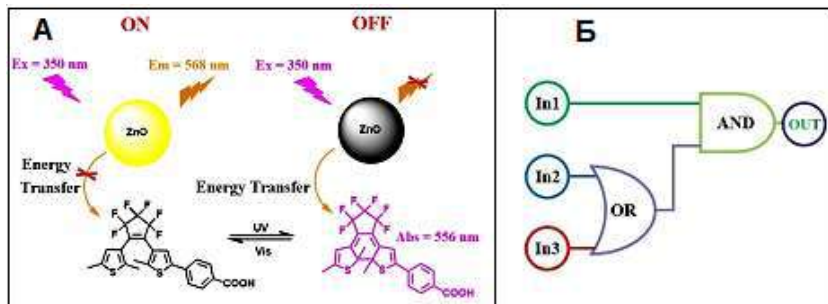


Рис. 12. А: ГНС на основе КТ ZnO и ФЛ с ДТЭ фотохромом;  
 Б: Символьная схема логической цепи, входные сигналы:  
 In1 – добавление ДТЭ, In2 – облучение видимым светом,  
 In3 – УФ светом [15]

Авторы [15] привели символьную схему комбинационной логической цепи, рис. 12Б, однако она не соответствует приведенной в работе таблице состояний ЛВ. Например, согласно схеме на рис. 12Б, если все входные сигналы равны "0", то out = 0, хотя КТ в этом случае светится, т.е. реально out = 1. Кроме того, при воздействии входных сигналов in2 и in3 значение out будет зависеть от последовательности действия: если сначала облучить видимым, а потом УФ светом, то конечным состоянием ФЛ будет тушащий закрытый изомер ДТЭ, поэтому out = 0; при обратном порядке облучения, сначала УФ, а потом видимым светом, конечным состоянием ФЛ будет не влияющий на КТ открытый изомер ДТЭ, поэтому out = 1. Такой ЛВ является элементом не комбинационной логики, где выходной сигнал однозначно определяется значениями входных сигналов, а секвенциальной (последовательной) логики, где выходной сигнал зависит также от состояния ЛВ в момент действия [3].

## Заключение

Рассмотрены характерные примеры фотопереключаемых гибридных органо-неорганических наносистем (ГНС) на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ), содержащих в органической оболочке функциональные фотохромные лиганды (ФЛ).

ФЛ может ковалентно присоединяться к поверхности КТ (хемосорбция) или входить в уже имеющуюся органическую или полимерную оболочку КТ за счет ковалентного, нековалентного (ван-дер-ваальсового, гидрофобного) или электростатического взаимодействия.

Фотопереключение (модуляция люминесценции) в ГНС достигается за счет фотоизомеризации ФЛ при условии, что изомеры фотохрома различаются по эффективности тушения КТ. Механизм тушения необходимо учитывать при дизайне ГНС, когда важно согласовать свойства КТ и ФЛ. Например, для эффективного тушения по механизму FRET необходимо, чтобы полоса излучения КТ перекрывалась полосой поглощения тушащего изомера ФЛ. При тушении по механизму фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) необходимо соответствующее соотношение между редокс-потенциалами КТ и ФЛ.

В большинстве изученных ГНС для модуляции люминесценции КТ используется механизм FRET, недостатком которого является одновременное с тушением КТ протекание реакции сенсibilизированной изомеризации тушащего изомера ФЛ. Это сужает диапазон считывания выходного сигнала. Механизм ФПЭ свободен от этого недостатка.

Показана возможность использования ГНС в качестве логических вентилях, но основное практическое применение предполагается в хемо- и био-сенсорах, для флуоресцентной микроскопии, систем хранения и обработки информации, разных оптических устройств.

*Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7.*

### Список литературы

1. Avellini T., Lincheneau C., Vera F., Silvi S., Credi A., Hybrids of semiconductor quantum dot and molecular species for photoinduced functions // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 263–264. P. 151–160.
2. Чашихин О.В., Будыка М.Ф., Гибридные наносистемы на основе коллоидных квантовых точек и органических лигандов // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51, № 6. С. 449–465.

3. Будыка М.Ф., Молекулярные переключатели и логические вентили для обработки информации. Стратегия "снизу-вверх": от кремния к углероду, от молекул к супромолекулам // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. С. 181–210.

4. Wang L., Li Q. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 1044–1097.

5. Zhu L., Zhu M., Hurst J.K., Li A.D.Q., Light-Controlled Molecular Switches Modulate Nanocrystal Fluorescence // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 8968–8970.

6. Erno, Z., Yildiz, I., Gorodetsky, B., Raymo, F., Branda, N., Optical control of quantum dot luminescence via photoisomerization of a surface-coordinated, cationic dithienylethene // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. Vol. 9. P. 249–253.

7. Diaz S.A., Giordano L., Jovin T.M., Jares-Erijman E.A., Modulation of a Photoswitchable Dual-Color Quantum Dot containing a Photochromic FRET Acceptor and an Internal Standard // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 3537–3544.

8. Diaz S.A., Gillanders F., Jares-Erijman E.A., Jovin T.M., Photoswitchable semiconductor nanocrystals with self-regulating photochromic Forster resonance energy transfer acceptors // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 6036.

9. Yuan Y., Zhu H., Nagaoka Y., Tan R., Davis A.H., Zheng W., Chen O., Reversible Photo-Switching of Dual-Color Fluorescent Mn-Doped CdS-ZnS Quantum Dots Modulated by Diarylethene Molecules // *Front. Chem.* 2019. Vol. 7. P. 145.

10. Diaz S.A., Gillanders F., Susumu K., Oh E., Medintz I.L., Jovin T.M., Water-Soluble, Thermostable, Photomodulated Color-Switching Quantum Dots // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23. P. 263–267.

11. Chashchikhin O.V., Budyka M.F., Gavrishova T.N., Nikulin P.A., Photoactive hybrid nanosystem based on CdS quantum dot and novel diarylethylene photochrome as FRET acceptor // *Chem. Phys. Lett.* 2018. Vol. 696. P. 135–138.

12. Budyka M.F., Nikulin P.A., Gavrishova T.N., Chashchikhin O.V., Photomodulation of dual-color luminescent system: Quantum dot with novel FRET-acceptor // *ChemPhotoChem*. 2021. DOI: 10.1002/cptc.202000285.

13. Будыка М.Ф., Никулин П.А., Мультифотохромные системы на основе гибридных органно-неорганических наночастиц как "супер-фотохромы" для фотонных молекулярных логических вентилей // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55, в печати.

14. Morris-Cohen A.J., Frederick M.T., Cass L.C., Weiss E.A., Simultaneous Determination of the Adsorption Constant and the

Photoinduced Electron Transfer Rate for a Cds Quantum Dot-Viologen Complex // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 10146.

15. Jiang G., Jia Y., Cui S., Pu S., Photo-Modulated Reversible Switching of Fluorescence from ZnO Quantum Dots with a Photochromic Diarylethene // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 13919–13924.

## Глава 4

---

### СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ПО БЭТ БОЛЕЕ 3000 м<sup>2</sup>/г

Ю. М. Шульга<sup>1</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>1</sup>, Н. Ю. Шульга<sup>2</sup>,  
Ю. М. Вольфович<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>2</sup>ООО Графенокс

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН

### Введение

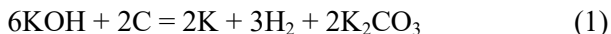
Углеродные материалы (УМ), которые в литературе выделяют в особый класс так называемых активированных углей (АУ), широко используются в качестве адсорбентов для растворителей, паров и загрязняющих веществ [1–4]. Высокие электропроводность и удельная поверхность делает их перспективными для электродов суперконденсаторов [5–7], а также в качестве наполнителей для теплопроводящих полимерных композитов [8–10].

Среди широкого спектра активированных углей в последнее время появилась особая группа материалов, площадь удельной поверхности (SSA) которых, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), превышает SSA двусторонних графеновых листов (2620–2675 м<sup>2</sup>/г [11–16]), что свидетельствует о наличии высоких концентраций наноразмерных пор и других структурных неоднородностей. Одно из основных предположений подхода БЭТ – однородность поверхности, которая явно нарушается для таких материалов. Тем не менее, можно ожидать, что SSA, определенная с использованием подхода БЭТ, по-прежнему является полезным параметром для характеристики таких сверхдисперстных УМ [17,18].

Обычным подходом, используемым для производства высокопористых УМ, является щелочная активация. Среди опубли-



кованных работ отметим прежде всего работу [11], где УМ с  $SSA \sim 3100 \text{ м}^2/\text{г}$  был получен путем щелочной активации МЕГО (оксида графита, подвергнувшегося микроволновой эксфолиации). Химическая активация с использованием КОН происходит в соответствии с реакцией 1 [19]:



Щелочная активация использовалась для получения УМ с  $SSA$  в диапазоне от 3026 до 3708  $\text{м}^2/\text{г}$  [20–31].

Цель настоящей работы – представить результаты комплексного исследования одного из УМ с  $SSA > 3000 \text{ м}^2/\text{г}$  разными физико-химическими методами. Отметим прежде всего, что исследуемый в настоящей образец был получен в Тамбовском государственном техническом университете и обозначается далее, как МПУ.

Образец был исследован методами элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) вблизи упругого пика. В каждом случае полученные результаты сравнивали с данными, которые удалось обнаружить в литературе. Отметим здесь, что метод СПЭЭ часто используют для оценки отношения  $sp^2/sp^3$  в УМ (смотри, например, [11]). Одним из мотивов при постановке настоящей работы явились выводы, сделанные в работе [11], где приведены СПЭЭ для УМ в области, которая отстоит от упругого пика на расстоянии 280–320 эВ, и определяется переходами с  $\text{C}1s$  уровня на нижние свободные уровни (зоны), т.е. переходами  $1s \rightarrow \pi^*$  и  $1s \rightarrow \sigma^*$ . Сравнение СПЭЭ в области этих переходов для а- МЕГО и графита привело авторов к заключению, что 98% атомов углерода в этом УМ имеет  $sp^2$  гибридизацию. На первый взгляд, для УМ с  $SSA > 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ , как для материала с высокой степенью дефектности, величина 98% кажется слишком высокой.

Удельная поверхность исследуемого образца МПУ, определенная методом БЭТ по результатам низкотемпературной адсорбции молекулярного азота, находилась в пределах от 3100 до 3270  $\text{м}^2/\text{г}$ . Измерение проводились на трех приборах (один прибор в Тамбове и 2 прибора в Черноголовке). Было установлено,

что размол образца приводит к уменьшению удельной поверхности.

Помимо метода БЭТ, удельную поверхность и распределение пор для исследуемого образца была изучена методом стандартной контактной порометрии [32].

Наконец, исследуемый углеродный материал был изучен электрохимическими методами, такими как циклическая вольтамперометрия, измерения импеданса и гальваностатический разряд. В результате этих исследований было показано, что МПУ является перспективным материалом для электродов суперконденсаторов с секундными временами разряда и для анодов асимметричных суперконденсаторов с высокой удельной энергией.

Отметим здесь, что представленные в настоящей Главе результаты частично были опубликованы в работах [32, 33].

## **1. Исследуемый материал**

Исследуемый материал МПУ был получен в ООО «Нано-ТехЦентр» (Тамбов) путем щелочной активации смеси оксида графена и декстрина, карбонизированной при 750 °С. Энергодисперсионный анализ показал, что помимо углерода в материале присутствуют калий (0,3-0,4 мас.%) и кислород (3-5 мас.%). Вероятно, присутствие кислорода частично можно объяснить его присутствием в газовых молекулах, которые адсорбируются из воздуха активной поверхностью образца.

Удельное сопротивление МПУ измеряли путем сжатия порошка МПУ в стеклянной трубке с внутренним поперечным сечением 0,06 см<sup>2</sup> между стальными штампами. При давлении на образец 10 МПа его плотность составляла 0,34 г/см<sup>3</sup>, а удельное электросопротивление – 0,25 Ом·см.

## **2. Используемое оборудование**

Элементный анализ образцов МПУ, предварительно обезгаженных в токе аргона при температуре 110 °С течении 30 минут, проводили на CHNS анализаторе “Vario Micro cube” Elementar GmbH.

Удельную поверхность образца МПУ измеряли методом БЭТ с помощью QUADRASORB SI Analyzer (Quantachrome Instruments). Изотермы сорбции N<sub>2</sub> получены при 77 К. Значения удельной поверхности, полученные этим методом, ниже будут обозначаться  $S_{\text{БЭТ}}$ .

Спектры КР были измерены с помощью Bruker Senterra micro-Raman system. Длина волны возбуждения составляла 532 нм, мощность лазера ~ 1 мВт, диаметр пучка ~ 1 мкм. Для описания спектров в области 800–2100 см<sup>-1</sup> использовали пять пиков: два Гауссиана и три псевдо-Фойгтовские функции, как предложено в работе [34].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ (JEOL, Токио, Япония).

Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН (Буревестник, Санкт-Петербург) с использованием Cu K $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,54187$  Å) и вторичного монохроматора С (002) в условиях окружающей среды. Данные XRD регистрировались в диапазоне от 10 до 60 ° (2 $\theta$ ) с шагом 0,02 ° с временем счета 4 с на шаг.

Спектры РФЭС получали на электронном спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD с Mg-катодом ( $h\nu = 1253,6$  эВ). Вакуум в камере спектрометра не превышал  $4 \cdot 10^{-8}$  Па. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр регистрировался с шагом 1,00 эВ, а спектры отдельных линий – с шагом 0,03 эВ. Вычитание фона проводили по методу Ширли [35], разложение спектров выполняли по набору смешанных пиков Гаусса / Лоренца в рамках программы Casa XPS 2.3.19. Количественная оценка атомарного содержания была получена с использованием факторов чувствительности, предоставленных библиотекой CasaXPS.

Спектры СПЭЭ возбуждались электронным пучком (SPECS EQ 22/35 Electron Source) (Specs, Берлин, Германия). Энергия возбуждающих электронов была установлена на уровне 900 эВ.

### 3. Метод эталонной контактной порометрии

Исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств NCM-R проводились методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [36-38] с использованием в качестве рабочих жидкостей октана и воды. МЭКП имеет несколько существенных преимуществ перед ртутной порометрией [39], БЭТ и другими порометрическими методами:

- радиусы пор измеряются диапазоне от 1 до  $3 \cdot 10^5$  нм (для ртутной порометрии диапазон от 3 до  $10^5$  нм, для БЭТ - от 1 до 50 нм);

- отсутствие токсичных материалов, например, ртути.

- возможность исследовать гидрофильно-гидрофобные свойства пористых материалов.

В первую очередь, МЭКП измеряет распределение объема пор в зависимости от капиллярного давления  $p_c$ , то есть в зависимости от параметра  $r^* = r/\cos\theta$ . Для частично гидрофобных материалов ( $\theta > 0$ ) порометрические кривые, измеренные с водой, смещены в сторону более высоких значений  $r^*$  относительно кривых, измеренных с октаном, который практически идеально смачивает все материалы ( $\theta = 0^\circ$ ). Величина этого смещения определяет угол смачивания водой:

$$\cos\theta = r/r^* \quad (2)$$

МЭКП был признан IUPAC [38].

### 4. Электрохимические методы

Электрохимические исследования проводились на специально разработанной фторопластовой ячейке [40] с графитовыми токоотводами (масса активных электродов 5 мг), которая позволяет проводить измерения в широком диапазоне потенциалов и которая коррозионно-устойчива к различным средам, в том числе к концентрированным растворам кислот. Ячейка в сборке представляет собой асимметричный электрохимический суперконденсатор, в котором емкость вспомогательного электрода более чем в 100 раз превышает емкость исследуемого электрода. В этих ус-

ловиях поляризации вспомогательного электрода можно пренебречь, а изменение напряжения ячейки можно рассматривать как изменение потенциала исследуемого электрода относительно стационарного потенциала вспомогательного электрода. Этот метод позволяет снизить внутреннее сопротивление и погрешности, связанные с использованием дополнительного электрода сравнения, а также исследовать порошковые материалы без связующих.

Исследуемый электрод был приготовлен путем фильтрационного осаждения на полипропиленовый сепаратор навески исследуемого порошка (около 5 мг на поверхность диаметром 18 мм) из водной дисперсии. Вспомогательный электрод представлял собой сборку из нескольких слоев МПУ общей массой около 500 мг (диаметр 20 мм), предварительно выдержанных в течение пяти дней в электролите. В качестве электролита использовали водные растворы 4,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В качестве токоотвода использовалась графитовая фольга, пропитанная полимером (церезин 75). Давлением около  $5 \times 10^5$  Па сжималась электрохимическая ячейка: первый токовый коллектор, вспомогательный электрод, сепаратор с нанесенным МПУ и второй токовый коллектор.

Электрохимические исследования проводились при 25 °C на приборах Elins с использованием циклических вольтамперограмм (ЦВА), спектров импеданса и кривых гальваностатического разряда после потенциостатического заряда. Приведенные в работе электродные потенциалы пересчитаны относительно обратимого водородного электрода сравнения (Н.Р.Е.). Данные ЦВА для более удобного сравнения емкостных характеристик на разных скоростях развертки потенциала представлены в виде вольт-фарадных кривых. Такие кривые представляют собой простую и интуитивно понятную форму масштабирования ЦВА, построенную в координатах дифференциальная емкость (C) – потенциал (E), где:  $C = dQ/dE = I \, d\tau/dE = I/w$ ; I – ток, Q – количество электричества;  $w = dE/d\tau$ ,  $\tau$  – время.

## 5. Результаты

### 5.1. Элементный анализ

Данные о составе образца, полученные методом элементного анализа (таблица 1), были получены путем усреднения по 5 опытам.

Таблица 1

Состав исследуемого образца

Элемент	C	H	N	S	Cl	O
Содержание <sup>1</sup>	92.97	0.45	0.65	0.16	He изм.	He изм.
Содержание <sup>2</sup>	94.85	-	0.15	>0.1	0.31	4.69

<sup>1</sup> – в весовых процентах, определено методом элементного анализа;

<sup>2</sup> – в атомных процентах, определено из рентгеновского фотоэлектронного спектра.

Из Таблицы видно, что сумма концентраций всех элементов в первой строке таблицы менее 100%. Обычно, остаток приписывают кислороду. При таком подходе в образце содержится 5.76 вес. % кислорода. Очевидно, что эта оценка сверху. Присутствие в образце серы и азота обусловлено их присутствием в оксиде графена (см., например, [41]).

Отметим здесь, присутствие в образце таких элементов как водород и кислород, в случае их химического связывания с графеновой структурой, будет уменьшать концентрацию атомов углерода с  $sp^2$  гибридизацией.

### 5.2. Метод БЭТ (удельная поверхность, суммарный объем пор)

Изотерма адсорбции-десорбции для исследуемого образца (рис. 1, вставка) характерна для микропористых образцов. Теория БЭТ дает для этой изотермы удельную поверхность равную  $3270 \text{ м}^2/\text{г}$  (здесь приведено максимальное значение).

Минимальное значение  $S_{\text{БЭТ}}$ , полученное нами, также достаточно велико –  $3167 \text{ м}^2/\text{г}$ . Согласно представленным данным (Рис. 1), диаметр пор находится в диапазоне от менее 1 до 6 нм, а общий объем пор составляет  $1,946 \text{ см}^3/\text{г}$ .

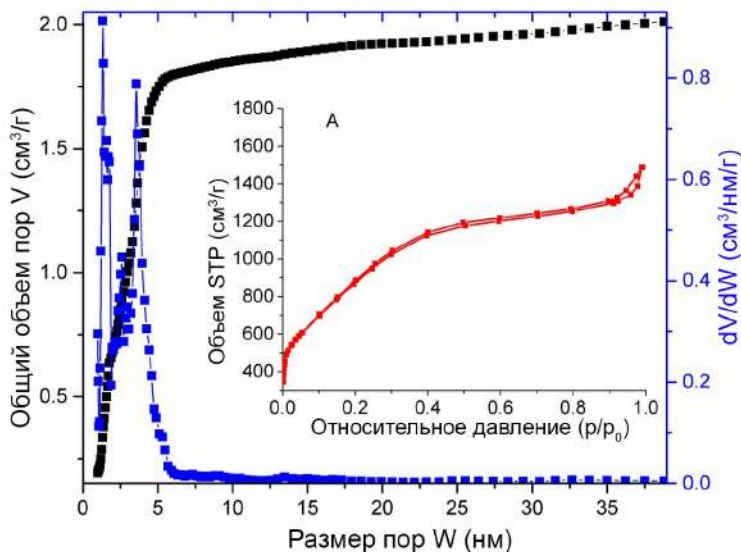


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной (77 К) адсорбции  $N_2$  для исследуемого образца (вставка); зависимости (интегральная и дифференциальная) распределения пор по размерам. Расчетная модель: « $N_2$  при 77К на углероде, поры - щель/цилиндр, модель равновесия NLDFIT». Обозначения: V – совокупный DFT объем пор ( $cm^3/g$ ); W – диаметр поры (нм). Результаты:  $S_{BET} = 3270 m^2/g$ ; объем пор DFT =  $1,946 cm^3/g$ .

### 5.3. Метод МЭКП

В таблице 2 и на рис. 2 представлены данные, полученные методом стандартной контактной порометрии.

Таблица 2

Характеристики пористой структуры и гидрофильно-гидрофобные свойства исследуемого образца МПУ:  $V_{\Sigma}$  – объем всех пор,  $S_{\Sigma}$  – удельная поверхность всех пор,  $S_{\text{ме}}$  – удельная поверхность мезопор,  $\theta^*$  – средний угол смачивания водой,  $\cos^*\theta$  – среднее значение  $\cos\theta$  по воде

	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\Sigma}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\theta^*$	$\cos^*\theta$
Поры в октане	5.42	3530	1130		
Гидрофильные поры	5.28	3090	1466	35.4	0.66
Гидрофобные поры	0.14				

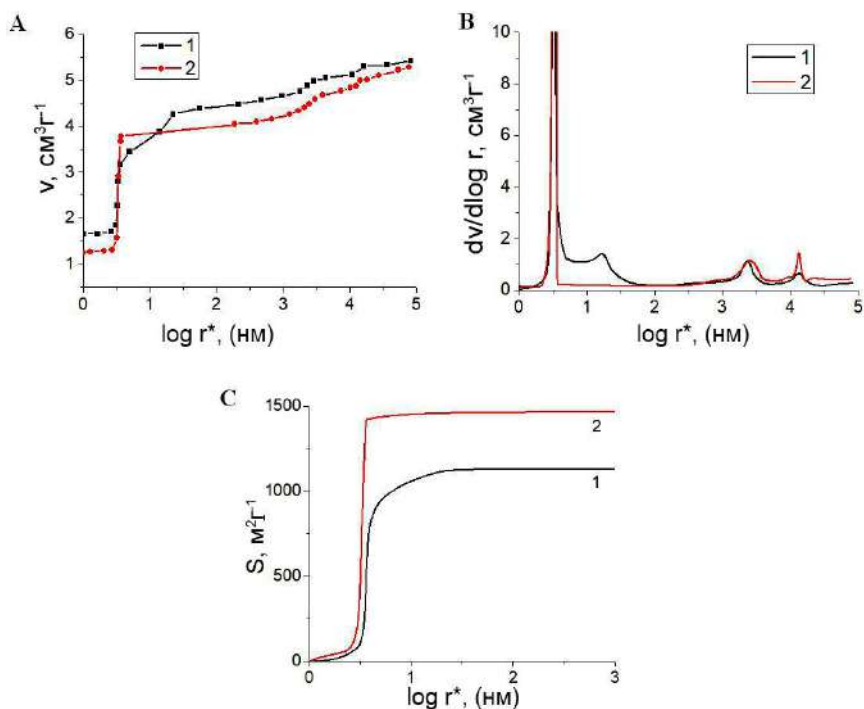


Рис. 2. Интегральная (А) и дифференциальная (В) кривые распределения объема пор по радиусам, а также интегральные (С) кривые распределения поверхности пор по радиусам для исследуемого образца, измеряемые как по воде (1), так и по октану (2)



Из данных таблицы 1 и рисунка 2 можно сделать следующие основные выводы:

1. Значения удельной поверхности, измеренные по октану ( $3530 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и воде ( $3090 \text{ м}^2/\text{г}$ ), очень велики и указывают на уникальность структурных свойств МПУ.
2. Значения полной удельной поверхности, измеренные методами МСКП и БЭТ, близки между собой с учетом ошибок модели БЭТ в области микропор [42], объем которых составляет  $1,72 \text{ см}^3/\text{г}$  для октана и  $1,29 \text{ см}^3/\text{г}$  для воды.
3. Острые пики кривых на рис. 2б указывают на наличие регулярной пористой структуры при  $r = 3 \text{ нм}$ . Регулярная пористая структура обычно приводит к минимальной извилистости пор и максимальной ионной проводимости.
4. МПУ – довольно гидрофильный материал, в отличие от большинства углеродных материалов [37]. Объемная доля гидрофобных пор составляет всего 2,6% от общего объема всех пор. Однако доля объема гидрофобных микропор составляет гораздо большую долю – 25% от объема всех микропор.
5. Поры с  $r < 5 \text{ нм}$  вносят значительный вклад в удельную поверхность.

#### 5.4. СЭМ

На рис. 3 можно видеть изображение исследуемого материала, который предварительно был слегка уплотнен с использованием предметного стекла. Видно, что материал состоит из агрегатов разных размеров, вплоть до нескольких микрон. Удивительным оказывается тот факт, что попытка гомогенизировать материал путем его размола приводит к существенному уменьшению удельной поверхности, измеряемой методом БЭТ. Следовательно, именно внутри агрегатов находятся те поры, которые определяют большую наблюдаемую удельную поверхность.

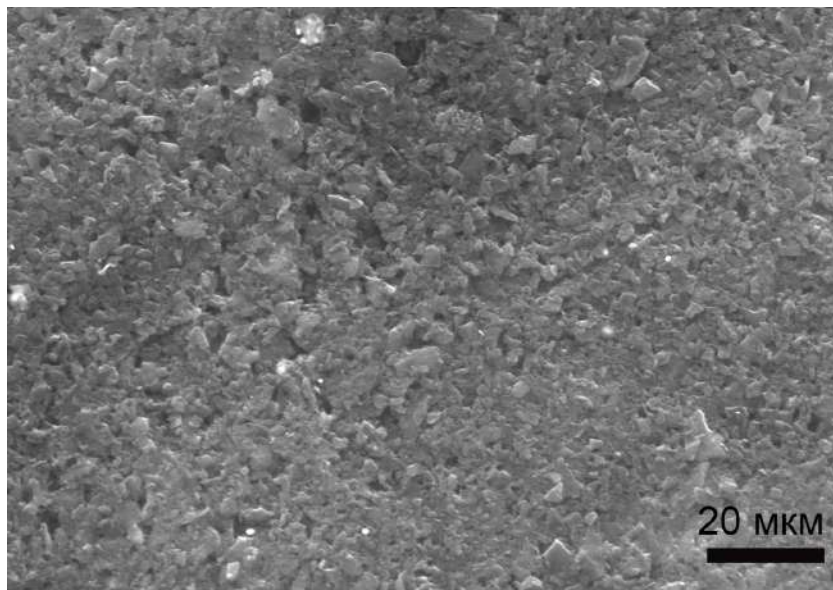


Рис. 3. СЭМ изображение исследуемого материала

## 5.5. ПЭМ

На рис. 4 показаны ПЭМ-изображение (рис. 4А) и электронограмма (рис. 4В) образца МПУ. На тонких краях (рис. 4А) отчетливо видна структура, состоящая из изогнутых графеноподобных слоев. Наше ПЭМ-изображение аналогично полученному для образцов стеклоуглерода, подвергнутых пиролизу при 600 °С [43]. На рис. 4В первое кольцо принадлежит отражениям (100) и (101). Кольцо (002) (отражения от базисных плоскостей), которое в поликристаллическом графите (рис. 4С) расположено ближе к центру рисунка электронограммы, в МПУ либо отсутствует, либо имеет небольшую интенсивность, скрытую под сильным гало в центральной части электронограммы.

Межплоскостное расстояние  $d$ , соответствующее максимуму первого кольца электронограммы МПУ, равно 0,214 нм. Это значение  $d$  для МПУ хорошо согласуется с эталонным значением для графита:  $d_{100} = a_o \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = 0.2131$  нм при  $a_o = 0,2461$  нм. Стоит

отметить, что дифракционные кольца, соответствующие алмазу (связи  $sp^3$ ), на электронограмме отсутствуют. Полученные данные указывают на отсутствие стекирования АВАВ, но они не противоречат самой укладке.

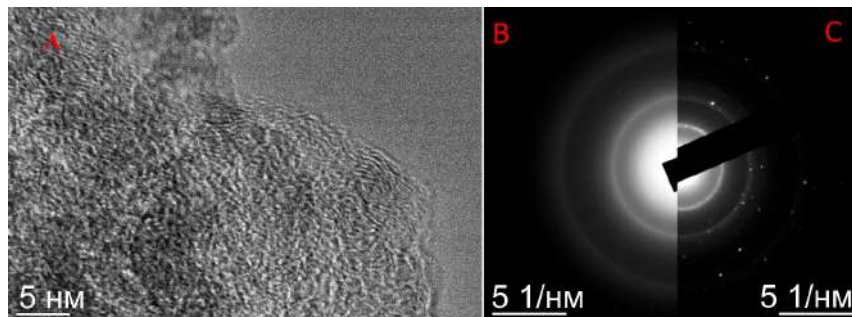


Рис. 4. ПЭМ-изображение (А) и электронограмма (В) МПУ. Для сравнения также показана электронограмма поликристаллического графита (С).

## 5.6. Рентгенограммы

Отсутствие рефлекса (002), характерного для  $sp^2$ -углеродных материалов, подтверждается и данными рентгеновской дифракции. На рис. 3 показана рентгенограмма порошка МПУ, нанесенного на пластину «без фона» (монокристалл Si). Для сравнения на графике показаны рентгенограммы чистой пластины. Судя по рисункам, в структуре порошка отсутствует дальний порядок. Имеется широкий диффузный пик в области малых углов и расширенная суперпозиция в диапазоне углов  $2\theta = 35\text{--}55^\circ$ , обусловленная отражениями 100 и 101 от углерода, принадлежащего гексагональной системе. Профильный анализ дифракционной картины с учетом расщепления линии  $K\alpha$  позволяет разделить два рефлекса. Параметры элементарной ячейки углеродной фазы были оценены с учетом профильного анализа и составили  $a = 2,46 \text{ \AA}$  и  $c = 7,34 \text{ \AA}$ . Эти значения близки к параметрам углеродного материала карты PDF2 № 000-75-1621 ( $a = 2,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,79 \text{ \AA}$ ). Размер областей когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шеррера для интегральной полуширины отражения (100), составил 2,8 нм. Из анализа наших данных

рентгеновской дифракции и электронной дифракции следует, что полученный материал оказывается структурно близким к графену и образован в основном атомами углерода с  $sp^2$ -гибридизацией.

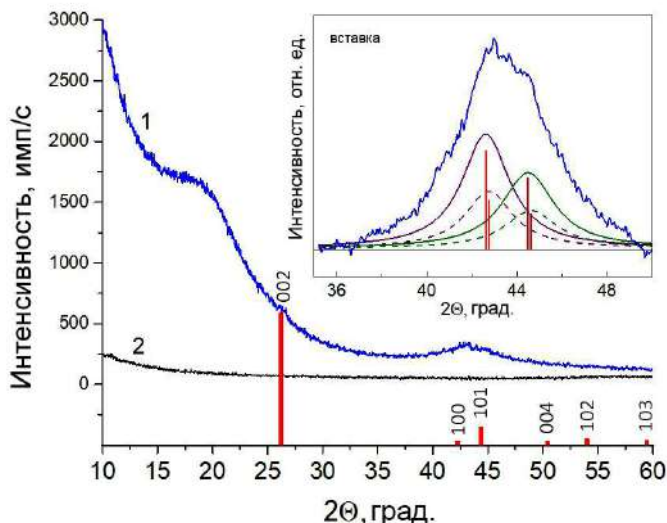


Рис. 5. Рентгенограммы порошка МПУ (1), пластины монокристаллического Si с низким уровнем фона (2). Штрих-рентгенограмма для поликристаллического графита (карта № 000-75-1621 из базы PDF2) показана красным. На вставке – профильный анализ участка дифрактограммы.

## 5.7. Спектры КР

Спектроскопия КР – мощный метод исследования углеродных материалов [44]. В принципе, спектроскопия КР позволяет идентифицировать разные углеродные структуры. Например, колебательные особенности, связанные с линейной цепочкой атомов углерода, обычно лежат в спектральной области  $1800\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  [45–47], что значительно выше полос G и D ( $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) [48]. Изолированные  $sp$ -углеродные частицы представляют собой линейные структуры либо с чередующимися одинарными и тройными связями  $(-C\equiv C-)_n$ , либо с идентичными двойными свя-

зями ( $= C = C =$ )<sub>n</sub>, называемые кумуленами [49]. Действительно, Чжао и др. Сообщили об экспериментальном изготовлении углеродной линейной цепочки, которая, как было показано, находится внутри углеродных нанотрубок с двойными стенками диаметром 0,7 нм [50]. Наблюдались три характерных пика КР в диапазоне от 1790 до 1860  $\text{см}^{-1}$ . В работе [51] сообщили о получении аморфных углеродных пленок с  $sp/sp^2$ -гибридизацией (атомная доля  $sp$ -гибридизированных частиц  $\geq 20\%$ ). На КР спектрах эти пленок кумуленовые и полииновые структуры проявились в виде пиков при 1980  $\text{см}^{-1}$  и при 2100  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

На рис. 6 приведены спектр нашего образца МПУ и, для сравнения, спектр высоко-ориентированного пиролитического графита. На спектре нашего образца отсутствуют пики в области 1800–2200  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, в пределах чувствительности метода КР в нашем образце одномерные цепочки углеродных атомов отсутствуют.

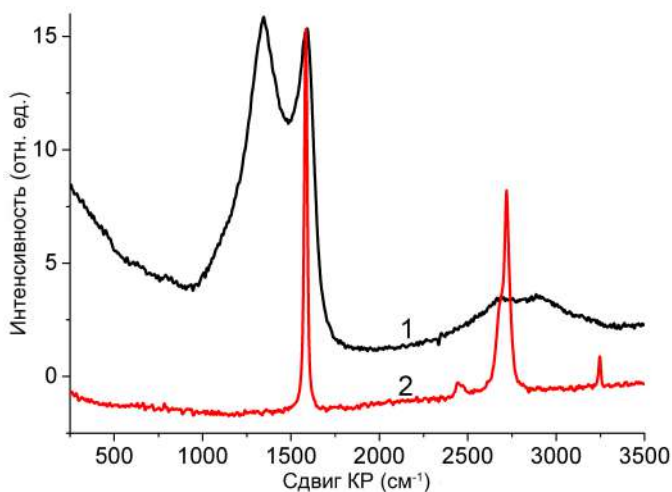


Рис. 6. Спектры КР МПУ и ВОПГ

Далее, в работе [44] также сообщалось, что в спектрах комбинационного рассеяния, возбуждаемых излучением 514.5 нм, сечение фазы  $sp^2$  намного выше (в 50–250), чем сечение фазы  $sp^3$ . Следовательно, прямое определение отношения  $sp^2/sp^3$  из приве-

денного спектра невозможно. Возможно только качественные оценки, поскольку присутствие фазы  $sp^3$  может влиять на положение G пика.

На рис. 7 приведен пример описания наблюдаемого спектра в области  $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  с помощью пяти функций (два Гауссиана и три псевдо-Фойгтовские функции). Положения, полуширины и относительные интенсивности аппроксимирующих функций показаны в таблице 3. Корреляции между положениями пиков D'' или D\* и содержанием кислорода, приведенные в [52], доказывают, что содержание кислорода в нашем образце, находится в диапазоне от 0 (если оценку проводить по положению пика D'') до 17 масс.% (если оценку проводить по положению пика D\*). Большая неопределенность в оценке содержания кислорода из спектров комбинационного рассеяния соответствует разбросу точек на корреляционном графике в [52].

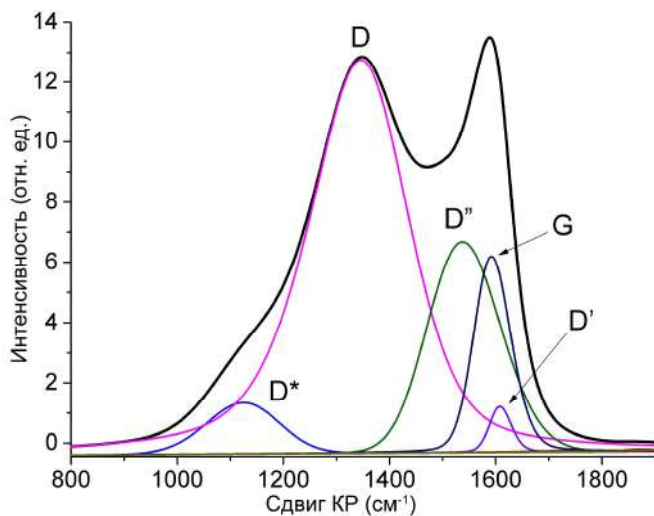


Рис. 7. Спектр КР от образца МПУ в области  $800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  и его деконволюция (полосы D\*, D, D'', G и D')

Отношение интенсивностей полос D и G ( $I_D/I_G$ ) может служить мерой беспорядка в решетке углерода. Кроме того, значение  $I_D/I_G$  можно использовать для оценки размера  $sp^2$ -доменов  $L_a$  [53] следующим образом:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (3)$$

где  $\lambda_L$  – длина волны (в нм) возбуждающего лазера. Стоит отметить, что, следуя уравнению,  $L_a$  для нашего углеродного материала равно 7 нм.

Таблица 3

**Положения (Pos), полная ширины на половине высоты (FWHM) и интенсивности (Int) пиков в спектре комбинационного рассеяния**

Пик	Pos, $\text{cm}^{-1}$	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	Int, %
D*	1125,2	160,0	4.9
D	1346,0	220,0	63.1
D''	1537,5	161,0	20.3
G	1592,0	81,8	10.3
D'	1608,0	48,0	1.4

Границы таких доменов – это дефекты  $sp^2$ -решетки, которые могут быть в частности расположенные рядом атомы C  $sp^3$ . В литературе оценку концентрации C  $sp^3$  из спектров КР разные авторы делают по-разному. Так, в работе [16] отмечается, что в углеродных пленках с малым содержанием водорода и азота присутствие 20 % атомов C  $sp^3$  приводит к уменьшению сдвига пика G с  $1600 \text{ cm}^{-1}$  до  $1510 \text{ cm}^{-1}$ . В нашем случае положение пика G свидетельствует о невысокой доле атомов C  $sp^3$ .

## 5.8. РФЭС

На обзорном РФЭС спектре изучаемого образца присутствуют в основном пики, обусловленные углеродом и кислородом (рис. 8). Состав образца в слое, анализируемом методом РФЭС, представлен в таблице 1. Видно, что данные по составу образца, полученные методом элементного анализа и методом РФЭС, близки. Кислород в образце может присутствовать в составе разных функциональных групп.

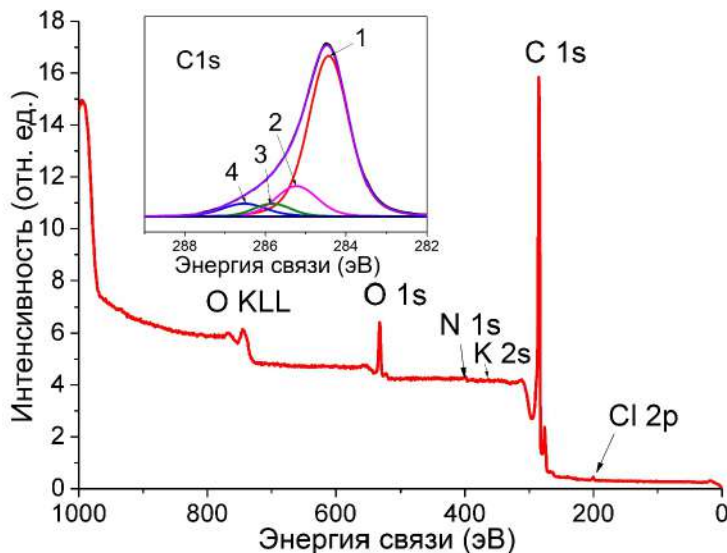


Рис. 8. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр изучаемого образца. На вставке – спектр C1s образца и его декомпозиция (см. текст).

Параметры разложения пика C1s представлены в таблице 4. Видно, что кислород в образце может принадлежать к разным функциональным группам. В дополнение к идентификации кислородсодержащих групп на основе анализа спектров C1s высокого разрешения, эти спектры могут использоваться для определения отношения  $sp^3/sp^2$ , поскольку энергетические интервалы между пиками C1s, соответствующими C ( $sp^2$ ) и C ( $sp^3$ ) находятся в диапазоне от 0,4 эВ [44] до 0,9 эВ [54]. Следовательно, для определения отношения  $sp^3/sp^2$  необходимо разложить пик C1s на два или более пика. Единого подхода к такому разложению спектра не существует и, как правило, не учитывается асимметрия пиков. Например, можно изменять интенсивность пиков и фона, а положение пиков и их полуширину фиксировать [44]. Пики с энергией связи более 285,1 эВ приписаны атомам углерода, которые связываются с кислородом [54].



Таблица 4

Положения ( $E_b$ ), интенсивности ( $I$ ) и распределение пиков в спектре  $C1s$

Пик	$E_b$ , эВ	$I$ , %	Отнесение
1	284.4	75.87	$C(sp^2)$
2	285.1	15.23	$C(sp^3)$
3	285.9	4.38	$C(sp^3)-OH$
4	286.5	4.51	$C(sp^2)=O$

На вставке к рис. 8 показан спектр  $C1s$  с высоким энергетическим разрешением МПУ после вычитания фона. Результаты деконволюции пика  $C1s$ , выполненной с использованием смешанных функций Гаусса – Лоренца, представлены в таблице 4. Отнесение индивидуальных пиков было выполнено в соответствии с предыдущей работой [55]. Из таблицы 4 видно, что концентрация  $C(sp^3)$  в МПУ составляет 20%.

## 5.9. СПЭЭ

Метод СПЭЭ широко используется для определения характеристик углеродных материалов. Наиболее часто изучаются потери вблизи  $C - K$ -края, т.е. потери, связанные с возбуждением с нижнего занятого уровня атома углерода на его нижний вакантный уровень. Практические аспекты количественной оценки  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода в случае алмазоподобного углерода с помощью спектроскопии потерь энергии электронов описаны в [56], а спектры СПЭЭ для углеродных материалов с различными отношениями  $sp^3/sp^2$  можно найти в недавно опубликованных статьях [43,57,58]. Отметим, что для количественного определения отношения  $sp^3/sp^2$  необходимо отделить спектр потерь от обычно высокого фона (потерь из-за многократного рассеяния). Вычитание фона может выполняться разными способами, что делает количественные оценки несколько произвольными. Величина ошибок, возникающих из-за вычитания фона в упомянутых выше работах, не указывается.

После вычитания фона для количественного определения  $sp^3/sp^2$  используют, как правило, метод «двух энергетических окон» [59]. Считается, что окна  $\Delta E_L$  и  $\Delta E_S$  полностью обуслов-

лены переходами  $1s \rightarrow \pi^*$  и  $1s \rightarrow \sigma^*$  соответственно, и основная проблема заключается в выборе ширины энергетического окна. Единого подхода при выборе ширины окон не существует. Это обстоятельство заставляет думать, что ошибка при определении отношения  $sp^3/sp^2$  этим методом достаточно большая. В исследовании [60], где использовался более точный метод подгонки для разделения  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  частей спектра потерь вблизи C – K-края, было обнаружено, что ошибка, связанная с параметрами подгонки, превышает 10%. Можно ожидать, что ошибка будет не менее 10%, если будет использован более простой метод «двух энергетических окон». Другие распространенные методы определения отношения  $sp^3/sp^2$  по спектру углерод-K краю рассмотрены в [61]. О результатах оценки содержания C ( $sp^3$ ) в УМ с SSA > 3000 м<sup>2</sup>/г, сделанных авторами работы [11], уже упоминалось. В работе [31] содержание C ( $sp^3$ ) для двух образцов УМ с SSA > 3000 м<sup>2</sup>/г, оцененное методом «двух энергетических окон», составило 5% и 6%. Других работ по исследованию УМ с высокой (более 3000 м<sup>2</sup>/г) удельной поверхностью методом СПЭЭ в литературе мы не обнаружили.

На рис. 9 представлены спектры СПЭЭ вблизи упругого пика для исследуемого образца и графита. Спектры были нормированы на интенсивность упругого пика. Отнесение пиков проводилось согласно литературным данным [62-70], а положения пиков на шкале потерь энергии приведены в таблице 5.

Как известно [71], спектр потерь энергии электронов в этом диапазоне для однослойного графена имеет 2 максимума: 4,7 эВ ( $\pi$ -плазмон) и 14,5 эВ ( $\sigma + \pi$ -плазмон). При увеличении числа слоев максимумы двигаются в сторону больших энергий. Предел этого движения очевиден – это положение плазмонных пиков в графите (см. таблицу 5). На основании таких представлений можно говорить, что в исследуемом образце в плазменных осцилляциях принимают участие валентные электроны нескольких графеновых слоев. Однако их плотность меньше плотности валентных электронов в графите.

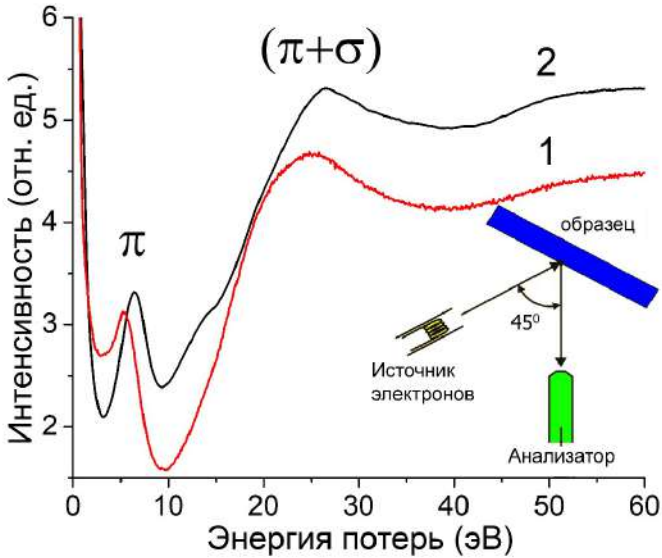


Рис. 9. Спектры потерь энергии электронов исследуемого образца (1) и графита (2) в геометрии на отражение. Энергия возбуждающих электронов 900 эВ.

Таблица 5  
Положение пиков и отношение интегральных интенсивностей  $I_{\pi}/I_{\sigma+\pi}$  в спектрах потерь вблизи упругого пика

Образец	$\pi$	$(\sigma+\pi)$	$I_{\pi}/I_{\sigma+\pi}$
МПУ	5.2	25.0	0.134
графит	6.5	26.5	0.145

Действительно, частота плазменных колебаний всех валентных электронов в твердом теле ( $\omega_p$ ) может быть рассчитана по следующему уравнению [72]:

$$\omega_p = (4 \pi n e^2 / m \kappa_{core})^{1/2}, \tag{4}$$

где  $n$  плотность валентных электронов,  $\kappa_{core}$  – параметр, который определяется поляризуемостью внутренних электронов. Для углеродных материалов значение  $\kappa_{core}$  можно полагать равным единице (например, для графита  $\kappa_{core} = 1.0018$  [63]). Следовательно,  $n$

$\sim (\hbar\omega_p)^2$ . Уменьшение плотности валентных электронов возможно связано с увеличением межслоевого расстояния в исследуемом материале по сравнению с таковым в графите.

Отношение интенсивности  $\pi$ -плазмона к интенсивности  $(\sigma+\pi)$ -плазмона  $(I_\pi/I_{\sigma+\pi})$  в принципе можно использовать для оценки эффективного числа электронов, приходящегося на один атом углерода в исследуемом материале ( $\tilde{N}_\pi$ ):

$$(\tilde{N}_\pi) = k(I_\pi/I_{\sigma+\pi}). \quad (5)$$

Значение  $k$  находится из условия, что для графита  $\tilde{N}_\pi = 1$ . Применение уравнения 5 осложняется отсутствием общепринятых правил вычитания фона. В настоящей работе при вычислении интегральных интенсивностей плазмонов мы использовали вычитание фона согласно [35]. Из данных табл. 5 легко найти, что для исследуемого образца  $\tilde{N}_\pi = 0,93$ . Обратите внимание, что это значение справедливо для тех пространственных областей образца, где локализованы плазменные колебания. Действительно, энергия основного плазмона 25,0 эВ в исследуемом образце не соответствует его низкой удельной плотности  $\rho = 0,34$  г/см<sup>3</sup>. Следовательно, в предположении

$$\hbar\omega_{\sigma+\pi} \sim k(\rho)^{1/2} \quad (6)$$

при калибровке по графиту ( $\rho = 2,25$  г/см<sup>3</sup>) значение  $\hbar\omega_p$  для нашего образца должно быть равным 10,3 эВ. Это значение можно сравнить со значением  $\hbar\omega_p$  для фуллерита C<sub>60</sub>, у которого  $\rho = 1.65$  г/см<sup>3</sup>, а измеренное значение  $\hbar\omega_p$  составляет 25 эВ [73]. Можно было ожидать, что плазменные колебания локализуются на стенках фуллереноподобных пор в исследуемом образце.

## 6. Электрохимические исследования

### 6.1. ЦВФ кривые

На рис. 10 показаны циклические вольт-фарадные (ЦВФ) кривые: (1) измеренные в диапазоне потенциалов от +225 до +825 мВ при скорости развертки потенциала  $w = 1$  мВ/с; (2) измерены в диапазоне потенциалов от -525 мВ до +925 мВ при  $w = 5$  мВ/с;

и (3) измерены в диапазоне потенциалов от -475 мВ до +875 мВ при  $w = 0,5$  мВ/с.

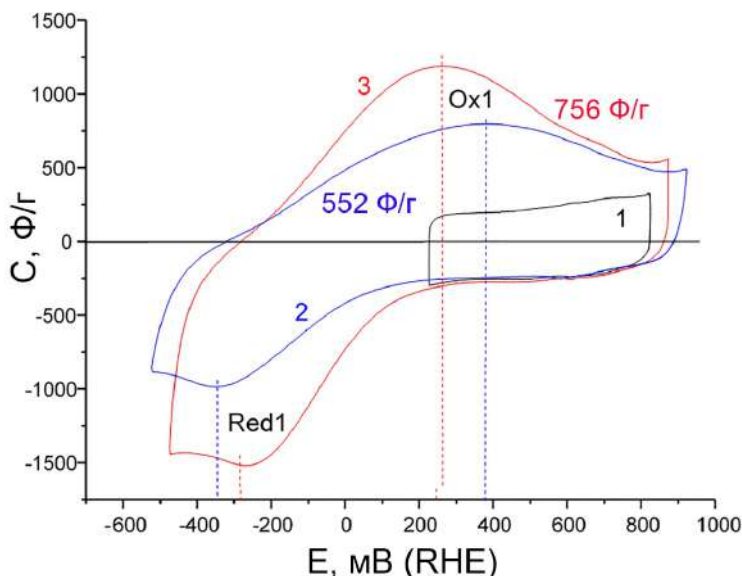


Рис. 10. Циклические вольт-фарадные кривые для МПУ при различных скоростях развертки потенциала: 1 – 1 мВ/с, 2 – 5 мВ/с, 3 – 0,5 мВ/с

Кривая 1 соответствует классической форме, характерной для двойного электрического слоя (ДЭС) со средней удельной емкостью около 210 Ф/г. Глубокое катодное заряджение (кривые 2 и 3, рис. 10) приводит к появлению двух максимумов Red1 и Ox1 с высокой удельной pseudocapacity. Среднее значение анодных емкостей (552 Ф/г для 5 мВ/с и 756 Ф/г для 0,5 мВ/с), полученное при глубоком катодном заряджении, значительно превышает емкость ДЭС (210 Ф/г, кривая 1, рис. 10), что свидетельствует о существенно большем вкладе pseudocapacity в общую емкость. Кроме того, емкость глубокого катодного заряджения существенно зависит от скорости развертки потенциала. Сравнение кривых 2 и 3 (рис. 10) показывает, что анодные (окислительные) процессы рассматриваемой реакции протекают с большим кинетическим ингибированием, чем катодные процессы. По мере увеличения скорости развертки потенциала разность потенциалов  $\Delta U$

между максимумами на анодной кривой (Ox1) и на катодной кривой (Red1) увеличивается. Для кривой 3  $\Delta U = 633$  мВ, а для кривой 2  $\Delta U = 727$  мВ. Объясняется это увеличением отклонения от равновесия с увеличением токов, что связано с замедлением фарадеевского процесса по сравнению с заряджением ДЭС.

## 6.2. Измерения импеданса

Спектры импеданса регистрировались после стабилизации потенциала в течение 500 с при амплитуде поляризации 10 мВ. Сравнение спектров при разных потенциалах показало значительную разницу в электрохимическом поведении МПУ в области положительного и отрицательного потенциалов (рис. 11). Форма спектра, полученного при положительных потенциалах (770 мВ относительно водородного электрода), определяется процессом перезаряджения ДЭС. Во всем диапазоне потенциалов, где заряджение электрода происходит за счет заряджения двойного электрического слоя, спектр импеданса остается практически неизменным. Таким образом, спектр, полученный при потенциале 770 мВ, можно рассматривать как спектр импеданса при стационарном потенциале. В области отрицательных потенциалов (-270 мВ RHE) характер спектра показывает несколько качественных отличий. Увеличение реальной составляющей импеданса наблюдается при уменьшении обратимой емкости (по сравнению с емкостью ДЭС) во всем диапазоне частот. В области высоких и средних частот (до 1 Гц) отмечается линейный характер спектра, имеющий угол, близкий к 45 градусам в координатах Найквиста, что может быть связано с транспортными ограничениями, связанными с замедленной диффузией. Для диапазона частот ниже 1 Гц характер спектра начинает приобретать выпуклую форму, что можно рассматривать как влияние сильно замедленного фарадеевского процесса.

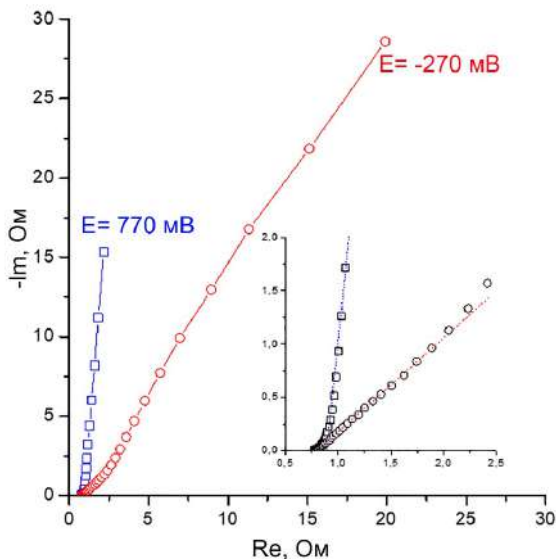


Рис. 11. Диаграмма Найквиста для МПУ в диапазоне частот от 50 кГц до 10 МГц при различных потенциалах. На вставке – часть диаграммы в области высоких и средних частот.

### 6.3. Кулонометрические измерения (метод гальваностатического разряда)

Кулонометрические исследования МПУ проводились путем потенциостатического заряда с последующим разрядом в гальваностатическом режиме (постоянный ток) с изменением времени и потенциала заряда. В результате мы получили семейство кривых разряда в координатах: зависимость количества электричества от потенциала в широком диапазоне времени зарядки (рис. 12) и семейство кривых зависимости количества электричества от потенциала при постоянном времени заряда (рис. 13).

На рис. 12 показаны только шесть из десяти полученных кривых. Потенциал, при котором проводился заряд (-280 мВ), был выбран на основе положения максимального катодного тока на кривых емкости-напряжения (рис. 10). Ток разряда был уменьшен с 10 мА до 1 мА, так что время разряда превышало время

заряда. Зависимость общего количества разряда электроэнергии от десятичного логарифма времени зарядки для всего набора кривых показана на вставке (рис. 12). Как видим, зависимость линейна по времени от 2 до 10 000 секунд и описывается эмпирическим уравнением (7):

$$Q = Q_1 + b \times \log t, \quad (7)$$

где  $Q_1 = 151$  Кл/г – удельный заряд при времени зарядки  $t = 1$  с, а  $b = 181$  Кл/г – изменение удельного заряда при изменении времени зарядки на один порядок.

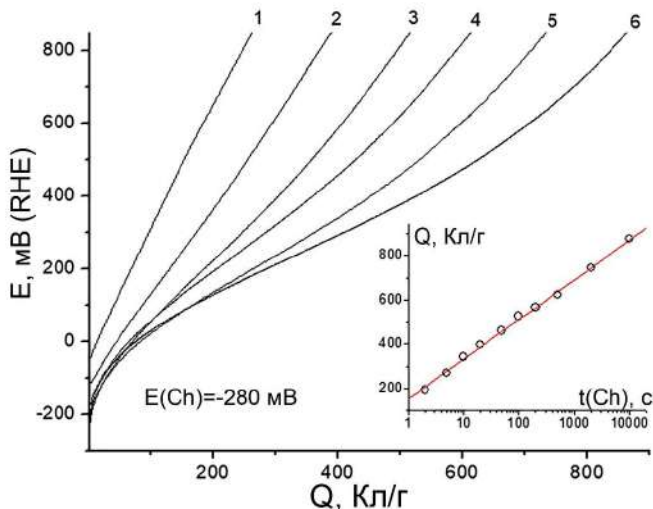


Рис. 12. Гальваностатические кривые разряда для МПУ, измеренные после потенциостатического заряда при  $-280$  мВ: 1 – заряд 5 с, разряд 9 мА; 2 – заряд 20 с, разряд 7 мА; 3 – заряд 100 с, разряд 5 мА; 4 – заряд 500 с, разряд 3 мА; 5 – заряд 2000 с, разряд 2 мА; 6 – заряд 10000 с, разряд 1 мА. На вставке показана зависимость общего количества разряда электричества от времени заряда в полулогарифмических координатах.

Было отмечено, что средняя емкость кривой разряда (240 Ф/г) превышает среднюю емкость зарядки ДЭС (210 Ф/г) даже при времени зарядки 2 секунды. Разрядная емкость близ-



ка к 360 Ф/г при 10-секундном заряде. Таким образом, даже на временах порядка нескольких секунд глубокое катодное заряде-ние может значительно увеличить разрядную емкость, что позво-ляет рассматривать МПУ как перспективный материал отрица-тельных электродов для систем быстрого накопления энергии.

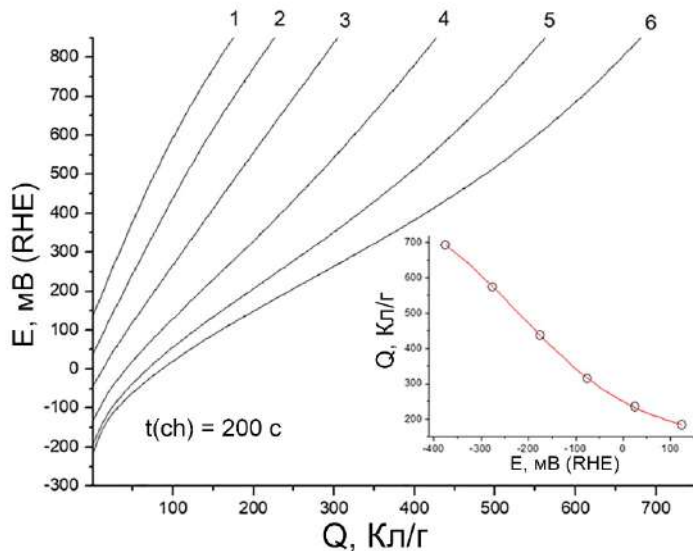


Рис. 13. Гальваностатические кривые разряда, измеренные при токе 10 мА после заряда потенциостатического потенциостата в течение 200 с при различных потенциалах заряда МПУ: 125 мВ (1); 25 мВ (2); -75 мВ (3); -175 мВ (4); -275 мВ (5); -375 мВ (6). На вставке показана зависимость общего значения количества электричества разряда от зарядного потенциала. Следует еще раз отметить, что для рис. 12 и 13 зарядка осуществляется потенциостатическим способом, а разряд – гальваностатическим.

На рис. 13 показано семейство кривых разряда, полученных при постоянном времени заряжения 200 секунд для различных потенциалов в диапазоне фарадеевского процесса от 125 мВ до -375 мВ. Сравнительный анализ показывает, что скорость заряда

значительно увеличивается при сдвиге зарядного потенциала в отрицательную сторону. На вставке показана зависимость разрядной емкости от зарядного потенциала. Эта зависимость имеет сигмовидный характер с точкой перегиба, расположенной на потенциале катодного максимума на вольт-фарадных кривых (рис. 10).

Данные, показанные на вставке к рис. 13, показывают оптимальный диапазон потенциалов, при котором происходит самое быстрое заряджение фарадеевской составляющей общей емкости электрода. Заряджение до значительных отрицательных потенциалов приводит к уменьшению электронной проводимости углеродного материала из-за образования соединения  $C_xH$ , которое может замедлять псевдоемкостное заряджение электрода.

На рис. 12 показано максимальное значение удельного заряда  $Q_{\max} = 870$  Кл/г с изменением потенциала  $\Delta E = 1,0$  В. Следовательно, полученная максимальная удельная разрядная емкость равна  $C_{\max} = 870 \text{ Кл г}^{-1}/1,0 \text{ В} = 870 \text{ Ф/г}$ . Результаты, полученные методом импеданса для МПУ, согласуются с механизмом, описанным в [40], а именно, в заряженном состоянии материал имеет более высокое реальное сопротивление. Как видно из встроеного рисунка на рис. 10, существует почти линейная зависимость  $Q$  от  $\log t$  в широком диапазоне времени заряджения, составляющего 4 порядка величины. В [40] аналогичная почти линейная зависимость была установлена для активированной углеродной ткани SN900 компании Kuraray (Япония) в диапазоне 3-х порядков времени. Большое значение  $C_{\max}$  указывает на возможность использования МПУ в качестве материала анода для высокоэнергетических суперконденсаторов. Поэтому мы полагаем, что механизм разряда МПУ после заряджения до отрицательных потенциалов аналогичен механизму разряда SN900 [40] и заключается во внедрении водорода в углерод, ограниченном твердофазной диффузией.

### Заключение

Щелочная активация смеси карбонизированного оксида графена и декстрина привела к получению углеродного материала МПУ с уникальной высокодисперсной структурой. По оцен-

кам БЭТ, удельная поверхность материала составляет 3100-3270 м<sup>2</sup>/г, что выше, чем удельная поверхность графенового слоя. Материал имеет плотность 0,34 г/см<sup>3</sup> и удельное электрическое сопротивление 0,25 Ом · см. Его свойства были изучены с помощью элементного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов в области возбуждения плазмонов. Наше подробное исследование структуры МПУ показало, что этот материал можно отнести к классу углеродных sp<sup>2</sup> материалов. Концентрация атомов углерода sp<sup>3</sup> оказалась относительно низкой с абсолютным значением, которое зависит от метода измерения. Было показано, что на электронограмме и рентгенограмме отсутствует графитоподобный пик (002). Характерный размер sp<sup>2</sup>-домена в базисной плоскости, оцененный по спектрам комбинационного рассеяния света, составил 7 нм. Было также обнаружено, что энергии основных плазмонов в случае МПУ имеют более низкие значения по сравнению с таковыми в случае графита.

Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства МПУ были также изучены методом эталонной контактной порометрии, и было обнаружено, что общая удельная поверхность, измеренная по октану, составляет 3530 м<sup>2</sup>/г, а гидрофильная удельная поверхность, измеренная по воде, составляет 3090 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, было показано, что МПУ представляет собой предпочтительно гидрофильный углеродный материал, в котором объемная доля гидрофобных пор составляет всего 2,6%; однако объемная доля гидрофобных микропор намного больше – 25%. Была получена очень высокая удельная емкость 870 Ф/г, в основном из-за псевдоемкости фарадеевской реакции (при средней удельной емкости двойного электрического слоя 210 Ф/г). На основе зарядно-разрядных характеристик было установлено, что МПУ является перспективным материалом для электродов суперконденсаторов с временем разряда в секундах, а также перспективным материалом для анодов асимметричных суперконденсаторов с высокой удельной энергией.

*Работа, описанная в данной Главе, финансировалась Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и выполнялась в рамках государственных заданий Российской Федерации (номера государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119061890019-5 и АААА-А19-119041890032-6) на оборудовании АЦКП ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.*

### Список литературы

1. Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. Effects of Activated Carbon Surface Chemistry and Pore Structure on the Adsorption of Organic Contaminants from Aqueous Solution // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 2085–2100.
2. Quinlivan P.A., Li L., Knappe D.R.U. Effects of Activated Carbon Characteristics on the Simultaneous Adsorption of Aqueous Organic Micropollutants and Natural Organic Matter // Water Res. 2005. Vol. 39. P. 1663–1673.
3. Fletcher A.J., Yüzak Y., Thomas K.M. Adsorption and Desorption Kinetics for Hydrophilic and Hydrophobic Vapors on Activated Carbon // Carbon 2006, Vol. 44. P. 989–1004.
4. Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll K.E. A Fundamental Analysis of the Isotherm for the Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbon // Sep. Purif. Technol. 1997. Vol. 11. P. 69–78.
5. Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F., Chesneau M. Studies and Characterisations of Various Activated Carbons Used for Carbon/carbon Supercapacitors // J. Power Sources. 2001. Vol. 101. P. 109–116.
6. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future // Mater. Today. 2015. Vol. 18. P. 252–264.
7. Du Pasquier A., Plitz I., Menocal S., Amatucci G. A Comparative Study of Li-Ion Battery, Supercapacitor and Nonaqueous Asymmetric Hybrid Devices for Automotive Applications // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 171–178.
8. Chen J., Gao X., Song W. Effect of Various Carbon Nanofillers and Different Filler Aspect Ratios on the Thermal Conductivity of Epoxy Matrix Nanocomposites // Results Phys. 2019. Vol. 15. P. 102771.
9. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon Based Conductive Polymer Composites // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 3408–3418.

10. Lebedev S.M., Gefle O.S. Electrical and Thermal Properties of Polymer Composites Based on Polyvinylidene Fluoride // *Russ. Phys. J.* 2017. Vol. 60 P. 115–121.
11. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene // *Science*. 2011. Vol. 332. P. 1537–1541.
12. Matraga K.R., Myers A.L., Glandt E.D. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon // *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 1569–1579.
13. Wang Q., Wang X., Chai Z., Hu W. Low-Temperature Plasma Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphene Based Materials and Their Fuel Cell Applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 8821–8834.
14. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J., Go Y., Eddaoudi M., Matzger A.J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals // *Nature*. 2004. Vol. 427. P. 523–527.
15. Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H. Origin of Superhigh Surface Area and Microcrystalline Graphitic Structures of Activated Carbons // *Carbon*. 1992. Vol. 30. P. 1075–1088.
16. Cranford S.W., Buehler M.J. Packing Efficiency and Accessible Surface Area of Crumpled Graphene // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 2011. Vol. 84. P. 205451.
17. Gauden P.A., Terzyk A.P., Furmaniak S., Harris P.J.F., Kowalczyk P. BET Surface Area of Carbonaceous Adsorbents—Verification Using Geometric Considerations and GCMC Simulations on Virtual Porous Carbon Models // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 5204–5209.
18. De Lange M.F., Lin L.-C., Gascon J., Vlught T.J.H., Kapteijn F. Assessing the Surface Area of Porous Solids: Limitations, Probe Molecules, and Methods // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 12664–12675.
19. Murali S., Potts J.R., Stoller S., Park J., Stoller M.D., Zhang L.L., Zhu Y., Ruoff R.S. Preparation of Activated Graphene and Effect of Activation Parameters on Electrochemical Capacitance // *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 3482–3485.
20. Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G., Machnikowski J. Electrochemical Capacitors Based on Highly Porous Carbons Prepared by KOH Activation // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 515–523.
21. Alonso A., Ruiz V., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Menéndez R., de Jager S.G.E. Activated Carbon Produced from Sasol-Lurgi Gasifier Pitch and Its Application as Electrodes in Supercapacitors // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 441–446.

22. Du S.-H., Wang L.-Q., Fu X.-T., Chen M.-M., Wang C.-Y. Hierarchical Porous Carbon Microspheres Derived from Porous Starch for Use in High-Rate Electrochemical Double-Layer Capacitors // *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 139. P. 406–409.
23. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Mixtures of Carbon Precursor/alkaline Hydroxide // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 80. P. 166–174.
24. Xu B., Wu, F. Chen R., Cao G., Chen S., Yang Y. Mesoporous Activated Carbon Fiber as Electrode Material for High-Performance Electrochemical Double Layer Capacitors with Ionic Liquid Electrolyte // *J. Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2118–2124.
25. Yang C.-S., Jang Y.S., Jeong H.K. Bamboo-Based Activated Carbon for Supercapacitor Applications // *Curr. Appl. Phys.* 2014. Vol. 14. P. 1616–1620.
26. Gao Y., Zhang W., Yue Q., Gao B., Sun Y., Kong J., Zhao P. Simple Synthesis of Hierarchical Porous Carbon from *Enteromorpha Prolifera* by a Self-Template Method for Supercapacitor Electrodes // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 270. P. 403–410.
27. Liu X., Zhang C., Geng Z., Cai M. High-Pressure Hydrogen Storage and Optimizing Fabrication of Corncob-Derived Activated Carbon // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. Vol. 194. P. 60–65.
28. Wang D., Geng Z., Li B., Zhang C. High Performance Electrode Materials for Electric Double-Layer Capacitors Based on Biomass-Derived Activated Carbons // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 173. P. 377–384.
29. Liu D., Zhang W., Lin H., Li Y., Lu H., Wang Y. A Green Technology for the Preparation of High Capacitance Rice Husk-Based Activated Carbon // *J. Clean. Prod.* 2016. Vol. 112. P. 1190–1198.
30. Yu Y., Qiao N., Wang D., Zhu Q., Fu F., Cao R., Wang R., Liu W., Xu B. Fluffy Honeycomb-like Activated Carbon from Popcorn with High Surface Area and Well-Developed Porosity for Ultra-High Efficiency Adsorption of Organic Dyes // *Bioresour. Technol.* 2019. Vol. 285. P. 121340.
31. Zhang L., Zhang F., Yang X., Long G., Wu Y., Zhang T., Leng K., Huang Y., Ma Y., Yu A., et al. Porous 3D Graphene-Based Bulk Materials with Exceptional High Surface Area and Excellent Conductivity for Supercapacitors // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 1408.
32. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Rychagov A.Y., Melezhhik A.V., Tkachev A.G., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Khodos I.I., Michtchenko A., Shulga Y.M. Carbon material with high specific surface area and high

pseudocapacitance. Possible application to its use in supercapacitors // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. Vol. 319. P. 111063.

33. Shulga Y.M., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Khodos I.I., Kovalev D.Y., Melezhik A.V., Tkachev A.G., Gutsev G.L. Concentration of C sp<sup>3</sup> Atoms and Other Properties of an Activated Carbon with over 3000 m<sup>2</sup>/g BET Surface Area // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1324.

34. Claramunt S., Varea A., López-Díaz D., Velázquez M.M., Cornet A., Cirera A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide // J. Phys. Chem. C 2015. Vol. 119. P. 10123–10129.

35. Végh J. The Shirley Background Revised // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2006. Vol. 151. P. 159–164.

36. Volfkovich Y.M., Bagotsky V.S. The method of standard porosimetry 2. Investigation of the formation of porous structures // J. Power Sources. 1994. Vol. 48. P. 339–348.

37. Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology, first ed, Springer-Verlag, London, 2014. P. 1–388. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6377-0>.

38. Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. 2011. Vol. 84. P. 107–136.

39. Gregg S.J., Sing K.S.W., Salzberg H.W. Adsorption surface area and porosity // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114. P. 279C–279C.

40. Volfkovich Y.M., Mikhailin A.A., Bograchev D.A., Sosnenkin V.E.; Bagotsky V.S. Studies of supercapacitor carbon electrodes with high pseudocapacitance, in: "Chapter 7 in Book: "Recent Trend in Electrochemical Science and Technology, INTECH open access publisher, 2012. P. 159–182. [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com).

41. Shulga Y.M., Kabachkov E.N., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. Doping Graphene Oxide Aerogel with Nitrogen during Reduction with Hydrazine and Low Temperature Annealing in Air // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. P. 296–300.

42. Dubinin M.M., Plavnik G.M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. 1968. Vol. 6. P. 183–192.

43. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D., Chrobak D., Duber S., Wrzalik R., Ratuszna A., Burian A. Evolution of Glassy Carbon under Heat Treatment: Correlation Structure–Mechanical Properties // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. P. 3509–3523.

44. Ferrari A.C., Robertson J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond // *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362. P. 2477–2512.
45. Kúrti J., Magyar C., Balázs A., Rajczy P. Vibrational Analysis for Short Carbon Chains with Alternating and Cumulenenic Structure // *Synth. Met.* 1995. Vol. 71. P. 1865–1866.
46. Kavan L., Hlavatý J., Kastner J., Kuzmany H. Electrochemical Carbyne from Perfluorinated Hydrocarbons: Synthesis and Stability Studied by Raman Scattering // *Carbon*. 1995. Vol. 33. P. 1321–1329.
47. Lucotti A., Tommasini M., Zoppo M.D., Castiglioni C., Zerbi G., Cataldo F., Casari C.S., Bassi A.L., Russo V., Bogana M., et al. Raman and SERS Investigation of Isolated sp Carbon Chains // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 417. P. 78–82.
48. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
49. Kavan L., Kastner J. Carbyne Forms of Carbon: Continuation of the Story // *Carbon*. 1994. Vol. 32. P. 1533–1536.
50. Zhao X., Ando Y., Liu Y., Jinno M., Suzuki T. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted inside a Multiwalled Carbon Nanotube // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. P. 187401.
51. Ravagnan L., Piseri P., Bruzzi M., Miglio S., Bongiorno G., Baserga A., Casari C.S., Li Bassi A., Lenardi C., Yamaguchi Y., et al. Influence of Cumulenenic Chains on the Vibrational and Electronic Properties of sp-sp<sup>2</sup> Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. P. 216103.
52. Liu W., Speranza. Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6(9). P. 6195–6205.
53. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A., Saito R. Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1291.
54. Lei Y., Jiang J., Wang Y., Bi T., Zhang L. Structure Evolution and Stress Transition in Diamond-like Carbon Films by Glancing Angle Deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 479. P. 12–19.
55. Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Zemek J., Jiricek P., Kromka A., Rangam N. C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Hybridisations in Carbon Nanomaterials--XPS and(X) AES Study // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 452. P. 223–231.
56. Bhaumik A., Sachan R., Narayan J. Tunable Charge States of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond for Ultrafast Quantum Devices // *Carbon*. 2019. Vol. 142. P. 662–672.



57. Haque A., Sachan R., Narayan J. Synthesis of Diamond Nanostructures from Carbon Nanotube and Formation of Diamond-CNT Hybrid Structures // Carbon N. Y. 2019. Vol. 150. P. 388–395.

58. Zhang X., Schneider R., Müller E., Gerthsen D. Practical Aspects of the Quantification of  $sp^2$ -Hybridized Carbon Atoms in Diamond-like Carbon by Electron Energy Loss Spectroscopy // Carbon. 2016. Vol. 102. P. 198–207.

59. Bruley J., Williams D.B., Cuomo J.J., Pappas D.P. Quantitative near-Edge Structure Analysis of Diamond-like Carbon in the Electron Microscope Using a Two-Window Method // J. Microsc. 1995. Vol. 180. P. 22–32.

60. Titantah, J.T.; Lamoen, D. Technique for the  $p2p3$  Characterization of Carbon Materials: Ab Initio Calculation of near-Edge Structure in Electron-Energy-Loss Spectra // Phys. Rev. B Condens. Matter. 2004. Vol. 70. P. 075115.

61. Bernier N., Bocquet F., Allouche A., Saikaly W., Brosset C., Thibault J., Charai A. A methodology to optimize the quantification of  $sp^2$  carbon fraction from K edge EELS spectra. J. Electron Spectrosc // Relat. Phenom. 2008. Vol. 164. P. 34–43.

62. Taft E.A., Philipp H.R. Optical Properties of Graphite // Phys. Rev. 1965. Vol. 138. P. A197–A202.

63. Liang W.Y., Cundy S.L. Electron Energy Loss Studies of the Transition Metal Dichalcogenides // Philos. Mag. 1969. Vol. 19. P. 1031–1043.

64. Caputi L.S., Papagno L. Plasmon Excitation in Graphite by Electron Energy Loss // Phys. Lett. A. 1983. Vol. 93. P. 417–418.

65. Pflüger J., Fink J., Weber W., Bohnen K.P., Crecelius G. Dielectric Properties of TiC X, TiN X, VC X, and VN X from 1.5 to 40 eV Determined by Electron-Energy-Loss Spectroscopy // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 1984. Vol. 30. P. 1155.

66. Martin P.J., Filipczuk S.W., Netterfield R.P., Field J.S., Whitnall D.F., McKenzie D.R. Structure and Hardness of Diamond-like Carbon Films Prepared by Arc Evaporation // J. Mater. Sci. Lett. 1988. Vol. 7. P. 410–412.

67. Berger S.D., McKenzie D.R., Martin P.J. EELS Analysis of Vacuum Arc-Deposited Diamond-like Films // Philos. Mag. Lett. 1988. Vol. 57. P. 285–290.

68. Saito Y., Shinohara H., Ohshita A. Bulk Plasmons in Solid C60 // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. P. L1068.

69. Jost M.B., Troullier N., Poirier D.M., Martins J.L., Weaver J.H., Chibante L.P.F., Smalley R.E. Band Dispersion and Empty Electronic States in Solid C60: Inverse Photoemission and Theory // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1991. Vol. 44. P. 1966–1969.

70. Sohmen E., Fink J., Krätschmer W. Electron Energy-Loss Spectroscopy Studies on C 60 and C 70 Fullerite // Z. Phys. B Condens. Matter 1992. Vol. 86. P. 87–92.

71. Gass M.H., Bangert U., Bleloch A.L., Wang P., Nair R.R., Geim A.K. Free-Standing Graphene at Atomic Resolution // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. P. 676–681.

72. Kittel, Charles (1996). Introduction to solid state physics (7th ed.). New York: Wiley. p. 673. ISBN 978-0-471-11181-8.

73. Shulga Y.M., Rubtsov V.I., Lobach A.S. Reflection Electron Energy-Loss Spectra of the Fullerenes C 60 and C 70 // Z. Phys. B Condens. Matter. 1994. Vol. 93. P. 327–331.

## Глава 5

---

---

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПИНЦЕТОВ НА ОСНОВЕ FeCoB-DyPr МИКРОПРОВОДОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ И МИКРОМАНИПУЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И МАГНИТОМЕЧЕННЫМИ КЛЕТКАМИ

**О. В. Коплак**

Институт проблем химической физики РАН

### Введение

Идентификация микробиологических объектов, позиционирование и их адресное перемещение возможны с использованием магнитных пинцетов, магнитных микроустройств, работающих на принципах магнитного взаимодействия. Для адресного изучения отдельных клеток, сепарации здоровых и больных необходим инструмент, который позволил бы благодаря неразрушающему контролю манипулировать ими в жидкой среде. Задача анализа и изучения поведения здоровых и зараженных клеток, меченных ферромагнитными наночастицами может быть решена с помощью микромагнитов – магнитных пинцетов, способных притягивать/перемещать магнитомеченные клетки за счет большого градиента магнитного поля (рис. 1). Магнитное управление положением магнитомеченных клеток позволяет избежать интенсивного облучения и механического воздействия, которое неизбежно приводило бы к повреждению и деградации биологических объектов. Разработка магнитных пинцетов необходима также для сепарации хрупких и редких клеток. В главе будут рассмотрены условия применения магнитных наночастиц в качестве контрастирующих веществ, для детекции опухолей, таргетной терапии, управляемой гипертермии. Вкратце рассмотрены трудности функционализации поверхности наночастиц и показаны области применения магнитных наночастиц с флуоресцентными метками. Поскольку захват магнитных частиц клетками можно

определить на качественном уровне при помощи оптической и флуоресцентной микроскопии это делает возможным их мониторинг накопления в опухоли.

## Магнитные пинцеты на основе микропроводов



Рис. 1. Магнитные пинцеты для детектирования и микроманипулирования магнитомеченными клетками [1, 2]

Принципы создания медицинских магнитных микроманипуляторов развиваются на основе последнего поколения магнитов со сверхвысокой магнитной энергией. В ИПХФ РАН нашей группой развивается направление микро и наноструктурного дизайна ферромагнитных микропинцетов на основе RE-TM микропроводов, обладающих необходимыми функциональными свойствами и позволяющих осуществлять захват, перенос и открепление клеток, содержащих функционализированную наночастицу [3-6]. Стратегия создания магнитного пинцета включает в себя подбор магнитного материала, который бы создавал необходимое магнитное поле и характеризовался биосовместимостью; дизайн формы микропинцета для максимизации магнитной силы, разработку процесса прикрепления/отсоединения микрообъектов.

Подбор таких параметров открывает широкие возможности отслеживания локализации магнитных наночастиц в биологических объектах и проводить более подробные эксперименты по распределению магнитных наночастиц в органах мышей, в здоровых и зараженных биологических тканях и т. д. Принципиально новым подходом является использование сплавов редкоземельных сверхсильных магнитов 3 поколения для инженерии микромагнитных концентраторов магнитного поля, способных прецизионно манипулировать микро- и наночастицами, используемыми в биологии и медицине. За основу могут быть взяты двуслойные микропинцеты, изготовленные как при сверхбыстром охлаждении расплава, при котором сначала кристаллизуется железное ядро микропровода, так и при магнетронном напылении слоя железа на редкоземельную основу. При этом, несомненно, ключевую роль играют химические подходы к формированию формы микропинцетов и оптимизации состава магнитов для получения наибольшей магнитной силы, стабильности магнитных свойств по времени и температуре, а также химической устойчивости микропинцетов к агрессивному окружению. Таки пинцеты способны решать задачу селекционирования живых и мертвых, больных и здоровых клеток, позволяя неразрушающим методом регулировать индивидуальную подвижность клеток в потоке биологических жидкостей. Кроме того, магнитные микроструктуры на основе редкоземельных сплавов, обладая очень высокой магнитострикцией (на порядок большей, чем в традиционно используемых микропроводах из переходных металлов), являются перспективными материалами для создания сенсоров магнитного поля (гигантский магнитоимпедансный эффект), сенсоров деформации и механических напряжений. Среди преимуществ микропроводов стоит также отметить их микронный диаметр и цилиндрическую геометрию, возможность использования широкого спектра составов (ТМ, RE-ТМ и др.), высокие механические и коррозионные свойства, магнитомягкие свойства ( $H_c \approx 100$  Ое) и потенциально высокие значения магнитного импеданса (до 1000% или 50-500 % Ое), значительная зависимость магнитной проницаемости от магнитного поля и высокий положительный коэффициент магнитострикции.

## **1. Микроманипулирование живыми объектами с помощью ферромагнитных наночастиц**

Магнитные наночастицы (МНЧ) активно применяются в качестве контрастирующих веществ, для детектирования опухолей и их таргетной терапии, управляемой гипертермией [7-12]. С помощью МНЧ можно осуществлять дистанционное управление клетками, которое может применяться для лечения рака или регулирования активности ферментов [13]. Одними из хорошо зарекомендовавших себя в биомедицине являются магнитные наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые легко проникают в малые кровеносные сосуды и живые клетки (соизмеримы с белковыми глобулами и толщиной мембраны) и могут быть обнаружены методами магнитнорезонансного получения изображений (MRI), ферромагнитного резонанса (ФМР). С помощью МНЧ осуществляется магнитная сортировка клеток, которая имеет множество применений в современной биомедицине, так как для большинства клеток иммунной системы человека доступны антитела, которые можно использовать для положительных, отрицательных или последовательных стратегий сортировки [14]. Но остается открытым вопрос о взаимодействии наночастиц с клетками и другими биологическими объектами. В частности, как МНЧ поглощаются клетками, влияет ли их концентрация на агломерацию и шероховатость клеточной поверхности.

Среди терапевтических воздействий наиболее перспективной областью является магнитно-индуцированная гипертермия, один из методов противоопухолевой терапии: экспозиция ткани опухоли в переменном магнитном поле [15-17]. Гипертермия – это повышение температуры в организме и отдельных его частях. В основе механизма гипертермического разрушения опухолевых клеток лежит свойство индуктивного нагрева магнитных наночастиц [16, 17]. Можно создать такие МНЧ, которые будут резонансно отвечать на внешнее магнитное поле определённой частоты и амплитуды, передавая окружающим биологическим объектам поглощённую внутреннюю электромагнитную энергию в виде тепла. Известно, что раковые клетки погибают при 42-43 градусах, а здоровые клетки выдерживают такие температуры. Тогда МНЧ, нагретые во внешнем приложенном магнитном поле,

можно использовать в качестве агента гипертермии, доставляющего смертельные дозы тепловой энергии опухолевым клеткам; или как средство повышения эффективности химиотерапии, лучевой и лазерной терапии, где умеренная степень нагрева ткани приводит к более эффективному разрушению злокачественной опухоли [25] (рис. 2).

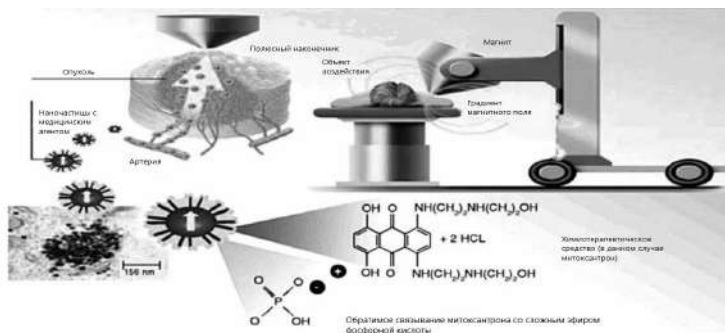


Рис. 2. Градиентная магнитная установка для магнитной таргетной доставки лекарств [10]

Опухолевые клетки более чувствительны к высоким температурам из-за гипоксии и ацидоза [8]. К недостаткам этого подхода можно отнести проблему точного контроля температуры, необходимость использования высоких концентраций МНЧ, особенности, связанные с таргетной доставкой и отсутствие сведений о комплексном влиянии магнитоуправляемой гипертермии на развитие воспалительных реакций. Поэтому продолжается поиск оптимальных параметров для магнитной гипертермии.

МНЧ в качестве контрастирующих веществ дают возможность наблюдать за введенными в организм лекарствами или пересаженными органами и тканями (рис. 2). Магнитная маркировка гладкомышечных клеток, которые локально трансплантируются в сердце, очень маленькими суперпарамагнитными частицами оксида железа позволяет после обнаруживать их с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ). Поглощение железа за счет эндоцитоза мезенхимальными стволовыми клетками человека было подтверждено гистологически с помощью окрашивания берлинской лазурью и количественно определено с помощью

масс-спектрометрии, сравнение с немеченными клетками показало, что добавление частиц оксида железа не влияет на их жизнеспособность [11]. Также из-за повышения разрешения МРТ при использовании магнитных наночастиц в лимфатических узлах у пациентов с аденокарциномой простаты были обнаружены небольшие метастазы, не диагностируемые другими методами [12]. МНЧ можно использовать для обнаружения опухолей, так как поры сосудов, питающих опухоль, намного больше, чем поры здоровых сосудов, поэтому наночастицы могут проникать в них и накапливаться непосредственно в опухоли. С помощью магнитно-резонансной томографии можно увидеть скопление наночастиц и обнаружить развитие раковых опухолей [13].

Таргетная терапия – тип лечения, при котором используют лекарства или другие вещества для выявления и атаки определенных раковых клеток с меньшим вредом для нормальных клеток. Некоторые виды таргетной терапии блокируют действие ферментов, белков или других молекул, участвующих в росте и распространении раковых клеток. Другие виды таргетной терапии помогают иммунной системе убивать раковые клетки или доставлять токсичные вещества непосредственно к раковым клеткам [13, 18]. Таргетная терапия может иметь меньше побочных эффектов, чем другие виды лечения рака. Большинство таргетных методов лечения – это, либо низкомолекулярные препараты, либо моноклональные антитела. Пассивный таргетинг использует пористую сосудистую сеть и плохой лимфодренаж в опухоли, в то время как активный таргетинг также использует специфические взаимодействия между агентом нацеливания (например, антителом, пептидом или аптамером) на наночастице и ближайшим биомаркером на таргетной раковой клетке. Магнитный таргетинг использует внешнее магнитное поле для удержания магнитных наночастиц на участке опухоли (рис. 3). В качестве меток используют так называемые мягкие магниты, обычно на основе железа, магнитный момент которых быстро и полностью возвращается к начальному состоянию, когда магнитное поле становится равным нулю. Такие частицы называются суперпарамагнитными. Находящиеся во внешнем переменном магнитном поле, они быстро подвергаются возбуждению.



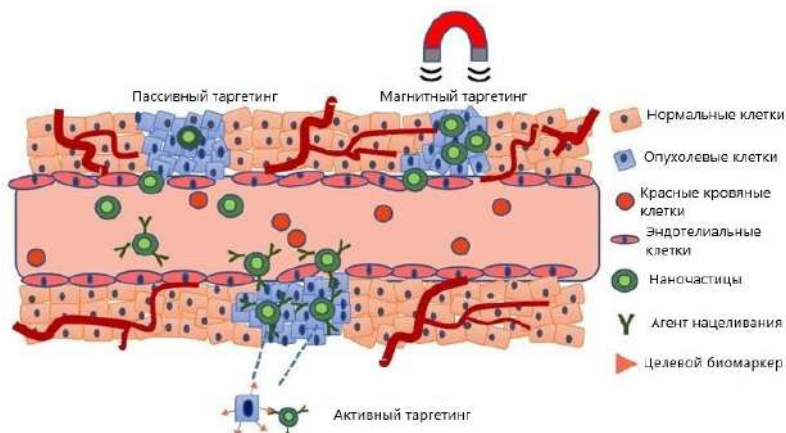


Рис. 3. Стратегии пассивного, активного и магнитного таргетинга, используемые для увеличения накопления и эффективности отслеживаемых МРТ, лечебно-диагностических наночастиц для таргетивного лечения рака [14]

Функционализация поверхности магнитных наночастиц добавляет им новые свойства и может улучшить биосовместимость НЧ, что имеет решающее значение для клинического использования. Функционализация покрытия используется для создания на поверхности наночастиц функциональных групп, которые могут придавать наночастице электроактивность или оптическую активность (флуоресценцию, люминесценцию) [19]. Например, в качестве наноагента используют магнитную наночастицу (как правило, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), покрытую биосовместимым полимером (ПВА, декстран, ПЭГ и др.). Оболочка также может быть модифицирована присоединением функциональных групп, биотина, (стрепт)авидина, карбодиимидов и других молекул (рис. 3) с целью присоединения цитотоксического вещества, визуализирующего агента или антитела для последующей доставки этого комплекса к конкретным клеткам организма. Современным трендом является множественная функционализация [20], позволяющая объединить функции, такие как магнитные, оптические, радионуклидные и специфические целевые лиганды, которые могут быть интегрированы в единую систему, для более глубокой мультимодальной визуализации (рис. 4 и рис. 5).

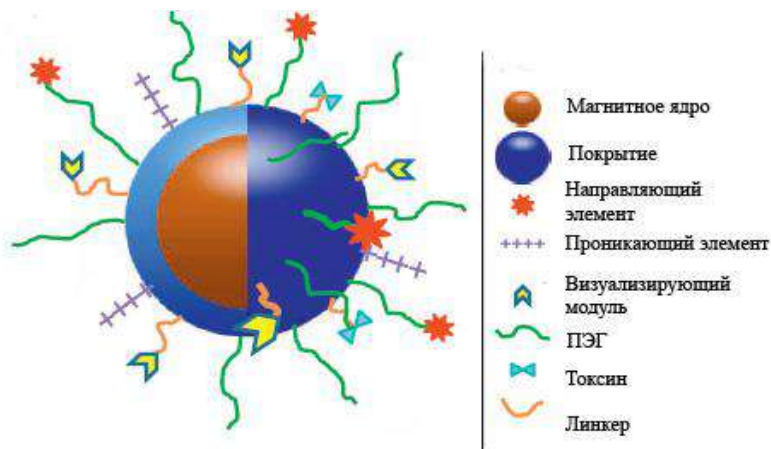


Рис. 4. Функционализированная магнитная наночастица [21]

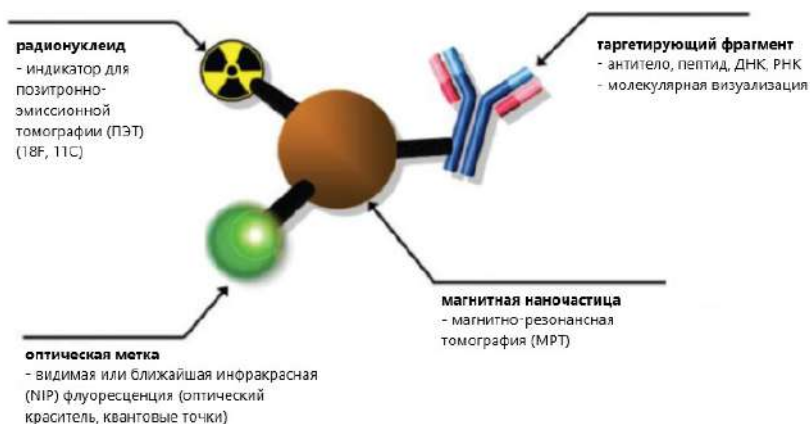


Рис. 5. Схема мультимодального зонда для визуализации. Магнитная наночастица, радионуклеид, оптическая метка и таргетирующий фрагмент интегрированы в единую систему, которая действует как мультимодальная платформа молекулярной визуализации [20].

Тераностика подразумевает многофункциональное использование ферромагнитных наночастиц в качестве агентов для доставки лекарств и фотодинамической терапии [22, 23]. В литера-

туре существует много замечательных обзорных статей в области многофункциональных наночастиц [например, 23, 24].

Новым подходом в магнитной терапии является использование наночастиц сложной (не сферической) формы, например кубической (рис. 6). В нашем случае использовались магнитные наночастицы феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , кубической формы, которые имели узкое распределение по размерам. Длина диагонали куба 27 нм. Частицы демонстрировали узкую петлю гистерезиса при комнатной температуре (рис. 7) и могли быть легко функционализированы флуоресцентной меткой (рис. 8).

В [25] предложена модель функционализации наночастиц с помощью флуоресцентной метки, которая рассматривается в качестве полезного инструмента визуализации для отслеживания, локализации и изучения носителей в биологических моделях. Флуоресцентные частицы инкубируют в модели линии клеток проксимальных канальцев здоровых почек человека и внутривенно вводят мышам (рис. 9), что позволяет изучать клеточную локализацию и биораспределение этих частиц на биологических моделях. Флуоресцентные частицы внутривенно были введены мышам (рис. 10). Одной из задач было проследить за биораспределением магнитных наночастиц в биологических моделях. Область с внутривенно введенными флуоресцентными частицами отчетливо видна в красном и синем канале флуоресцентного изображения одной и той же мыши (рис. 10).

Из рис. 10 б и в видно, что частицы локализовались в месте укола и сопровождаются интенсивным свечением. На жизнеспособность мыши введение МНЧ не повлияло.

Еще одна привлекательная особенность конъюгированных полимеров в качестве зондов флуоресценции заключается в том, что они доступны с диапазоном цветов излучения, распространяющихся в диапазоне длин волн от видимого до ближнего инфракрасного диапазона. Так, например, когда раковые клетки возбуждаются на максимальных длинах волн поглощения двух конъюгированных полимеров, в большинстве раковых клеток наблюдаются интенсивные сигналы флуоресценции на синем и зеленом каналах [26]. Это свидетельствует о том, что наночастицы с флуоресцентной меткой проникают в плазматическую мембрану раковых клеток и перемещаются в цитоплазму (рис. 11).

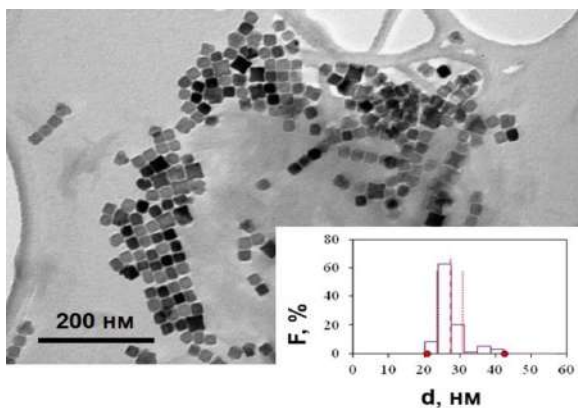


Рис. 6. Изображение ПЭМ наночастиц с диагональю 27 нм на графитовой подложке. На вставке показано распределение длин диагоналей наночастиц

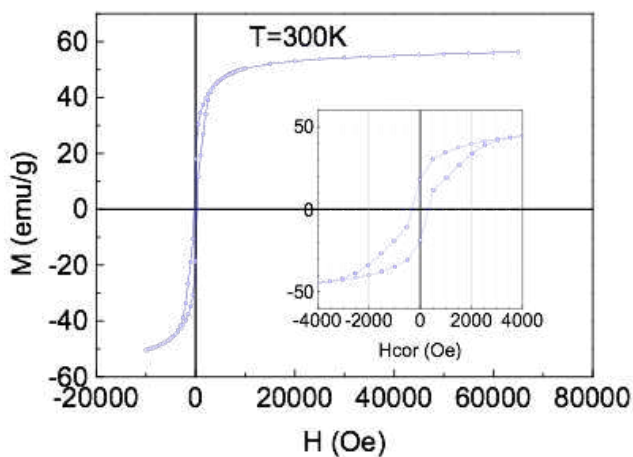


Рис. 7. Магнитный гистерезис наночастиц при  $T=300\text{ K}$

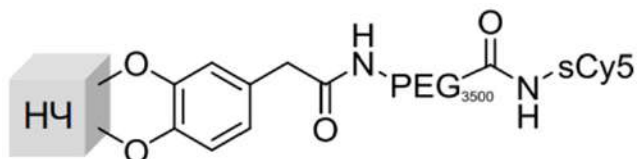


Рис. 8. Функционализированная наночастица  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

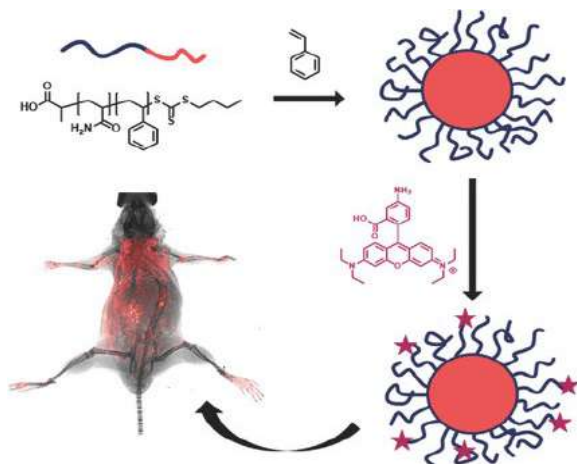


Рис. 9. Схема эксперимента, когда в тело мыши внутривенно ввели флуоресцентные частицы, инкубированные с моделями клеток проксимальных канальцев почек [51]

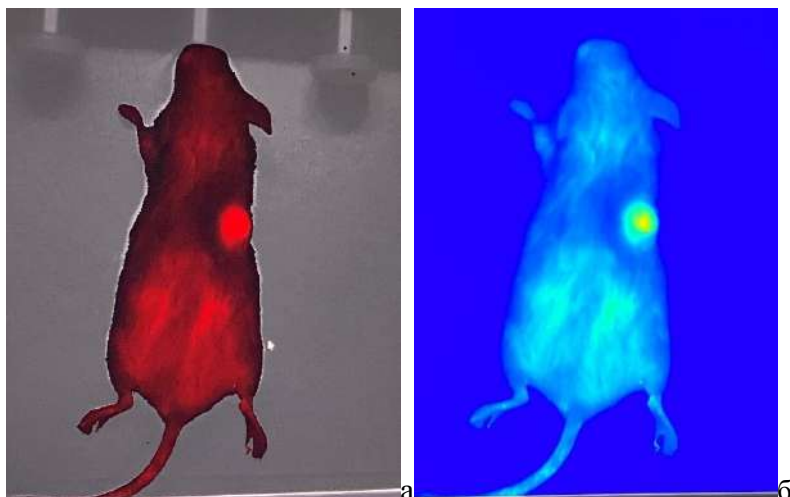
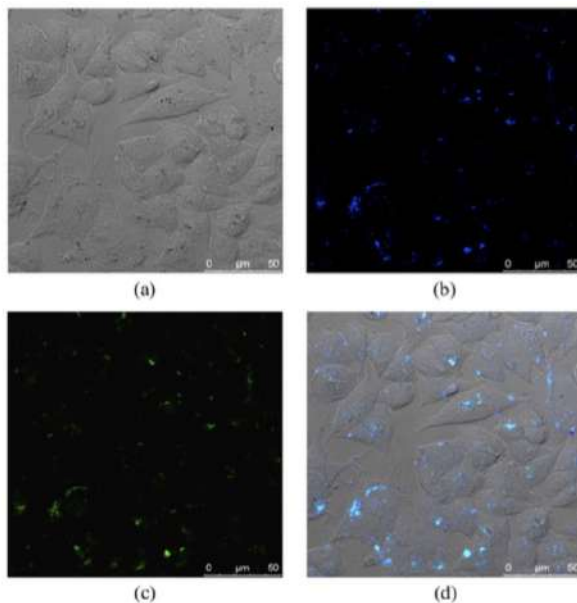


Рис. 10. Изображение мыши с введенным раствором МНЧ%  
а – оптическое изображение, б и в – флуоресцентное изображение одной и той же мыши с внутривенно введенными флуоресцентными частицами в красном и синем канале соответственно



*Рис. 11.* Конфокальные оптические изображения клеток Bel-7402, инкубированных с магнитными наночастицами и флуоресцентными метками: (а) светлопольное изображение; (б, в) флуоресцентные изображения в синем и зеленом каналах соответственно; (д) объединенное изображение [26]

Конъюгированные полимеры значительно повышают чувствительность обнаружения и позволяют визуализировать чрезвычайно низкую концентрацию наночастиц в живых клетках [26]. Точечный рисунок флуоресценции предполагает, что наночастицы, эффективно интернализированные в раковые клетки, накапливаются или агрегируются в эндоцитарных везикулярных структурах, таких как эндосомы (высокодинамичные мембранные системы, участвующие в транспорте внутри клеток) и/или лизосомы (мембраносвязанные везикулы, содержащие гидролитические ферменты для разрушения посторонних материалов, попадающих в клетку).

Капсулы с функционализированной наночастицей, которыми метят отдельные виды клеток, называются микроганулами (MicroBeads). Наноразмерные гранулы (MicroBeads) обладают

высоким магнитным градиентом, что позволяет использовать методы бережной изоляции клеток с минимальной маркировкой. Они нетоксичны, биоразлагаемы и совместимы со всеми последующими приложениями, от фундаментальных исследований до клинических.

Мощным методом диагностики локальных морфологических изменений является атомно-силовая микроскопия (АСМ), а для детектирования микрогранул и магнитомеченных клеток незаменимой является магнито-силовая микроскопия (МСМ) [27]. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации взаимодействия между сканирующим зондом и образцом. Зонд (кантилевер) представляет собой упругую консольную балку с наноразмерным остриём расположенным перпендикулярно плоскости консоли. Диаметр кончика острия равен ~5-20 нм. В результате силового взаимодействия системы зонд-образец консоль кантилевера изгибается. В зависимости от рельефа поверхности, силы межатомного взаимодействия будут варьироваться, и в результате угол изгиба консоли будет пропорционально связан с данной силой. Угол изгиба кантилевера интерпретируется как изменение  $Z$  координаты рельефа поверхности.

Основная идея магнитно-силовой микроскопии заключается в регистрации силового взаимодействия магнитного зонда с магнитным полем исследуемого образца. Сила магнитного взаимодействия  $F$ , которая будет создаваться между кантилевером и образцом:

$$F = \mu_0 (q + m \cdot \nabla) H \quad (2)$$

Это уравнение оценивает силу взаимодействия между двумя точечными магнитными моментами  $m_1$  и  $m_2$ , находящимися на расстоянии  $r$  друг от друга (когда одна частица находится на острие кантилевера, другая - на поверхности образца). При этом будет создаваться магнитным моментом  $m_1$  в точке нахождения магнитного момента  $m_2$  магнитное поле  $H$ . Если длина эффективной области на вершукке вершины мала по сравнению с характерной длиной спада рассеянного поля образца, кончик можно аппроксимировать как точечный диполь. В этом случае градиент

рассеянного поля в окрестности поверхности, а не самого поля, вносит вклад в силовой сигнал (рис. 12).

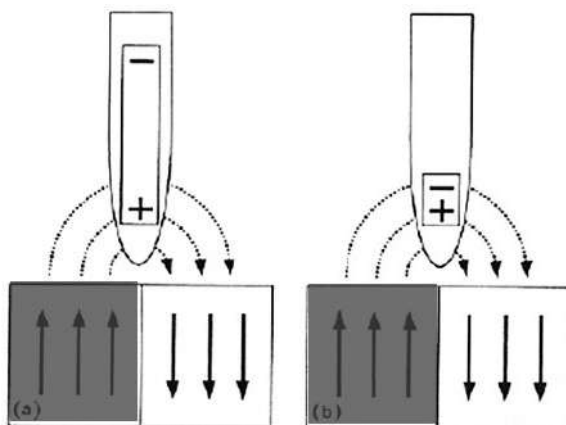


Рис. 12. Происхождение монопольного и дипольного слагаемых в МСМ-изображении: а) – характерный размер магнитного домена в наконечнике намного больше, чем пространственная протяженность рассеянного поля, монопольный член доминирует; б) – если характерный размер области острия мал, доминирует дипольный член

Картинка доменной структуры формируется в зависимости от направления магнитного момента области, над которой проходит сканирующий зонд с магнитным покрытием. В случае притягивающего взаимодействия ( $\partial F/\partial z > 0$ ) происходит отрицательный сдвиг фаз, вследствие чего на изображении формируется тёмная зона. В случае же отталкивающего взаимодействия ( $\partial F/\partial z < 0$ ) на МСМ изображении формируется светлая зона (рис. 12).

Функционализированные наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MicroBeads) были исследованы методом атомно-силовой и магнито-силовой микроскопии (рис. 13 а, б и 14 а, б), которая подтверждает наличие магнитного момента у частиц по магнитному контрасту [28]. MicroBeads - микрогранулы, содержащие магнитную наночастицу и связаны с лигандом, биомолекулой, такой как антитело, стрептавидин, белок, антиген, ДНК/РНК или другая молекула.



MicroBeads служат основным инструментом для биоманитного разделения. Биореактивные молекулы могут абсорбироваться или связываться с их поверхностью и использоваться для разделения биологических материалов, таких как клетки, белки или нуклеиновые кислоты.

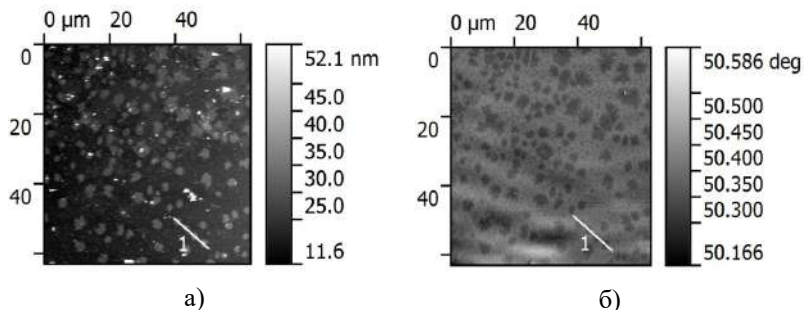


Рис. 13. АСМ-изображение (а) и МСМ-изображение (б) одного и того же участка поверхности с нанесенными магнитными микрогранулами

Контраст соответствует фазовому сдвигу колебаний кантилевера, обусловленному магнитным взаимодействием зонд-образец. На первом проходе кантилевер работал в полуконтактном режиме при постоянной амплитуде и определял физические размеры частицы с точностью до радиуса Ван-дер-Ваальса, т. е. расстояние между кантилевером и зондом было близко к амплитуде колебаний кантилевера. На втором проходе зонд был отведен от поверхности платформы на расстояние  $h = 50$  нм и измерял значение сдвига фазы при постоянной амплитуде, прямо пропорциональное градиенту магнитной дипольной силы между частицей и зондом. Величина этого сдвига в градусах соответствует  $0,3^\circ$ . По профилю МСМ легко оценить, что он больше, нежели профиль АСМ (рис. 14). Это обусловлено полем рассеяния ферромагнитной частицы. С помощью МСМ магнитные частицы могут легко быть обнаружены и в клетках, не только в составе микрошариков (MicroBeads). Благодаря тому, что в качестве зонда используется магнитный кантилевер, способный на расстоянии «чувствовать» поля рассеяния ферромагнитных наночастиц, это

позволяет по магнитному контрасту оценить, как распределены частицы на поверхности платформы или внутри клетки. Ожидается, что с помощью MCM частицы будут легко обнаружены и в клетках, не только в составе микрогранул (MicroBeads).

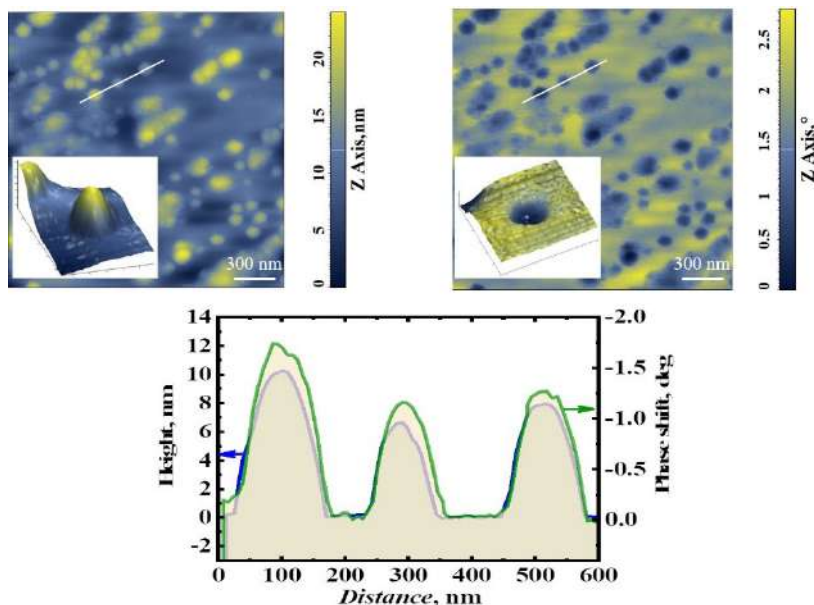


Рис. 14. ACM-изображение (а) и MCM-изображение (б) MicroBeads, расположенных на платформе. Профиль одних и тех же трех микрогранул, полученный в режиме ACM и MCM

## 2. Морфометрия магнитомеченных биологических клеток

Клетки Hela с наночастицами были отсканированы в режиме топологии поверхности (рис. 15 а) и фазового контраста (рис. 15 б). Фазовый контраст на изображении возникает при сканировании объектов с разными адгезионными, латеральными свойствами.

Светлые и темные участки на изображении, полученном в режиме фазового контраста, соответствуют различным упругим, адсорбционным свойствам клеток в разных участках. Поскольку зонд локально касается более плотных и жестких участков клетки,

при этом происходит его значительное демпфирование амплитуды колебаний и будет наблюдаться однотонная (серая) картина на изображении, поскольку фазы колебаний не будут меняться. Если зонд локально будет касаться мягких участков, для которых адсорбционные свойства выше, там будет снижаться амплитуда колебаний зонда, что приведет к сдвиг фазы, а это в свою очередь отразится на изображении в виде светлой области (рис. 15 б).

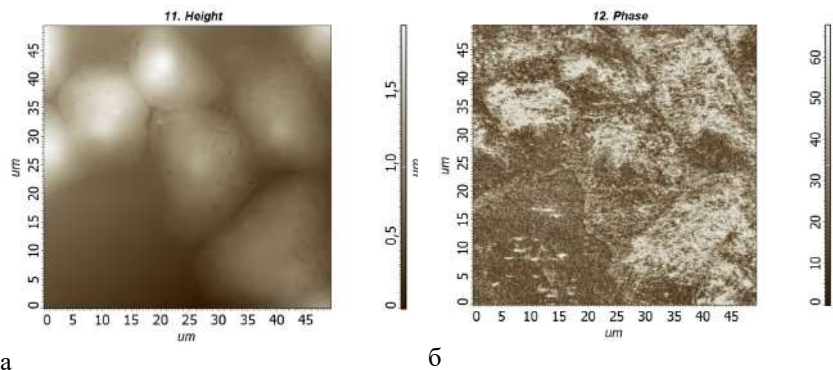


Рис. 15. Изображение морфологии клеток Hela в полуконтактном режиме (а) и в режиме фазового контраста (б)

Были проведены эксперименты по изучению цитотоксичности магнитных частиц (40-80 нм) (рис. 16), которые выявили хорошую выживаемость для нормальных клеток. Значение МТТ-окрашивания упало практически в 5 раз для опухолевых клеток с увеличением концентрации частиц. МТТ-тест — колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток.

Было важно пронаблюдать динамику изменения морфологии клеток. Поэтому были подобраны клетки, которые могли выживать в питательной среде достаточно долгое время (примерно час), необходимое для сканирования морфологии их поверхности. Клетки Hela помещались с питательной средой в специальную ячейку для проведения АСМ-измерений в жидкости. Был подобран специальный кантилевер для биологических объектов (с низким коэффициентом жесткости). Режим сканирования подобран максимально щадящим, во избежание травмирования клеток.

Изображение живых клеток рака шейки матки HeLa, полученные в полуконтактном режиме, сканирование в жидкости приведены на рис. 17.

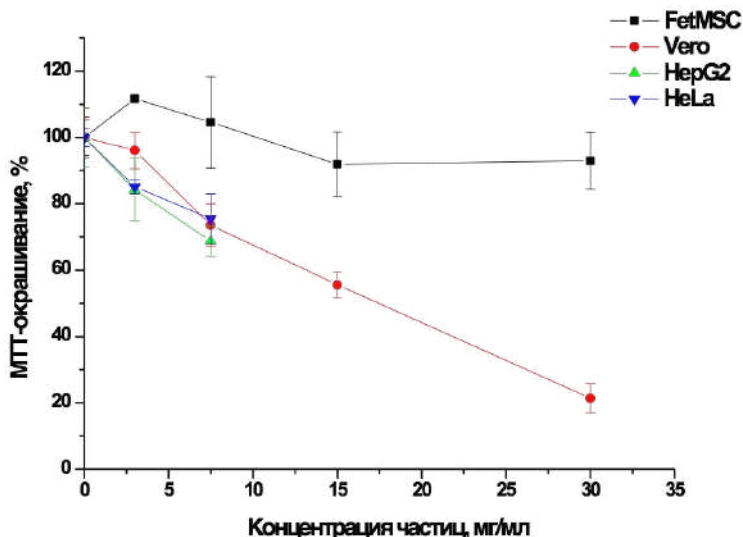


Рис. 16. Изменение MMT-окрашивания с увеличением концентрации наночастиц: FetMSC, Vero – линии нормальных клеток, HepG2, HeLa – линии опухолевых клеток, продолжительность культивирования клеток с частицами – 72 ч

Клетки имеют круглую, овальную форму (а, б), при этом хорошо детектируются и элементы питательной среды (в).

Через 30 минут клетки начинают терять свою выпуклую форму и начинают появляться небольшие «провалы» (рис. 17 д, е). Дальнейшее сканирование показывает, что постепенно их форма превращается в «лохань», края которой соответствуют мембране клетки (рис. 18). Это особенно хорошо видно в 3D изображении, представленном на рис. 18.

Фиксация клеток в спирте и формалине позволяет многократное сканирование клеток продолжительное время без видимых изменений морфологии клеток (рис.17. и рис.18 соответственно). Отчетливо видны ядра клеток в виде светлой области в

центре клетки, по краям которой видны контрастные области  $\approx 50\text{--}200$  нм. Эти области соответствуют местам внедрения МНЧ, которые вероятнее всего остались в мембране клетки (рис. 19). При этом наблюдается значительная разница в изменении морфологии поверхности клетки при внедрении «больших» (200 нм) и «маленьких» (27 нм) частиц (рис. 19 а и б соответственно).

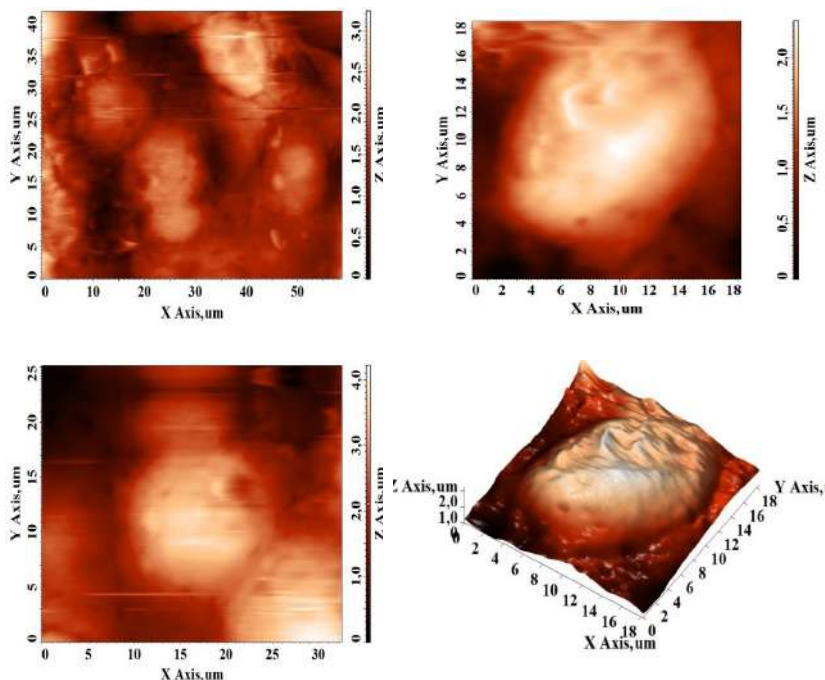


Рис. 17. АСМ-изображение живых клеток. Сканирование в жидкости.

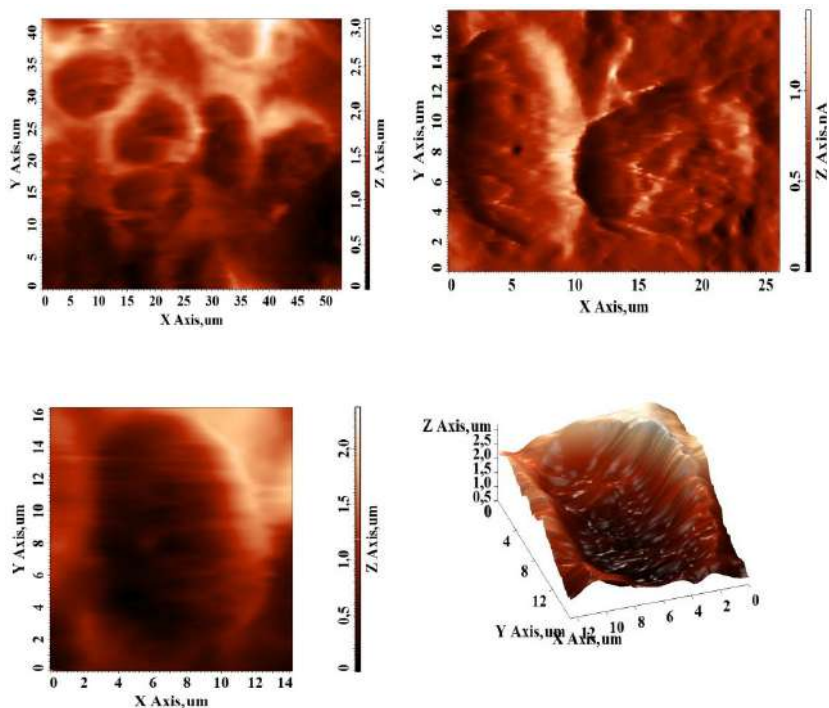


Рис. 18. 2D– изображение мертвых клеток Hela

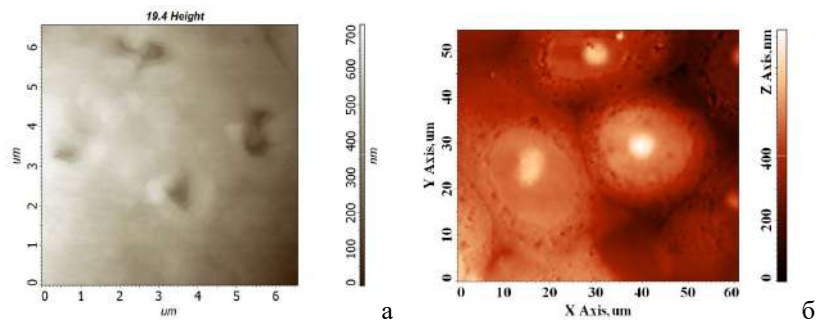


Рис. 19. ACM-изображение клетки Hela после внедрения магнитных наночастиц диаметром 200 нм (а) и 27 нм (б)

Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии получены данные о морфологии клеточной поверхности. Прослежена динамика изменения топологии поверхности клетки во времени от живой до мертвой. На поверхности клетки *Nela* постепенно появляются неровности и впадины, которые в конечном счете приводят к полному схлопыванию и изменению формы с объемной овальной до вогнутой. Прослежены образование дефектов мембране клетки вследствие проникновения магнитных наночастиц. Установлено, что МНЧ малого диаметра практически не оставляют дефектов на поверхности клеток, в то время как «большие» частицы приводят к образованию почти микронных дырок в поверхности мембраны клетки. Фиксация клеток в спирте и формалине позволяют проводить долгосрочные эксперименты по изучению морфологии клеток, что позволило установить преимущественное наличие наночастиц в их мембране.

### **3. Позиционирование магнитомеченных клеток с помощью магнитных пинцетов**

Микрофлюидные технологии и капельная микрогидродинамика предлагают уникальные возможности для разделения жидкости на объемы в нанолитровом или пиколитровом диапазоне и транспортировки на произвольные расстояния без дисперсии или перекрестного загрязнения. Более того, благодаря своей «конвейерной» архитектуре, в которой разные образцы следуют по одной и той же дорожке подряд, капельная микрогидродинамика позволяет проводить высокопроизводительные анализы с относительно простыми микрожидкостными конструкциями, по сравнению, например, с системами, в которых аликвотирование выполняется клапанами, встроенными в саму микрогидродинамичную систему. Благодаря микронным размерам каналов в микрофлюидных устройствах, жидкость с частицами или магнитными метками ведет себя не так, как в больших трубах. Таким потокам характерно ламинарное течение без турбулентности и увеличением вклада вязкого сопротивления в поведение потока из-за размера канала. Это позволяет двум потокам практически не смешиваться и отделять нуж-



ный поток частиц. К сожалению, способность эффективно очищать или извлекать интересные молекулы из сложной матрицы все еще отсутствует в функциях капельной микрогидродинамики.

В макроскопических методах использование суперпарамагнитных частиц и функционализированных МНЧ (microbeads – микрошариков) в качестве твердотельной мишени стало очень популярным: они могут связывать интересующий анализируемый компонент, удерживаться магнитом при удалении всплывающей жидкости и высвобождать интересующий компонент в вымываемом буфере. Этот процесс может быть мультиплексирован, например, с использованием нескольких магнитов на дне микротитровальных планшетов, но он по-прежнему страдает существенными ограничениями, в частности, из-за ограничений массопереноса, необходимости относительно больших объемов и плохого перемешивания.

В [29] сообщается, что проблему адресного захвата и перемещения можно решить с помощью программируемого «магнитного пинцета», который производит магнитный захват. Из-за множественных последовательностей улавливания-высвобождения частицы могут быть захвачены с чрезвычайно низким переносом надосадочной жидкости (менее 2%) между каплями объемом 80 нл или ниже (рис. 20).

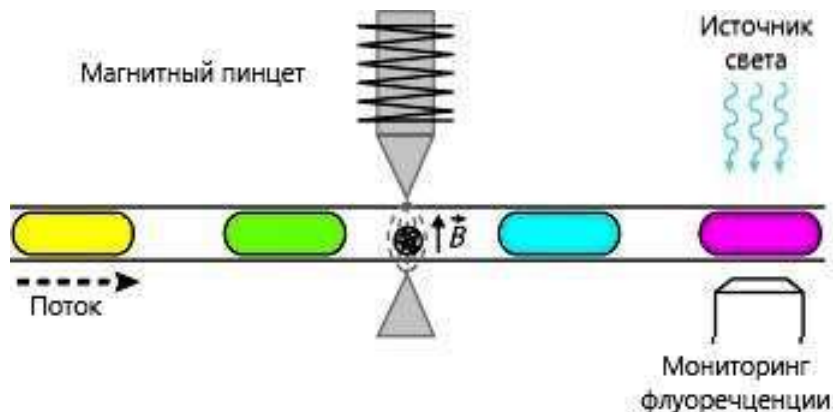


Рис. 20. Программируемый магнитный пинцет и капельное микрофлюидное устройство [29]



Магнитный пинцет, предложенный в [29] состоит из двух острых магнитных наконечников (сплавы AFK502 Imphy), обращенных друг к другу через микропробирку или гидрофобный микроканал. В зависимости от конфигурации каждый наконечник пинцета может быть активирован независимо с помощью магнитной катушки. Капля, содержащая магнитные частицы, переносится по трубопроводу жидкостью-носителем с постоянной скоростью потока около 0,02 мкл/с. Когда капля проходит через магнитный пинцет, взвешенные частицы притягиваются и образуют компактный кластер (рис. 21). Когда задний край заглушки достигает пинцета, магнитная сила, действующая на кластер бусинок (microbeads), деформирует границу раздела капле. Выше порога поля магнитная сила преодолевает межфазные силы, поддерживая сцепление капли, и капля, содержащая частицы меньшего размера, отделяется от исходной (рис. 21). Капля кластера удерживается в неподвижном состоянии с помощью магнитного пинцета до прибытия новой капли, которая спонтанно сливается с ней (рис. 21).

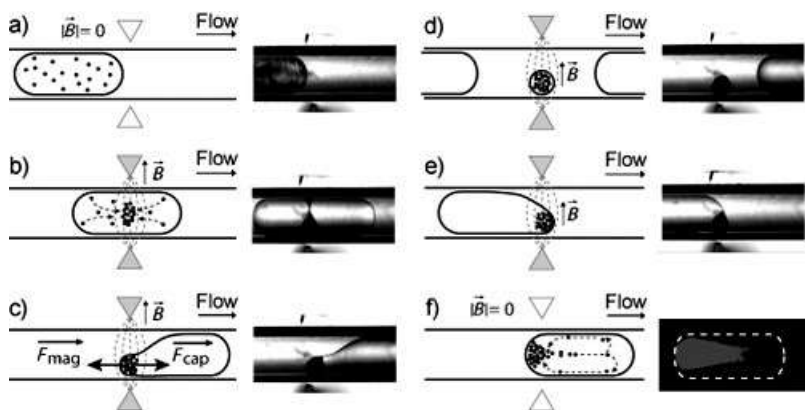


Рис. 21. Схема этапов перемещения МНЧ. Капилляр вставляется между магнитным пинцетом: а) взвешенные частицы, б) удержание частиц, в) деформация капли, г) извлечение МНЧ, д) МНЧ сливаются в новую каплю, е) повторная суспензия частиц. Треугольники, представляющие магнитный пинцет, становятся серыми в активированном состоянии и белыми в неактивном состоянии. Изображение (f) было записано с флуоресценцией, чтобы показать распределение шариков в капле [29].

При этом магнитное поле может поддерживаться во время прохождения одной (или нескольких) ополаскивающих капель. После слияния жидкость, первоначально окружающая кластер частиц, растворяется в капле, в то время как частицы остаются в магнитной ловушке. С помощью этой процедуры часть остаточной жидкости, содержащейся в заполнителе и на его поверхности, дополнительно удаляется с помощью капли (капель) для полоскания. В другом случае, магнитное поле может быть удалено после слияния новой капли с агрегатом, чтобы повторно суспендировать частицы (рис. 21). Это обеспечивает активное перемешивание микрогранул внутри всей капли благодаря рециркуляционным потокам и позволяет изменять время инкубации, регулируя скорость потока и расстояние между пинцетом. Таким образом, этот метод хорошо адаптирован к этапам, включающим кинетически контролируемую реакцию на поверхности микрогранулы.

Ещё один метод позиционирования магнитомеченных клеток с помощью магнитных пинцетов – система аликвотирования (рис. 22) включает в себя робота-дозатора, генерирующего капли из микротитрационного планшета (или любого другого контейнера для образцов) под двойным слоем масла и водного промывочного раствора.

Цепочки капель, содержащих реагенты, из любой лунки можно приготовить путем последовательной аспирации, и размер каждой капли также можно настроить независимо, адаптируя время аспирации. Затем цепочку капель (или серию из нескольких цепочек капель) с постоянной скоростью проталкивают в анализирующий рычаг с помощью магнитного пинцета (рис. 22).

Магнитный пинцет по сравнению, например, с гидродинамическим расщеплением микрогранул дает более высокую эффективность извлечения, но он включает более сложный физический процесс, основанный на тонком балансе между магнитными, межфазными и гидродинамическими силами. Альтернативой такому позиционированию и возможностью работать с одной клеткой, ДНК и тд могут стать магнитные пинцеты микропроводов (рис. 23) [30-32].

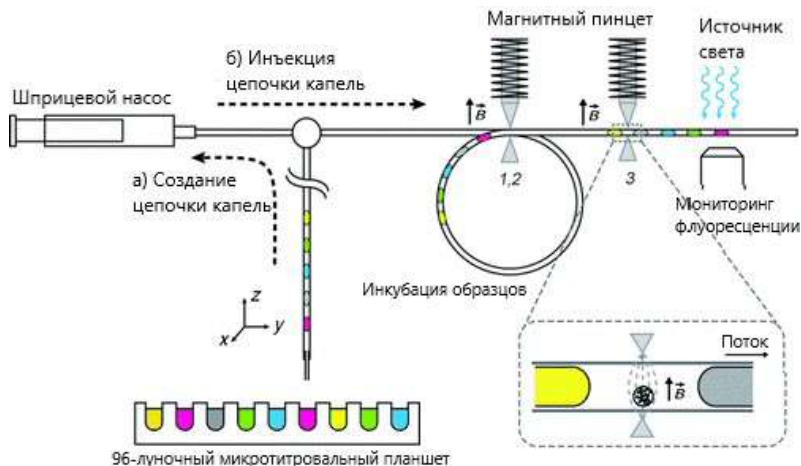


Рис. 22. Общий вид устройства. а) в режиме отбора проб шприцевой насос в сочетании с хуз-ступенью и трехходовым клапаном последовательно отсасывает капли из разных лунок микротитрационного планшета, разделенных масляными пробками, и сохраняет эту цепочку каплей в левом плече капилляра. Сверху колодцы имеют масляную пленку, чтобы избежать испарения и перекрестного загрязнения. б) В режиме анализа эта цепочка каплей проталкивается с постоянной скоростью через систему, которая представляет собой два магнитных пинцета и дополнительную петлю вокруг первого пинцета для создания двух независимых зон инкубации [29].

Использование магнитного пинцета позволяет не косвенно, а прямо из эксперимента оценить свойства ДНК под действием приложенного напряжения или кручения. Магнитные пинцеты способны напрямую манипулировать одной молекулой ДНК, напрямую измерять эластичность отдельной молекулы ДНК [31-32]. В Институте проблем химической физики РАН развивается направление разработки ферромагнитных микропинцетов, позволяющих осуществлять захват, перенос и открепление клеток, содержащих функционализированную наночастицу [3-6]. Схематически идея захвата и перемещения магнитомеченных клеток с помощью магнитного пинцета приведена на рис. 24.

## Магнитные пинцеты на основе микропроводов

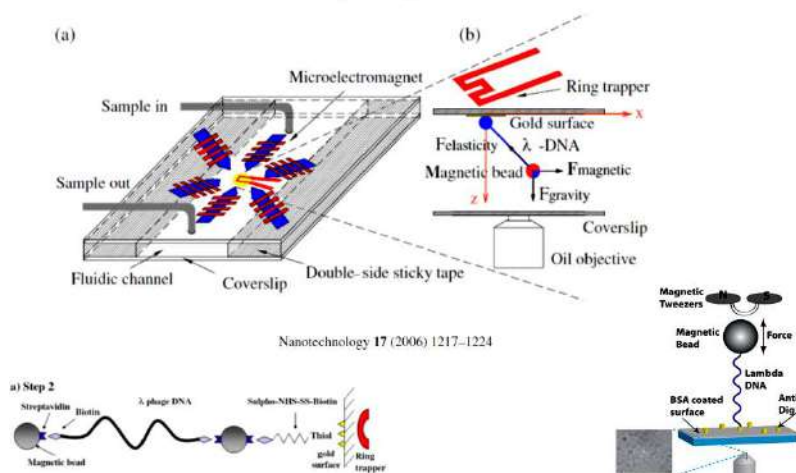


Рис. 23. Принципиальная схема использования магнитного пинцета для исследования ДНК [32]



Рис. 24. Схема манипулирования магнитомечеными клетками с помощью магнитного пинцета

В качестве зонда манипулятора выступает заостренный магнитный микропровод (рис. 24), размер которого сравним с отдельными клетками, мечеными ферромагнитной частицей (микрогранулой). В качестве платформы может быть выбрана как микрофлюидный планшет, так и спинтроническая платформа (например,  $\text{CoFeB}/\text{Ta}/\text{CoFeB}$ ), которая дополнительно позволяет оценить количество мертвых и живых клеток [33]. Однако свойства микропинцета должны отвечать определенным требованиям.

#### 4. Функциональные свойства $\text{FeCoB-DyPr}$ микропроводов

Сплавы RE-TM-B (RE- редкоземельный металл, TM – переходный металл, B – бор) благодаря высокому разнообразию формирующийся фаз в процессе кристаллизации, являются идеальными кандидатами для создания на их основе магнитных микропинцетов и манипуляторов, для которых настройка функциональных свойств возможна путем изменения доли кристаллической и аморфной фазы. Высокая коэрцитивная сила и остаточная намагниченность редкоземельных сплавов, на порядок большая магнитострикция, чем в переходных металлах, обещает значительный рост магнито-импедансного эффекта и соответствующей чувствительности вышеупомянутых сенсоров, основанных на магнитострикции. Магнитотвердость и высокая коэрцитивность этих сплавов обеспечивается присутствием тетрагональной фазы  $(\text{R})_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$  (R-редкоземельный металл), называемой 2-14-1, с 4-мя формульными единицами на элементарную ячейку [34].

В первом приближении коэрцитивность спеченных магнитов материала показывает линейную зависимость от первой константы магнитной анизотропии  $K_1$ . Однако, если попытаться вычислить коэрцитивную силу  $H_c$ , приравнявая ее к полю анизотропии  $H_a$ :

$$H_a = 2K_1/M_s, \quad (1),$$

полученное значение может превысить экспериментальное на несколько порядков. Это явление называется парадоксом Брауна. Парадокс объясняют наличием различных дефектов или микроскопических несовершенств материала, оказывающих влияние на зависимость  $H_c$  от  $H_a$ . Для их учета вводится «коэффициент

Кронмюллера»  $\alpha$ , на который домножается рассчитанное поле анизотропии  $H_c = \alpha Na$ . Коммерческие поликристаллические магниты имеют  $\alpha \sim 0.2$ . Намагниченность тонкого слоя, расположенного по границам зерен (межзеренная фаза) принимается в качестве критического фактора, определяющего коэрцитивную силу и коэффициент  $\alpha$  поликристаллических магнитов.

Промышленное получение Nd-Fe-B магнитов осуществляется жидким спеканием (liquid sintering) при 950-1100°C, непосредственно после которого магниты обладают низкой коэрцитивностью  $\sim 0.8-0.9$  Тл. Изотермический отжиг ( $\sim 520-600$  °C) повышает коэрцитивность до 1.17 Тл ( $\sim 30\%$ ), за счет формирования непрерывной межзеренной фазы, богатой неодимом и содержащей до 65% железа и кобальта. В оптимально отожженных спеченных магнитах зерна  $Nd_2Fe_{14}B$  фазы связаны обменным взаимодействием через тонкую ( $\sim 3$  нм) аморфную ферромагнитную межзеренную фазу  $Nd_{29.9}Fe_{65.8}B_{3.1}Cu_{1.2}$ . Тем не менее, ферромагнитность фазы оказывает слабое сопротивление движению доменных стенок при перемагничивании. При добавке галлия  $Fe_{77.6}R_{14.8}B_{5.1}Cu_{0.1}Ga_{0.5}$  коэрцитивность составила  $\sim 1.8$  Тл (размер зерна  $\sim 5$  мкм), у межзеренной фазы улучшалась смачиваемость. Более того, неферромагнитность аморфной фазы  $Nd_6Fe_{13}Ga$ , ухудшая обменное взаимодействие, подавляет каскадное распространение магнитных доменов в ходе перемагничивания [35]. Поэтому, для повышения коэрцитивной силы стремятся подавить рост фаз мягких ферромагнетиков при комнатной температуре  $(PrDy)_1(FeCo)_2B$  (фаза 1-2) и  $(PrDy)_1(FeCo)_4B_4$  (фаза 1-4-4) [34].

Коэрцитивная сила, в отличие от поля анизотропии, с повышением температуры падает нелинейно. Выражение  $H_c = \alpha Na - N_{eff}M_s$  такое расхождение однозначно не объясняет [34]. Предположительно, ранее упомянутый параметр  $\alpha$ , описывавший дефекты материала, имеет температурную зависимость, так как намагниченность границ зерен находится в другой температурной зависимости, нежели фаза  $Nd_2Fe_{14}B$ . Сниженная намагниченность границ зерен предполагает линейную температурную зависимость  $H_c$ , что наблюдалось при использовании эвтектических сплавов в горячепрессованных магнитах [34].

Гипотетический магнит с наилучшей производительностью обладает наибольшим параметром  $\alpha$  и наименьшим фактором

размагничивания  $N_{eff}$ . Параметр  $\alpha$  улучшают формированием неферромагнитной фазы, изолирующей зерна 2-14-1. Традиционно  $N_{eff}$  снижают путем уменьшения размера зерен 2-14-1. Однако ниже микронного масштаба межзеренная фаза становится ферромагнитной. Использование эвтектических Nd-HRE-(Cu,Al) (HRE - heavy rare-earth, тяжелые редкоземельные металлы) сплавов обеспечивает равномерность распределения межзеренной фазы. Потери 10–15 % коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в готовых изделиях связаны с вытеснением главной фазы 2-14-1 побочными фазами. К побочным, второстепенным относятся фазы 1-4-1 ( $RE(Fe,Co)_4B$ ,  $P6/mmm$ ,  $n = 1$ ), 1-2-2 ( $RE(Fe,Co)_2B_2$ ,  $I4/mmm$ ,  $n = 2$ ), 1-3 ( $REFe_3$ ,  $R3m$ ,  $n = 9$ ) [36].

Спеченные магниты RE-TM-B, в частности не только  $Nd_2Fe_{14}B$ , но и  $PrDyFeCoB$  являются последним поколением магнитов со сверхвысокой магнитной энергией и большим значением коэрцитивной силы (рис.25). Ступеньки на петле гистерезиса говорят о наличии двух фаз магнитомягкой, которая насыщается в слабых полях и магнито жесткой с большой коэрцитивной силой. Коэрцитивная сила в таких магнитных достигает 1-2 Т при комнатной температуре. Многостадийный процесс спекания, текстурирования, намагничивания приводит к формированию зернистой структуры с микронными размерами зерен и высокой степени доли кристалличности, что утрудят движение доменных стенок (рис. 26).

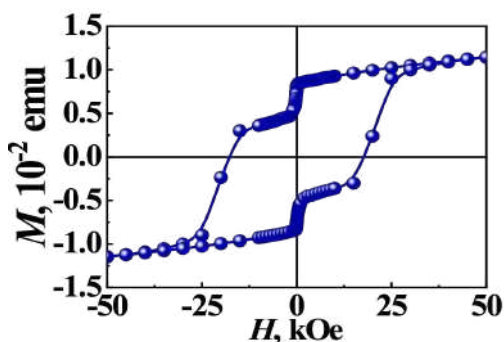


Рис. 25. Магнитный гистерезис сплава FeCoB-DyPr, полученный при 150 К

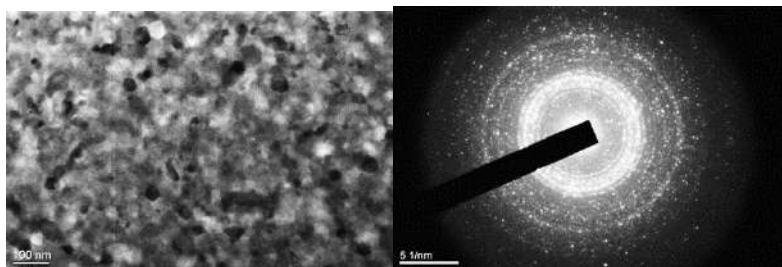


Рис. 26. Изображения поликристаллической структуры образцов после вакуумного отжига, и соответствующая электронограмма

В магнитных микропроводах их цилиндрическая форма и сильная поперечная анизотропия способствуют движению доменных стенок со скоростью, превышающей 1 км/с, что обуславливает процесс быстрого и практически мгновенного перемагничивания аморфных магнитно-бистабильных микропроводов. Повышенная напряженность или рост окружающей температуры улучшают быстротечность этого процесса, заставляя доменные границы двигаться быстрее. В случае вязкой среды для описания динамики доменных границ используется выражение:

$$v = S(H - H_0), \quad (2)$$

где  $S$  – подвижность, которая определяет скорость движения доменной границы,  $H_0$  – минимально необходимое критическое поле, ниже которого доменная граница сохраняет неподвижность. Подвижность,  $S$ , определяется соотношением:

$$S = 2\mu_0 Ms / \beta, \quad (3)$$

где  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $Ms$  – намагниченность насыщения,  $\beta$  – параметр затухания доменной границы. Аморфный характер микропровода порождает высокое электросопротивление, сводящее затухание за счет вихревых токов к минимуму [37].

В нашей работе из сплава PrDyFeCoV были получены аморфные микропровода методом сверхбыстрого охлаждения расплава (метод экстракции висящей капли из расплава (ЭВКР)). Ферромагнитный сплав PrDyFeCoV получали расплавлением ферробора и кобальта в керамическом тигле с последующим до-



бавлением Pr и Dy. Охлажденный расплав PrDyFeCoB измельчался в порошок, который формировался в призму и спекался в индукционной печи при 1140 °С и вакууме  $10^{-5}$  Торр. При методе ЭВКР создается локальный нагрев и на конце призмы формируется капля расплава, которая затем попадает на вращающийся с постоянной скоростью (линейная скорость 30-40 м/с) латунный барабан с водяным охлаждением и быстро охлаждается (рис. 27).

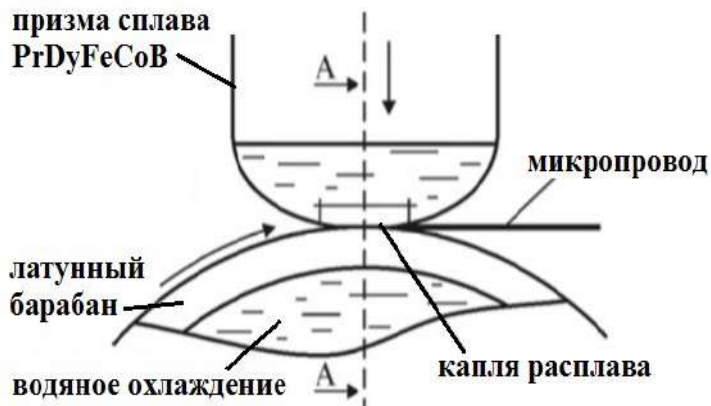


Рис. 27. Формирование микропровода методом ЭВКР

Вариации режима охлаждения капли расплава приводят к изменению формы поперечного сечения микропровода (рис. 28). При изменении скорости охлаждения капли расплава были получены микропровода шириной 20-120 мкм и длиной 10-100 мм (рис. 28). Установлено, что форма поперечного сечения микропровода главным образом зависит от вязкости и поверхностного натяжения расплава в момент его застывания [38].

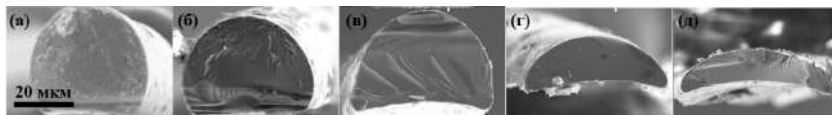


Рис. 28. Изображения поперечного сечения микропроводов различной формы в сканирующем электронном микроскопе. Скорость вращения цилиндра уменьшается от (а) к (д) в пределах 55 – 20 м/с.

При этом, в зависимости от условий кристаллизации можно получать аморфные микропровода DyPrFeCoV без ядра и оболочки, лишь с небольшой долей кристаллических нановключений, а также микропровода с кристаллическим ядром из  $\alpha$ -Fe и аморфной оболочкой ферромагнитного сплава DyPrFeCoV (рис. 29).

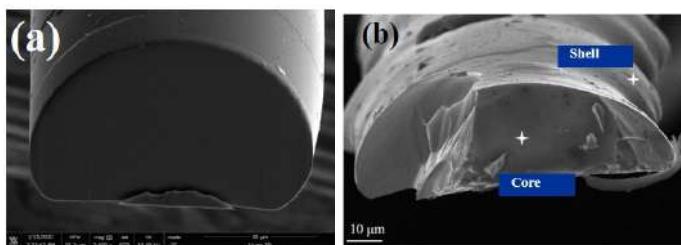


Рис. 29. Микропровод DyPrFeCoV однородный по составу без ядра и оболочки (а) и с кристаллическим ядром и аморфной оболочкой (б)

В цилиндрических микропроводах «ядро-оболочка»  $\alpha$ -Fe/DyPrFeCoV с легкой осью намагниченности, направленной вдоль оси микропровода, обнаружены домены с радиальной намагниченностью методом магнитооптических индикаторных пленок (МОИП) [39]. Метод МОИП основан на магнитооптическом эффекте Фарадея, который заключается в повороте плоскости поляризации линейно поляризованного света при его прохождении через оптически неактивное вещество, расположенное в магнитном поле. Микропровод крепился на предметном столике поляризационного микроскопа. Расположенные сбоку предметного столика катушки Гельмгольца создавали однородное магнитное поле, направленное вдоль длинной оси микропровода. В качестве оптически неактивной среды использовалась ферригранатовая пленка, проявлявшая поверхностные магнитные поля рассеяния от образца. В отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность ферригранатовой индикаторной пленки лежала в ее плоскости. При появлении магнитных полей рассеяния, создаваемых микропроводом, нормальная компонента намагниченности визуализировалась отклонением намагниченности пленки иттрий-железного граната от плоскостной ориентации. В зависи-

мости от угла поворота, изменяется интенсивность света на анализаторе поляризационного микроскопа, тем самым порождались темные и светлые контрасты областей с разной направленностью вектора намагниченности. Противоположная намагниченность доменов микропровода представлялась в виде черных и белых контрастов на МОИП-изображении (рис. 30 а) в случае, если магнитное поле было направлено вдоль микропровода. Если магнитное поле было направлено перпендикулярно главной оси, то магнитная картина меняла свой характер на (рис. 30 б).

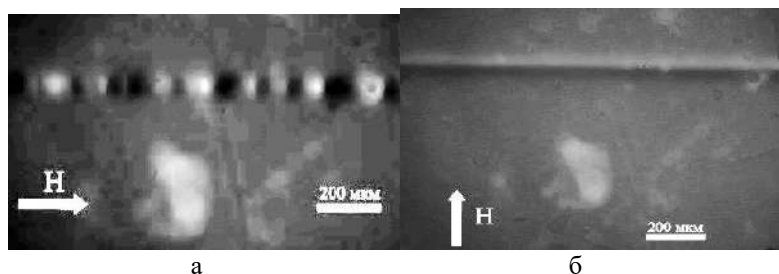


Рис. 30. МОИП-изображения микропроводов в продольном (а) и поперечном (б) магнитном поле.

Согласно современным представлениям, ферромагнитные микропровода обладают магнитной структурой состоящей из ядра, в котором присутствуют крупные цилиндрические домены, намагниченные вдоль оси микропровода (рис. 31), и кольцевого слоя, так называемой оболочки, состоящей из меньших доменов, направление магнитного момента которых зависит от константы магнитострикции [40]. На толщину этой оболочки оказывает влияние множество факторов таких, как состав металлического ядра, геометрия образца, магнитоупругая анизотропия и анизотропия формы. Значительный вклад в магнитоупругую анизотропию вносят внутренние напряжения, которые неизбежно возникают в процессе изготовления микропроводов и обуславливаются разницей в коэффициентах теплового расширения металлического ядра и оболочки. Вследствие неоднородного распределения остаточных внутренних напряжений и магнитострикции, приготовленные аморфные сплавы способны обладать сложной магнитной доменной структурой. При этом считается, что в микро-

проводах с положительной константой магнитострикции, магнитная структура оболочки содержит домены с радиальной формой намагниченности (рис. 31 а). В противном случае оболочка содержит магнитные домены с круговой ориентацией намагниченности (рис. 31 б).



Рис. 31. Модели доменной структуры микропроводов с положительной (а) и отрицательной (б) константами  $\lambda$  магнитострикции, стрелки указывают направление намагниченности доменов

Спонтанная «магнитная модуляция», возникающая в виде радиальных поверхностных доменов с перпендикулярным направлением намагниченности, может быть использована в магнитных манипуляторах для перемещения магнитомеченных клеток и биомолекул. Оптимизация магнитостатической энергии возможна благодаря подбору геометрических параметров микропровода по отношению к толщине доменной стенки. Современные методы создания искусственной магнитной модуляции ограничены ростом проволок в порах с переменным диаметром [41] и неравномерностью стеклянной оболочки, покрывающей железные микропровода [42]. В то время как в микропроводах на основе многокомпонентного сплава DyPr-FeCoB контроль обменного смещения, прямоугольности петли гистерезиса, величины коэрцитивной силы и полей перемагничивания возможен путем варьирования их фазового состава, диаметра микропровода, доли аморфности и кристалличности в нем [43]. Аморфные микропровода характеризуются узкой петлей гистерезиса (рис. 32). Насыщение наблюдается в малых полях, поэтому петля имеет прямоугольную форму (рис. 32).

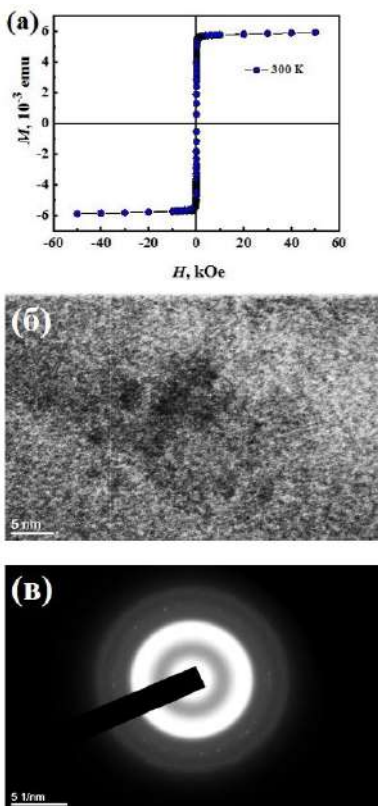


Рис. 32. Магнитный гистерезис аморфного микропровода (а), его структура (б) и электронограмма (в), полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

Снижение присутствия кристаллической структуры в аморфных материалах приводит к уменьшению вклада магнитокристаллической анизотропии [44]. Следовательно, многодоменность и магнитные свойства аморфных магнитных материалов в основном зависят от вызванных энергией магнитоупругой анизотропии внутренних напряжений. При приготовлении микропроводов DyPr-FeCoB, производится почти мгновенное охлаждение, порождающее внутренние напряжения, которые в свою очередь повышают энергию магнитоупругой анизотропии. Природа, величина и распределение замороженных напряжений в аморфном

состоянии сильно зависят от параметров охлаждения и морфологии сплава. Поэтому сплав FeCoB-DyPr не случайно был подобран для создания микропроводов, которые являются прототипами магнитных пинцетов.

## **5. Химический дизайн магнитных пинцетов на основе PrDyFeCoB и определение силы притяжения**

Стратегия создания магнитного пинцета включает в себя: подбор магнитного материала, который бы создавал необходимое магнитное поле и характеризовался биосовместимостью; дизайн формы микропровода для максимизации магнитной силы [4, 45]; разработку процесса прикрепления/отсоединения ферромагнитных объектов [46, 47]. Проблему регулируемого открепления частиц обычно решают с помощью электромагнитных микрокатушек, которые управляют величиной намагниченности микропровода.

С использованием микроэлектромагнитной матрицы возможна манипуляция не только наночастицами, но и биологическими клетками [48]. Однако катушки имеют ограничения по току и создаваемому им магнитному полю, что заметно усложняет конструкцию и увеличивает стоимость магнитного пинцета. В литературе часто встречаются предложения использовать в качестве магнитных пинцетов микропровода на основе переходных металлов, выращенные методом Улитовского-Тейлора в стеклянной оболочке. Недостатком использования магнитных пинцетов на основе таких микропроводов является плохо контролируемая намагниченность. В качестве зондов манипулятора, способного перемещать субмикронные объекты без механических воздействий, исключительно с помощью магнитного поля, могут выступать разработанные нами двухфазные микропровода с ферромагнитным ядром  $\alpha$ -Fe и ферритмагнитной оболочкой PrDyFeCoB [3-7]. Микропровода  $\alpha$ -Fe/PrDyFeCoB обладают высокой намагниченностью насыщения  $M_s$ , что увеличивает силу захвата микрочастицы. Достижение максимальных значений магнитной силы возможно путем адресного химического травления оболочки и ядра, состоящих из разных материалов, и изменения формы микропровода.

Для химического дизайна микропроводов использовали кислоты  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также смеси кислот  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3),  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1:1). В ходе эксперимента одиночный микропровод одним концом погружали в химический растворитель с температурой  $60^\circ\text{C}$  на 5 с. Далее подвергался промывался в дистиллированной воде и сушился при комнатной температуре.

При использовании смеси кислот  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3),  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1:1), а также кислоты  $\text{HNO}_3$  были получены микропровода с вершиной, близкой к параболической форме. Растворение в кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , не позволило достичь конусообразной геометрии. Поскольку растворимость аморфной оболочки  $\text{PrDyFeCoB}$  была выше, чем растворимость кристаллического ядра  $\alpha\text{-Fe}$  в кислотных смесях  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3),  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{HNO}_3$ , селективное травление привело к истончению конца микропровода до радиуса  $\sim 1$ , 1.8 и 0.75 мкм соответственно. Можно предположить, что ядро микропровода растворяется быстрее оболочки в результате протекания следующих химических реакций:



Вероятнее всего, железное ядро микропровода пассивируют группы  $\text{OH}$  в концентрированных кислотах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что способствует образованию параболической вершины. В наших экспериментах мы получили близкую к параболической форму наконечника микропровода (рис. 33).

Максимальная сила, удерживающая магнитные частицы, зависит от максимально достижимого градиента поля вблизи конца микропровода. В [57] для параболической формы магнита предложен способ вычисления оптимального расстояния от наконечника до частицы, при котором существует достаточно сильный градиент. Это позволило оценить градиент поля магнитного потока  $\nabla B$  и его зависимость от расстояния по параболической оси  $r$  по формуле:

$$\nabla B(r) = \frac{4\mu_0 M_s \beta}{(4\beta r + 1)^2}, \quad (1)$$

где  $M_s = 6.3 \cdot 10^5$  А/м – намагниченность насыщения, определенная из измерений на SQUID магнетометре,  $\beta \sim 10^6 \text{ м}^{-1}$  – постоянный коэффициент в уравнении параболы  $y(R) = \beta R^2$ ,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  (Тл м)/А – магнитная проницаемость вакуума.

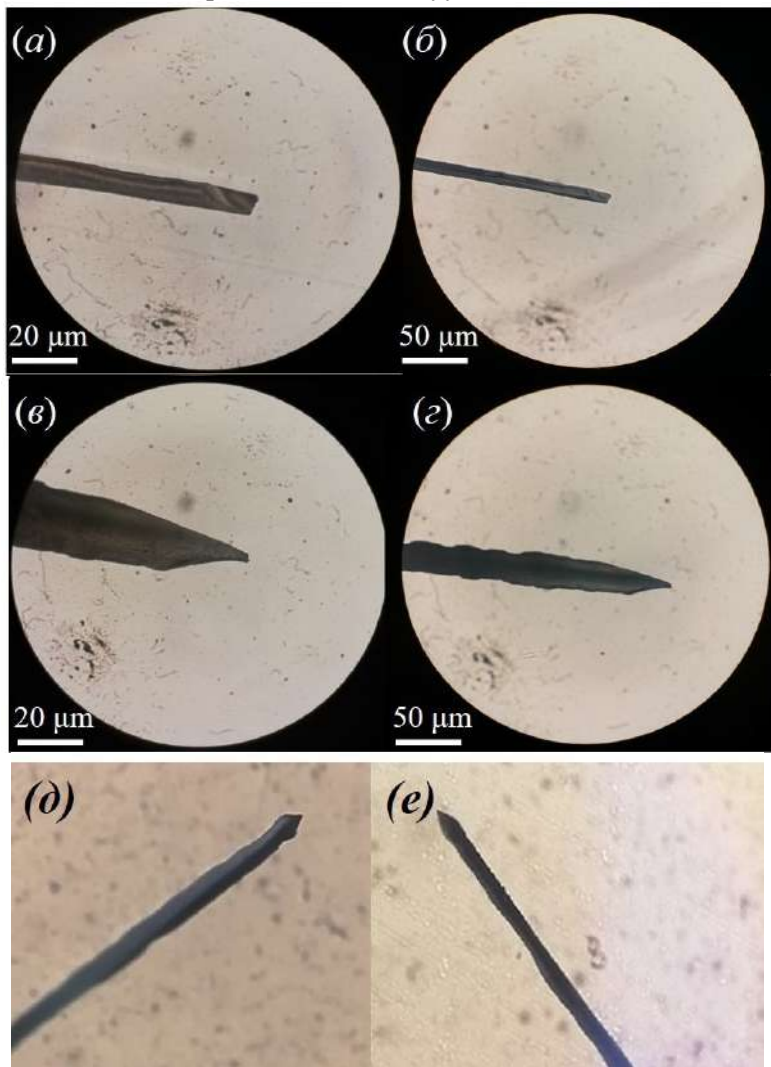


Рис. 33. Микропровода: а, б – исходные, в, с, д, е – после химического дизайна



Выражение (1) действительно для однородно намагниченного материала, поэтому мы пренебрежем неоднородной намагниченностью, соответствующей намагниченностям ядра и оболочки. Согласно [57], максимальный градиент для параболического магнита может быть достигнут при  $R = 1/4\beta = 0.25$  мкм. Выражение (1) приводит к  $\nabla B = \mu_0 M_{1s} / (4\beta R^2) = 0.61 \cdot 10^5 - 3.52 \cdot 10^5$  Тл/м. Градиент магнитного потока на конце микропровода заметно выше, чем тот, о котором сообщалось в [44], из-за повышенной намагниченности насыщения в редкоземельных микропроводах. Значение градиента магнитного поля до  $\sim 3.25 \cdot 10^5$  Тл/м, обнаруженное вблизи конца одиночного микропровода, очень близко к максимальным градиентам, достигнутым в массивах микропроводов  $\sim 10^6$  Тл/м в литературе [44–47] и достаточно для «улавливания» диамагнитных частиц с малой восприимчивостью. Амплитуда силы захвата магнито-меченной клетки зависит от достижимого градиента поля и намагниченности пинцета, что также накладывает ограничения на свойства материала микрогранулы. Требуется выбрать подходящие материалы (например, железо или сплавы кобальта с железом), которые имеют высокую намагниченность насыщения и высокую магнитную восприимчивость. Дальнейшее увеличение силы зависит от оптимизации градиента поля. Высокая плотность магнитного потока у вершины пинцета (полюса) сильно выходит за его пределы, что приводит к высокому градиенту поля. Максимально достижимый градиент поля зависит как от намагниченности насыщения материала полюса, так и от геометрии наконечников полюсов. Параметры магнитного пинцета на основе PrDyFeCoV оптимальны для работы с микронными клетками, даже без магнитной метки (рис. 34).

Для визуализации градиента магнитного поля у вершины заостренного микропровода применялся метод магнитооптических индикаторных пленок (МОИП) [13]. При появлении магнитных полей рассеяния, создаваемых микропроводом, визуализировалась нормальная компонента намагниченности. В зависимости от угла поворота поляризованного света детектировались темные и светлые контрасты на МОИП изображении (рис. 35).

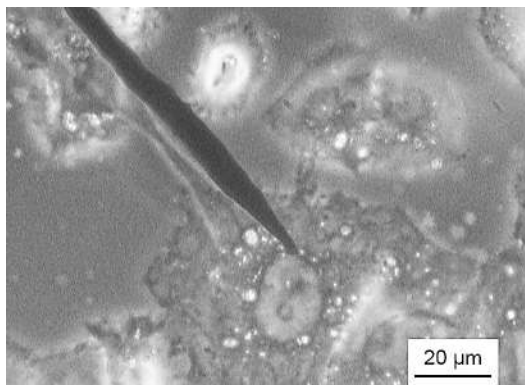


Рис. 34. Оптическое изображение магнитного микропинцета и клетки Hela

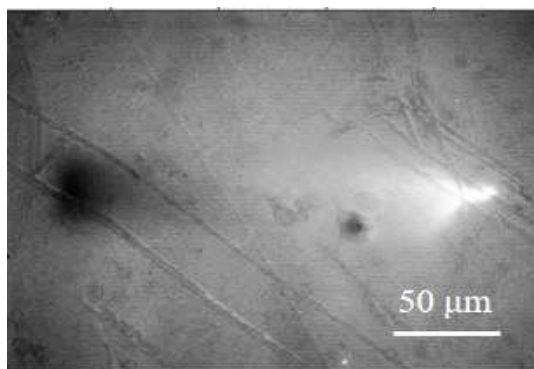


Рис. 35. Изображение доменной структуры в микропроводе с заостренной вершиной

Для контролируемого прикрепления-открепления микрогранул и магнитомеченных клеток удобно использовать четыре магнитных состояния магнитного пинцета, переключаемых внешним однородным магнитным полем (рис. 36).

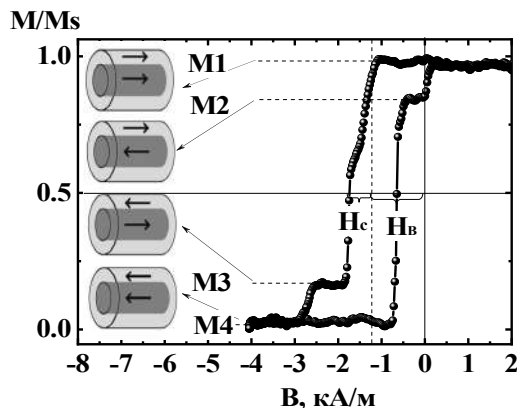


Рис. 36. Гистерезис угла поляризации света, пропорционального поверхностной намагниченности, полученный методом МОЭК (Магнитооптического эффекта Керра) в центре микропровода. Четыре уровня соответствуют различным магнитным моментам микропровода  $\alpha\text{-Fe/DyPrFeCoB}$  (показаны пунктирными линиями). На вставке показаны соответствующие эскизы с взаимными ориентациями магнитного момента ядра  $\alpha\text{-Fe}$  и оболочки  $\text{DyPrFeCoB}$ .

Таким образом, оптимизирован состав микромагнитов для получения наибольшей магнитной силы, стабильности магнитных свойств по времени и температуре, а также химической устойчивости микропинцетов к агрессивному окружению, что свидетельствует о большом потенциале  $\text{DyPrFeCoB}$  микропроводов в качестве магнитных пинцетов.

## 6. Манипулирование магнитными частицами и биологическими объектами с помощью магнитных пинцетов

На рис. 37 а представлена ферромагнитная микрочастица  $\text{PrDyFeCoB}$  диаметром  $\sim 1$  мкм и весом  $\sim 200$  пН, захваченная концом микропровода, заранее намагниченным в поле  $7,96$  кА/м.

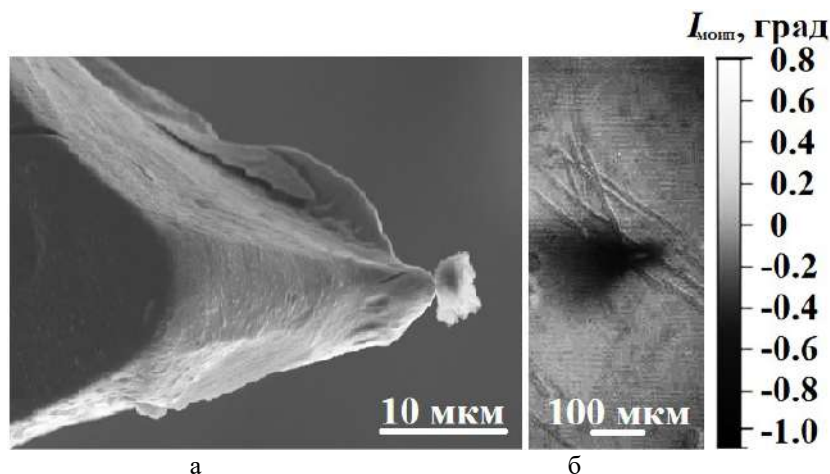


Рис. 37. Растрово-электронное микроскопическое (РЭМ) изображение конусообразного конца микропровода, предварительно намагниченного в поле  $\sim 7,96$  кА/м с захваченной микрочастицей  $\text{PrDyFeCoB}$  размером  $\sim 1$  мкм (а). Визуализация распределения намагниченности на конце размагниченного микропровода без микрочастицы, полученного методом МОИП (б).

На рис. 37 б приведена визуализация распределение поперечной составляющей намагниченности параболического конца микропровода  $\alpha\text{-Fe/PrDyFeCoB}$ , полученная методом МОИП. Из рисунка видно, что намагниченность микропровода сконцентрирована в остром конце микропровода в соответствии с расчетом магнитного потока в магните параболической формы [44], наиболее близкой к форме вершины микропровода в наших экспериментах. Большой градиент магнитного поля вблизи кончика микропровода является необходимым условием захвата магнитных микрочастиц и магнитомеченных биологических объектов. Значение градиента магнитного поля вблизи конца микропровода  $\sim 3.25 \cdot 10^5$  Тл/м достаточно даже для воздействия на биологические процессы внутри клеток, а также на группы клеток без магнитных маркеров. Например, пороговое значение градиента магнитного потока  $\nabla B$  составляет: для позиционирования и магнитно-ассистированной миграции мезенхимальных стволовых клеток –  $10^5$ – $10^6$  Тл/м, для включения/выключения канала в клетках

с механочувствительными ионными каналами –  $10^3$  Тл/м, для фиксации опухоли из обогащенных железом раковых клеток –  $10_4$ – $10^5$  Тл/м, для магнитно-вспомогательного деления раковых клеток с низким натяжением мембран –  $10^3$ – $10^5$  Тл/м, для изменения пути дифференцировки и экспрессии генов мезенхимальных стволовых клеток –  $10^2$  Тл/м, для эндоцитоза с магнитной поддержкой клеток РС-3 и фибропластов –  $10^2$ – $10^3$  Тл/м, для набухания клеток моноцитарной лейкемии ТНЗ-1 –  $10^3$  Тл/м [49]. Химическое заострение конца микропровода приводит к возрастанию магнитного потока на три порядка. Соответствующая магнитная сила микропровода  $F = m \nabla B = 152.5$ – $880$  пН ( $m$  – намагниченность частицы), действующая на микрочастицу из того же материала радиусом  $\sim 1$  мкм, очень близка к ультравысокому градиенту  $\sim 10^6$  Тл/м, экспериментально обнаруженному вблизи наконечников редкоземельных микропинцетов, изготовленных дорогим литографическим методом [49,50]. Максимальное расстояние  $r = 12,98$  мкм для микропровода ограничивающее способность пинцета удерживать частицу весом 200 пН, было получено при учете обратно пропорциональной зависимости магнитной силы от расстояния между частицей и пинцетом  $F = m \mu_0 M_S / r$ . Эта оценка была проверена экспериментально при отдалении одиночной микрочастицы на 5 мкм от наконечника микропровода, что является верхней границей активной зоны пинцета. Когда поле насыщения 7,96 кА/м предварительно приложено вдоль ядра микропровода, намагниченный микропровод захватывает частицу, в то время как в отсутствие магнитного поля наблюдается открепление частицы. В нашей работе мы реализовали возможность не только захвата, но и перемещения магнитных микрочастиц (рис. 38 а, в, д) и биологических объектов – ядер клеток Hela (рис. 38 б, г, е).

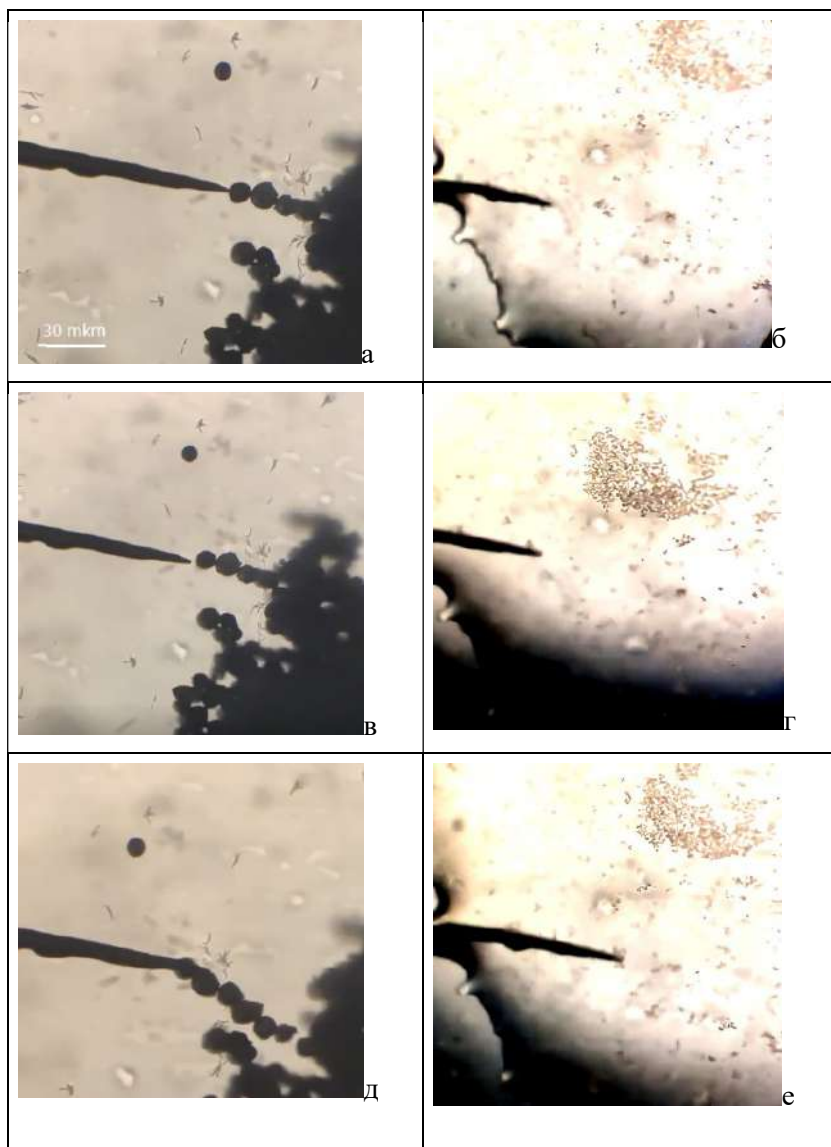


Рис. 38. Оптическое изображение магнитного микропинцета и микро-частиц (а, в, д) и ядра клеток Hela (б, г, е)

## Заключение

Задача анализа отдельных клеток и их адресного перемещения в работе решена с помощью магнитных пинцетов - микромагнитов, способных притягивать/перемещать за счет большого градиента магнитного поля достаточно «большие» объекты. Были созданы условия для микроманипулирования магнитными частицами и магнитомечеными клетками с помощью магнитного пинцета:

- подобраны микропровода FeCoB-DyPr с большой магнитной энергией;

- проведен химический дизайн микропроводов путем химического утонения конца микропровода в смеси кислот. Это приводит к конценрации магнитного потока у вершины микропровода и дает возможность захватывать и удерживать микрочастицу DyPrFeCoB размером 1 мкм в области  $\sim 5$  мкм. Значительный градиент магнитного поля (до  $\sim 3.5 \cdot 10^5$  Тл/м), создаваемый на конце микропровода, достаточен для воздействия на биологические процессы внутри клеток даже без магнитных маркеров;

- подобран тип ферромагнитных частиц для маркировки клеток, которые хорошо детектируются на флуоресцентном микроскопе и не являются цитотоксичными;

- получены экспериментальные подтверждения манипулирования магнитными частицами и магнитомечеными клетками в жидкости.

- показаны преимущества атомно-силовой микроскопии как мощного метода диагностики локальных морфологических изменений как отдельных биологических объектов – клеток, так и клеток магнитными наночастицами.

- прослежена динамика изменения топологии поверхности клетки во времени от живой до мертвой. На поверхности клетки Hela постепенно появляются неровности и впадины, которые в конечном счете приводят к полному схлопыванию и изменению формы. Прослежены образование дефектов мембране клетки в следствие проникновения магнитных наночастиц разного диаметра. Установлено, что МНЧ малого диаметра практически не оставляют дефектов на поверхности клеток, в то время как «большие» частицы приводят к образованию почти микронных

дырок в поверхности мембраны клетки. Фиксация клеток в спирте и формалине позволяет проводить долгосрочные эксперименты по изучению морфологии клеток, что позволило установить преимущественное наличие наночастиц в их мембране.

Автор признательна соавторам статей за полезные обсуждения и помощь в экспериментах.

*Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики АААА-А19-119092390079-8, при поддержке РФФИ (грант 20-32-70025 и грант 20-33-90256).*

### Список литературы

1. Kah D., Dürbeck C., Schneider W., Fabry B., Gerum R.C. High-Force Magnetic Tweezers with Hysteresis-Free Force Feedback // Biophysical Journal. 2020. Vol. 119. P. 15–23.
2. Kollmannsberger P., Fabry B. High-force magnetic tweezers with force feedback for biological applications // Review of Scientific Instruments. 2007. Vol. 78. P. 114301.
3. Koplak O.V., Morgunov R.B. Exchange bias and spin-reorientation transition in  $\alpha$ -Fe/PrDyCoFeB core/shell microwires // Materials Science and Engineering: B. 2021. Vol. 263. P. 114845.
4. Morgunov R.B., Koplak O.V. Focused magnetization in sharpened rare-earth microwires with four switchable magnetic states // Materials Letters 2020. Vol. 273. P. 127954.
5. Morgunov R.B., Koplak O.V., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Valeev R.A., Talantsev A.D. Core-shell ferromagnetic microwires extracted from PrDyFeCoB and GdPrDy (FeCo)B melts. //Journal of magnetism and magnetic materials. 2020. Vol. 497. P. 166004.
6. Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Сидоров В.Л., Дремова Н.Н., Пашков И.В., Королёв Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Химический дизайн микропинцета на основе сплава DyPrFeCoB // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 3. С. 94–100.
7. Никифоров В.Н. Биомедицинские применения магнитных наночастиц // Наука и технологии промышленности. 2011. №1.
8. Cherukuri P., Glazer E.S., Curley S.A. Targeted Hyperthermia using nanoparticles // Advanced Drug Delivery Reviews. 2010. Vol. 62. P. 339–345.



9. Wu K., Wang J.-P. Magnetic hyperthermia performance of magnetite nanoparticle assemblies under different driving fields // *AIP Advances*. 2017. Vol. 7(5). P. 056327.
10. Nikiforov V.N., Filinova E.Yu. Biomedical applications of the magnetic nanoparticles. Wiley. 2009.
11. Туранская С.П., Кусяк А.П., Туров В.В., Горбик П.П. Взаимодействие магнитных наночастиц с клетками // *Поверхность*. 2013. Вып. 5(20). С. 227–246
12. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В., Использование магнитных наночастиц в биомедицине // *Бюллетень сибирской медицины*. 2008. № 2.
13. Gao X.H., Cui Y.Y., Levenson R.M., Chung L.W.K., Nie S.M. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots // *Nat. Biotechnol*. 2004. Vol. 22. P. 969–976.
14. Anani T., Rahmati S., Sultana N., David A. MRI-traceable theranostic nanoparticles for targeted cancer treatment // *Theranostics*. 2021. Vol. 11(2). P. 579–601. doi:10.7150/thno.48811.
15. Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y., Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications // *International Journal of Molecular Sciences*. 2013. Vol. 14(11). P. 21266–21305.
16. Adams G.P., Schier R., McCall A.M., Simmons H.H., Horak E.M., Alpaugh R.K., Marks J.D., Weiner L.M. High affinity restricts the localization and tumor penetration of single-chain fv antibody molecules // *Cancer Res*. 2001. Vol. 61(12). P. 4750–5.
17. Wang C.L., Cai X.H., Zhang L.J., He Z.M., Sheng F., Cheng J., Zhang Y., Chen B.A. Influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Combined with As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Adriamycin on Raji Cell Apoptosis and Autophagy // *Zhongguo Shi Yan Xue Ye Xue Za Zhi*. 2015. Vol. 23(5). P. 1318–24.
18. Li C., Li L., Keates A. Targeting cancer gene therapy with magnetic nanoparticles // *Oncotarget*. 2012. Vol. 3(4). P. 365–370.
19. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
20. Cheon J, Lee J.H. Synergistically integrated nanoparticles as multimodal probes for nanobiotechnology // *Acc. Chem. Res*. 2008. Vol. 41. P. 1630–40.
21. Liu Z., Kiessling F., Gatzjens J. Advanced Nanomaterials in Multimodal Imaging: Design, Functionalization, and Biomedical Applications // *Journal of Nanomaterials*. 2010. Vol. 15, doi:10.1155/2010/894303.

22. Swee Kuan Yen, Parasuraman Padmanabhan, Subramanian Tamil Selvan Multifunctional Iron Oxide Nanoparticles for Diagnostics // Therapy and Macromolecule Delivery. 2013. Vol. 3(12). P. 986–1003. doi: 10.7150/thno.4827.

23. Yu M.K., Park J., Jon S. Targeting strategies for multifunctional nanoparticles in cancer imaging and therapy // Theranostics. 2012. Vol. 2. P. 3–44.

24. Petrarca C., Poma A.-M., Vecchiotti G., Bernardini G., Niu Q., Cattaneo A.-G., Gioacchino M.-D., Sabbioni E. Cobalt magnetic nanoparticles as theranostics: Conceivable or forgettable? // Nanotechnology Reviews. 2020. Vol. 9. P. 1522–1538.

25. Poon C. K., Tang O., Chen X.-M., Kim B., Hartlieb M., Pollock C. A., Perrier S. Fluorescent Labeling and Biodistribution of Latex Nanoparticles Formed by Surfactant-Free RAFT Emulsion Polymerization // Macromolecular Bioscience. 2016. Vol. 17(10), P. 1600366, doi: 10.1002/mabi.201600366.

26. Sun M., Sun B., Liu Y., Shen Q.-D., Jiang S. Dual-Color Fluorescence Imaging of Magnetic Nanoparticles in Live Cancer Cells Using Conjugated Polymer Probes // Scientific Reports. 2016. Vol. 6(1). doi:10.1038/srep22368.

27. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Безверхний А.И., Дмитриев О.С. Магнетизм на острие иглы, [монография] // Научное электронное издание, ФГБОУ ВО "ТГТУ". 2018. № госрегистрации 0321802167.

28. Koplak O., Haziahmatova O., Litvinova L., Dmitriev O., Morgunov R. Effect of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microbeads on CoFeB/Ta/CoFeB magnetic switching and magnetic instabilities. Superlattices and Microstructures // 2018. V. 121. P. 23–32.

29. Ali-Cherif A., Begolo S., Descroix S., Viovy J.-L., Malaquin L. Programmable Magnetic Tweezers and Droplet Microfluidic Device for High-Throughput Nanoliter Multi-Step Assays // Angewandte Chemie International Edition. 2012. Vol. 51(43). P. 10765–10769.

30. Zhang, X., Rogowski, L.W. & Kim, M.J. Closed-loop Control Using High Power Hexapole Magnetic Tweezers for 3D Micromanipulation. J Bionic Eng. 2020. Vol. 17. P. 113–122, <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0009-4>

31. Zlatanova J., Leuba S. H. “Magnetic tweezers: a sensitive tool to study DNA and chromatin at the single-molecule level,” Biochem. Cell Biol. 2003. Vol. 81(3) P. 151–159.

32. Chi-Han Chiou, Yu-Yen Huang, Meng-Han Chiang, Huei-Huang Lee and Gwo-Bin Lee, "3-D Magnetic Tweezers for Investigation of Mechanical Properties of Single DNA Molecules," 19th IEEE International

Conference on Micro Electro Mechanical Systems. 2006. P. 142-145, doi: 10.1109/MEMSYS.2006.1627756.

33. Коплак О.В., Куницына Е.И., Аллаяров Р.С., Манжен С., Грановский Н.В., Моргунов Р.Б. Перемагничивание ферромагнитных пленок CoFeB и гетероструктур CoFeB/Ta/CoFeB под действием поля рассеяния наночастиц Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 4. С. 693.

34. Liu J., Sepehri-Amin H., Sasaki T., Ohkubo T., Hono K. Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets // Science and Technology of Advanced Materials. 2021. Vol. 22. P. 2–19.

35. Niitsu K., Sato A., Sasaki T.T., Sawada R., Cho Y., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A., Ohkubo T., Shindo D., Hono K., Murakami Y. Magnetization measurements for grain boundary phases in Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 752. P. 220–230.

36. Резникова И.И., Моисеева Н.С., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Возможный вклад различных фаз в намагниченность спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B и ее температурную зависимость // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 228–231.

37. Жуков А.П. Магнитные свойства микропроводов с аморфной, нанокристаллической и гранулярной структурой. 2010. С. 15–19.

38. Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Кравчук К.С., Усейнов А.С., Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Дмитриев О.С., Моргунов Р.Б. Морфология и механические свойства микропроводов PrDyFeCoB // Физика твердого тела. 2020. Вып. 12. С. 2026.

39. Kabanov Yu., Zhukov A., Zhukova V., Gonzalez G. Magnetic domain structure of wires studied by using the magneto-optical indicator film method // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 142507.

40. Orlova N.N., Aronin A.S., Bozhko S.I., Kabanov Yu.P., Gornakov V.S. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 2–4.

41. Lee H., Purdon A.M., Westervelt R.M. Manipulation of biological cells using a microelectromagnet matrix // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 1063.

42. Zhukov A.A., Stolyarov V.S., Kononenko O.V. Two-probe atomic-force microscope manipulator and its applications // Rev. Sci. Instrum. 2017. Vol. 88. P. 063701.

43. Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Денисова А.С., Моргунов Р.Б. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, № 4. С. 562–566.

44. de Vries A.H.B., Krenn B.E., van Driel R., Kanger J.S. // Biophys. J. 2005. Vol. 88. P. 2137–2144, doi: 10.1529/biophysj.104.052035

45. Thiaville A., Tomaš D., Miltat J. // *Phys. Status Solidi A*. 1998. Vol. 170, № 439. P. 125-135, doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(199811)170:1<125::AID-PSSA125>3.0.CO;2-8
46. Chen L., Offenhausser A., Krause H.J. // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118, № 12. P. 124701. Doi: 10.1063/1.4931981
47. Barbic M., Mock J.J., Gray A.P., Schultz S. // *Applied Physics Lett.* 2001. Vol. 79. P. 1897–1899, doi: 10.1063/1.1402963
48. Carinelli S., Xufré Ballesteros C., Martí M., Alegret S., Pividori M.I. Electrochemical magneto-actuated biosensor for CD4 count in AIDS diagnosis and monitoring // *Biosensors and Bioelectronics*. 2015. Vol. 74(15). P. 974–980.
49. Zablotskii V., Polyakova T., Lunov O., Dejneka A. // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 37407, doi: 10.1038/srep37407
50. Zablotskii V., Pastora J.M., Larumbea S., Pérez-Landazábal J.I., Recartea V., Gómez-Polo C. // *AIP Conf. Proc.* 2010. Vol. 1311. P. 152, doi: 10.1063/1.3530005.

## Глава 6

---

### МОДЕЛЬНЫЕ ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ СИСТЕМЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Н. В. Усольцева<sup>1</sup>, А. И. Смирнова<sup>1</sup>, М. А. Шилов<sup>2,3</sup>,  
А. А. Бурков<sup>3</sup>, А. С. Парфенов<sup>4</sup>, Е. В. Березина<sup>1,4</sup>, Д. Н. Столбов<sup>1,5</sup>,  
Р. В. Азиев<sup>5,6</sup>, С. В. Савилов<sup>5</sup>, Н. Н. Рожкова<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет

<sup>2</sup>Ивановский государственный энергетический университет

<sup>3</sup>Вятский государственный университет

<sup>4</sup>Ивановская государственная медицинская академия

<sup>5</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>6</sup>ООО «ИНТЕСМО», Волгоград

<sup>7</sup>Карельский научный центр РАН

### Введение

Снижение энергоемкости и материальных затрат в процессах промышленного производства и эксплуатации машин и механизмов было и остается в фокусе задач ученых-трибологов. Несмотря на прогресс в создании смазочных средств, до сих пор тратятся огромные денежные и материальные ресурсы в связи с их неэффективностью, обусловленной потерями энергии на трение, а также с износом машин и механизмов [1]. Следует отметить, что наибольшее число публикаций и в мире, и у нас в стране относится к исследованию влияния отдельных углеродных наноструктур на трибологические свойства преимущественно масел. Пластичные смазочные материалы с присадками углеродных наноструктур изучаются значительно меньше. Это достаточно четко отражено в обзоре [2]. При этом отдельные типы УНС используются авторами при проведении экспериментов в различных условиях, что порождает противоречие полученных результатов, например [3,4]. Ассортимент УНС достаточно узок и мало исследований проводится с их химически функционализированными структурами, хотя такая функционализация изменяет гидрофобность/гидрофильность поверхности и может привести к

химическому взаимодействию с компонентами базовой смазки. Однако, вопрос физико-химических механизмов управления эффективностью смазочных систем, содержащих различные виды УНС, остается мало исследованным. Кроме того, при использовании в эксперименте промышленно-выпускаемых пластичных смазочных материалов, у которых состав зачастую неизвестен, трудно установить физические и физико-химические процессы, лежащие в основе тех или иных изменений трибологических свойств при добавках УНС. А это препятствует созданию прогностического подхода к дизайну пластичных смазочных материалов с заданными свойствами.

Ранее [5–7] нами были получены результаты трибологических и реологических исследований трех промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов (ПСМ) в композициях с углеродными наноструктурами. Анализ этих данных показал, что введение УНС различного строения в состав отечественных ПСМ существенно влияет на их трибологические и реологические свойства, а именно: добавление всех изученных нами типов УНС в концентрациях от 0,5 до 1,5 мас. % приводил к повышению задиристости композиций (в диапазоне контактных давлений до 0,245 МПа) и снижению коэффициента трения. При этом уменьшение величины вязкости композиций зависело от пространственной структуры УНС. Тип базового ПСМ и величина контактного давления неоднозначно изменяли трибологические свойства композиций (как улучшая, так и ухудшая их).

В связи с изложенным, мы поставили задачу изучения физико-химических основ влияния УНС различного строения на трибологические и реологические свойства усложняющихся по составу систем, моделирующих пластичные смазки. Мы предприняли комплексное исследование независимыми методами как трибологических, так и реологических свойств модельных смазочных составов, поскольку наночастицы являются специфическими модификаторами вязкости [8].

Одним из ключевых реологических свойств, влияющих на трибологические характеристики ПСМ, является тиксотропность [8]. Это свойство имеет большое значение при создании пластичных смазочных материалов, способных быстро восстанавливать свою структуру после снятия циклических контактных давлений

в узлах трения. На проявление тиксотропии СМ влияет множество факторов: физико-химические свойства базового масла, загустителя и присадок, энергетическое состояние системы и поверхностно-энергетические свойства модификаторов трения [8–12]. Характерными особенностями многих дисперсий УНС являются не только тенденция к ориентации частиц и их взаимодействие друг с другом, или с молекулами дисперсионной среды, но и время протекания этих процессов. Для тиксотропных систем характерно возможное восстановление своей структуры после деформации каждый раз, когда она остается в покое, за определенный период времени [12]. Это свойство является особенно важным при использовании ПСМ в узлах трения, где разрушенный в результате сдвиговых деформаций каркас в результате последующего структурирования не дает растекаться базовой смазке.

Целью данной работы было определение особенностей трибологических и реологических характеристик модельных систем «Вазелин медицинский (VM)–УНС», содержащих наноструктуры различного строения, но при одинаковых концентрациях и нагрузках.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- изучение трибологических характеристик композиций, содержащих известные УНС, введенные в модельную пластичную смазку с базовой основой VM для исключения конкурирующих и подавляющих процессов, протекающих в промышленно выпускаемых ПСМ;
- изучение трибологических характеристик вновь синтезированных функционализированных малослойных графенов различного строения в дисперсиях промышленно выпускаемых ПСМ или в VM;
- установление влияния различных типов и концентраций УНС в качестве присадок к VM на напряжение сдвига в условиях сдвигового (разрушающего) теста;
- определение особенностей кривых гистерезиса и времен тиксотропии в данных композициях в зависимости от типа и концентрации УНС;
- определение взаимосвязи реологических и трибологических характеристик смазочных систем VM–УНС.

**1. Трибологические характеристики композиций,  
содержащих дисперсии известных УНС с базовой основой  
«вазелин медицинский»**

В качестве основы для модельных систем пластичного смазочного материала был применен медицинский вазелин (ЛСР-005886/08-230708), VM. В качестве УНС были использованы:

- ✓ графен многослойный окисленный (Gr) (производства «ГТПН» ТГТУ и ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), который представляет собой наноразмерный продукт в виде пластин с числом графеновых слоёв от 5 до 10, на периферии которых имеются гидроксильные и карбоксильные группы, толщина пластин 3–5 нм;
- ✓ одностенные (SWNT) и многостенные (MWNT) углеродные нанотрубки (производства фирмы *Array GmbH Germany*). SWNT имеют диаметр 1–2 нм, длину ~ 20 мкм, чистота продукта > 90 мас. %; MWNT с диаметром 3–10 нм, длиной ~ 20 мкм, чистотой продукта > 95 мас. %;
- ✓ наночастицы шунгитового углерода (Sh), полученные из высокоуглеродистой шунгитовой породы Шунгит I-разновидности (месторождение Шуньга), характеризуются многоуровневой фрактальной структурой, образующейся в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов ~ 1 нм. Турбостратные стопки ~ 1,5–2,5 нм и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером ~ 6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером десятки нанометров завершают структуру. Показано, что базовый элемент ШУ является восстановленным оксидом графена. В наших исследованиях использовали конденсат водной дисперсии наночастиц ШУ, переведенный в хлороформ и высушенный;
- ✓ Таунит-М (производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), представляющий собой многостенные цилиндрические углеродные нанотрубки с внешним диаметром 10–30 нм, внутренним диаметром 5–15 нм и длиной  $\geq 2$  мкм, общее количество примесей  $\leq 5\%$ ;



- ✓ фуллерен  $C_{60}$  с радиусом молекулы 0,357 нм и толщиной сферической оболочки 0,1 нм (производства фирмы *Sigma-Aldrich*, чистота продукта 98%).

Образцы готовили механическим перемешиванием **VM** с добавками УНС (навески **VM** и УНС взвешивались на аналитических весах с точностью 0,1 мг).

### 1.1. Трибологические испытания

Показатели коэффициента трения при контактных давлениях от 0 до 1,22 МПа исследовали на универсальной машине трения МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004). Схема пары трения «вращающееся кольцо (палец) по неподвижному диску» (рис. 1). Условия трения: частота вращения шпинделя – 200 об/мин, скорость скольжения – 0,19 м/с, материал пар трения – закаленная сталь ШХ15, однократное смазывание.

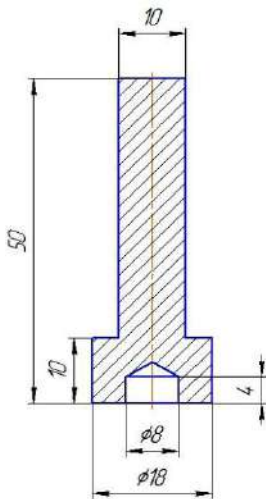


Рис. 1. Геометрические характеристики компонента пары трения (палец)

В ходе трибологических испытаний на МТУ-01 исследовался коэффициент трения при контактных давлениях от 0 до 1,22 МПа. Этот тип испытаний позволяет оценить тонкие эффекты от введения УНС в базовую смазку. Использование геометрии «кольцо-диск» выявляет эффекты от введения присадок УНС при

сравнительно небольших контактных давлениях в зоне трения, которые при увеличении могут исчезать в связи с деструктивными процессами, происходящими с этими системами. Значения коэффициентов трения представлены в табл. 1, *а*.

Анализ данных этой таблицы позволил выделить две группы УНС, одна из которых приводит к снижению коэффициента трения, а другая – к его повышению. К первой группе можно отнести Gr, SWNT и MWNT. Во вторую группу входят Таунит-М и C<sub>60</sub> (табл. 1, *б*). Различие во влиянии на коэффициент трения многостенных нанотрубок (MWNT) и «Таунит-М» может быть связано с разницей их геометрических параметров. Введение Sh практически не влияет на коэффициент трения в изученных концентрациях и диапазоне контактных давлений.

Гистограммы, представленные на рис. 2, свидетельствуют о двух диапазонах контактных давлений, где влияние особенностей строения и концентрации УНС проявляется наиболее наглядно. Первый – от 0,5 до 0,735 МПа и второй от 0,98 до 1,22 МПа.

Как было указано выше, представителем первой группы присадок, уменьшающих коэффициент трения, является Gr. В первом интервале контактных давлений с увеличением концентрации графена коэффициент трения максимально снижается на 67% (при концентрации 1,0 мас. % и контактном давлении 0,245 МПа). Во втором интервале контактных давлений 0,735–1,22 МПа коэффициент трения повышается во всем диапазоне исследованных концентраций, но остается ниже, чем у базового VM (рис. 2, *а*).

В системе VM–SWNT коэффициент трения также снижен (рис. 2, *б*). При этом в первом диапазоне контактных давлений рост концентрации SWNT приводит к уменьшению коэффициента трения: разница в его показателях между композициями с 0,5 и 1,0 мас. % составляет от 20% до 40% (в диапазоне от 0,5 до 0,735 МПа). Максимальное снижение коэффициента трения – 42% определяется при концентрации 1,0 мас. % и контактном давлении 0,5 МПа.

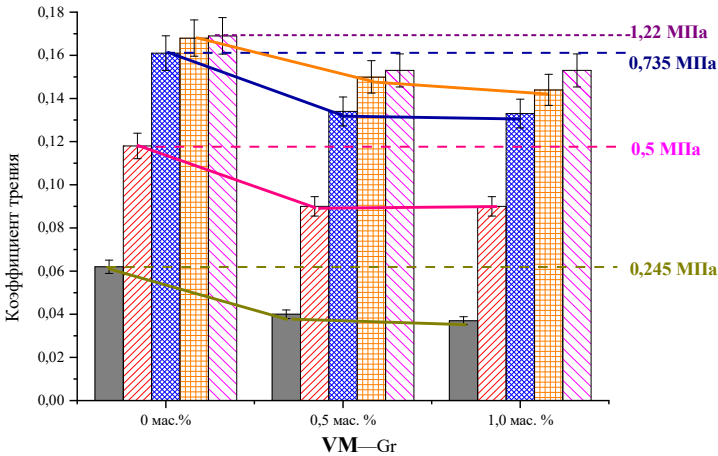
Переход во второй диапазон контактных давлений приводит к уменьшению эффективности работы присадки и повышению коэффициента трения до значений базового VM (при контактном давлении 1,22 МПа).

Таблица 1

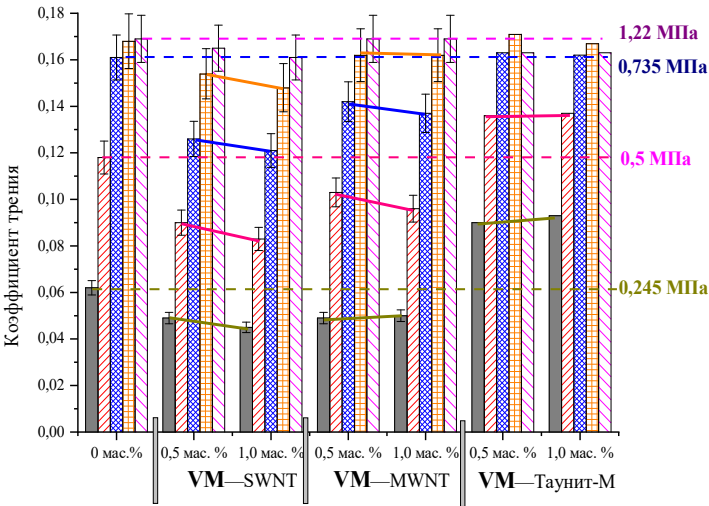
**Коэффициенты трения базового VM и систем VM-УНС при различных контактных давлениях (в МПа) (а) и изменение этих показателей (в %) по отношению к базовому VM (б)**

УНС	УНС (мас. %)	Коэффициент трения при различных контактных давлениях					Относительное изменение коэффициента трения при соответствующих контактных давлениях, %				
		0,245 МПа	0,50 МПа	0,735 МПа	0,98 МПа	1,22 МПа	0,245 МПа	0,50 МПа	0,735 МПа	0,98 МПа	1,22 МПа
	0	0,062	0,118	0,161	0,168	0,169	0	0	0	0	0
Sh	0,5	0,061	0,118	0,149	0,159	0,161	-1,64	0,00	-8,05	-5,66	-4,97
	1,0	0,060	0,117	0,155	0,161	0,167	-3,33	-0,85	-3,87	-4,35	-1,20
Gr	0,5	0,04	0,09	0,134	0,15	0,153	-55,00	-31,11	-20,15	-12,00	-10,46
	1,0	0,037	0,09	0,133	0,144	0,153	-67,57	-31,11	-21,05	-16,67	-10,46
SWNT	0,5	0,049	0,09	0,126	0,154	0,165	-26,53	-31,11	-27,78	-9,09	-2,42
	1,0	0,045	0,083	0,121	0,148	0,161	-37,78	-42,17	-33,06	-13,51	-4,97
MWNT	0,5	0,049	0,103	0,142	0,162	0,169	-26,53	-14,56	-13,38	-3,70	0,00
	1,0	0,05	0,096	0,137	0,162	0,169	-24,00	-22,92	-17,52	-3,70	0,00
Таунит-М	0,5	0,09	0,136	0,163	0,171	0,163	<b>+31,11</b>	<b>+13,24</b>	+1,23	+1,75	-3,68
	1,0	0,093	0,137	0,162	0,167	0,163	<b>+33,33</b>	<b>+13,87</b>	+0,62	-0,60	-3,68
C60	0,5	0,085	0,133	0,155	0,16	0,157	<b>+27,06</b>	<b>+11,28</b>	-3,87	-5,00	-7,64
	1,0	0,085	0,133	0,162	0,174	0,173	<b>+27,06</b>	<b>+11,28</b>	+0,62	+3,45	+2,31

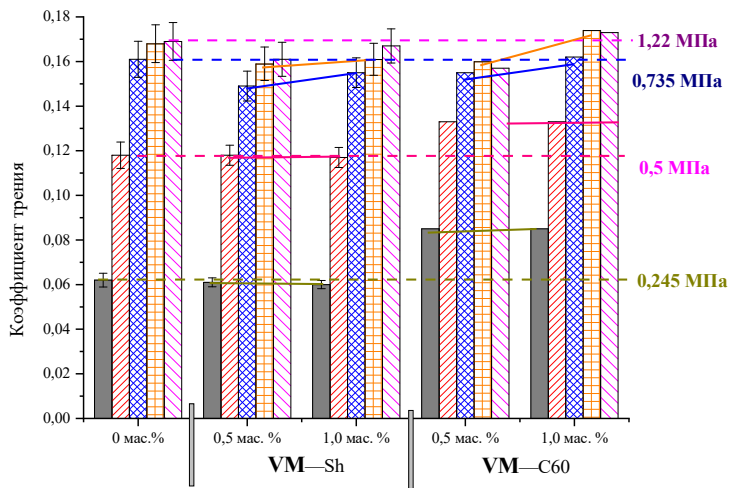
Курсивом отражено достоверное уменьшение, а полужирным шрифтом – увеличение коэффициентов трения (в %) по сравнению с базовым вазелином.



a)



б)



в)

Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от контактного давления и концентрации УНС для композиции вазелина медицинского (VM) с УНС: а) VM-Gr, б) VM-SWNT, VM-MWNT и VM-Таунит-М, в) VM-Sh и VM-C<sub>60</sub> при контактных давлениях: 0,245 МПа – ■, 0,5 МПа – ▨, 0,735 МПа – ▩, 0,98 МПа – ▤, 1,22 МПа – ▦

Схожее поведение демонстрирует система VM-MWNT (рис. 2, б), но наибольшее снижение коэффициента трения происходит при концентрации 0,5 мас. % и контактном давлении 0,245 МПа. Переход во второй диапазон контактных давлений приводит к повышению коэффициента трения, вплоть до значений, соответствующих базовому VM.

В противоположность вышеописанным системам, введение в вазелиновую основу Таунита-М или фуллерена C<sub>60</sub> (в концентрациях 0,5 и 1,0 мас. %) при контактных давлениях 0,245 и 0,5 МПа увеличивает коэффициент трения вплоть до 33%. При этом при концентрации УНС 1,0 мас. %, это увеличение более значительно. При переходе во второй диапазон контактных давлений, негативное влияние указанных наноструктур на коэффициент трения уменьшается, и при 1,22 МПа коэффициент трения сопоставим с базовым вазелином.

В системе VM–Sh (рис. 2, в) концентрация добавки практически не влияет на коэффициент трения по сравнению с VM во всем диапазоне контактных давлений, то несколько повышая, то понижая его. Позитивный эффект от введения Sh-присадки незначителен (снижение коэффициента трения не превышает 12%).

## **1.2. Анализ спектров СВЧ $Mn^{+2}$ как показателей взаимодействия шунгитового углерода с поверхностью металла**

Для решения вопроса о взаимодействии наночастиц шунгитового углерода (Sh) и их составляющих (графеновые фрагменты, пачки и глобулы) с поверхностью металла, проведены модельные исследования с использованием оптически активного материала – промышленно выпускаемого люминофора на основе сульфида цинка, легированного медью (ZnS:Cuphosphor) [13]. Его модифицировали осаждением на поверхность наночастиц Sh, способных изменять даже в микроколичествах донорно-акцепторные характеристики и электронную структуру поверхностного слоя. Концентрации Sh в водных дисперсиях – от 0,06 до 0,1 мг/мл. Поскольку центры люминесценции сопряжены с дефектами кристаллических решеток и межфазных границ, адекватным способом контроля таких механизмов является метод ЭПР регистрации примесных ионов марганца. Таким образом, необходимо исследовать изменение формы линий ЭПР ионов марганца, индуцируемых изменением концентрации наночастиц Sh.

На рис. 3 представлены спектры поглощения в исходном образце и в образце с Sh. Из этих данных следует, что добавление наночастиц Sh приводит к заметному «разбавлению» содержания ионов марганца с уменьшением амплитуды сигнала и проявлению широкой линии, которая, по-видимому, существует, но слабо заметна в исходном образце.

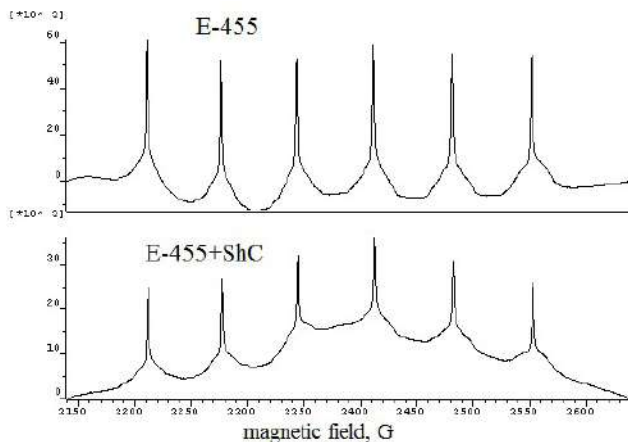


Рис. 3. Спектры поглощения СВЧ образцов (ZnS:Cupphosphor) Э-455 (вверху) и в присутствии 5,5 мг/г шунгитового наноуглерода Э-455 наночастиц ШУ (внизу). Мощность СВЧ 12,6 мВт

По мере увеличения концентрации Sh, графены формируют кластеры и роль кислорода в реакциях  $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3}$  может уменьшаться из-за экранирования (рис. 4).

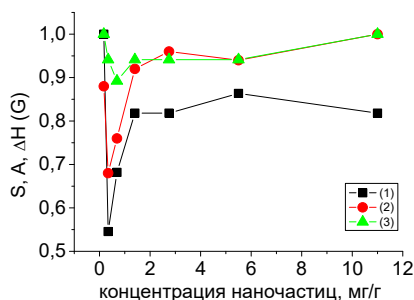


Рис. 4. Нормированные значения зависимостей интегральной площади S третьей компоненты спектра ЭПР ионов марганца – (1); ее амплитуды A – (2); ее ширины  $\Delta H$  – (3) от содержания наночастиц Sh при мощности СВЧ излучения 12,6 мВт

Кроме того, с ростом концентрации Sh наночастицы могут сами формировать дефекты с новыми физико-химическими свойствами. Поэтому даже простое изменение концентрации наночастиц Sh может быть использовано для модификации свойств, которые регулируют либо сами графены, либо их агрегаты, создающие разные уровни структурной организации Sh. Образующиеся углеродные нанокластеры могут существенно различаться по полярности, что позволяет модифицировать дефекты разной природы. Это особенно важно в условиях трения при контакте с металлами. Проведенные исследования показывают, что для модификации поверхностного слоя концентрация наночастиц Sh, вводимых в смазки, должна быть уменьшена.

### 1.3. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок

С целью объяснения разницы в трибологических свойствах систем, содержащих различные типы углеродных нанотрубок, выполнены модельные расчеты жесткости на изгиб для УНТ протяженностью от 50 до 800 нм и содержащих от 1 до 5 стенок [14].

В качестве моделируемых материалов использовали одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. Для простоты моделирования УНТ представляли в виде полых стержней, имеющих от 1 до 5 стенок. Основные геометрические характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2

Геометрические характеристики моделируемых УНТ [14]

Тип УНТ	Длина УНТ, нм	Толщина стенки, нм	Диаметр УНТ, нм	AR
SWCN	50–800	0,134	11,27	4,4–71,0
MWCN (2–5 стенок)	50–800	0,618–2,07 (2–5 слоев)	11,95–14,79	3,4–67,0

Для оценки жесткости УНТ применен сфероконический кантилевер (рис. 5). Для упрощения расчетов его представляли аналитическим телом. Моделирование наноструктур, как прави-



ло, реализуется тремя иерархическими методами (атомарный, мезоскопический и макроскопический), каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [15]. Выбор нами макроскопического метода моделирования был обусловлен тем, что рассмотрение системы происходило как единого континуума. Его параметры определяются либо из эквивалентности деформации, либо из энергии при заданном напряженном состоянии методом конечных элементов (МКЭ), что соответствовало задачам нашего эксперимента. В данной работе использован МКЭ, реализованный в ПО *SimuliaAbaqus*.

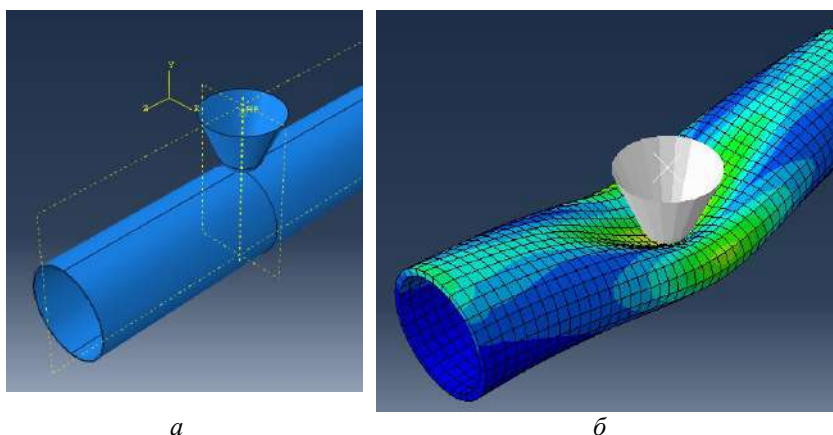


Рис. 5. Сборка модели одностенной углеродной нанотрубки (SWCN) и сфероконического кантилевера (а), третий этап моделирования – получение числовых данных по напряженно-деформируемому состоянию УНТ (б) [14]

На рис. 6 приведены данные зависимости жесткости от аспектного отношения длина – диаметр (AR) углеродных нанотрубок. Увеличение значения AR до 71,0 приводит к снижению жесткости SWNT длиной 800 нм. Уменьшение параметра AR при увеличении диаметра УНТ приводит к увеличению жесткости. Наибольшее значение жесткости наблюдается у MWNT при параметре  $AR = 3,4$ . Установлено, что с уменьшением длины нанотрубок от 800 до 50 нм и возрастании диаметра от 11,27 до 14,79 нм жесткость УНТ возрастает параболически.

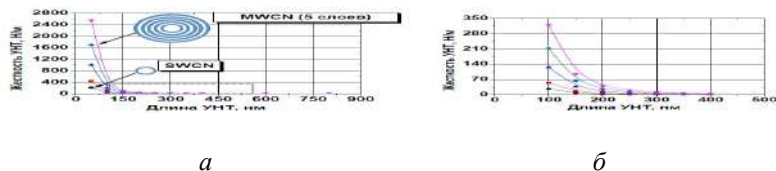


Рис. 6. а) Зависимость жесткости УНТ  $k$  от длины и количества стенок: ● – SWCN, ■ – MWCN (2 стенки), ▲ – MWCN (3 стенки), ◆ – MWCN (4 стенки), ▼ – MWCN (5 стенок); б) увеличенная область, выделенная пунктиром на рис.6, а [14]

Это соответствует теоретическим представлениям макроscopicической теории механики сплошной среды [16], но впервые показано для объектов нанометровой шкалы. Результаты этих расчетов позволяют объяснить наличие различных трибологических свойства у УНТ как присадок одной аллотропной модификации углерода. Эти данные помогут определять области использования УНТ в качестве абразивных материалов или присадок к смазочным композициям.

Важно отметить, что при повышении контактного давления до 1,22 МПа эффект от введения всех типов УНС нивелируется, что может быть связано с вытеснением смазочного материала из зоны трения.

## 2. Реологические исследования

Реологические свойства VM и его систем с УНС исследованы в дисперсиях с концентрацией 0,5 и 1,0 мас. %. Для определения реологических характеристик исследуемых образцов в условиях сдвиговых деформаций по методике, представленной в ГОСТ Р ИСО 6388-93, использовался реометр «StressTech» производства фирмы «REOLOGICA Instruments AB». В данном случае применялась система «плоскость–плоскость» следующей геометрии:  $2r = 20$  мм, зазор между плоскостями – 0,4 мм. Вращение вала осуществлялось с помощью турбины низкого трения, питаемой сжатым воздухом. Установка зазора между воспринимающими элементами проводилась с помощью высокоточного автоматического микрометра. Для поддержания постоянной температуры использовалось термостатирование с точностью

$\pm 0.1$  °С. Испытание на сдвиговый тест выполнялось при постоянной температуре 20 °С. Определялась зависимость «напряжение сдвига – скорость сдвига» в заданном диапазоне скоростей сдвига. С целью определения кривой гистерезиса исследованных систем измерения проводили в диапазоне контактных давлений от 0 Па до 3,5 Па и наоборот. Для обработки экспериментальных данных был использован метод Кэссона [12].

Как известно, повышение скоростей вращения и нагрузок на пару трения приводит к увеличению контактных напряжений и тепловыделения. Поэтому было целесообразно исследовать механические (в частности реологические) свойства смазочных составов (СС) при условиях повышения скоростей и нагрузок. С одной стороны, эти свойства являются результатом физико-химических процессов, протекающих в зоне трения, а с другой – определяют состояние СС и характер взаимодействия твёрдых поверхностей в их присутствии.

Нами проведены реологические испытания для установления взаимосвязи механических и трибологических характеристик смазочных систем **VM–УНС**. При этом использовали концентрации УНС и скорости сдвига, аналогичные проведенным трибологическим тестам. Выбор Gr, SWNT и MWNT в качестве УНС в этой части работы обусловлен наилучшими трибологическими показателями их систем с базовым вазелином.

### **2.1. Влияние различных типов и концентраций УНС в качестве присадок к VM на напряжение сдвига в условиях сдвигового теста**

На рис. 7 представлена серия кривых течения **VM** и его систем с УНС. Для всех систем **VM–УНС** (кроме систем **VM–Gr**) наблюдается срыв течения при скорости  $\dot{\gamma} > 9 \text{ с}^{-1}$ . Срыв течения обычно определяют по участку резкого снижения или постоянства величины сдвигового напряжения  $\tau$ . Эта особенность типична для реологического поведения растворов и расплавов полимеров [12].

Все кривые течения подчиняются обобщенному уравнению Кэссона [12]:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\tau_c^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}}}{\dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} + \chi} + \eta_c^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где  $\chi$  – параметр реологического уравнения, отвечающий за пластическое поведение ( $\chi = 0$  – пластическое течение,  $\chi > 0$  псевдопластическое течение),  $\tau_c$  – предельное напряжение по Кэссону,  $\eta_c$  – пластическая вязкость по Кэссону. Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент  $\chi$  указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц.

Аппроксимация данных по обобщенному уравнению течения проведена в корневых координатах  $\tau^{\frac{1}{2}} - \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}}$ , причем выход на прямую линию при высокой скорости сдвига  $\dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} > 3$  прямо указывает на возможность применения данного уравнения. При всех скоростях сдвига наблюдается псевдопластическое течение ( $\chi > 0$ ). Максимальное его значение  $\chi = 1,23$  наблюдается при низких скоростях сдвига для системы **VM-SWNT** (1,0 мас. %), минимальное  $\chi = 0,15$  – для системы **VM-MWNT** (0,5 мас. %). Наибольшей степенью структурирования обладают системы **VM-Gr** ( $\tau_c^{\frac{1}{2}} = 1,19$  – при низких скоростях и  $\tau_c^{\frac{1}{2}} = 1,58$  – при высоких скоростях).

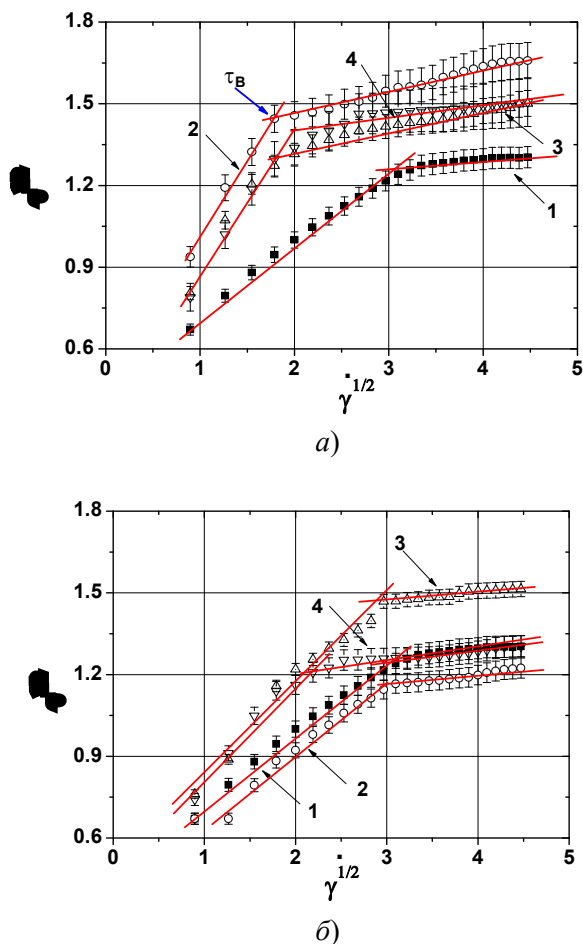


Рис. 7. Кривые течения VM и его систем с УНС: а) 1 – VM, 2 – VM–Gr (0,5 мас. %), 3 – VM–SWNT (0,5 мас. %), 4 – VM–MWNT (0,5 мас. %); б) 1 – VM, 2 – VM–Gr (1,0 мас. %), 3 – VM–SWNT (1,0 мас. %), 4 – VM–MWNT (1,0 мас. %)

Можно заключить, что причиной неньютоновского течения описанных систем является нарушение внутренней структуры СС в процессе сдвигового теста, связанного с разрушающими деформациями. Сравнительный анализ наших экспериментальных

результатов и данных, представленных в литературе, показал, что полученное нами экстраполированное значение предельного напряжения сдвига (*yieldstress*)  $\tau_B$  (рис. 7, *a*) также как и в [16, 17], является условной величиной. Она необходима для математического описания реологического поведения СС, поскольку при более низких значениях напряжения  $\tau$  течение продолжается с конечной скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ .

## 2.2. Гистерезис систем

Для исследованных систем **VM**–УНС получены кривые зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига [8]. Их вид типичен для тиксотропных систем: «нижняя кривая» не совпадает с «верхней кривой» (рис. 8). То есть **VM** и его системы с УНС при равномерном возрастании скорости сдвига не обладают пределом текучести. Все изученные кривые течения образуют петли гистерезиса, характеризующие энергию ( $A$ ), необходимую для разрушения тиксотропной структуры:

$$A = \tau \dot{\gamma}, \quad (2)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига. При введении УНС в исследованных концентрациях наблюдается тенденция к увеличению значения максимального напряжения сдвига во всем диапазоне скоростей сдвига. Исключением является система с SWNT в концентрации 1,0 мас. %, введение которых снижает эту величину. Как следует из рис. 8, минимальная величина энергии  $A$ , 1,78 Дж/м<sup>3</sup>, наблюдалась в системе **VM**–Gr (0,5 мас. %) (рис. 8, *a*) при максимальном значении напряжения сдвига, равном 2.89 Па. Наибольшая площадь петли гистерезиса (значение энергии  $A = 14,91$  Дж/м<sup>3</sup>) была получена в системе **VM**–SWNT (0,5 мас. %) (рис. 8, *б*).

Сравнительный анализ влияния различных типов УНС на работу разрушения систем при концентрациях 0,5 и 1,0 мас. %, показал, что ее уменьшение/увеличение обусловлено пространственным строением УНС (1D или 2D) и концентрацией.

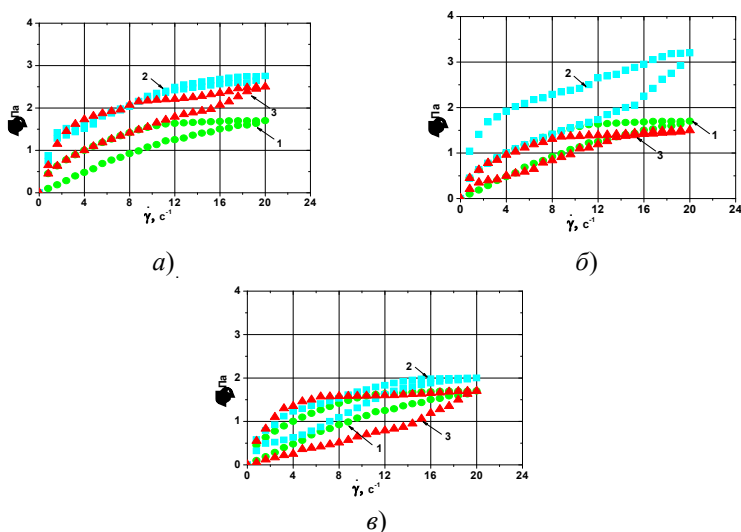


Рис. 8. Кривые гистерезиса **VM** и его систем с УНС:

- а) 1 – **VM**, 2 – **VM-Gr** (0,5 мас. %), 3 – **VM-Gr** (1,0 мас. %);  
 б) 1 – **VM**, 2 – **VM-SWNT** (0,5 мас. %), 3 – **VM-SWNT** (1,0 мас. %);  
 в) 1 – **VM**, 2 – **VM-MWNT** (0,5 мас. %), 3 – **VM-MWNT** (1,0 мас. %)

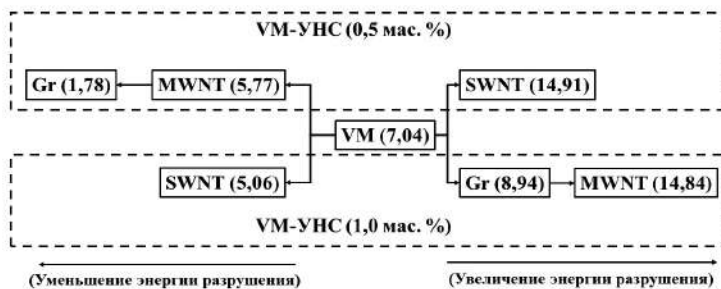


Рис. 9. Энергия разрушения систем (в Дж/м<sup>3</sup>) в зависимости от типа и концентрации наноструктур. Слева показано уменьшение работы разрушения относительно базового **VM**, справа – ее увеличение

Для **VM** и его композиций с УНС были рассчитаны площади фигур внутри петли гистерезиса, отражающие энергию, необходимую для разрушения структуры (формула 2). Заметим, что чем меньше площадь петли гистерезиса и, соответственно, энер-

гия разрушения, тем выше тиксотропность системы, т. е. система быстрее восстанавливает свою структуру. Общую тенденцию изменения тиксотропности изученных систем можно представить в виде схемы (рис. 9).

Из схемы на рис. 9 следует, что введение в **VM** наноструктур Gr и MWNT в концентрации 0,5 мас. % приводит к уменьшению величины энергии разрушения, а в системе с SWNT – к увеличению. При повышении концентрации УНС наблюдается обратный эффект. Это согласуется с экспериментальными результатами, полученными нами ранее при определении вязкоупругих свойств композиций **VM**–УНС в условиях неразрушающих сдвиговых деформаций [6].

Наряду с этим, нами оценено время процесса разрушения – восстановления структуры (время тиксотропии) исследованных систем (табл. 3).

Таблица 3

**Зависимость времени тиксотропии от типа и концентрации УНС**

УНС	Система <b>VM</b> –УНС и концентрация УНС	Время тиксотропии, мин	
		Время деструкции	Время структурирования
–	<b>VM</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
Gr	<b>VM</b> –Gr (0,5 мас. %)	<b>7</b>	<b>12</b>
	<b>VM</b> –Gr (1,0 мас. %)	<b>12</b>	<b>27</b>
SWNT	<b>VM</b> –SWNT (0,5 мас. %)	<b>21</b>	<b>45</b>
	<b>VM</b> –SWNT (1,0 мас. %)	<b>8</b>	<b>15</b>
MWNT	<b>VM</b> –MWNT (0,5 мас. %)	<b>9</b>	<b>18</b>
	<b>VM</b> –MWNT (1,0 мас. %)	<b>20</b>	<b>23</b>

Данные таблицы 3 показывают, что тип и концентрация УНС оказывают существенное влияние на время тиксотропии их композиций с **VM**. Самое заметное снижение времени наблюдалось в композиции **VM**–Gr с концентрацией 0,5 мас. %. Это свидетельствует о самой высокой скорости восстановления структурного каркаса при сдвиговых деформациях в ряду изученных систем. Несколько большее время тиксотропии отмечено для системы **VM**–SWNT с концентрацией УНС 1,0 мас. %. Дальнейшее увеличение времени структурирования наблюдалось в ком-



позиции **VM**–MWNT концентрацией 0,5 мас. %. Все эти три значения времен тиксотропии ниже (табл. 3, серые ячейки), чем у базового **VM** (табл. 3, верхняя строчка ячейки). У остальных систем **VM**–УНС время структурирования было выше, чем у базового **VM** (табл. 3, отмечено в ячейках курсивом).

Сравнив полученные результаты, можно проследить влияние различных концентраций и типов УНС на трибологические и реологические свойства содержащих их систем с **VM**. Для трибологических исследований при обеих концентрациях УНС (0,5 и 1,0 мас. %) и контактном давлении 0,245 МПа (в случае режима гидродинамического смазывания) коэффициент трения систем увеличивается в последовательности:

$$\text{Gr} < \text{SWNT} \leq \text{MWNT} < \text{VM} \approx \text{Sh} < \text{C60} < \text{Таунит-М}.$$

Здесь наглядно проявляется общая тенденция возрастания коэффициентов трения при вариации структуры аллотропов углерода от 2D к 1D и к 0D, обнаруженная нами ранее при исследовании промышленно выпускаемых смазок в системах с УНС [5–7]. Наряду с этим можно проследить также влияние значения аспектного отношения у 1D аллотропов углерода [14], возрастание которого может привести к коррективам этой тенденции (напр., MWNT и Таунит-М).

В случае реологических исследований с разрушающими сдвиговыми деформациями, как значения энергии разрушения систем, оцененные по площади петель гистерезиса, так и значения времени разрушения-структурирования, отражающие способность систем к восстановлению после снятия внешней нагрузки, также зависят от типа и концентрации УНС (рис. 9, табл. 3), а именно:

$$\begin{aligned} \text{УНС (0,5 мас. \%): } & \text{Gr} < \text{MWNT} < \text{VM} < \text{SWNT}, \\ \text{УНС (1,0 мас. \%): } & \text{SWNT} < \text{VM} < \text{Gr} < \text{MWNT}. \end{aligned}$$

Разница между результатами реологических и трибологических исследований может быть связана с более высокими контактными давлениями в трибологических экспериментах. На наш взгляд, данные реологических исследований позволили выявить более тонкие эффекты влияния концентрации УНС на структуру систем [18].

### 3. Трибологические исследования пластичных смазочных материалов с функционализированными малослойными графенами

Нами были впервые изучены трибологические характеристики (коэффициент трения и задиростойкость) трех промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов – ПСМ I–III (*Claas Agrigrease EP2* – I, Газпромнефть LХЕР – II, Литол 24 – III) и модельной смазки (вазелин медицинский, VM) с присадками новых углеродных наноматериалов: малослойных графеновых фрагментов (МГФ) и их азотсодержащих аналогов (N-МГФ) (рис. 10). Синтез МГФ и N-МГФ осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы на темплате MgO по методике, описанной в работах Д.Н. Столбова с соавторами [19,20]. В качестве прекурсора МГФ использовался гексан, а для N-МГФ – ацетонитрил. Определение элементного состава N-МГФ осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Регистрация фотоэлектронных спектров осуществлялась на спектрометре *Axis Ultra DLD (Kratos*, Великобритания) с использованием монохроматического Al K $\alpha$  излучения (1486,6 эВ). Структура полученных материалов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе *JEM 2100F/Cs (JEOL*, Япония), снабженном анализатором спектров энергетических потерь электронов (*EELS*).

Массовая доля в смазочных системах углеродных присадок МГФ и N-МГФ варьировалась от 0,1 до 1,5 мас. %. Трибологические исследования ПСМ и их систем с углеродными наноструктурами проводились на машине трения МТУ-01. Пара трения “кольцо-диск” выполнена из закаленной стали марки ШХ15. Диапазон исследуемых нагрузок составлял 0–250 Н. Наличие атомов азота в структуре N-МГФ изменяет свойства материала, увеличивая гидрофильность по сравнению с МГФ [19, 20].

В процессе работы было обнаружено различие значений коэффициентов трения вплоть до противоположного эффекта (табл. 4) при введении одних и тех же углеродных наноструктур в ПСМ I, II или III, что, как и в случае с ранее исследованными традиционными углеродными наноструктурами, может быть связано с влиянием различных компонентов базового смазочного

материала. Эти данные находятся в хорошем соответствии с предыдущими результатами [7].

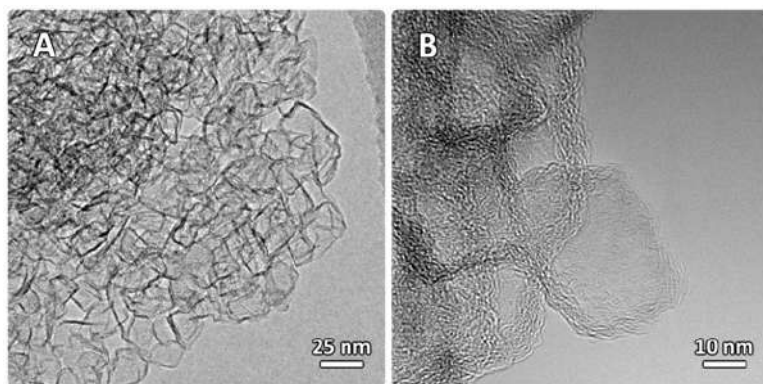


Рис. 10. Микрофотографии ПЭМ МГФ (слева) и N-МГФ (справа)

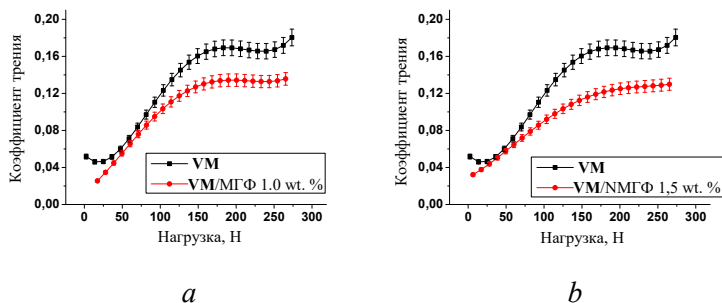


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения от нагрузки в базовом **VM** и системах **VM**–УНС: *a*) **VM**–МГФ (1,0 мас. %), *b*) **VM**–N-МГФ (1,5 мас. %)

Таблица 4

Коэффициенты трения базовых ПСМ I–III и VM и их систем с УНС при различных контактных давлениях (а) и изменение этих показателей (в %) по отношению к базовому ПСМ / VM (б)

(а)

ПСМ	УНС	УНС (мас. %)	Коэффициент трения при нагрузке, Н				
			50	100	150	200	250
I		0	0,034	0,083	0,132	0,150	0,160
	МГФ	0,1	—	—	—	—	—
		0,25	—	—	—	—	—
		0,5	0,037	0,089	0,134	0,153	0,157
		1,0	0,034	0,089	0,135	0,145	0,154
		1,5	0,034	0,091	0,136	0,151	0,157
	НМГФ	0,1	—	—	—	—	—
		0,25	—	—	—	—	—
		0,5	0,033	0,088	0,136	0,156	0,159
		1,0	0,033	0,090	0,136	0,153	0,156
		1,5	0,032	0,083	0,130	0,147	0,154
II		0	0,034	0,082	0,125	0,143	0,150
	МГФ	0,1	—	—	—	—	—
		0,25	0,029	0,074	0,120	0,138	0,143
		0,5	0,030	0,076	0,123	0,140	0,146
		1,0	0,047	0,093	0,130	0,142	0,149
		1,5	0,052	0,097	0,134	0,148	0,150
	НМГФ	0,1	0,033	0,074	0,113	0,128	0,136
		0,25	0,038	0,084	0,123	0,134	0,144
		0,5	0,035	0,085	0,128	0,140	0,152
		1,0	0,045	0,085	0,125	0,141	0,153
		1,5	0,045	0,095	0,133	0,145	0,152
III		0	0,052	0,102	0,141	0,157	0,161
	МГФ	0,1	0,055	0,109	0,136	0,141	0,139
		0,25	0,057	0,110	0,138	0,144	0,142
		0,5	0,053	0,101	0,136	0,145	0,143
		1,0	0,057	0,110	0,141	0,149	0,145
		1,5	0,053	0,103	0,138	0,146	0,143

Продолжение таблицы 4 (а)

	НМГФ	0,1	0,053	0,101	0,134	0,142	0,139
		0,25	0,053	0,100	0,130	0,141	0,141
		0,5	0,053	0,106	0,141	0,146	0,145
		1,0	0,053	0,106	0,139	0,142	0,142
		1,5	0,061	0,108	0,136	0,143	0,145
VM	МГФ	0	0,062	0,118	0,161	0,168	0,169
		0,1	0,071	0,113	0,135	0,142	0,142
		0,25	0,074	0,119	0,143	0,151	0,150
		0,5	0,064	0,110	0,136	0,147	0,148
		1,0	0,055	0,100	0,128	0,134	0,133
		1,5	0,050	0,102	0,136	0,140	0,136
	НМГФ	0,1	0,065	0,112	0,142	0,155	0,156
		0,25	0,058	0,110	0,142	0,149	0,146
		0,5	0,063	0,105	0,134	0,145	0,146
		1,0	0,051	0,096	0,127	0,141	0,143
		1,5	0,058	0,090	0,113	0,125	0,128

(б)

ПСМ	УНС	УНС (мас. %)	Коэффициент трения при нагрузке, Н				
			50	100	150	200	250
I	МГФ	0	0	0	0	0	0
		0,1	—	—	—	—	—
		0,25	—	—	—	—	—
		0,5	+8,11	+6,74	+1,49	+1,96	-1,91
		1,0	0,00	+6,74	+2,22	+3,45	-3,90
		1,5	0,00	+8,79	+2,94	+0,66	-1,91
	НМГФ	0,1	—	—	—	—	—
		0,25	—	—	—	—	—
		0,5	-3,03	+5,68	+2,94	+3,85	-0,63
		1,0	-3,03	+7,78	+2,94	+1,96	-2,56
		1,5	-6,25	0,00	-1,54	-2,04	-3,90
II	МГФ	0	0	0	0	0	0
		0,1	—	—	—	—	—
		0,25	-17,24	-10,81	-4,17	-3,62	-4,90
		0,5	-13,33	-7,89	-1,63	-2,14	-2,74

Продолжение таблицы 4 (б)

		1,0	+27,66	+11,83	+3,85	0,70	0,67
		1,5	+34,62	+15,46	+6,72	+3,38	0,00
		0,1	-3,03	-10,81	-10,62	-11,72	-10,29
		0,25	+10,53	+2,38	-1,63	-6,72	-4,17
		0,5	+2,86	+3,53	+2,34	-2,14	+1,32
		1,0	+24,44	+3,06	0,00	-1,42	+1,96
		<b>1,5</b>	<b>+24,44</b>	+13,68	+6,02	+1,38	+1,32
	НМГФ	0,1	-3,03	-10,81	-10,62	-11,72	-10,29
		0,25	+10,53	+2,38	-1,63	-6,72	-4,17
		0,5	+2,86	+3,53	+2,34	-2,14	+1,32
		1,0	+24,44	+3,06	0,00	-1,42	+1,96
		<b>1,5</b>	<b>+24,44</b>	+13,68	+6,02	+1,38	+1,32
III		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
	МГФ	<b>0,1</b>	<b>+5,45</b>	+6,42	-3,68	-11,35	-15,83
		<b>0,25</b>	<b>+8,77</b>	+7,27	-2,17	-9,03	-13,38
		<b>0,5</b>	<b>+1,89</b>	0,99	-3,68	-8,28	-12,59
		<b>1,0</b>	<b>+8,77</b>	+7,27	0,00	-5,37	-11,03
		<b>1,5</b>	<b>+1,89</b>	+0,97	-2,17	-7,53	-12,59
	НМГФ	<b>0,1</b>	<b>+1,89</b>	0,99	-5,22	-10,56	-15,83
		<b>0,25</b>	<b>+1,89</b>	-2,00	-8,46	-11,35	-14,18
		<b>0,5</b>	<b>+1,89</b>	+3,77	0,00	-7,53	-11,03
		<b>1,0</b>	<b>+1,89</b>	+3,77	-1,44	-10,56	-13,38
		<b>1,5</b>	<b>+14,75</b>	+5,56	-3,68	-9,79	-11,03
VM		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
	МГФ	<b>0,1</b>	<b>+12,68</b>	-4,42	-19,26	-18,31	-19,01
		<b>0,25</b>	<b>+16,22</b>	+0,84	-12,59	-11,26	-12,67
		<b>0,5</b>	<b>+3,13</b>	-7,27	-18,38	-14,29	-14,19
		<b>1,0</b>	<b>-12,73</b>	-18,00	-25,78	-25,37	-27,07
		<b>1,5</b>	<b>-24,00</b>	-15,69	-18,38	-20,00	-24,26
	НМГФ	<b>0,1</b>	<b>+4,62</b>	-5,36	-13,38	-8,39	-8,33
		<b>0,25</b>	<b>-6,90</b>	-7,27	-13,38	-12,75	-15,75
		<b>0,5</b>	<b>+1,59</b>	-12,38	-20,15	-15,86	-15,75
		<b>1,0</b>	<b>-21,57</b>	-22,92	-26,77	-19,15	-18,18
		<b>1,5</b>	<b>-6,90</b>	-31,11	-42,48	-34,40	-32,03

В табл. 4, б знаками + или – отмечено увеличение или уменьшение (соответственно) коэффициента трения относительно исходных ПСМ I–III или VM.

В случае использования смазки **VM** как аналога базовых смазочных материалов, но не содержащей каких-либо присадок и загустителей, установлено, что как МГФ, так и N-МГФ снижают значение коэффициента трения (рис. 11, табл. 4). Это проявляется при росте концентраций и нагрузок. При этом снижение коэффициента трения с присадкой N-МГФ достигает больших значений (42%), чем с присадкой МГФ (27%). Во всех системах с ПСМ и **VM** задира в указанном диапазоне нагрузок не наблюдалось.

Наряду с модельной системой, содержащей в качестве базовой смазки **VM**, была изучена модельная система на основе смеси минеральных масел «AU» и «SN-900» (производства Лукойл) с загустителем 12-гидроксистеаратом лития [21]. Добавка МГФ осуществлялась при охлаждении смеси до 70 °С. Согласно данным, полученным методом XPS, на поверхности МГФ имеется незначительное количество кислородсодержащих функциональных групп: –ОН, С–О–С и С–ОН (табл. 5). Эксперимент проводился в диапазоне концентраций от 0,5 до 2,5 мас. % и нагрузок от 1600 до 2400 Н.

Таблица 5

**Концентрации элементов, энергии связей и доля компонентов в спектрах XPS, а также соответствующие типы связей для МГФ**

Спектр	Содержание элемента, ат. %	Энергии связей, еВ	Фракция, ат. %	Тип связей
O1s	1.8	530.8	0.6	–ОН
		532.5	1.2	С–О–С, С–ОН
C1s	98.2	284.5	98.2	С–С (sp <sup>2</sup> )

Было установлено, что включение МГФ в качестве присадки в данную модельную систему приводит к улучшению ее трибологических характеристик: повышению нагрузки сваривания и уменьшению диаметра пятна износа (рис. 12). Причем оптимальное снижение диаметра пятна износа происходит при нагрузке 2050 Н и концентрации МГФ 2,0 мас. %.

Было показано, что в процессе трения происходит существенное изменение спектров после эксплуатации смазки в узле

трения (табл. 6), связанное с трибохимической реакцией, проявляющейся в установлении связи между кислородсодержащими функциональными группами МГФ и 12-гидроксистеаратом лития.

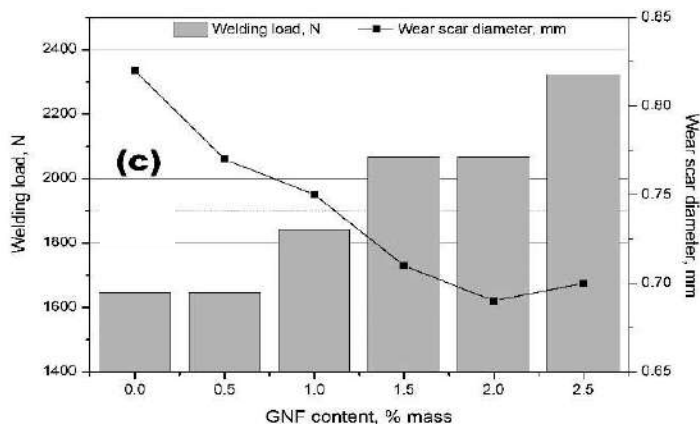


Рис. 12. Влияние содержания МГФ в комплексной литиевой смазке на сварочную нагрузку и диаметр пятна износа [21]

Таблица 6

**Концентрации элементов, доли компонентов и энергии связей в XPS-спектрах, а также соответствующие типы связей для МГФ до и после эксплуатации в узле трения**

Спектр	Энергии связи, эВ	Тип связи	Содержание, % ат.		
			МГФ ref.	МГФ 12 ч.	МГФ 24 ч.
C1s	284.0	C–C (sp <sup>2</sup> )	99.1	14.0	–
	285.0	C–C (sp <sup>3</sup> )	–	64.2	74.5
	286.5	C–O	–	6.7	7.6
	288.9	O=C–O, ROO <sup>–</sup>	–	4.0	4.4
O1s	531.9	O=C, ROO <sup>–</sup>	–	6.2	8.0
	533.1	C–O–C	0.9	1.7	2.2
Li1s	55.5	Li <sup>+</sup>	–	2.9	3.3

Формирующиеся гетероструктуры оптимизируют трибологический процесс, вероятно за счет формирования эпитропной мезофазы в зоне трения.



## Выводы

1. Изучены трибологические и реологические свойства модельных смазочных систем на основе медицинского вазелина с добавками углеродных наноструктур различного пространственного строения. В ходе трибологических испытаний установлены две группы УНС, одна из которых приводит к снижению коэффициента трения (максимально на 67%), а другая – к его повышению (максимально на 33%) по сравнению с базовым **VM**. К первой группе можно отнести Gr, N-MГФ, МГФ, SWNT и MWNT. Во вторую группу входят Таунит-М и C<sub>60</sub>. Эффект от введения Sh-присадки неоднозначен и в случае снижения коэффициента трения не превышает 12%. При росте контактного давления до 1,22 МПа влияние введения всех типов УНС (за исключением Gr) нивелируется, что может быть связано с вытеснением смазочного материала из зоны трения.
2. Впервые получена последовательность изменения коэффициентов трения систем с УНС: Gr < N-MГФ < МГФ < SWNT ≤ MWNT < **VM** ≈ Sh < C<sub>60</sub> < Таунит-М, для одной и той же базовой смазки – **VM**. Она согласуется с данными об общей тенденции возрастания коэффициентов трения при вариации структуры аллотропов углерода от 2D к 1D и 0D, опубликованными нами ранее для систем УНС с промышленно выпускаемыми ПСМ, и указывает на важный вклад в особенности протекания трибологических процессов их пространственной структуры.
3. Реологическое поведение **VM** и его систем с УНС при сдвиговых (разрушающих) деформациях следует считать сложным, так как в разных диапазонах скорости сдвига проявляются различные режимы течения (как ньютоновское, так и неньютоновское). Каждый режим течения исследованных систем описан обобщенным уравнением Кэссона. В ходе изучения графической зависимости сдвиговой деформации от скорости сдвига показано, что все системы обладают свойствами неньютоновской жидкости.
4. На основании полученных тиксотропных характеристик исследованных систем (площади петли гистерезиса и времени

тиксотропии) установлено, что тип и концентрация УНС оказывают существенное влияние как на время тиксотропии, так и на энергию разрушения структуры их систем с VM. Самой высокой скоростью восстановления структурного каркаса и минимальной энергией разрушения при сдвиговых деформациях обладают системы VM–Gr. Получены ряды зависимости времени разрушения-структурирования смазочных систем от концентрации и типа УНС. Данные реологических исследований позволили выявить более тонкие эффекты влияния концентрации УНС на структуру смазочных систем.

5. Общим выводом из проведенных трибологических и реологических исследований систем VM–УНС можно считать то, что увеличение пространственной размерности изученных аллотропов углерода улучшает смазочную способность базового вазелина, вероятно за счет снижения энергии разрушения системы и уменьшения времени тиксотропии. Наряду с этим можно отметить также влияние значения аспектного отношения у 1D аллотропов углерода, возрастание которого может привести к коррективам этой тенденции.
6. Показано, что в модельных системах функционализированных углеродных наноструктур МГФ с 12-гидроксистеаратом лития в связи с трибохимической реакцией формируются гетероструктуры, оптимизирующие трибологический процесс, вероятно за счет формирования эпитропной мезофазы в зоне трения.
7. Реализованный нами в работе переход от традиционных чисто эмпирических несистематизированных исследований влияния отдельных представителей углеродных наноструктур на трибологические свойства различных промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов к комплексному междисциплинарному исследованию трибологических и физико-химических свойств модельных систем, содержащих широкий спектр функционализированных и нефункционализированных типов УНС, является новым и перспективным.

8. Полученные результаты создают основы для направленного создания пластичных смазочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

*Работа выполнена с финансовой поддержкой РФФИ (Грант № 18-29-19150\_мк) и частично Госзадания Минобрнауки РФ (Проект № FZZM-2020-0006 для Ивановского государственного университета).*

### Список литературы

1. Holmberg K., Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emission // Friction. 2017. Vol. 5. P. 263–284.
2. Ali I., Basheer Al A., Kucheroва A., Memetov N., Pasko T., Ovchinnikov K., Pershin V., Kuznetsov D. Galunin E., Grachev V., Tkachev A. Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers // J. Mol. Liq. 2019. P. 251–266.
3. Muzakkir S.M., Lijesh K.P., Hirani H. Influence of surfactants on tribological behaviors of MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes) // Tribol. Mater. Surf. Interfaces. 2016. Vol. 10. P. 723–728.
4. Bhaumik Sh., Prabhu S., KingslyS.J. Analysis of tribological behavior of carbon nanotube based industrial mineral gear oil 250cSt viscosity // Adv. Tribol. 2014. Vol. 2014. Article ID 341365.
5. Парфенов А.С., Берёзина Е.В., Смирнова А.И., Гвоздев А.А., Шилов М.А., Дьячкова Т.П., Рожкова Н.Н., Савилов С.В., Усольцева Н.В. Трибологические свойства ряда пластичных смазочных материалов в композициях с углеродными наноструктурами различного строения // Трение и износ. 2019. Т. 40. № 5. С. 597–604.
6. Шилов М.А., Смирнова А.И., Гвоздев А.А., Рожкова Н.Н., Дьячкова Т.П., Бурков А.А., Столбов Д.Н., Савилов С.В., Усольцева Н.В. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур различного типа // Трение и износ. 2019. Т. 40. № 6. С. 720–730.
7. 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 наночастицам // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Т. 18. № 1. С. 66–72.
8. Shilov M., Smirnova A., Gvozdev A., Rozhkova N., Dyachkova T., Burkov A., Stolbov D., Savilov S. and Usol'tseva N. Rheological properties of «Vaseline – Carbon nanoparticles» model systems under conditions of

non-destructive deformation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 693. Article ID 012034.

9. Molewyk M., Wong V., James C. In Situ Control of Lubricant Properties for Reduction of Power Cylinder Friction through Thermal Barrier Coating // SAE Technical Paper. 2014. 11 pages. DOI:10.4271/2014-01-1659.

10. Медведева В.В. Реологические особенности смазочных материалов, содержащих дисперсные наполнители на основе гидросиликатов магния // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 4. С. 141–148.

11. Vasishth A., Kuchhal P., Anand G. Study of Rheological Properties of Industrial Lubricants // Hindawi Publishing Corporation Conference Papers of Science. 2014. Vol. 5. Article ID 324615. 5 pages.

12. Кирсанов Е.А. Реология жидкокристаллических систем // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2. С. 57–65.

13. Rozhkov S.P., Rozhkova N.N., Sychev M.M. Shungite carbon nanoparticles as modifiers of ZnS:Cu phosphor, based on analysis of EPR spectral lines of  $Mn^{+2}$  // J. Materials Science Forum. 2021. Vol. 1031. P. 201–208.

14. Шилов М.А., Смирнова А.И., Столбов Д.Н., Усольцева Н.В. Моделирование деформационных процессов углеродных наноструктур // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2020. Т. 20. № 1. С. 85–91.

15. Pipe Stiffness (PS), Ring Stiffness Constant (RSC) and Flexibility Factor (FF) for Buried Gravity Flow Pipes TN-19/2010 // The Plastics Pipe Institute. 2010. 9 p. URL: <https://docplayer.net/23931977-Pipe-stiffness-ps-ring-stiffness-constant-rsc-and-flexibility-factor-ff-for-buried-gravity-flow-pipes-tn-19-2010.html>

16. Bingham E.C. Fluidity and Plasticity. New York: McGraw-Hill, 1922. 463 p.

17. Barnes H.A. The Yield Stress –a Review or ‘*παντα ρει*’– everything flows? // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 81. P. 133–178.

18. Парфенов А.С., Шилов М.А., Смирнова А.И., Березина Е.В., Ткачев А.Г., Бурков А.А., Рожкова Н.Н., Усольцева Н.В. Влияние различных аллотропов углерода на трибологические и реологические характеристики модельных смазочных систем // Трение и Износ. 2021. Т. 42. № 3. С. 338–349.

19. Столбов Д.Н., Усольцева Н.В., Черняк С.А., Савилов С.В., Лунин В.В. Синтез и функционализация малослойных графитовых фрагментов // Материалы национальной научно-практической конференции «Российский университет в неустойчивом мире: глобальные вызовы и

национальные ответы». Иваново: Ивановский государственный университет, 2019. С. 24–29.

20. Столбов Д.Н., Смирнова А.И., Парфенов А.С., Березина Е.В., Максимов С.В. Савилов С.В., Усольцева Н.В. Малослойные графеновые фрагменты и их азотсодержащие аналоги в качестве нанокремниевых присадок для смазочных материалов // Сборник трудов XIII Международной. научно-технической конференции «Трибология-Машиностроению 2020». Москва, 14–16 октября 2020. С. 276–280.

21. Aziev R., Savilov S., Kupreenko S., Ivanov A., Stolbov D., Usol'tseva N., Lunin V. Graphene nanoflakes as effective dopant to Li-based greases // Functional Materials Letters. 2020. Vol. 13. Iss. 4. Article 2040006 (4 pages). DOI:10.1142/S1793604720400068.

## Глава 7

---

### ПЛАВАЮЩИЕ СЛОИ СОЕДИНЕНИЙ С ДИСКОТИЧЕСКОЙ И КАЛАМИТНОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛ НА РАЗЛИЧНЫХ СУБФАЗАХ

Е. Г. Глуховской<sup>1</sup>, А. И. Смирнова<sup>2</sup>, В. Н. Миронюк<sup>1</sup>,  
Н. Н. Беглецова<sup>1</sup>, А. Ж. К. Аль Алвани<sup>1</sup>, А. В. Ежов<sup>3</sup>,  
В. А. Кулёв<sup>1,4</sup>, Н. И. Гиричева<sup>1</sup>, Н. В. Усольцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

<sup>4</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет

### Введение

Индустриальная революция привела к серьезной нехватке электроэнергии, получаемой за счет горючих ископаемых во всех странах мира. Это вызвало потребность в использовании возобновляемых ресурсов – солнечной энергии, энергии ветра, воды и др.

Солнечная энергия – один из важнейших альтернативных путей по отношению к возобновляемым источникам энергии. Поэтому в последние годы активно рассматривают и сравнивают существующие фотовольтаические устройства, превращающие свет в электрическую энергию: кристаллические (на основе кремния и перовскитов), органические и гибридные [1–4]

Сравнивая кристаллические фотовольтаические устройства, можно отметить, что солнечные элементы на кремнии, которые на настоящее время занимают больший процент рынка, очень дороги в производстве и утилизации [2]. Перспективной альтернативой на новом этапе развития оптоэлектроники являются солнечные элементы на основе перовскитов. Обладая также высокой эффективностью преобразования солнечной энергии в электриче-

скую, они пока недостаточно стабильны, хотя работы в этом направлении ведутся очень активно [5, 6].

Сенсибилизированные красителями низкомолекулярные органические материалы для солнечных элементов имеют сравнительно узкую область поглощения видимой и близкой к ИК-части спектра солнечного света, но их производство и утилизация обладают меньшим негативным влиянием на окружающую среду и другими преимуществами. При этом, как было показано, эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую даже на уровне 3–14% при дешевизне красителя будет достаточна по сравнению с традиционными кремниевыми [7].

В настоящее время развиваются оба эти направления исследований для практического применения различных материалов в фотовольтаика. Среди сенсибилизированных красителями материалов особое место занимают производные и синтетические аналоги порфина. Это связано с тем, что хлорофилл как производное порфина отобран природой для наиболее эффективного преобразования солнечной энергии и отвечает за главные этапы в этом процессе: поглощение света, перенос энергии и электронов [8, 9].

Синтетические аналоги порфина – фталоцианин, его производные и металлокомплексы, обладают большим потенциалом как эффективные светособирающие материалы [10]. Это обусловлено их высокой термостабильностью, значительными величинами коэффициентов молярной экстинкции и большой вариативностью структуры [10]. Другими представителями активно изучаемых производных порфина для фотовольтаики являются порфирины и их металлокомплексы. Они экологически дружелюбны и достаточно эффективны в фотовольтаических технологиях. Однако прогресс в повышении их светособирающей способности связан с усложнением молекулярной структуры путем внедрения в молекулу дополнительных хромофоров [9, 11].

Сенсибилизированные красителями солнечные элементы были созданы О'Риганом и Гретцелем в конце прошлого столетия и вызвали бум дальнейших исследований и разработок [12]. За эту работу и ее дальнейшее развитие М. Гретцель был удостоен в 2010 году Премии Технологии Тысячелетия. В 2000-х гг. работы в области фотовольтаики и оптоэлектроники привели к развитию од-

ного из важнейших направлений нанотехнологий – нанофотоники [13].

Ранее нами был проведен большой комплекс исследований по синтезу и изучению влияния симметрии замещения, введения различного числа и вида гетерозаместителей на спектральные и электрофизические свойства и надмолекулярную структуру производных фталоцианина и их металлокомплексов в объеме и тонких пленках. Наши работы по фотоанизотропным соединениям на основе дискотических мезогенов «*push-pull*» типа были связаны с тем, что они являются одними из самых перспективных представителей дискотических мезогенов для применения в фотовольтаике. Присутствие как электронодонорных, так и электроноакцепторных групп в одной молекуле позволяет им формировать жидкокристаллические фазы с колончатой упаковкой молекул и стекловаться при охлаждении с сохранением структуры предшествующей мезофазы [14–17].

На основе квантово-химических расчетов было установлено влияние природы заместителей различного типа, введенных во фталоцианиновый лиганд в непериферические положения фенильных фрагментов, на их донорно-акцепторные свойства, которые играют определяющую роль при проектировании материалов для фотовольтаических элементов [18, 19]. Были исследованы фотополупроводниковые свойства тонкопленочных образцов на основе смешанно-замещенных фталоцианинов (индивидуальных соединений и бинарных гетеросистем) с фуллереном  $C_{60}$  в ячейках каскадного типа. Для каскадной структуры по-разному замещенных фталоцианинов удалось добиться существенно больших значений тока при фотовольтаическом режиме по сравнению с ячейками на основе индивидуальных соединений [20–22].

Наряду с изменением структуры сенсibilизированных красителем материалов, вариация их надмолекулярной наноструктуры и физико-химических свойств может быть осуществлена влиянием внешних воздействий. При использовании ленгмюровских технологий это изменение может быть произведено опосредовано через изменение свойств прилегающих субфаз – как жидкой, так и газовой, например, в условиях действия полей и излучений [23].



С представленной работы мы начинаем серию исследований по влиянию химического состава субфазы и ее температуры на формирование и свойства тонкопленочных органических наноматериалов для оптоэлектроники. Эта тема обусловила выполнения определенных подготовительных исследований. Так, было проведено систематическое изучение формирования в ленгмюровской ванне плавающих слоев Гиббса в зависимости от количества в субфазе наночастиц меди, стабилизированных поверхностно-активным веществом (ПАВ). Проанализировано влияние температуры на эти процессы. Изучены особенности формирования монослоев производных порфиринов, арахидоновой кислоты, жидкого кристалла на водных субфазах – деионизованной воде без каких-либо добавок и содержащей наночастицы меди, стабилизированные ПАВ [24–26].

В данной работе обобщены результаты собственных исследований по следующим направлениям: экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфирина «*push-pull*» типа (раздел 1), формирование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра на основе арахидоновой кислоты и водной субфазы, с содержанием и без содержания наночастиц меди, стабилизированных ПАВ (раздел 2), формирование плавающих слоев симметрично замещенного порфирина и их свойства на различных субфазах (раздел 3), а также эффект температуры и композиции субфазы на свойства плавающих слоев каламитного мезогена (раздел 4).

## **1. Экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфирина $A_3B$ -типа**

Исследование порфиринов, их металлокомплексов и порфириноподобных структур в связи с их уникальными химическими и биологическими свойствами привлекает внимание ученых различных профилей. Поэтому порфирин и его производные интенсивно изучаются как с точки зрения особенностей электронной структуры, так и различных применений: в солнечных батареях, для фотодинамической терапии, при создании новых жидкокристаллических материалов, материалов для нелинейной оптики и пр.

В названных практических использованиях порфиринов спектры их оптического поглощения особенно важны для конечного положительного результата [27]. Серьезную обеспокоенность в мире вызывает то, что ограниченные не возобновляемые энергетические ресурсы будут исчерпаны в ближайшем будущем, поскольку наблюдается постоянный рост населения и промышленности в развивающихся странах. С этой точки зрения возобновляемые источники энергии, в частности фотовольтаика, являются весьма важными технологиями, поскольку запасы солнечной энергии неисчерпаемы [28]. Органические фотовольтаические элементы (ОФЭ) как замена дорогим кремневым элементам уже превышают значения 8 %-ой эффективности преобразования энергии и их применение становится коммерчески обоснованным [29]. После десятилетий разработки эффективность преобразования мощности солнечных элементов, сенсibilизированные красителем на основе порфирина превысила 13%, что свидетельствует о большом потенциале порфиринов в производстве высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей [9]. Поиск соединений с оптимальными свойствами для указанных выше применений привел к синтезу широкого круга порфиринов и их металлокомплексов. Многообразие молекулярных структур достигается изменением протяженности заместителей, включением в алифатическую цепь гетероатомов и различных мостиковых групп, изменением их позиций и числа, вариации металла комплексообразователя [14], жесткого фрагмента молекулы [27], а также за счет синтеза несимметричных «*push-pull*» порфиринов [30, 31]. За счет этих вариаций структуры спектральные профили Q-полосы (низкоэнергетической) и В-полосы (полосы Соре, высокоэнергетической) могут значительно варьировать по интенсивности и по сдвигам своих основных пиков. Это создает возможные пути для направленного синтеза порфиринов с заданными свойствами [27, 31].

Исследования, проведенные на асимметричных «*push-pull*»  $\beta$ -октазамещенных порфиринах показали, что спектральные характеристики существенно зависят от формы, размера и электронной природы  $\beta$ -заместителя. В целом эти порфирины проявляют батохромный сдвиг полосы Соре по сравнению с незаме-

щенным аналогом на 53–61 нм [30]. Симметрично гетерозамещенные лиганды тетрафенилпорфина:  $H_2( TPP(Ph)_4X_4 )$ , где  $X = CH_3, H, Br, Cl, CN$  и  $H_2( TPP(CH_3)_4X_4 )$ , где  $X = H, Ph, Br, CN$  и их металлокомплексы ( $M = Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ ) проявили значительный батохромный сдвиг при вариации  $X$ . Был индуцирован сдвиг как В-полосы, так и сдвиг на 25–100 нм полосы Q по отношению к структурным аналогам [31].

Ранее было показано, что асимметричные фталоцианины – синтетические аналоги порфиринов, при наличии «*push-pull*» структуры обладают рядом интересных физико-химических и физических свойств: батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения, поляризованной плоскостью макроцикла, стеклованием с сохранением предшествующей мезофазы и пр. В каскадной структуре, моделирующей фотовольтаическую ячейку, они проявили хороший эффект трансформации световой энергии в электрическую [16, 15].

Опираясь на этот опыт, была поставлена задача изучения влияния вариации заместителей, введенных в мезо-положение порфирина, на энергии граничных орбиталей и электронные спектры поглощения сформированных «*push-pull*» структур. В этом исследовании мы применили «*feedback*»-метод [32] использующий сравнение между теоретическими расчетами, зависящими от их конфигурации, и экспериментальными данными по спектрам производных порфирина. Было выполнено экспериментальное и теоретическое исследование оптических свойств трех представителей смешанно-замещенных порфиринов  $A_3B$ -типа с разной природой заместителя «В», а также симметрично замещенного аналога  $A_4$  (рис. 1.1).

Производные порфирина **2–4** ( $n = 8, 16$ ) синтезированы по методикам, описанным выше в [33], а симметричный аналог **1** ( $n = 8, 16$ ) выделяли как один из продуктов, образующийся в каждом из этих синтезов с выходом около 8–10 %. Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в хлороформе ( $C = 5 \times 10^{-5}$  mol/l) регистрировали на UV-VIS спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Спектры были получены для производных порфирина **1–4** с длиной алкильных заместителей  $n = 8$  и 16.

Для четырех соединений **1-*n*-4-*n*** методом DFT с использованием обменного корреляционного потенциала B3LYP [34, 35] с базисом 6-311++G\*\* [36–38] выполнена оптимизация геометрического строения, соответствующего основному электронному состоянию (программный пакет *Gaussian 09* [39]). При этом для рассмотрения влияния длины заместителей  $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  на электронные свойства соединений расчеты проведены для молекул с  $n = 1-4$ .

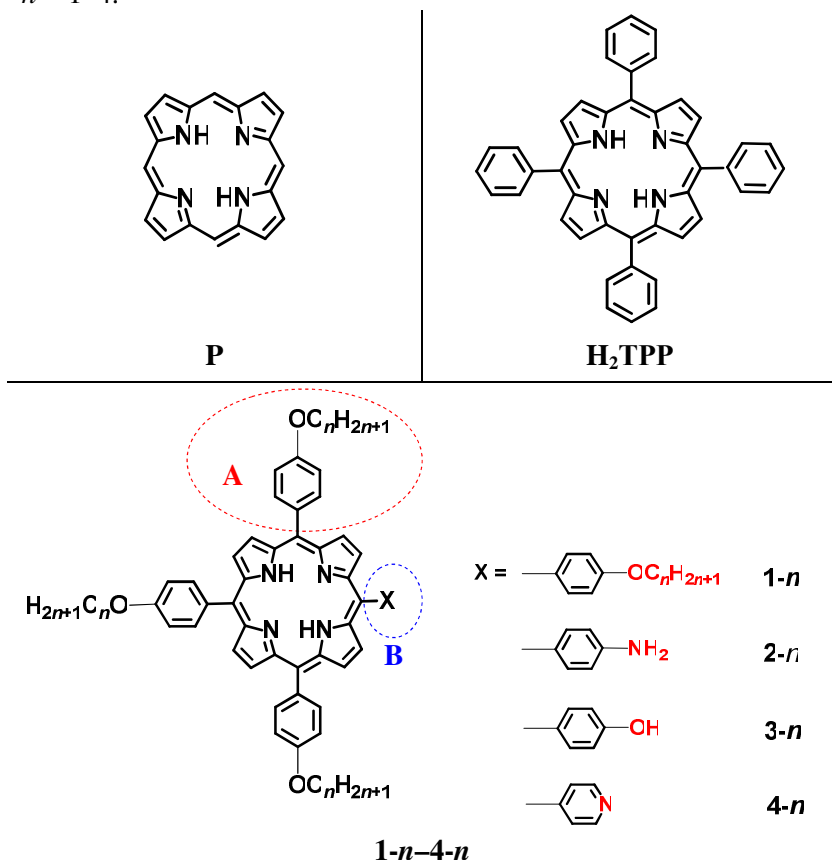


Рис. 1.1. Структурные формулы порфина **P**, тетрафенилпорфина **H<sub>2</sub>TPP** и исследуемых порфиринов **1-4** ( $n = 1-16$ )

По энергии граничных молекулярных орбиталей (МО) основного электронного состояния можно судить о ширине энергетической щели, однако этой информации недостаточно для предсказания спектров поглощения. Чтобы получить представление о факторах, влияющих на электронные спектры поглощения и эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую, нами выполнены расчеты этих спектров методом TD-DFT [40].

Рассчитанные спектры поглощения включали шесть самых низких синглет-синглетных возбуждений основного электронного состояния молекул. Эта вычислительная процедура позволила смоделировать ЭСП в диапазоне 300–800 нм, совпадающем с диапазоном экспериментальных ЭСП (рис. 1.2).

Расчеты TD-DFT с уровнем теории B3LYP/6-311G\*\* проводились для оптимизированных структур всех рассматриваемых молекул (газовая фаза), кроме того, для молекул **3-1**, **4-1** и **4-4** выполнены расчеты ЭСП с учетом сольватации в среде хлороформа с помощью алгоритма PCM [41, 42], реализованного в программном пакете *Gaussian09*. Визуализация спектров поглощения выполнялась с использованием программы *ChemCraft* [43].

### 1.1. Экспериментальные спектры поглощения

Экспериментальные спектры поглощения соединений **1–4** ( $n = 8, 16$ ) идентичны как по числу полос поглощения, так и по их положению, и имеют все особенности, характерные для ЭСП **H<sub>2</sub>TRP** [44]. В качестве примера на рис. 1.2 представлен ЭСП соединения **1-16** в растворе хлороформа. Так, 4 полосы небольшой интенсивности в интервале 500–660 нм относятся к Q-полосам электронных ( $\lambda_1$  и  $\lambda_3$ ) и электронно-колебательных ( $\lambda_2$  и  $\lambda_4$ ) переходов. Интенсивная полоса при 420 нм ( $\lambda_5$ ) и ее плечо при 400 нм ( $\lambda_6$ ) являются полосой Core.

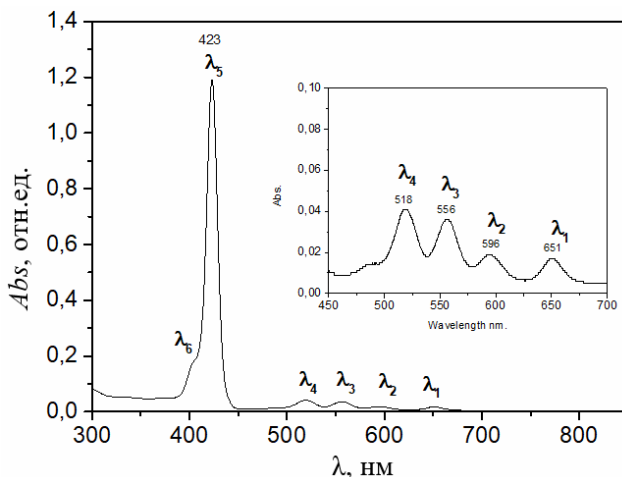


Рис. 1.2. Экспериментальный спектр поглощения соединения **1-16** в растворе хлороформа ( $C = 5 \times 10^{-5}$  М)

## 1.2. Геометрическое строение и граничные орбитали смешанно-замещенных порфиринов $A_3B$ -типа

Для определения взаимосвязи между спектрами поглощения и электронным строением указанных соединений был выполнен ряд квантово-химических расчетов.

На рис. 1.3 показано строение молекулы **1-1**, полученное в результате геометрической оптимизации. Фенильные фрагменты заместителей **A** развернуты относительно плоскости макроцикла на  $\approx 70^\circ$  вокруг связи  $C_m-C_{Ph}$ . Причина не ортогонального положения фенильных фрагментов к плоскости макроцикла подробно анализируется авторами работы [45], в которой описаны результаты электронографического исследования свободных молекул  $PdTPP$  и  $ZnTPP$ .

Несмотря на наличие объемных мезо-заместителей, макроцикл практически сохраняет плоское строение. Рассчитанные геометрические параметры макроцикла молекулы **1-1** оказались очень близки к экспериментальным параметрам молекулы тетрафенилпорфина  $H_2TPP$ , определенным с помощью РСА [46] (см. табл. 1.1), что свидетельствует об адекватности выбранного метода расчета, а также о слабом влиянии алкокси-заместителя в фе-

нильных фрагментах, находящихся в *мезо*-положении макрогетероцикла.

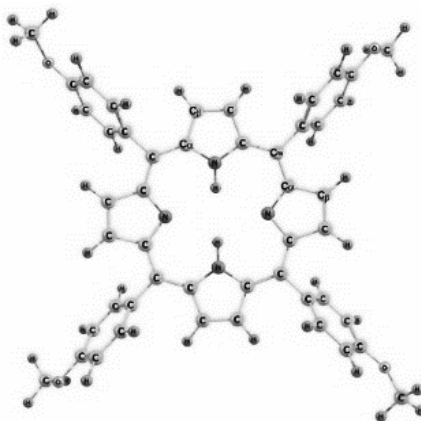


Рис. 1.3. Геометрическое строение молекулы **1-1**  
(оптимизация проведена методом B3LYP/6-311++G\*\*)

Таблица 1.1

Геометрические параметры молекул **1-1** и **H<sub>2</sub>TPP**

Соединение	Длина связи, Å			Угол, град.		N↔N, Å
	N–C <sub>α</sub>	C <sub>α</sub> –C <sub>β</sub>	C <sub>β</sub> –C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub> –C <sub>m</sub> –C <sub>α</sub>	C <sub>α</sub> –N–C <sub>α</sub>	
<b>1-1</b> (расчет)	1.375*	1.433	1.368	125.2	110.7	4.211
	1.365**	1.459	1.353		105.8	4.084
<b>H<sub>2</sub>TPP</b> (PCA)	1.373*	1.428	1.353	125.6	109.1	4.198
	1.364**	1.453	1.347		106.2	4.051

Примечание:

\* параметры для пиррольного фрагмента с N–H,

\*\* параметры пиррольного фрагмента без атома водорода.

Расстояния N–C<sub>α</sub> внутренней полости макроцикла находятся в диапазоне 1.365–1.375 Å. Все расстояния N–C<sub>α</sub> меньше, чем длина обычной одинарной связи N–C, но длиннее обычной двой-

ной связи N=C (1.27 Å), что свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронной системы внутреннего контура макроцикла, которая способствует устойчивости его плоского строения.

Более того, сравнение оптимизированных геометрических параметров молекулы **1-1** и молекул **2-1**, **3-1**, **4-1** показало, что при введении различных по природе заместителей в фрагмент В (рис. 1.1) величины межъядерных расстояний N–C $_{\alpha}$ , C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$  и C $_{\beta}$ –C $_{\gamma}$  в макроциклическом фрагменте изменяются не более, чем на 0.002 Å, а валентные углы C $_{\alpha}$ –C $_{\text{m}}$ –C $_{\alpha}$  и C $_{\alpha}$ –N–C $_{\alpha}$  – не более чем на 0.5°.

В таблице 1.2 приведены энергии граничных орбиталей и ширина запрещенной зоны ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) рассматриваемых молекул и молекулы незамещенного порфина **P**.

Таблица 1.2

**Энергии граничных орбиталей, ширина запрещенной зоны и дипольные моменты для соединений 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 и P (B3LYP/6-311++G\*\*)**

Соединение	$E_{\text{HOMO}}$ , eV	$E_{\text{LUMO}}$ , eV	$\Delta E$ , eV	$\mu$ , D
<b>1-1</b>	–5.10	–2,42	2,68	0
<b>2-1</b>	–5,06	–2,39	2,67	1.57
<b>3-1</b>	–5,14	–2,45	2,69	5.01
<b>4-1</b>	–5,31	–2,59	2,72	4.40
<b>P</b>	–5.42	–2.50	2.92	0

Энергия НОМО молекулы **P** ниже, чем энергии НОМО молекул исследуемых соединений, что свидетельствует об электронодонорном характере рассматриваемых заместителей в мезоположениях. Введение этих заместителей способствует уменьшению величины  $\Delta E$  (табл. 1.2, рис. 1.4).



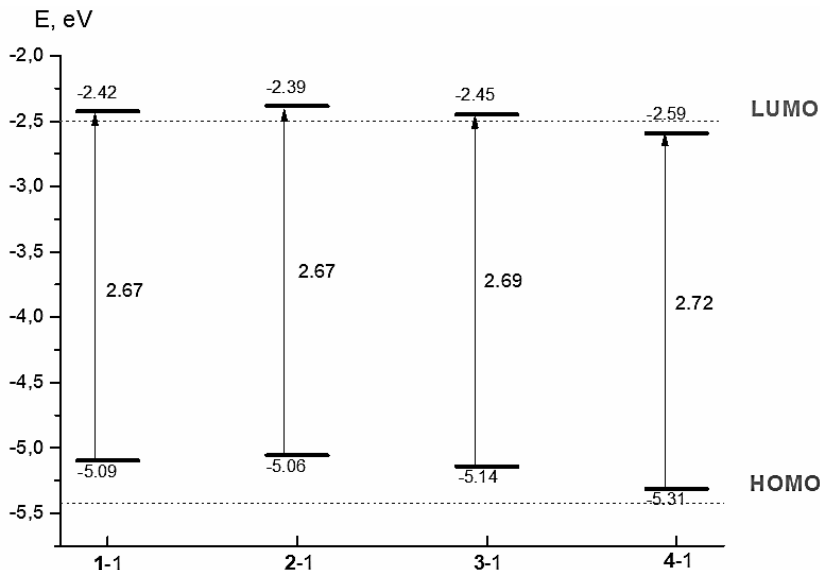


Рис. 1.4. Энергии граничных орбиталей исследованных молекул **1–4** с  $n = 1$  (метод B3LYP/6-311++G\*\*). Пунктиром показаны энергии граничных орбиталей незамещенного порфина **P**

Молекулы соединения **1-1**, как и **P** являются симметричными и имеют дипольный момент, равный нулю. Дипольные моменты молекул **2–4** существенно зависят от природы фрагмента В (табл. 1.2).

Вид граничных орбиталей НОМО и LUMO, а также орбиталей НОМО-1, НОМО-2, LUMO+1, LUMO+2 молекул **2-1**, **3-1** и **4-1** показан на рис. 1.5. Граничные орбитали НОМО и LUMO представляют собой  $\pi$ -МО, относящиеся к макроциклической части молекул, и не затрагивают фрагмент В, в котором содержатся разные заместители.

Соединение 2-1

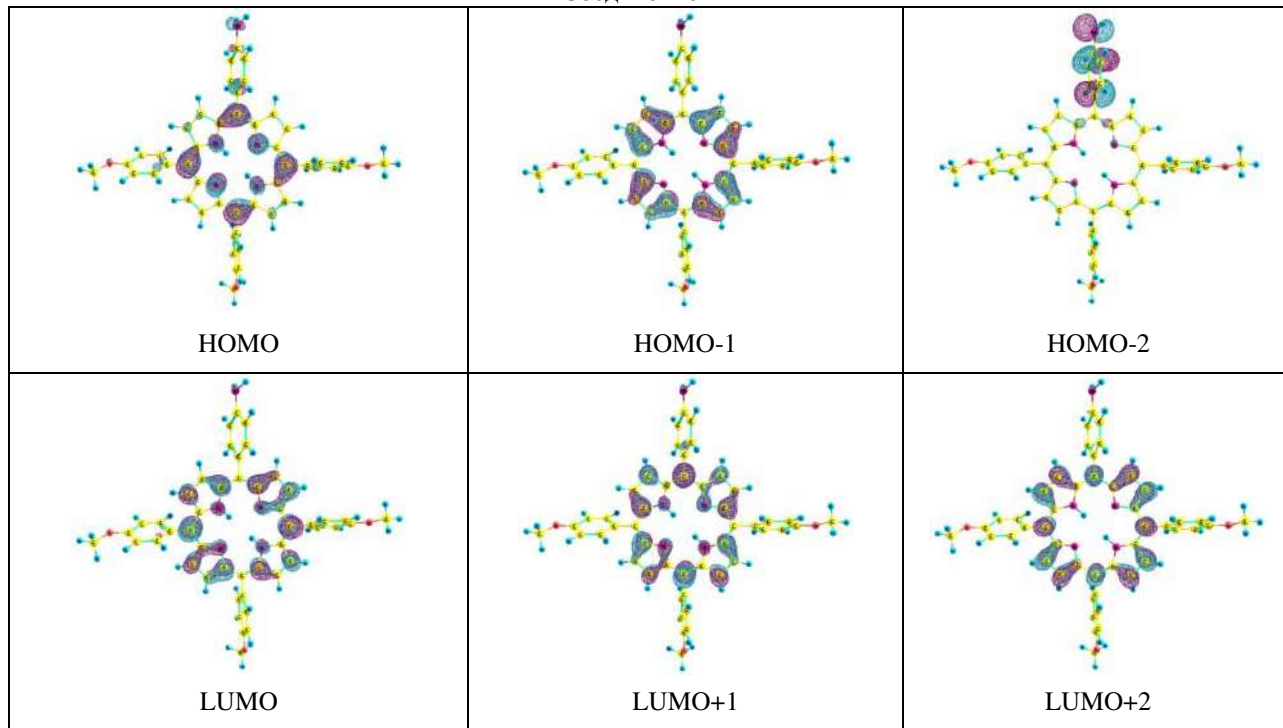


Рис. 1.5. Вид шести граничных МО соединений 2-1, 3-1 и 4-1 (фрагмент «В» расположен сверху)

Продолжение рис. 1.5

Соединение 3-1

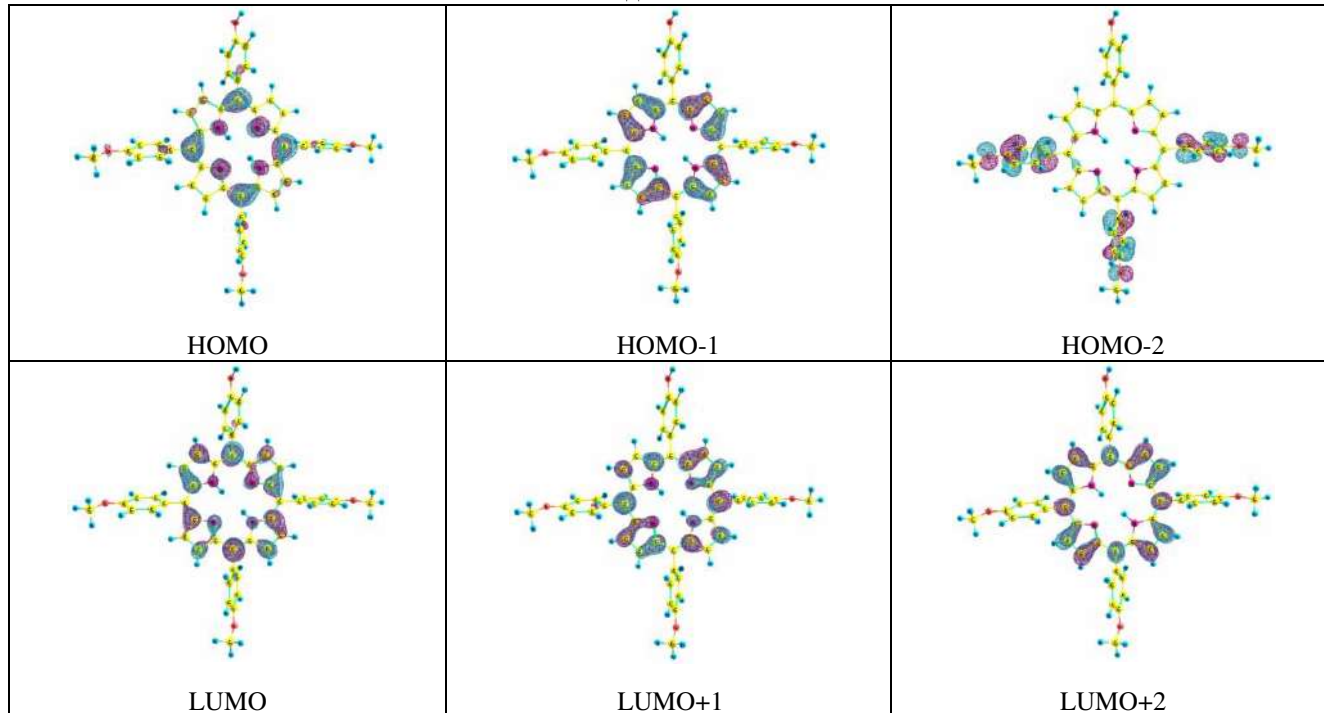


Рис. 1.5. Вид шести граничных МО соединений 2-1, 3-1 и 4-1 (фрагмент «В» расположен сверху)

Продолжение рис. 1.5

Соединение 4-1

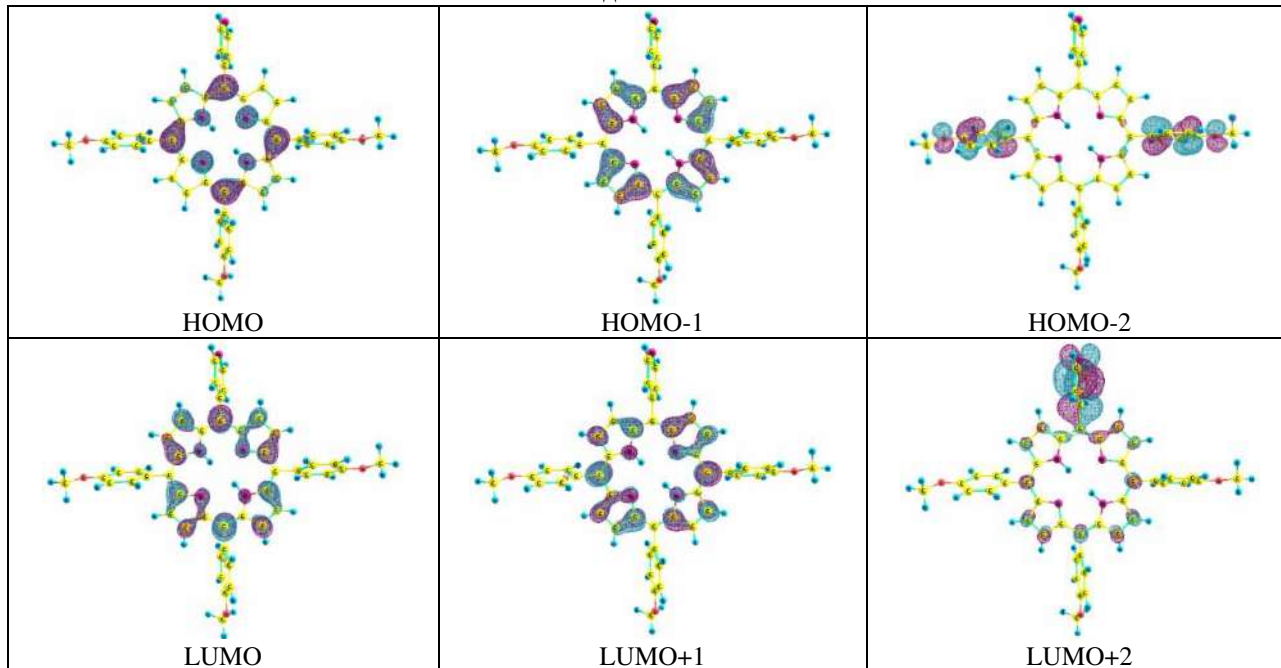


Рис. 1.5. Вид шести граничных МО соединений 2-1, 3-1 и 4-1 (фрагмент «В» расположен сверху)

### 1.3. Анализ экспериментальных и рассчитанных электронных спектров поглощения

Экспериментальные ЭСП были описаны выше. Все они имеют интенсивную полосу (полоса Core) при 420 нм ( $\lambda_5$ ) с плечом при 400 нм ( $\lambda_6$ ), а также четыре полосы небольшой интенсивности в интервале 500–660 нм, которые относятся к Q-полосам электронных ( $\lambda_1$  и  $\lambda_3$ ) и электронно-колебательных ( $\lambda_2$  и  $\lambda_4$ ) переходов (рис. 1.2).

Для моделирования ЭСП четырех соединений **1-n** – **4-n** ( $n = 1$ ) были рассчитаны характеристики шести электронных переходов в диапазоне от 400 до 660 нм, который совпадает с диапазоном экспериментальных ЭСП. Для соединений **3-1** и **4-1** в газообразном состоянии и в растворителе хлороформе эти характеристики представлены в табл. 1.3.

Диаграммы МО для молекул **4-1** и **4-4** и переходы, соответствующие длинам волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_6$  в ЭСП, представлены на рис. 1.6. Первые два перехода  $1^1A$  и  $2^1A$  (табл. 1.3) затрагивают в основном орбитали HOMO, LUMO и LUMO+1.

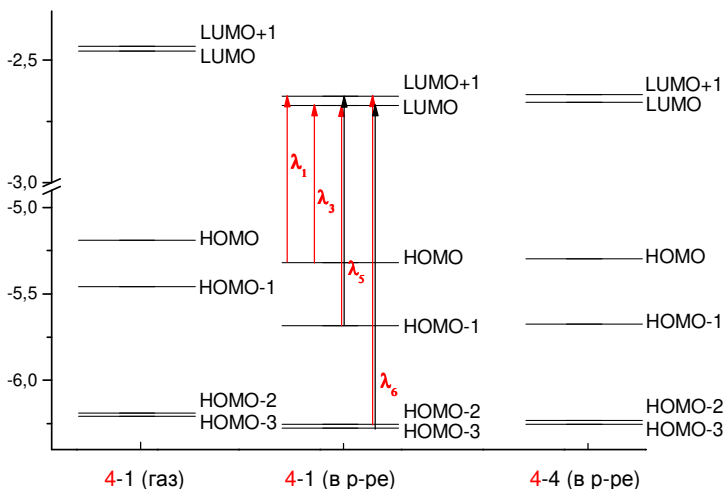


Рис. 1.6. Энергии шести молекулярных орбиталей для молекулы **4-1** (в газовой фазе и в растворе хлороформа) и молекулы **4-4** (в растворе хлороформа)

Таблица 1.3

Рассчитанные методом TD-DFT значения энергий и сил осцилляторов, соответствующие переходам из основного в ближайшие возбужденные синглетные электронные состояния ( $n^1A$ ), а также конфигурации, вносящие основные вклады в волновую функцию рассматриваемого электронного состояния, для молекул 3-1 и 4-1

Соединение	Возбужденное состояние	Энергия перехода, eV (сила осциллятора)		Основные вклады от переходов между МО	Полосы*
		в газ фазе	в растворителе		
3-1	$1^1A$	2.14(0.023)	2.08(0.085)	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO	$\lambda_1$
	$2^1A$	2.28(0.040)	2.21(0.133)	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	$\lambda_3$
	$3^1A$	3.12(0.988)	2.96(1.462)	HOMO-1 → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	$\lambda_5$
	$4^1A$	3.19(1.199)	2.99(1.542)	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	
	$5^1A$	3.29(0.011)	3.16(0.021)	HOMO-2 → LUMO+1	$\lambda_6$
	$6^1A$	3.30(0.014)	3.18(0.003)	HOMO-2 → LUMO	

Продолжение табл. 1.3

Соединение	Возбужденное состояние	Энергия перехода, eV (сила осциллятора)		Основные вклады от переходов между МО	Полосы*
		в газ фазе	в растворителе		
4-1	1 <sup>1</sup> A	2.16(0.015)	2.15(0.032)	HOMO → LUMO+1 HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	$\lambda_1$
	2 <sup>1</sup> A	2.30(0.025)	2.29(0.041)	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO	$\lambda_3$
	3 <sup>1</sup> A	3.13(0.882)	2.99(1.185)	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	$\lambda_5$
	4 <sup>1</sup> A	3.17(0.741)	3.02(1.006)	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO+1 HOMO → LUMO	
	5 <sup>1</sup> A	3.24(0.000)	3.10(0.002)	HOMO-2 → LUMO+1	$\lambda_6$
	6 <sup>1</sup> A	3.25(0.052)	3.12(0.124)	HOMO-3 → LUMO	

Примечание: \* полосы показаны на рис. 1.7.

Учет взаимодействия молекулы **4-n** с растворителем приводит к понижению энергии МО по сравнению с газовой фазой, а также к уменьшению энергии и увеличению длин волн переходов в ЭСП (табл. 1.3, 1.4 и рис. 1.6). Следует отметить, что разница в энергиях LUMO и LUMO+1 невелика. Переходы, соответствующие  $\lambda_1$  и  $\lambda_3$ , характеризуются низкой силой осциллятора и должны иметь малую интенсивность в ЭСП (табл. 1.3), что соответствует экспериментальным данным (рис. 1.7).

Переходы  $3^1A$  и  $4^1A$  связаны главным образом с орбиталями НОМО-1, LUMO и LUMO+1. Длины волн этих переходов близки и в экспериментальном спектре они сливаются в одну полосу  $\lambda_5$  (полоса Соре) высокой интенсивности (табл. 1.3, рис. 1.7). Переходы  $5^1A$  и  $6^1A$ , связанные в основном с орбиталями НОМО-2, LUMO и LUMO+1, также имеют близкие длины волн и, поскольку обладают низкой интенсивностью, в экспериментальном спектре выглядят как плечо ( $\lambda_6$ , табл. 1.3, рис. 1.7) высокоинтенсивной полосы Соре.

Таким образом, при моделировании теоретического спектра с использованием процедуры уширения полос в ЭСП будут наблюдаться четыре полосы с длинами волн:  $\lambda_1$  (переход  $1^1A$ ),  $\lambda_3$  (переход  $2^1A$ ),  $\lambda_5$  (переходы  $3^1A$  и  $4^1A$ ) и  $\lambda_6$  (переходы  $5^1A$  и  $6^1A$ ). Полосы с  $\lambda_2$  и  $\lambda_4$ , зарегистрированные в экспериментальных ЭСП, относятся к электронно-колебательным переходам и не моделируются в расчетах TD-DFT.

Переходы с длинами волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda_5$  в основном затрагивают орбитали НОМО-1, НОМО, LUMO и LUMO+1, относящиеся к макроциклической части соединений (рис. 1.5). Полоса поглощения с  $\lambda_6$  соединений **3-1** и **4-1** соответствует переходу с переносом заряда от заместителей А на макроцикл (НОМО-2  $\rightarrow$  LUMO/LUMO+1). Все приведенные в табл. 1.3 электронные переходы относятся к  $\pi$ - $\pi^*$  переходам (рис. 1.5).

Экспериментальные и рассчитанные значения длин волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_6$  для исследованных соединений суммированы в табл. 1.4.

Положения полос поглощения в теоретических спектрах всех рассмотренных газообразных соединений сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область, по сравнению соответствующими полосами спектра раствора (табл. 1.4, соединения **3-1** и **4-**



1). Как видно, учет растворителя приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных длин волн  $\lambda_{\max 5}$  и  $\lambda_{\max 6}$ . Более того, при использовании в расчетах молекул с большей длиной углеводородного радикала (**4-4** по сравнению с **4-1**) значения  $\lambda_{\max 3}$ ,  $\lambda_{\max 5}$  и  $\lambda_{\max 6}$  практически полностью согласуются с экспериментальными величинами. Исключение составляет лишь слабо интенсивная полоса  $\lambda_{\max 1}$ , которая по расчетам лежит в более коротковолновой области спектра.

Таблица 1.4

**Экспериментальные и теоретические значения полос поглощения для исследуемых производных порфирина**

Соединение	$\lambda_{\max 6}$ , нм	$\lambda_{\max 5}$ , нм полоса Core	$\lambda_{\max 3}$ , нм	$\lambda_{\max 1}$ , нм
Экспериментальные * данные (в хлороформе)				
<b>1-8</b>	402	421	556	650
<b>1-16</b>	403	422	556	650
<b>2-16</b>	401	423	558	652
<b>3-8</b>	401	422	557	650
<b>3-16</b>	401	421	556	650
<b>4-8</b>	400	421	555	650
<b>4-16</b>	400	421	555	650
Теоретические данные **				
<b>3-1</b> (газ)	376	394	544	580
<b>3-1</b> (в хлороформе)	391	416	560	595
<b>4-1</b> (газ)	381	393	539	575
<b>4-1</b> (в хлороформе)	397	412	542	577
<b>4-4</b> (в хлороформе)	399	418	555	588

Примечание: \* длины волн  $\lambda_{\max 2}$  и  $\lambda_{\max 4}$ , полос, относящихся к электронно-колебательным переходам в экспериментальных ЭСП, не включены в таблицу;

\*\*  $\lambda_{\max 5}$  соответствует среднему значению длин волн переходов  $3^1A$  и  $4^1A$ ;  $\lambda_{\max 6}$  соответствует среднему значению длин волн переходов  $5^1A$  и  $6^1A$ .

На рис. 1.7, в качестве примера, показаны экспериментальный и рассчитанный спектры поглощения для соединений **4-16** и **4-4** (в хлороформе), соответственно.

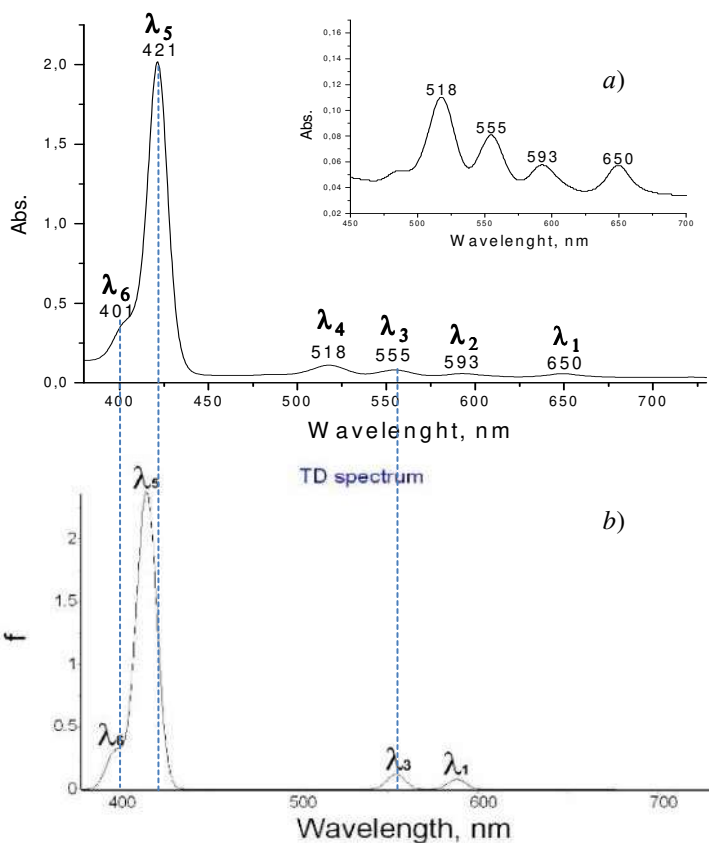


Рис. 1.7. Электронные спектры поглощения: *a* – экспериментальный спектр соединения 4-16 в растворе хлороформа; *b* – рассчитанный спектр для 4-4 с учетом растворителя (хлороформа). Полосы с  $\lambda_2$  и  $\lambda_4$  в экспериментальных ЭСП относятся к электронно-колебательным переходам и не моделируются в расчетах TD-DFT

Ранее в работе [46] нами было показано, что энергии граничных МО у фталоцианинов  $A_3B$ -типа заметно изменяются лишь при удлинении заместителей  $-OC_nH_{2n+1}$  от  $n = 1$  до  $n = 3$ . Дальнейшее удлинение алкоксильных заместителей приводит к плавному и незначительному повышению этих энергий и

уменьшению величины  $\Delta E$ , что является причиной увеличения рассчитанных длин волн  $\lambda_{\max 1}$ ,  $\lambda_{\max 3}$ ,  $\lambda_{\max 5}$  и  $\lambda_{\max 6}$  соединения **4-4** по сравнению с **4-1** (в среде хлороформа, табл. 4) и неизменностью этих длин волн в экспериментальных ЭСП для соединений с  $n = 8$  и 16 (рис. 1.2).

Таким образом, установлено, что вариация заместителей у мезо-замещенных порфиринов  $A_3B$ -типа ( $A = \text{PhOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $B = \text{Ph-NH}_2$ ,  $\text{Ph-OH}$ ,  $\text{Py}$ ), оказывающая значительное влияние на физико-химические свойства этих соединений (температуры фазовых переходов, дипольный момент и упаковку молекул в конденсированных фазах), приводит к незначительному изменению положения полос в диапазоне 300–800 нм электронных спектров поглощения, что было подтверждено проведенными квантово-химическими расчетами [29, 47].

В ходе проведенных исследований получены следующие результаты.

1. Зарегистрированы ЭСП соединений **1–4** типа с разной длиной алкоксильных заместителей  $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 8$  и  $n = 16$ ). В диапазоне длин волн 300–800 нм спектры имеют все особенности, характерные для ЭСП **H<sub>2</sub>TPP**. Ни изменение природы заместителя  $B$ , ни удлинение алкоксильного заместителя от  $n = 8$  до  $n = 16$  не приводит к изменению положения полос в ЭСП.
2. Квантово-химическое моделирование строения соединений **1–4** и их электронных спектров позволяет объяснить экспериментальные данные. Показано, что геометрическое строение порфиринового остова практически не изменяется при введении различных по природе заместителей  $B$ . Отмечено незначительное изменение энергий граничных орбиталей при вариации  $B$ . Показано, что орбитали НОМО, НОМО-1, LUMO и LUMO+1 всех молекул являются  $\pi$ -МО, относящимися к макроциклической полости. Электронная плотность орбиталей НОМО-2 сосредоточена на атомах мезо-заместителей.
3. Дана интерпретация ЭСП, отмечено, что полоса Core ( $\lambda_{\max 5}$ ) в соединениях **1–4** включает два электронных перехода:  $3^1A$  и  $4^1A$  с НОМО-1 на LUMO и LUMO+1, а коротковолновое

- плечо полосы Соре ( $\lambda_{\text{max6}}$ ) отвечает  $\pi$ - $\pi^*$  переходу с переносом заряда от мезо-заместителя на порфириновый остов.
4. Показано влияние растворителя на положение полос в ЭСП. Положения полос поглощения в теоретических спектрах газообразных соединений сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область, по сравнению соответствующими полосами спектра раствора. Учет растворителя приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных длин волн  $\lambda_{\text{max5}}$  и  $\lambda_{\text{max6}}$ . Более того, при использовании в расчетах молекул с большей длиной углеводородного радикала (4-4 по сравнению с 4-1) значения  $\lambda_{\text{max3}}$ ,  $\lambda_{\text{max5}}$  и  $\lambda_{\text{max6}}$  практически полностью согласуются с экспериментальными величинами.
  5. Дано объяснение изменению ЭСП при изменении длины радикала от  $n = 1$  до  $n = 3$  и неизменности длин волн в экспериментальных ЭСП для соединений с  $n = 8$  и  $n = 16$ .
  6. Вариация заместителя «В» оказывает влияние на силы осцилляторов электронных переходов, дипольный момент молекул, способность к образованию межмолекулярных водородных связей и энергии граничных орбиталей (с небольшим изменением разницы  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ).

## **2. Формирование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра на основе наночастиц меди: влияние температуры и концентрации**

В данном разделе в качестве подготовительного этапа мы провели исследование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра, содержащих наночастицы меди.

В последнее время неуклонно растет число публикаций, посвященных изучению свойств наночастиц (НЧ), методам модификации их поверхности и формированию на их основе 2D систем (пленок) на различных интерфейсах. Одним из наиболее распространенных способов формирования таких пленок является технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и ее модификация – технология Ленгмюра-Шеффера [48–50]. Этот метод прост в исполнении, поскольку не требует создания особых технологических условий (высокого вакуума, использования сложного оборудования и т.д.). Технология ЛБ позволяет создавать наноматериалы,

контролировать их состав, структуру и свойства, изменяя температуру, кислотность, состав субфазы и т.д. Кроме того, можно последовательно переносить сформированные плавающие слои различных веществ на подложки [48,49,51–54], получая гетероструктуры с уникальным составом, структурой и свойствами, которые можно варьировать при переходе от слоя к слою. Такие пленки имеют потенциальное применение в качестве электродов в устройствах микро- и нанoeлектроники (в фотоэлектрических приборах, суперконденсаторах и т.д.) [55,56].

Известно, что на поверхности водной субфазы из растворимых соединений формируются плавающие слои Гиббса, в то время как из нерастворимых соединений можно получить плавающие слои Ленгмюра. В обоих случаях формирование плавающих слоев определяется многими технологическими параметрами, такими как ионный состав субфазы, ее кислотность, температура, электрические и магнитные поля, излучение, природа поверхностно-активного вещества (ПАВ) и состав слоев. Формирование плавающих слоев наночастиц в органической матрице является еще более сложным технологическим процессом. Свойства самих НЧ, а также свойства поверхностно-активных оболочек, стабилизирующих НЧ, добавляются к влиянию вышеупомянутых параметров.

Ранее проведенные исследования показали, что температура субфазы оказывает влияние на фазовые состояния плавающего слоя на изотермах сжатия. В ряде статей отмечалось, что повышение температуры может привести к нарушению упорядочения молекул ПАВ в плавающем слое: области изотерм, которые при низких температурах соответствуют жидко-конденсированному состоянию при более высоких температурах, превращаются в области, характерные для жидко-расширенного состояния. Однако для более сложных систем, таких как плавающий слой НЧ, повышение температуры в определенном диапазоне приводит к большему упорядочению [52]. Для таких сложных квазидвумерных систем, основанных на НЧ, молекулах полимера, молекулярных кластерах и т.д., повышение температуры может изменить состав плавающего слоя и оболочек НЧ из-за увеличения растворимости поверхностно-активного вещества, перегруппировки полимера вследствие разрыва слабых связей и т.д. В свою оче-

редь, все вышеперечисленное может привести к изменению макроструктуры, физических свойств и макропараметров слоя. Свойства самой субфазы также меняются при изменении температуры. Например, скорость диффузии молекул и ионов через ламинарный и турбулентный слои субфазы, прилегающей к поверхности, изменяется, что, в свою очередь, влияет на стабильность плавающего слоя поверхностно-активного вещества. Можно говорить об общем изменении свойств всей субфазы под воздействием температуры, если диффузионный, ламинарный и турбулентный слои сопоставимы с глубиной ленгмюровской ванны.

Структура пленок, нанесенных на твердые подложки, может повторять структуру плавающего слоя. Успех переноса зависит от природы и состава исследуемого вещества, кислотности и температуры субфазы, размера нановключений в органической матрице, степени конденсации плавающего слоя, температуры последующей обработки, степени окисления компонентов пленки и т.д. [51, 53]. Структуру и состав образующейся пленки можно модифицировать путем изменения степени сжатия плавающего слоя и формирования желаемого фазового состояния, который определяется из изотерм сжатия, а также из зависимости «сжимаемость (модуль сжатия)/площадь, приходящаяся на молекулу» [48, 54].

Как отмечалось в [15, 48, 50, 57, 58], между плавающим слоем и жидкой субфазой происходят постоянные обменные процессы, поэтому система «слой – субфаза» находится в термодинамическом равновесии. Ранее мы изучали динамику ленгмюровских слоев полупроводниковых НЧ в различных органических матрицах водонерастворимых поверхностно-активных веществ [52, 54, 59–61]. Изученные сурфактанты продемонстрировали взаимосвязь между процессами сорбции НЧ из раствора в слой Ленгмюра и упаковкой НЧ в слое, а также механическими свойствами слоя и условиями его формирования.

Управление составом и структурой плавающего слоя НЧ при его формировании и переносе с поверхности воды на поверхность твердой подложки представляет собой более сложную задачу, чем в случае монослоев однокомпонентных поверхностно-активных веществ или смесей простых соединений. Вопросы взаимодействия и агрегации НЧ в квазидвумерных системах, из-

менения их распределения и фазового разделения в плавающих слоях сложного состава, растворимости и устойчивости слоев НЧ при формировании, сохранении структуры и состава при переносе на твердые подложки недостаточно изучены.

Целью данной работы было исследование плавающих слоев, образованных наночастицами меди в органической матрице на границе раздела «газ – жидкость», с использованием метода изотерм сжатия и исследование микрорельефа поверхности пленок, содержащих НЧ меди перенесенных на твердую подложку, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

## **2.1. Формирование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра**

Источником НЧ для формирования плавающих слоев была водная субфаза. Эта субфаза представляла собой раствор НЧ. Подробное описание методики синтеза и исследование распределения полученных частиц по размерам приведены в [24]. Разработанный метод основан на химическом восстановлении аммиакатов меди в водном растворе анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (SDS). Для данного исследования мольное соотношение соли (хлорида меди) и восстановителя (гидразингидрата) составляло 1:150 при кислотности реакционной среды  $\text{pH} = 11,2$ . Время синтеза составило один час, что позволяет получать НЧ меди с размерами в диапазоне от 10 до 140 нм.

Сначала плавающие слои Гиббса с НЧ меди формировались путем сорбции наночастиц из объема субфазы к границе раздела «газ – жидкость». Затем мы сравнили этот процесс с сорбцией НЧ на упорядоченном ленгмюровском монослое арахидоновой кислоты (АА), которая выполняет роль поверхности сорбента.

Для получения субфазы с требуемой концентрацией НЧ, использовалась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18 МОм·см (полученная при помощи системы очистки воды *Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure*, США).

Все исследования проводились в ленгмюровской ванне KSV Nima LB Trough Medium KN 2002 (KSV Nima, Финляндия). Для термостатирования субфазы в ванне использовался циркуля-

ционный термостат воды LOIP LT-105 (Россия). Точность контроля и поддержания температуры составляла один градус. Поверхностное натяжение измеряли методом пластинки Вильгельми с точностью до 0,1 мН/м.

На первом этапе была изучена зависимость свойств плавающего слоя от числа НЧ в объеме субфазы. В этом случае температура водной субфазы поддерживалась постоянной и составляла 21 °С. Различные аликвоты синтезированных НЧ меди (100, 200, 300, 400 и 500 мкл) добавляли к 130 мл деионизированной воды непосредственно в ванну ЛБ, где перемешивались стеклянной палочкой. Затем выжидали 5 минут, чтобы достичь термодинамического равновесия между поверхностью и объемом субфазы (время, необходимое для адсорбции частиц меди на поверхность воды из объема). Затем площадь поверхности симметрично сжималась двумя барьерами, движущимися со скоростью 15 мм/мин. В это же время регистрировалась зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой слоем частиц.

На втором этапе изучалась специфика формирования слоя НЧ меди при разных температурах водной фазы и фиксированном количестве НЧ (для добавленной аликвоты, равной 500 мкл). Температура водной фазы на этом этапе составляла 21, 29, 35 и 42 °С. Временные интервалы формирования слоев Гиббса, начальные моменты движения барьеров и записи данных были такими же, как на первом этапе.

На третьем этапе изучалась сорбция наночастиц меди на ленгмюровский монослой арахидоновой кислоты. Для этого 50 мкл раствора арахидоновой кислоты (*Sigma-Aldrich*) в хлороформе (Вектон, Россия) с концентрацией  $10^{-3}$  М распределяли по поверхности водной фазы с добавлением 500 мкл раствора НЧ меди. Температура субфазы составляла 21 и 42 °С. Условия сжатия были такими же, как при формировании плавающих слоев Гиббса.

Наконец, на четвертом этапе работы тонкие пленки на поверхности твердых подложек из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) были сформированы путем однократного переноса плавающего слоя Cu/AA с использованием метода Ленгмюра-Шеффера с поверхностным давлением 10, 20 и 40 мН/м. Микрорельеф поверхности полученных пленок исследовали методом АСМ в полуконтактном режиме с помощью ска-



нирующего зондового микроскопа *Solver Nano* (НТ МДТ, Россия).

Изотермы сжатия (*a*) и растяжения (*b*) плавающих слоев Гиббса были получены для различного числа наночастиц  $\text{Cu}$  в субфазе (рис. 2.1). Это был первый шаг исследования, выполненный с целью установления зависимости механических свойств слоев от числа НЧ. Увеличение количества добавляемого раствора  $\text{Cu}$  НЧ в водную субфазу (для аликвот от 100 до 300 мкл) приводит к увеличению поверхностного давления в конце процесса сжатия – от 0 до 9,4 мН/м. Это указывает на процесс активного появления молекул ПАВ и НЧ меди, покрытых оболочкой ПАВ, на границе раздела «газ – жидкость» за отведенное время 5 минут и свидетельствует об увеличении их количества на поверхности пропорционально их количеству в объеме. Однако этого количества молекул ПАВ еще недостаточно для формирования плотно упакованного слоя. Поэтому на изотермах сжатия нет точки перегиба. Согласно [50], это состояние слоя ПАВ можно интерпретировать как газообразное или жидко-расширенное, где молекулы практически не взаимодействуют друг с другом.

Увеличение количества НЧ меди в объеме субфазы (когда добавление раствора наночастиц составляет 400 или 500 мкл) приводит к появлению точки перегиба (рис. 2.1). В этом случае достигается плотная упаковка молекул ПАВ в слое.

На рис. 2.2 показано влияние температуры субфазы на процесс сорбции НЧ меди на поверхности жидкости при сжатии (*a*) и растяжении (*b*) слоя. При комнатной температуре на изотерме сжатия присутствует точка перегиба. Однако состояние коллапса не достигается. Когда температура субфазы поднимается до 42 °С, изотермы имеют признаки коллапса (рис. 2.2, *a*). В то же время изотермы смещены в сторону больших площадей. Это указывает на увеличение поверхностной концентрации молекул ПАВ и наночастиц меди, окруженных оболочкой ПАВ (рис. 2.3). Изотермы растяжения (рис. 2.2, *b*) имеют менее заметные различия. Это может быть связано с проявлением более сильного взаимодействия и агрегации наночастиц меди, расположенных на поверхности.

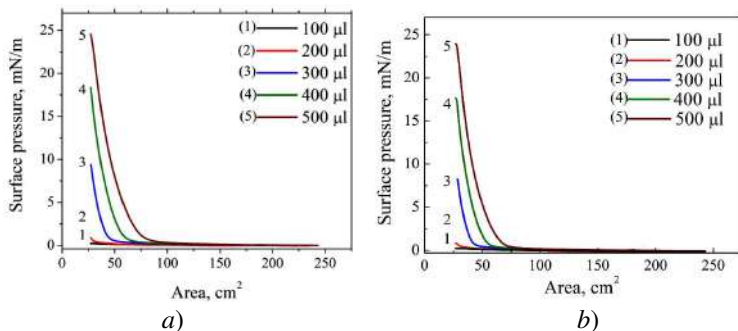


Рис. 2.1. Изотермы сжатия (a) и растяжения (b), полученные добавлением различных аликвот раствора Cu НЧ в субфазу при 21 °С

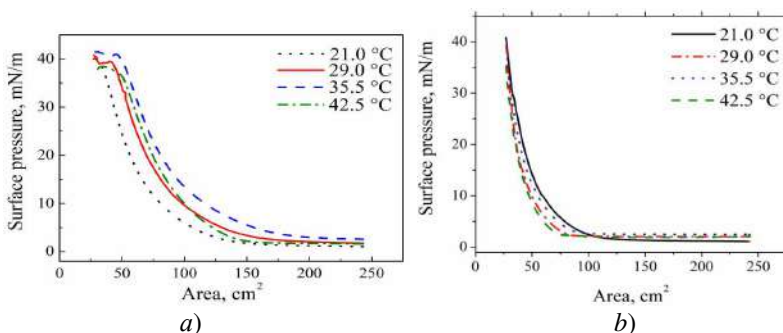


Рис. 2.2. Изотермы сжатия (a) и растяжения (b), полученные при разных температурах субфазы с добавлением 500 мкл раствора наночастиц меди

Следует отметить, что сорбция на поверхности жидкой субфазы более выражена при наличии плавающего слоя арахидиновой кислоты. Сдвиг изотермы сжатия в сторону больших площадей также присутствует. Повышение температуры субфазы с 29 до 42 °С приводит к увеличению площади, занимаемой плавающими слоями Ленгмюра в жидком конденсированном состоянии на 30 и 32 %, соответственно (рис. 2.4).

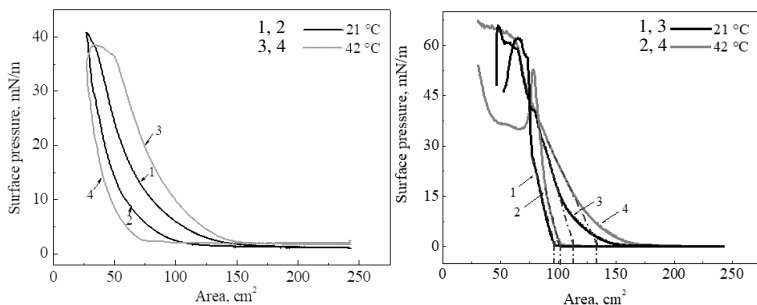


Рис. 2.3. (слева) Комбинированное сжатие (кривые 1 и 3) и растяжение (кривые 2 и 4) плавающих слоев Гиббса, полученных путем добавления 500 мкл раствора наночастиц меди

Рис. 2.4. (справа) Изотермы сжатия слоев Ленгмюра арахидиновой кислоты на поверхности чистой деионизированной воды (кривые 1 и 2) и на субфазе с наночастицами меди (кривые 3 и 4)

Такое поведение может иметь много причин, в частности то, что растворимость арахидиновой кислоты (AA) ниже растворимости SDS на несколько порядков, а поверхностная концентрация молекул AA меньше зависит от температуры, чем поверхностная концентрация молекул SDS. Другой возможной причиной может быть частичное замещение молекул SDS молекулами AA в оболочках наночастиц меди, что также увеличивает сорбционное взаимодействие наночастиц меди с молекулами AA на субфазной поверхности.

Тенденция к агрегации наночастиц меди, сорбированных на монослой арахидиновой кислоты при температуре водной фазы 42 °C, подтверждается также данными ACM на четвертом этапе исследования, когда изучалась морфология поверхности тонких пленок. Пленки были получены путем переноса плавающих слоев на поверхность ВОПГ подложек при различных давлениях (10, 20 и 40 мН/м). Как видно из рис. 2.5, когда давление переноса увеличивается, количество и размер агрегатов также увеличиваются. Пленка содержит агрегаты наночастиц меди около 100 нм, а перепад высот увеличивается почти вдвое (с 4 до 7 нм).

Таким образом, методом изотерм сжатия были исследованы плавающие слои Гиббса, образованные адсорбцией наночастиц

меди, стабилизированные амфифильной оболочкой додецил-сульфата натрия, из объема водной субфазы к границе раздела «жидкость–газ», а также плавающие слои Ленгмюра арахидиновой кислоты, образованные на этой границе. Показано, что увеличение числа наночастиц меди в субфазном объеме приводит к увеличению как количества водорастворимых молекул ПАВ, так и числа наночастиц меди в плавающем слое Гиббса. Состояние плотной упаковки достигается при добавлении 400 или 500 мкл растворов наночастиц меди в субфазу.

Повышение температуры субфазы усиливает процесс сорбции наночастиц меди из объема на поверхность субфазы. Площадь, занимаемая плавающим слоем, увеличивается как в случае формирования плавающего слоя Гиббса из наночастиц меди, так и при формировании плавающего слоя Ленгмюра из арахидиновой кислоты.

Исследование перенесенных на твердую подложку тонких пленок, выполненное методом АСМ, показало, что степень конденсации плавающего слоя существенно влияет на степень агрегации наночастиц меди. Количество агрегатов, их боковые размеры и высота увеличиваются с увеличением давления переноса.

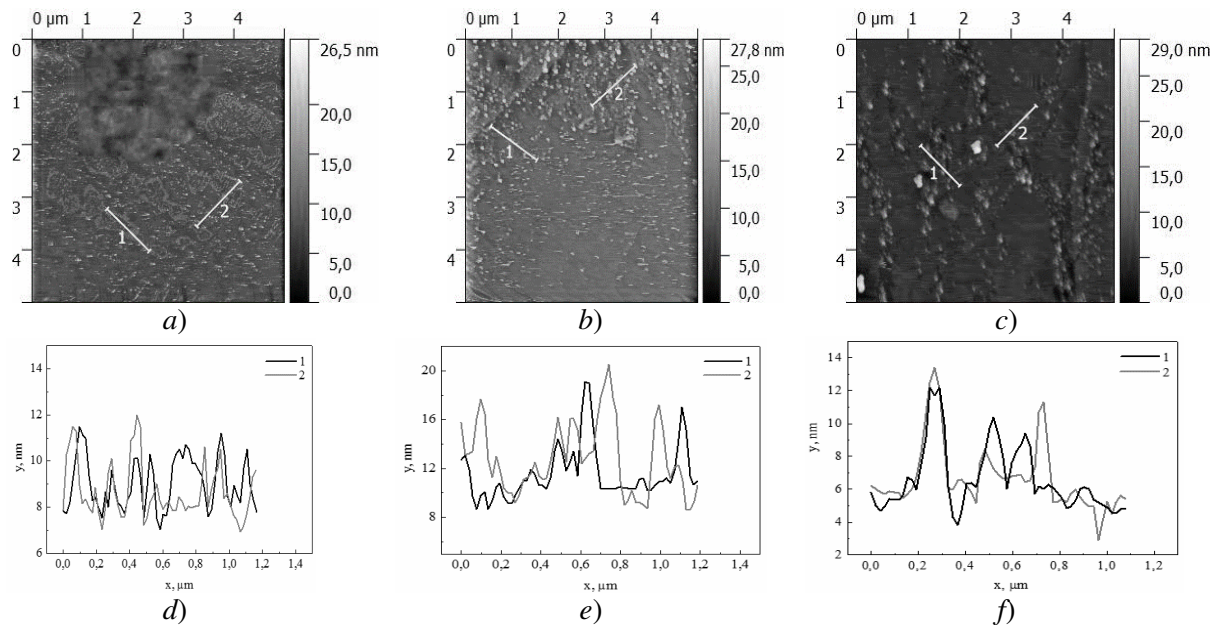


Рис. 2.5. АСМ-изображения поверхностного микрорельефа (*a, b, c*) и высотных профилей (*d, e, f*) пленок Cu НЧ / АА на ВОПГ подложках, полученных при поверхностных давлениях: 0 (*a, d*), 20 (*b, e*) и 40 (*c, e*) мН/м

### **3. Особенности формирования ленгмюровских монослоев производными порфирина на поверхности водных растворов наночастиц меди**

В последние годы большое внимание уделяется синтезу новых фотосенсибилизаторов на основе порфиринов и их производных [62, 63]. Такие соединения обладают определенной химической активностью и способностью к надмолекулярной организации в растворе, что подтверждается многими спектроскопическими методами [64]. Кроме того, встраивание в молекулу определенных атомов металла является причиной проявления различных оптических эффектов, в частности, увеличения радиационных и безызлучательных интеркомбинационных переходов, которые приводят к тушению флуоресценции и уменьшению длительности фосфоресценции [65]. Такие электронные эффекты делают эти вещества очень привлекательными для практического использования в оптических системах в качестве хромофоров и люминофоров с контролируруемыми параметрами.

Для включения таких веществ в различные современные пленочные технологии (такие как технология создания микросхем для микроэлектроники, био- и химические сенсоры, оптические устройства, системы chip-on-lab и т. д.) необходимо получить слои с высокой степенью упорядочения. Кроме того, особенно важна возможность управления их структурой или физико-химическими свойствами путем изменения любых внешних условий. Для решения этих проблем подходят ленгмюровские методы. Они позволяют упорядочивать монослои амфифильных молекул на границе газ-вода по принципам самоорганизации амфифильных молекул [66–68]. При этом могут быть получены однокомпонентные и многокомпонентные пленки с заданной структурой, физическими и оптическими свойствами и контролируемой толщиной. Для многокомпонентных систем характерно взаимное влияние компонентов [69,70].

Особый интерес представляют взаимодействия компонентов в пленочных системах. Многие авторы описывают различные эффекты в таких монослоях [71, 72]. Например, образование собственных монослоев порфиринов, или когда производное порфирина присутствует в смеси с органическими амфифильными мат-

рицами. Также описано внутримолекулярное включение ионов металлов и другие молекулярные превращения. В этом случае смесь, изначально однородная в растворе, может разделяться на отдельные фазы на поверхности воды [73] и взаимодействовать с компонентами, растворенными в субфазе [74]. Все это еще раз подтверждает сложность вопроса, который мы попытались рассмотреть в данном разделе. Основная его цель – изучение особенностей формирования монослоев *мезо*-арилзамещенного порфирина на поверхности субфазы, содержащей водные растворы наночастиц меди (НЧ Cu), стабилизированных ПАВ додецилсульфатом натрия (SDS).

Исследование было разделено на несколько этапов. Изначально проводился синтез наночастиц. Затем были выполнены предварительные исследования с варьированием объема (аликвоты) нанесенного порфирина и определена его оптимальная величина. На последнем этапе было изучено влияние НЧ Cu на формирование монослоя Ленгмюра порфирина при введении наночастиц в субфазу.

Амфифильный порфирин 5,10,15,20-тетракис (4-гексадецилоксифенил) (**Ia-16**) был синтезирован по методике, описанной в [47]. Монослой Ленгмюра формировали путем нанесения раствора порфирина в хлороформе ( $5 \times 10^{-4}$  М) на поверхность сверхчистой воды, очищенной с помощью *Smart2Pure* от *Thermo Scientific* (18,2 Мом см), и водного раствора, содержащего НЧ Cu, стабилизированные SDS. Субфазу с НЧ Cu готовили добавлением 500 мкл коллоидного раствора НЧ Cu, стабилизированного ПАВ SDS, в 150 мкл. воды. Коллоидный раствор НЧ Cu получали по методике, описанной в [61, 75, 76]. Изотермы поверхностное давление – площадь монослоя ( $\pi$ -А) и поверхностный потенциал – площадь монослоя ( $\Delta V$ A) были получены на *KSV NIMA LB Trough Medium KN 2002* (*KSV Instruments Ltd.*, Финляндия) с датчиком поверхностного потенциала *KSV NIMA* для измерения поверхности потенциал. Поверхностное натяжение измеряли путем взвешивания пластины Вильгельми при температуре субфазы 23 °С. Время испарения растворителя и равномерного распределения молекул на поверхности воды составляло 5 минут. После этого монослой был сжат симметрично с двух сторон при скорости движения преграды 20 мм/мин. Влияние НЧ

Си в субфазе на стабильность сформированного монослоя порфиринов оценивали путем сжатия монослоя до плотноупакованного состояния (при поверхностном давлении 45 мН/м). При этом давлении исследовалась релаксация площади монослоя.

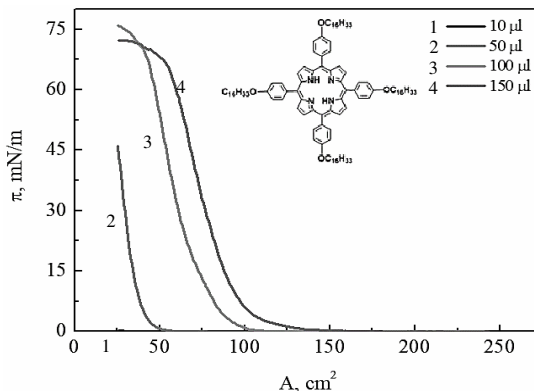


Рис. 3.1.  $\pi$ -А изотермы порфирина при нанесении различных аликвот на поверхность чистой воды. На врезке представлена структурная формула мезо-арилзамещенного порфирина

На рис. 3.1 показаны  $\pi$ -А изотермы монослоев порфирина на границе раздела воздух-вода в зависимости от объема объема рабочего нанесенного на поверхность ( $V_{ал}$ ). На вставке к рис. 3.1 представлена молекулярная структура исследуемого мезо-арилзамещенного порфирина. Параметры монослоя определялись из изотерм сжатия на участке, где модуль сжатия достигал максимальных значений. Площадь  $A_{ex}$ , занимаемую монослоем в конденсированном состоянии (удельная площадь), определяли путем экстраполяции линейных участков изотерм на ось А ( $\pi = 0$ ), механические свойства монослоя, такие как сжимаемость  $\delta$  и модуль сжатия  $\chi$ , определялись из уравнений (1) [50]:

$$\delta = -\frac{1}{A} \left( \frac{dA}{d\pi} \right)_{T=const} ; \quad \chi = \frac{1}{\delta}, \quad (1)$$

где, А – удельная площадь,  $\pi$  – поверхностное давление. Параметры монослоев приведены в табл. 3.1.



Таблица 3.1

**Параметры конденсированного монослоя порфирина  
для различных объемов рабочего раствора  $V_{al}$**

$V_{al}$ , $\mu\text{l}$	$A_{ex}$ , $\text{cm}^2$	$\chi$ , $\text{mN/m}$	$\delta$ , $\text{m/mN}$
50	38,8	11,8	0,0849
100	74,9	34,9	0,0286
150	94,5	55,2	0,0181

Видно, что с увеличением объема рабочего раствора  $V_{al}$  изотермы смещаются в сторону больших удельных площадей. Более того, монослой, полученный при внесении на поверхность 10 мкл, находился в сильно разреженном состоянии. Этого объема вещества было недостаточно для образования плотноупакованного монослоя. При 50 мкл формируется жидкое расширенное и начальотная фаза жидко-конденсированного состояния. Состояние похожее на коллапс монослоя формируется только при внесении на поверхность 100 мкл и 150 мкл, при этом величина  $\pi$  достигает довольно высоких значений – 70 мН/м. Также при этих объемах площадь монослоя увеличивается на 21 %, модуль сжатия увеличивается не более чем в 1,6 раза, соответственно сжимаемость монослоя снижается.

Затем монослой порфирина исследовали на поверхности водного раствора, содержащего НЧ Cu, стабилизированные ПАВ SDS с оптимальной аликвотой 100 мкл. На рис. 3.2 показаны изотермы, полученные для отдельных компонентов: порфирина (1), слоя Гиббса НЧ Cu, стабилизированных ПАВ SDS на чистой воде (3) и смешанного монослоя (2) давления. Параметры монослоев приведены в табл. 3.2. Результаты свидетельствуют, что добавление наночастиц к субфазе уменьшает удельную площадь монослоя порфирина в конденсированном состоянии на 9,2 % и увеличивает сжимаемость монослоя в 1,2 раза. Изотермы показывают сохранение конденсированных фаз без разрушения до давления 65 мН/м.

Таблица 3.2

**Параметры монослоя порфирина в конденсированном состоянии на поверхности чистой воды и водного раствора, содержащего НЧ Cu, стабилизированные ПАВ SDS**

Монослой / субфаза	$A_{ex}, \text{cm}^2$	$\delta, \text{m/mN}$	$\chi, \text{mN/m}$
<b>Ia-16/H<sub>2</sub>O</b>	74,6	0,02924	34,2
<b>Ia-16/H<sub>2</sub>O+ Cu NPs</b>	68,8	0,03403	29,4

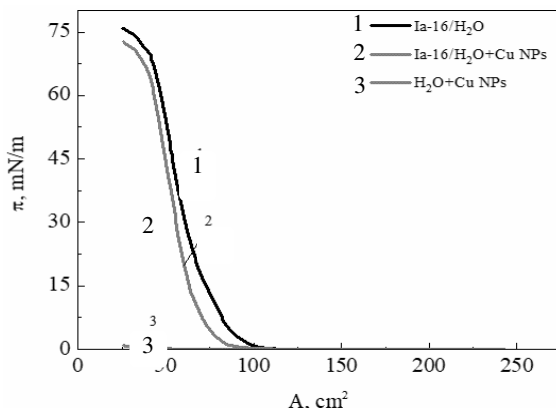


Рис. 3.2.  $\pi$ -A изотермы ленгмюровских слоев порфирина на водной субфазе (1), на субфазе водного раствора наночастиц меди, стабилизированных SDS (2) и монослоя Гиббса наночастиц меди, стабилизированных SDS (3)

Установлено существенное различие значений поверхностного потенциала в конце сжатия монослоя порфирина: 94 мВ у монослоя, сформированного на поверхности чистой воды и 903 мВ у монослоя, сформированного на поверхности субфазы, содержащей НЧ Cu, стабилизированные ПАВ SDS. Этот факт очень перспективен с точки зрения создания пленок гетероструктур с улучшенными эксплуатационными свойствами. Подобное поведение наблюдалось в [77, 78]. Авторы объяснили уменьшение площади на монослой в конденсированном состоянии возникновением вероятной наклонной ориентации порфиринов на границе

раздела воздух-вода.

Объясняя результаты нашего эксперимента, мы можем предположить, что гидрофобные фрагменты ПАВ, окружающие частицы меди и проникающие на границу раздела воздух-вода, способствуют перпендикулярной ориентации алкоксильных заместителей этого производного порфирина относительно границы раздела фаз. Таким образом, происходит уменьшение площади на молекулу в слое и, соответственно, удельной площади на монослой. Чтобы окончательно решить этот вопрос, мы планируем провести дополнительные исследования.

На рис. 3.3 показано увеличение стабильности монослоя порфирина в присутствии в субфазе НЧ Cu, стабилизированных ПАВ SDS, по сравнению с монослоем, сформированным на поверхности деионизованной воды. При поверхностном давлении 45 мН/м монослой порфирина теряет 21 % своей площади в течение 120 минут на деионизованной воде. На водном растворе с НЧ Cu потеря площади монослоя в аналогичных условиях составляет 13 %. Эффект повышения стабильности монослоя можно также объяснить встраиванием гидрофобных фрагментов ПАВ в гидрофобную область монослоя, образованную алкоксильными заместителями производного порфирина на границе раздела фаз. Это также связано с их взаимной ориентацией, что приводит к уплотнению монослоя в целом.

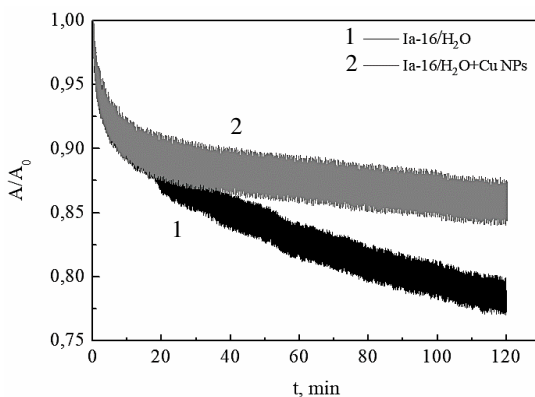


Рис. 3.3. Кривые релаксации монослоев порфирина на субфазе чистой воды (1) и на субфазе, содержащей наночастицы меди, стабилизированные додецилсульфатом натрия (2)

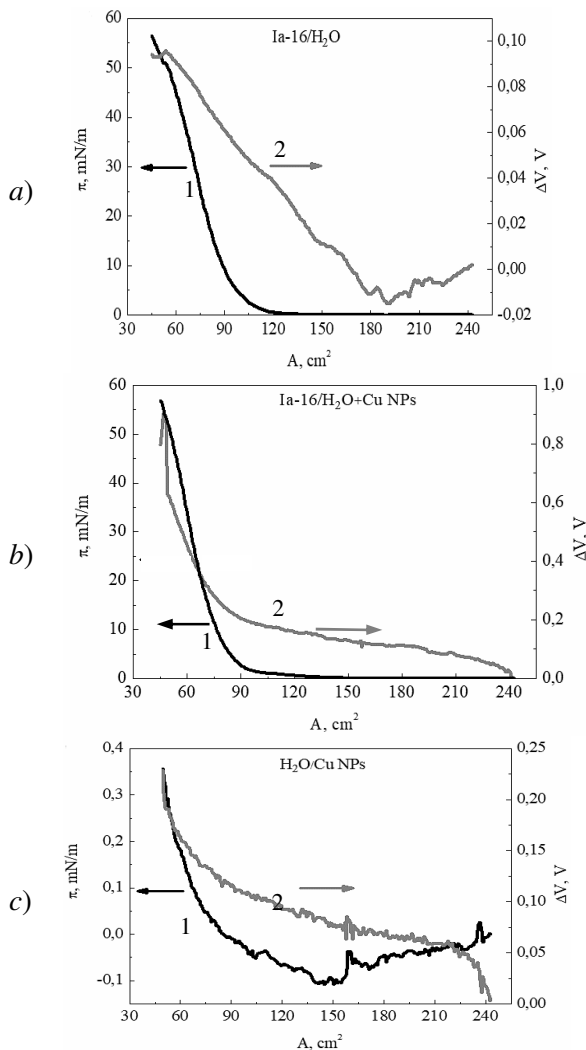


Рис. 3.4.  $\pi$ - $A$  (1) и  $\Delta V$ - $A$  изотермы (2) монослоев производного порфирина на субфазе чистой воды (а), на субфазе, содержащей наночастицы меди, стабилизированные SDS (b), а также слоев Гиббса наночастиц меди, стабилизированных SDS, формирующихся на поверхности их водного раствора (с)

Для анализа свойств монослоя порфирина, сформированного на водной субфазе, содержащей НЧ Cu, стабилизированные

ПАВ SDS, были записаны  $\pi$ -A и  $\Delta V$ -A изотермы как для отдельных веществ (рис. 3.4, *a* и *b*), так и для смешанного состава (рис. 3.4, *c*). В обоих случаях (рис. 3.4, *a* и *c*, кривые 1) поведение и параметры изотерм сжатия монослоя порфирина не меняются по отношению друг к другу. Это указывает на то, что процесс сжатия на обеих субфазах приводит к аналогичному поведению с точки зрения расположения молекул порфирина в монослое.

Совершенно иная ситуация с поверхностным потенциалом монослоя производного порфирина при наличии или отсутствии в субфазе НЧ Cu, стабилизированных ПАВ SDS (рис. 3.4, *a* и *c*, кривые 2). Наблюдается значительная разница значений поверхностного потенциала в конце сжатия монослоя порфирина: при его формировании на поверхности воды  $\Delta V$  равно 94 мВ, а на поверхности субфазы, содержащей НЧ Cu, стабилизированные SDS,  $\Delta V$  составляет 903 мВ. Этот факт очень интересен с точки зрения создания гетероструктурных пленок с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Установление механизма такого почти десятикратного увеличения поверхностного потенциала требует дополнительных исследований [25].

Таким образом, показано, что *мезо*-арилзамещенный порфирин может образовывать монослои Ленгмюра на границе раздела воздух-вода. Изотермы свидетельствуют о сдвиге кривых в сторону больших удельных площадей, приходящихся на монослой с увеличением количества аликвот раствора порфирина, нанесенного на субфазу. В этом случае сжимаемость монослоя снижается. При модификации монослоя порфирина наночастицами меди, стабилизированными додецилсульфатом натрия, его стабильность повышается по сравнению с монослоем чистого порфирина. Существенно большее значение поверхностного потенциала в конце сжатия монослоя порфирина на субфазе, содержащей наночастицы меди, стабилизированные додецилсульфатом натрия, по сравнению со значениями, полученными в аналогичных условиях на субфазе с чистой водой, требует дальнейших исследований.

#### **4. Влияние состава и температуры субфазы на формирование и поверхностный потенциал плавающих монослоев мезогенного цианобифенила 8CB**

Жидкие кристаллы (ЖК) – это материалы, которые постоянно привлекают внимание исследователей в связи с их возможностью широкого практического применения, такого как химические наносенсоры, дисплеи и пр. [79]. Особенности молекулярной структуры термотропных мезогенов предполагают возможность их функционализации, от которой зависит надмолекулярная организация мезофазы и чувствительность к внешним воздействиям, в том числе к температуре [80, 81]. Наличие двух факторов – температуры и действия поверхности раздела воздух–вода, должны существенно влиять на условия упорядочения мезогенных молекул [67, 82]. Ранее авторы [83] исследовали двухкомпонентные плавающие слои неамфифильного азокрасителя и каламитного мезогена при температуре субфазы 20–21 °С. Они показали, что на поверхности раздела воздух–вода в первом монослое дипольные моменты каламитного мезогена ориентированы главным образом от воздушной фазы к водной, а дипольные моменты красителей – в противоположном направлении. Как правило, эффект температуры на ориентацию молекул и реологические свойства каламитных мезогенов изучается на объемных образцах.

В нашем случае наличие полярной CN-группы производного цианобифенила предполагает ориентацию полярной группы молекулы к поверхности водной субфазы. Но это не противоречит возможности переориентации молекул ЖК при компрессии монослоя путем поджатия барьеров, или при фазовом переходе в случае изменения температуры субфазы [83–86]. Очень велика возможность совместного действия обоих этих факторов [53, 87, 88]. Наряду с этим есть ряд исследований по изучению плавающих слоев соединений, принципиально отличающихся по их строению. Системы квантовых точек в органических матрицах являются очень интенсивно изучаемыми объектами у специалистов различных направлений. При этом в ряде случаев выявлен синергетический эффект [89, 90]. Так, нами ранее был описан сдвиг положения пика люминесценции у полупроводниковых

квантовых точек, который зависел от дипольного момента окружающих их органических молекул [86, 87, 70, 91].

При проведении представленного исследования мы ставили цель установления возможных общих закономерностей влияния состава субфазы на свойства плавающих слоев дискотических и каламитных молекул. С другой стороны, работа является следующим этапом по изучению влияния наночастиц (в данном случае наночастиц меди) в субфазе на свойства плавающих слоев каламитных мезогенов [86].

При формировании плавающих слоев был использован каламитный мезоген 4-*n*-октил-4'-цианобифенил (8CB, рис. 4.1). Подготовка коллоидных растворов наночастиц меди, стабилизированных SDS, приведена в разделе 2.1. Каламитный мезоген 8CB (*Sigma Aldrich*) был растворен в хлороформе (*Vectron*, Россия) до получения концентрации  $10^{-3}$  М. 50 мкл этого раствора было нанесено на поверхность ультрачистой воды (см. раздел 2.1).

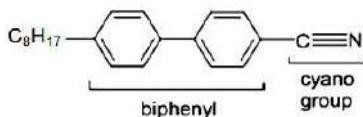


Рис. 4.1. Молекулярная структура мезогена 8CB

Кроме того, в качестве одной из субфаз использовался дополнительно раствор сурфактанта SDS. В контрольном эксперименте с субфазой, содержащей только SDS, 50 мкл 0,01 М SDS было добавлено в объем 150 мл водной субфазы. В отличие от выше проведенных исследований (разделы данной главы 2 и 3), было дополнительно изучено влияние на плавающие слои температуры субфазы: наряду с температурой 23 °С, в эксперименте была использована температура 37 °С. Температура (23 и 37 °С) поддерживалась постоянной с помощью циркуляционного термостата LOIP LT 205a. Поверхностное натяжение измерялось пластиной Вильгельми с точностью 0,1 мН/м.

Остальные исследования были проведены при условиях, описанных для дискотической молекулы порфирина (раздел 3).

$\pi$ -А и изотермы плавающих слоев 8CB на субфазах чистой воды и водного раствора сурфактанта SDS (при 23 °С) проявляют

практически одинаковый ход кривых. Единственное различие заключается в том, что коллапс монослоя на субфазе с SDS возникает несколько позднее, чем на водной субфазе. Тем не менее, средняя площадь монослоев в конденсированном состоянии в обоих случаях приблизительно равна  $180 \text{ см}^2$ .

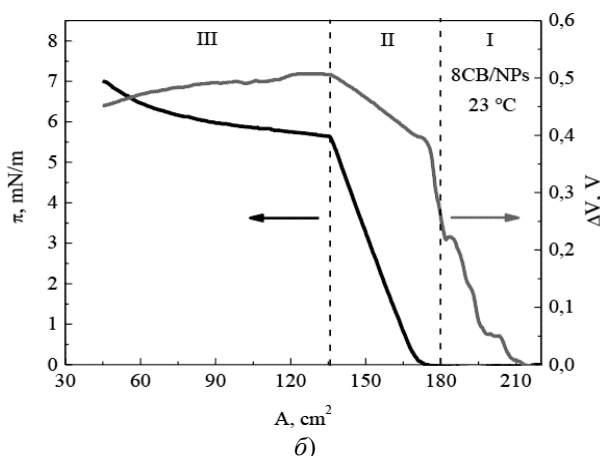
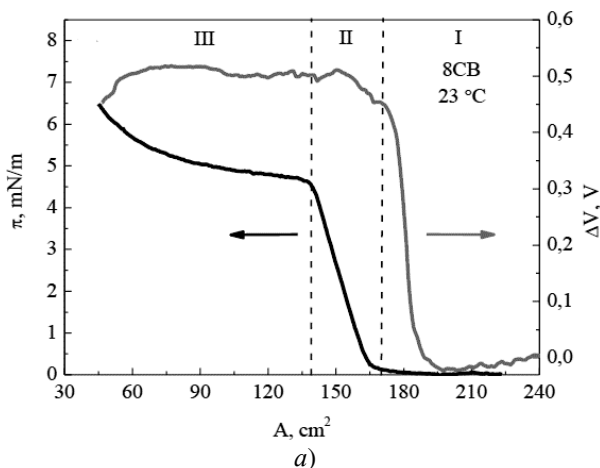


Рис. 4.2.  $\pi$ -A изотермы монослоев 8CB при температуре водной субфазы  $23^\circ\text{C}$ : на поверхности деионизованной воды (а) и водного раствора наночастиц Cu, стабилизированных SDS (б)



Было установлено (рис. 4.2 и 4.3), что все  $\pi$ -А и  $\Delta V$ -А изотермы для монослоев 8СВ на субфазе чистой воды (*a* и *b*, 23 и 37 °С, соответственно) и на субфазе, содержащей наночастицы меди, стабилизированные SDS (*c* и *d*, 23 и 37 °С, соответственно) проявляют три области, соответствующие трем различным фазовым состояниям монослоя 8СВ.

На водной субфазе при 23 °С (рис. 4.2, *a*) в газовой фазе (область I) при площади 170 см<sup>2</sup> поверхностный потенциал порядка 0,05 В возникает раньше, чем повышается поверхностное давление. В области (II) между площадями слоя 170 и 138 см<sup>2</sup> за счет компактизации упаковки молекул 8СВ в монослой поверхностное давление линейно возрастает, достигая 4,6 мН/м. В точке коллапса монослоя поверхностный потенциал составляет 0,51 В и в области (III) после коллапса монослоя возникает 3D-структура. При дальнейшем поджатии поверхностный потенциал сначала остается постоянным, а затем в конце поджатия слегка понижается. Это может быть связано с переходом монослойной структуры в многослойную. В таком состоянии поверхностный потенциал определяется диполями молекул монослоя 8СВ, находящимися на поверхности раздела воздух–вода, в то время как верхний бислой – неполярен.

При температуре субфазы 37 °С (рис. 4.3, *b*) поведение изотерм при равных условиях отличается от описанного выше. В области (I) до площади на монослой 178 см<sup>2</sup> поверхностное давление слегка изменяется. В области (II) между 178 и 148 см<sup>2</sup>, то есть при больших площадях монослоя, оно повышается до 4,5 мН/м, а поверхностный потенциал возрастает до 0,065 В. При этом изменяется знак поверхностного потенциала. В конце существования данной области точка коллапса исчезает. При переходе в область (III) давление изменяется более постепенно, по сравнению с процессом при комнатной температуре, и поверхностный потенциал значительно редуцирован.

На субфазе, содержащей наночастицы меди стабилизированные SDS, при температуре 23 °С  $\pi$ -А изотерма монослоя 8СВ (рис. 4.3, *c*) проявляет поведение, подобное вышеуказанному, но имеющее ряд особенностей [26].

В области (I) до площади монослоя 180 см<sup>2</sup> поверхностное давление близко к нулю. Это связано с большими расстояниями

между молекулами 8CB и мономерами сурфактанта, окружающего наночастицы меди, адсорбированными монослоем на поверхности воздух–вода. Поэтому изотерма сжатия сдвигается по направлению большей специфической области монослоя.

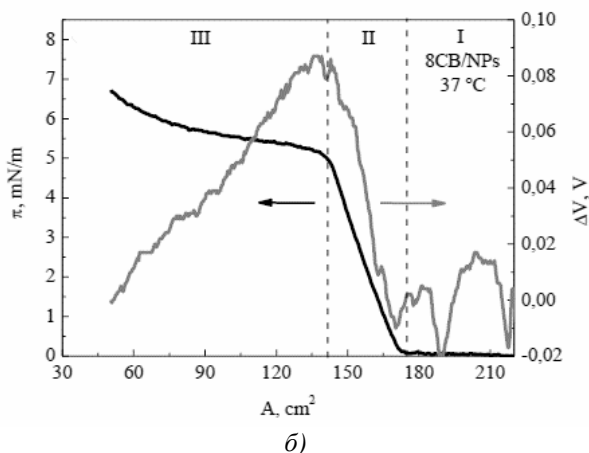
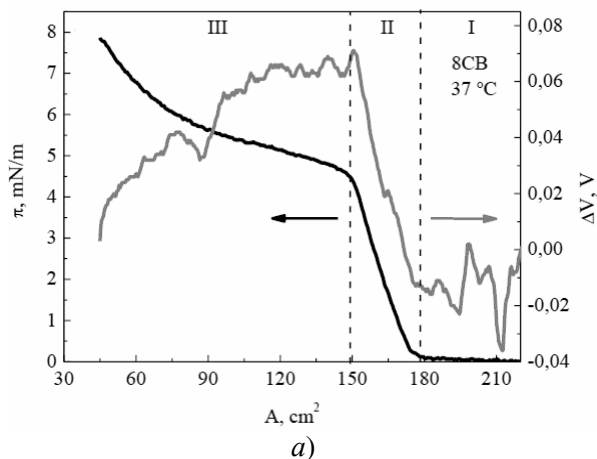


Рис. 4.3.  $\pi$ -A и  $\Delta V$ -A зависимости для монослоев 8CB при температуре водной субфазы 37 °C: на поверхности деионизованной воды (а) и водного раствора наночастиц Cu, стабилизированных SDS (б)

В области (II) между  $180 \text{ см}^2$  и  $135 \text{ см}^2$  наблюдается острый линейный подъем поверхностного давления слоя 8СВ до  $5,6 \text{ мН/м}$  за счет уплотнения упаковки монослоя дополнительными молекулами сурфактанта на границе раздела воздух–вода. Дальнейшее уменьшение площади монослоя ведет к появлению точки коллапса. Более того, с повышением поверхностного давления поверхностный потенциал увеличивается до  $0,506 \text{ В}$ . Это связано с уплотнением упаковки молекул мезогена молекулами сурфактанта при поджатии монослоя, что влечет усиление взаимодействия между ними и изменяет их ориентацию на поверхности субфазы. Как результат изменяется поверхностный потенциал монослоя.

В области (III) за счет формирования 3D-структур 8СВ поверхностное давление и поверхностный потенциал плавающего слоя плавно уменьшаются. Этот эксперимент был повторен при повышении температуры субфазы до  $37^\circ \text{C}$ . (рис. 4.3, б).

В области (I) до площади монослоя  $176 \text{ см}^2$  поверхностное давление и поверхностный потенциал, подобно исследованным показателям при комнатной температуре, изменяются незначительно.

В области (II), как и в предыдущем эксперименте, наблюдается острый подъем поверхностного давления до  $5,1 \text{ мН/м}$ . Эта точка соответствует площади монослоя  $140 \text{ см}^2$ .

По сравнению с данными, полученными при комнатной температуре, знак поверхностного потенциала изменяется. При переходе от второй к третьей области кривой компрессии, точка коллапса исчезает.

Расчеты показали, что повышение температуры субфазы приводит к увеличению области существования монослоя 8СВ на субфазе чистой воды на  $18,0 \%$ . Эффективный дипольный момент уменьшился в 13 раз и поверхностное давление – в 1,1 раза. Вероятно, это связано с термическим расширением водной субфазы и тепловым разупорядочением молекул 8СВ в связи с его переходом из мезофазы в изотропное состояние. Повышение беспорядка молекул мезогена привело к уменьшению эффективного дипольного момента монослоя и к более раннему формированию 3D-структуры плавающего слоя.

Для монослоев 8СВ на поверхности субфазы, содержащей наночастицы меди, стабилизированные SDS, повышение температуры ведет к увеличению специфической площади монослоя на 8 %. Вероятно, вклад в этот процесс вносит также адсорбция молекул сурфактанта с наночастицами меди. В данном случае эффективный дипольный момент увеличивается в 15 раз, а и поверхностное давление – в 1,2 раза.

Таким образом установлено, что присутствие наночастиц меди, стабилизированных додецилсульфатом натрия, независимо от температуры ведет к повышению поверхностного давления. Это связано с увеличением концентрации молекул сурфактанта за счет его на адсорбции с наночастицами меди на поверхности раздела воздух–вода. В конце процесса компрессии монослоя 8СВ, поверхностный потенциал на субфазе с наночастицами меди ниже, чем на водной субфазе. Это может быть связано с перемещением молекул 8СВ из смешанного монослоя в верхнюю часть плавающего слоя.

### Заключение

Показано, что *мезо*-арилзамещенный порфирин **1-16** может образовывать монослой Ленгмюра на границе раздела воздух–вода. Изотермы свидетельствуют о сдвиге кривых в сторону больших удельных площадей, приходящихся на монослой с увеличением количества аликвот раствора порфирина, нанесенного на субфазу. В этом случае сжимаемость монослоя снижается. При модификации монослоя порфирина наночастицами меди, стабилизированными додецилсульфатом натрия, его стабильность повышается по сравнению с монослоем чистого порфирина.

Наблюдается значительная разница значений поверхностного потенциала в конце сжатия монослоя порфирина: при его формировании на поверхности воды  $\Delta V$  равно 94 мВ, а на поверхности субфазы, содержащей НЧ Cu, стабилизированные SDS,  $\Delta V$  составляет 903 мВ. Этот факт очень интересен с точки зрения создания гетероструктурных пленок с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Установление механизма такого почти десятикратного увеличения поверхностного потенциала требует дополнительных исследований.

Зарегистрированы ЭСП соединений **2–4** A<sub>3</sub>B-типа с разной длиной алкоксильных заместителей –OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> ( $n = 8$  и  $n = 16$ ). В диапазоне длин волн 300–800 нм спектры имеют все особенности, характерные для ЭСП тетрафенилпорфина. Ни изменение природы заместителя «В», ни удлинение алкоксильного заместителя от  $n = 8$  до  $n = 16$  не приводит к изменению положения полос в ЭСП.

Квантово-химическое моделирование строения соединений **1–4** и их электронных спектров позволило объяснить экспериментальные данные. Показано, что геометрическое строение порфиринового остова практически не изменяется при введении различных по природе заместителей в фрагмент «В».

Однако, вариация фрагмента «В» оказывает влияние на силы осцилляторов электронных переходов, дипольный момент молекул, способность к образованию межмолекулярных водородных связей и энергии граничных орбиталей (с небольшим изменением разницы  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ). Эти данные будут использованы при проведении исследований по формированию плавающих слоев производными порфирина «push–pull»-типа.

Исследованы плавающие (ленгмюровские) слои каламитного мезогена 4-*n*-октил-4'-цианобифенила (8CB) и влияние на их параметры температуры и состава субфазы. Показано, что эффект влияния температуры обусловлен термическим расширением молекул субфазы и изменением фазового состояния мезогена. Влияние композиции субфазы на свойства монослоя обусловлено адсорбцией наночастиц меди, стабилизированных поверхностно-активным веществом, на межфазной границе воздух–вода.

*Работа выполнена с финансовой поддержкой РФФИ (Грант № 19-03-00763\_а) и Минобрнауки РФ (Проект № FZZM-2020-0006 для Ивановского государственного университета).*

### Список литературы

1. Парашук Д.Ю., Кокорин А.И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии: 6 // Российский Химический Журнал. 2008. Т. 52, № 6. С. 107–117.

2. Powell D.M., Winkler M.T., Choi H.J., Simmons C.B., Needleman D.B., Buonassisi T. Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs // *Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry*, 2012. Vol. 5, № 3. P. 5874–5883. <https://doi.org/10.1039/C2EE03489A>.

3. Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Шерченков А.А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. 2-е изд. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 168 с.

4. Saranin D.S. Mahmoodpoor A., Voroshilov P., Simovski C., Zachidov A. Ionically Gated Small-Molecule OPV: Interfacial Doping of Charge Collector and Transport Layer // *ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society*, 2021. Vol. 13, № 7. P. 8606–8619. doi: 10.1021/acsami.0c17865

5. Alberola-Borràs J.-A., Baker J.A., De Rossi F., Vidal R., Beynon R., Hooper K.E.A., Watson T.M., Mora-Sero I. Perovskite Photovoltaic Modules: Life Cycle Assessment of Pre-industrial Production Process // *iScience. Elsevier*, 2018. Vol. 9. P. 542–551. doi: 10.1016/j.isci.2018.10.020.

6. Травкин В.В., Федосеев А.Н., Сачков Ю.И., Пахомов Г.Л. Влияние фталоцианинового красителя на фотоотклик перовскитных солнечных ячеек в ближней ИК-области // *Макрогетероциклы*. 2019. Т. 12, № 2. С. 198–201.

7. Ilmi R., Haque A., Khan M.S. High efficiency small molecule-based donor materials for organic solar cells // *Org. Electron*. 2018. Vol. 58. P. 53–62. doi: 10.1016/j.orgel.2018.03.048.

8. Wöhrle D. The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. By L.R. Milgrom, Oxford university press, Oxford 1997, vi, 225 pp., softcover, £49.50, ISBN 019-855380-3 // *Adv. Mater.* 1997. Vol. 9, № 15. P. 1191–1192. doi: 10.1002/adma.19970091516.

9. Zeng K., Tong Z., Ma L., Zhu W.-H., Wu W., Xie Y. Molecular engineering strategies for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13, № 6. P. 1617–1657. doi: 10.1039/C9EE04200H.

10. Pellegrino G., Alberti A., Condorelli G.G., Giannazzo F., La Magna A., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., Zanotti Z. Study of the Anchoring Process of Tethered Unsymmetrical Zn-Phthalocyanines on TiO<sub>2</sub> Nanostructured Thin Films // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2013. Vol. 117, № 21. P. 11176–11185. doi: 10.1021/jp4018458.

11. Lee G.H., Kim Y.S. Theoretical study of novel porphyrin-based dye for efficient dye-sensitized solar cell // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2017. Vol. 645, № 1. P. 168–174. doi: 10.1080/15421406.2016.1277636.

12. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films: 6346 // Nature. Nature Publishing Group, 1991. Vol. 353, № 6346. P. 737–740.

13. Терехов А.И. Появляющиеся ответвления нанотехнологий: нанофотоника // Экономика Науки. 2018. Т. 4, № 4. С. 297–308. doi: 10.22394/2410-132X-2018-4-4-297-308.

14. Усольцева Н.В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // Успехи химии порфиринов. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2, Гл. 7. С. 142–166.

15. Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V. Mix-substituted phthalocyanines of a “push–pull”-type and their metal complexes as prospective nanostructured materials for optoelectronics // Opto-Electron. Rev. 2017. Vol. 25, № 2. P. 127–136. doi: 10.1016/j.opelre.2017.03.003.

16. Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Heinrich B., Donnio B. Mesomorphic structure peculiarities of two mix-substituted phthalocyanines of the A3B type // Liq. Cryst. 2018. Vol. 45, № 4. P. 625–633. doi: 10.1080/02678292.2017.1395484.

17. Kazak A.V., Smirnova A.I., Marchenkova A.A., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Klechkovskaja V.V., Arkharova N.F., 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. Vol. 704. P. 137952. doi: 10.1016/j.tsf.2020.137952.

18. Малышева А.В., Солдатов К.М., Смирнова А.И., Гиричева Н.И., Усольцева Н.В. Структура и энергии граничных орбиталей производных порфина как потенциальных компонентов для фотоэлементов каскадного типа // Тезисы докладов летней и осенней сессий Школы-конференции «Атомистическое моделирование функциональных материалов (ASFM-1 и ASFM-2). Часть 1: ASFM2016-1 Тезисы докладов летней сессии. Москва, 2016. С. 38.

19. Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Казак А.В., Соцкий В.В., Лукьянов И.Ю., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. Наноструктурированные материалы на основе мезогенных смешанно-замещенных фталоцианинов // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. 676 с. – Глава 13. С. 557–623.

20. Казак А.В., Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Боднарчук В.В., Сульянов С.И., Яблонский С.В. Структура и физико-химические свойства тонкопленочных фотополупроводниковых элементов на основе производных порфина // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 3. С. 462–467.

21. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bodnarchuk V.V., Sul'yanov S.N., Yablonskii S.V. Structure and physicochemical properties of thin film photoconductor cells based on porphine derivatives // *Crystallogr. Rep.* 2016. Vol. 61, № 3. P. 493–498.

22. Усольцева Н. В., Казак А. В., Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Марченкова М. А., Якунин С. Н., Рогачев А. В. Надмолекулярная организация плавающих слоев фталоцианинов «push-pull» типа и тонкопленочных наноматериалов на их основе // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография* / под ред. В. Ф. Разумова и М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. 516 с. – Глава 8. С. 212–258.

23. Chumakov A.S., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kim V.P., Glukhovskoy E.G. Langmuir Monolayers in the Electric Field // *Izv. Saratov Univ. New Ser. Ser. Phys.* 2013. Vol. 13, № 2. P. 80–83. doi: 10.18500/1817-3020-2013-13-2-80-83.

24. Begletsova N.N., Baimagambetova L.T., Mironyuk V.N., Smirnova A.I., Venig S.B., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Formation of Gibbs and Langmuir floating layers based on copper nanoparticles: temperature and concentration effects // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. Vol. 1410. P. 012216. doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012216.

25. Begletsova N.N., Mironyuk V.N., Ezhov A.V., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Features of formation of Langmuir monolayers of porphyrin derivatives on the surface of aqueous solutions of copper nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1697. P. 012118. doi: 10.1088/1742-6596/1697/1/012118.

26. Begletsova N.N., Mironyuk V.N., Santer S., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Effect of the composition and temperature of the subphase on the surface potential of the Langmuir monolayer of 8CB liquid crystal // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. Vol. 1697. P. 012112. doi: 10.1088/1742-6596/1697/1/012112.

27. Pan Y., Li L., Qiu F., Wei Y., Hua W., Tian G. On the spectral profile change in the Q band absorption spectra of metalloporphyrins (Mg, Zn, and Pd): A first-principles study // *J. Chem. Phys.* 2019. Vol. 150, № 16. P. 164308. doi: 10.1063/1.5090964.

28. Higashino T., Imahori H. Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 2. P. 448–463. doi: 10.1039/C4DT02756F.

29. Смирнова А.И., Солдатова К.М., Ежов А.В., Брагина Н.А., Гиричева Н.И., Усольцева Н.В. Экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфирина АЗВ-типа //



Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2019. Т. 19, № 4. С. 25–37. doi: 10.18083/LCAppI.2019.4.25.

30. Rathi P., Butcher R., Sankar M. Unsymmetrical non-planar ‘push–pull’  $\beta$ -octasubstituted porphyrins: facile synthesis, structural, photophysical and electrochemical redox properties // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, № 40. P. 15002–15011. doi: 10.1039/C9DT02792K.

31. Bhyrappa P., Sankar M., Varghese B. Mixed Substituted Porphyrins: Structural and Electrochemical Redox Properties // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, № 10. P. 4136–4149. doi: 10.1021/ic052035b.

32. Yamamura T., Mori T., Tsuda Y., Taguchi T., Josha N. Estimation of Dye Configuration from Conventional Chiroptical Spectra of Porphyrin Integates: Combination of Exciton Theory with Monte Carlo Molecular Structural Simulation // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 11. P. 2128–2138. doi: 10.1021/jp065111k.

33. Zhdanova K.A., Ezhov A.V., Bragina N.A., Mironov A.F. Synthesis of new binary porphyrin–cyanine conjugates and their self-aggregation in organic-aqueous media // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28, № 6. P. 626–628. doi: 10.1016/j.mencom.2018.11.021.

34. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96, № 3. P. 2155–2160. doi: 10.1063/1.462066.

35. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.

36. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$  // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648. doi: 10.1063/1.438980.

37. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654. doi: 10.1063/1.438955.

38. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80, № 7. P. 3265–3269. doi: 10.1063/1.447079.

39. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada,

M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. [Electronic resource]. URL: <https://gaussian.com/g09citation/> (accessed: 04.03.2021).

40. Casida M.E., Jamorski C., Casida K.C., Salahub D.R. Molecular excitation energies to highly bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108, № 11. P. 4439–4449. doi: 10.1063/1.475855.

41. Tomasi J., Persico M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94, № 7. P. 2027–2094. doi: 10.1021/cr00031a013.

42. Mennucci B., Cancès E., Tomasi J. Evaluation of Solvent Effects in Isotropic and Anisotropic Dielectrics and in Ionic Solutions with a Unified Integral Equation Method: Theoretical Bases, Computational Implementation, and Numerical Applications // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, № 49. P. 10506–10517. doi: 10.1021/jp971959k.

43. Chemcraft – Graphical program for visualization of quantum chemistry computations [Electronic resource]. URL: <http://www.chemcraftprog.com/> (accessed: 04.03.2021).

44. Березин Б.Д. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. Москва: Крандл, 2010. 421 с.

45. Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Savelyev D.S., Ol'shevskaya V.A., Ageeva T.A., Zaitsev A.V., Koifman O.I. Geometric and electronic structures of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato Palladium(II) and Zinc(II): Phenomenon of Pd(II) complex // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1183. P. 137–148. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.01.055.

46. Silvers S.J., Tulinsky A. The crystal and molecular structure of tris(4-phenyl)tetraphenylporphyrin // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89, № 13. P. 3331–3337. doi: 10.1021/ja00989a036.

47. Smirnova A.I., Soldatova K.M., Ezhov A.V., Bragina N.A., Giricheva N.I., Usoltseva N.V. Experimental and Theoretical Absorption Spectra of A3B-Type Porphyrine Derivatives // *Liq. Cryst. Their Appl.* 2019. Vol. 19, № 4. P. 25–37. doi: 10.18083/LCAppl.2019.4.25.

48. Petty M.C. Langmuir-Blodgett films: an introduction. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1996. 262 p. – [Electronic

resource]. URL: <http://archive.org/details/langmuirblodgett0000pett> (accessed: 04.03.2021).

49. Ariga K., Yamauchi Y., Mori T., Hill J.P. 25th anniversary article: what can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25, № 45. P. 6477–6512. doi: 10.1002/adma.201302283.

50. Arthur W. Adamson, Alice P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Edition. New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 808 p.

51. Lin B., Bohanon T.M., Shih M.C., Dutta P. X-ray diffraction studies of the effects of calcium(2+) and copper(2+) on Langmuir monolayers of heneicosanoic acid // *Langmuir*. American Chemical Society, 1990. Vol. 6, № 11. P. 1665–1667. doi: 10.1021/la00101a007.

52. Gorbachev I.A., Shtykov S.N., Brezesinski G., Glukhovskoy E.G. Studying of Quantum Dots Langmuir Monolayers Stability at the Different Subphase Temperature // *BioNanoScience*. 2017. Vol. 7, № 4. P. 686–691. doi: 10.1007/s12668-017-0404-4.

53. Al-Alwani A.J., Chumakov A.S., Begletsova N.N., Shinkarenko O.A., Markin A.V., Gorbachev I.A., Bratashov D.N., Gavrikov M.V., Venig S.B., Glukhovskoy E.G. Studying the influence of substrate conductivity on the optoelectronic properties of quantum dots Langmuir monolayer // *Mater. Res. Express*. 2018. Vol. 5, № 4. P. 045050. doi: 10.1088/2053-1591/aabe6d.

54. Xu B., Ni Z., Zhang C., Lu C. Synthesis of novel microencapsulated phase change materials with copper and copper oxide for solar energy storage and photo-thermal conversion // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2018. Vol. 179. P. 87–94. doi: 10.1016/j.solmat.2018.02.008.

55. Ko Y., Kwon M., Bae W.K., Lee B., Lee S.W., Cho J. Flexible supercapacitor electrodes based on real metallike cellulose papers // *Nat. Commun.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 536. doi: 10.1038/s41467-017-00550-3.

56. Khomutov G.B., Bykov I.V., Gainutdinov R.V., Gubin S.P., Obyednov A.Y., Polyakov S.N., A.L.Tolstikhina. Two-dimensional photochemical synthesis of plate-like nanoparticles // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2002. Vol. 198–200. P. 347–358. doi: 10.1016/S0927-7757(01)00946-3.

57. Patlak C.S., Gershfeld N.L. A theoretical treatment for the kinetics of monolayer desorption from interfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1967. Vol. 25, № 4. P. 503–513. doi: 10.1016/0021-9797(67)90061-6.

58. Stefaniu C., Chanana M., Wang D., Brezesinski G., Möhwald H. Stimuli-Responsive Magnetite Nanoparticle Monolayers // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 13. P. 5478–5484. doi: 10.1021/jp111374f.

59. Kazak A.V., Zhukova L.N., Kovaleva M.I., Chausov D.N., Kuznetsov M.M., Gabdulsadykova G.F. Self-Organization of Azo Dye KD-2

in Floating Layers and Langmuir – Schaefer Films // *Liq. Cryst. Their Appl.* 2018. Vol. 18, № 3. P. 74–81. doi: 10.18083/LCAppl.2018.3.74.

60. Kim V.P., Ermakov A.V., Glukhovskoy E.G., Rakhnyanskaya A.A., Gulyaev Yu.V., Cherepenin V.A., Taranov I.V., Kormakova P.A., Potapenkov K.V., Usmanov N.N., Saletsky A.M., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Planar nanosystems on the basis of com-plexes formed by amphiphilic polyamine, magnetite nanopar-ticles, and DNA molecules // *Nanotechnologies Russ.* 2014. Vol. 9, № 5–6. P. 280–287. doi: 10.1134/S1995078014030070.

61. Begletsova N.N., Selifonova E.I., Zakharevich A.M., Chernova R.K., Sevostyanov V.P., Glukhovskoy E.G. The Study of the Stability of Colloid Dispersions of Copper Nanoparticles Based on Sodium Dodecyl Sulfate // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 74, № 2. P. 79–87. doi: 10.3103/S0027131419020044.

62. Ogi T., Ohkita H., Ito S., Yamamoto M. Preparation of porphyrin mono- and multi-layer films based on the polymer Langmuir–Blodgett method: 1–2 // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 415, № 1–2. P. 228–235. doi: 10.1016/S0040-6090(02)00508-4.

63. Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Smirnova A.I., Kazak AV, Usol'tseva N.V. Synthesis, spectral and mesomorphic properties of mix- substituted phthalocyanines based on 3,6-dioctyloxy-phthalonitrile and 4,5-dichlorophthalonitrile, and their holmium complexes // *Liq. Cryst. and their Appl.* 2014. Vol. 14, № 4. P. 74–84.

64. Koehorst R.B.M., Boschloo G.K., Savenije T.J., Goossens A., Schaafsma T.J. Spectral sensitization of TiO<sub>2</sub> substrates by monolayers of porphyrin heterodimers // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. № 10. P. 2371–2377. doi: 10.1021/jp994044+.

65. Solov'ev K.N., Borisevich E.A. Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules: 3 // *Phys. Uspekhi.* 2005. Vol. 48, № 3. P. 231–253. doi: 10.1070/PU2005v048n03ABEH001761.

66. Moehwald H., Brezesinski G. From Langmuir monolayers to multilayer films: 41 // *Langmuir.* 2016. Vol. 32, № 41. P. 10445–10458. doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02518.

67. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Ermakov A., Shinkarenko O.A., Begletsova N.N., Kolesnikova A., Glukhovskoy E. The formation of quantum dots-liquid crystal monolayers by Langmuir–Blodgett method // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 917. № 9. P. 092002. doi: 10.1088/1742-6596/917/9/092002.

68. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their

self-organization in floating layers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 541, № 1. P. 28/[266]-34/[272]. doi: 10.1080/15421406.2011.569529.

69. Kosolapova K.I., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Glukhovskoy E.G. Purification non-aqueous solution of quantum dots CdSe- CdS-ZnS from excess organic substance-stabilizer by use PE-HD membrane // *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 643. P. 012084. doi: 10.1088/1742-6596/643/1/012084.

70. Al-Alwani A.J.K., Shinkarenko O.A., Chumakov A.S., Pozharov M.V., Begletsova N.N., Kolesnikova A.S., Sevostyanov V.P., Glukhovskoy E.G. Influence of capping ligands on the assembly of quantum dots and their properties // *Mater. Sci. and Technol.* 2019. Vol. 35. № 9. P. 1053–1060. doi: 10.1080/02670836.2019.1612141.

71. Facci P., Fontana M.P., Dalcanele E., Costa M., Sacchelli T. Molecular reorganization in Langmuir–Blodgett films of mesogenic Zn–porphyrin octaesters // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. № 20. P. 7726–7730. doi: 10.1021/la000275s.

72. Hipps K.W., Mazur U. Kinetic and thermodynamic control in porphyrin and phthalocyanine self-assembled mono-layers: 1 // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 1. P. 3–17. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02672.

73. Viswanath P., Suresh K.A. Photoinduced phase separation and miscibility in the condensed phase of a mixed Langmuir monolayer // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, № 19. P. 8149–8154. doi: 10.1021/la0491899.

74. Lovis V., Stefanu C., Brezesinski G. Modification of Gibbs monolayers by chromium (III) compounds // *Coll. Surf. A*. 2019. Vol. 576. P. 29–35. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.05.021.

75. Mirgorod Ju.A., Borshch N.A. Method of producing nanoparticles of metals or hybrides of nanoparticles of metals // Patent RU № 2369466; Date of publication 10.10.2009. Bull. 28.

76. Vaseem M., Lee D., Kim D.Y., Hahn Y. Parametric study of cost-effective synthesis of crystalline copper nanoparticles and their crystallographic characterization // *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 125. № 3. P. 334–341. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.007.

77. 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. Vol. 519. № 22. P. 8066–8073. doi: 10.1016/j.tsf.2011.02.082.

78. Das G., Bharadwaj P.K., Singh U., Singh R.A., Butcher R.J. A comparative study of cryptand-based (triple-head and triple-tail) amphiphiles at the air–water interface // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. № 4. P. 1910–1917. doi: 10.1021/la9907376.

79. Pasechnik S.V., Chigrinov V.G. and Shmeliova D.V. Liquid crystals: viscous and elastic properties in theory and applications. John Wiley & Sons, 2009. 436 p. doi: 10.1002/9783527627660.

80. Gennes P.G. de, Prost J. The physics of liquid crystals. Clarendon Press, Oxford, 1993. 597 p.

81. Singh S. and Dunmur D.A. Liquid crystals: Fundamentals. World Scientific, 2002. 531 p.

82. Hamelinck P.J., Huck W.T.S. Homeotropic alignment on surface-initiated liquid crystalline polymer brushes // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15, № 3. P. 381. doi: 10.1039/b413670e.

83. Inglot K., Martyński T., Bauman D. Surface potential measurements of Langmuir films of azo dye/liquid crystal mixtures // Dyes and Pigments. 2009. Vol. 80. №1. P. 106–114. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.05.013.

84. Porter D. et al. Temperature dependence of droplet breakup in 8CB and 5CB liquid crystals // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85, № 4. P. 041701. doi: 10.1103/PhysRevE.85.041701.

85. Schmitz P., Gruler H. Phase transitions of liquid-crystal films at the air-water interface detected by surface potential measurements // Europhys. Lett. EPL. 1995. Vol. 29, № 6. P. 451–456. doi: 10.1209/0295-5075/29/6/004.

86. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Glukhovskoy E.G., Usol'tseva N.V. Effect of temperature on the value of the surface potential and the phase state of 4'-n-octyl-4-p-cyanobiphenyl liquid crystal // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 929. P. 012044. doi: 10.1088/1742-6596/929/1/012044.

87. Al-Alwari A.J.K., Kosolapova K.I., Chumakov A.S., Lukyanova V.O., Gorbachev I.A., Kazak A.V., Smirnova A.I., Shtykov S.N., Usol'tsena N.V., Glukhovskoy E.G. Studying of surfactant excess separation from non-aqueous quantum dots solution on its monolayer formation process: 4 // BioNanoScience. 2018. Vol. 8, № 4. P. 1081–1086. doi: 10.1007/s12668-018-0537-0.

88. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J.K., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Shtykov S.N. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-n-octyl-4-p-cyanobiphenyl thin films // BioNanoScience. 2017. Vol. 7. № 4. P. 666–671. doi: 10.1007/s12668-017-0449-4.

89. Matsuyama A. Phase separations in mixtures of a liquid crystal and a nanocolloidal particle: 20 // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, № 20. P. 204904. doi: 10.1063/1.3266509.

90. Stamatiou O., Mirzaei J., Feng X., Hegmann T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles // *Top. Curr. Chem.* 2012. Vol. 318. P. 331–393. doi: 10.1007/128\_2011\_233.

91. Al-Alwani A.J.K., Chumakov A.S., Gorbachev I.A., Kuznetsov N.O., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G. Influence of thermal separation of oleic acid on the properties of quantum dots solutions and optoelectronic of their Langmuir monolayers // *BioNanoScience*. 2017. Vol. 7, № 3. P. 496–500. doi: 10.1007/s12668-017-0412-4.

## Глава 8

---

# ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КОЛОНЧАТЫЙ МЕЗОМОРФИЗМ

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

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет

### Введение

Органические люминесцентные соединения, которых синтезировано огромное количество, являются востребованными объектами для применения в современной быстро развивающейся области наноматериалов [1–20]. Поиск новых соединений, обладающих не только люминесценцией, высокими коэффициентами преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и другими важными показателями: термостабильностью, светостойкостью, определенной цветовой гаммой, растворимостью в органических растворителях, способностью к самоорганизации и сочетанием этих свойств, – остается актуальной задачей при решении современных научных проблем.

Люминесцентные соединения (люминофоры) делятся на органические и неорганические [21], а также по типу источников возбуждения (рис. 1). Они исследуются и применяются в различных областях науки, техники и повседневной жизни преимущественно для различных источников света. Такое применение закономерно, поскольку при люминесценции различные виды энергии преобразуются в свет. Например, энергия электронов используется при изготовлении элементов для телевизоров. Рентгеновские лучи преобразуются в свет в установках для рентгенографии при диагностике заболеваний. В электролюминесцентных конденсаторах и светодиодах энергия электрического тока посредством полупроводников преобразуется в свет. Люминесцентные



материалы используются и в работе оптических квантовых генераторов (оптических лазеров) и т.д.

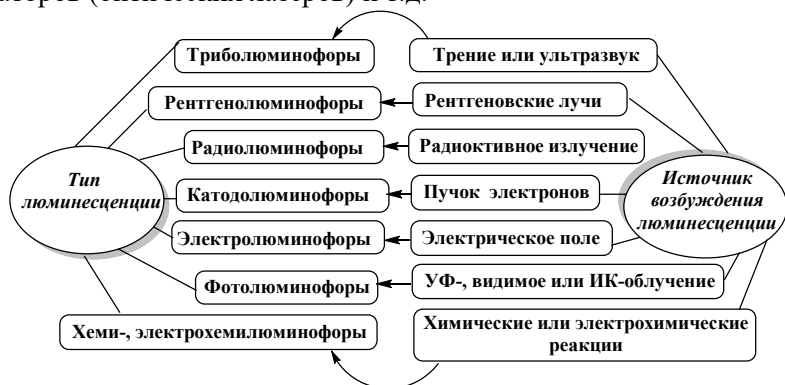


Рис. 1. Разнообразие люминофоров и типов источников возбуждения люминесценции

Применение органических люминофоров для элементной базы микроэлектронных устройств (органическая электроника) позволяет создавать такие приборы как органические светодиоды, преобразователи солнечной энергии, молекулярные провода, всевозможные сенсоры, зонды и т.д. (рис. 2).

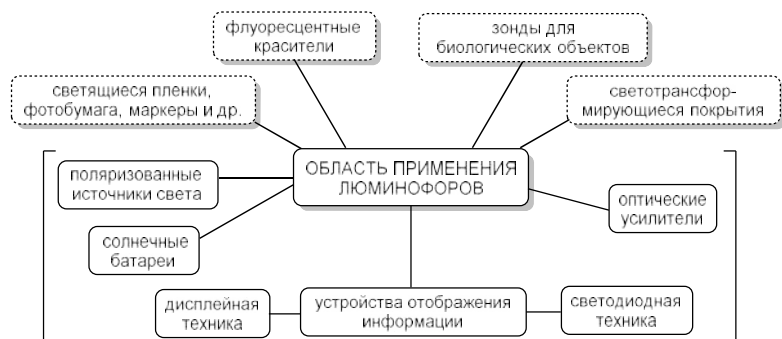


Рис. 2. Области применения люминофоров. В квадратных скобках выделены актуальные области их применения с использованием жидких кристаллов

Востребованность люминесцентных органических соединений на практике объясняется целым рядом преимуществ при создании приборов на их основе: низкая энергоёмкость, малый

вес, гибкость и пластичность, большие площади, производство с использованием печатных технологий, широкий спектр контролируемых свойств. Тем не менее, имеются и недостатки у подобной элементной базы. Приходится учитывать их пониженную стабильность во внешней среде, иногда требуется инкапсуляция, наблюдается низкая эффективность приборов при невысоких значениях квантовых выходов и т.д., высокая стоимость, если пленку люминофора наносить вакуумным осаждением (напылением) [21, 22]. Жидкокристаллические люминесцентные материалы лишены ряда перечисленных недостатков и в настоящее время более востребованы для применения в нанoeлектронике [23].

Вопросы теории люминесценции органических соединений, исследование ее механизмов, спектральные характеристики, а также различные факторы, влияющие на проявление люминесценции, отражены в ряде монографий и обзоров [1–3, 24–39].

Основными характеристиками люминесцентных соединений, определяющих их применимость в качестве органических люминофоров, являются электронные спектры поглощения и испускания, квантовый выход, иногда продолжительность свечения [24]. Переход из основного состояния в возбужденное характеризуется электронным спектром поглощения. И наоборот, переход из возбужденного состояния в основное сопровождается спектром испускания (люминесценции). Спектр люминесценции описывает энергии перехода с самого нижнего уровня возбужденного состояния на различные подуровни основного состояния. По закону Стокса частота излучения всегда меньше или равна частоте поглощенного света. Таким образом, спектр люминесценции, как правило, расположен в более длинноволновой области, чем спектр поглощения. Сдвиг максимума люминесценции в сравнении с максимумом поглощения обычно находится в пределах 100 нм и называется стоксовым сдвигом. Он характеризует безызлучательные потери в процессе люминесценции.

Наиболее существенным и важным показателем, характеризующим интенсивность люминесценции, является *квантовый выход* (коэффициент полезного действия люминофора), который определяется как отношение числа излученных квантов к числу поглощенных. Такой квантовый выход ( $\eta$ ) называется *абсолют-*

ным и представляет интегральную величину интенсивности люминесценции по всему спектру, измеряется в долях единицы или процентах. По закону Вавилова, у многих веществ  $\eta$  не зависит от мощности источника возбуждения и в широком диапазоне длин волн возбужденного света остается постоянным. А зависит он существенным образом от строения молекул. Основной метод его определения по [24] основан на сравнении исследуемых растворов с растворами эталонных веществ, для которых квантовый выход известен. Вместо абсолютного квантового выхода иногда пользуются значениями *относительного квантового выхода* ( $B_{\text{отн.}}$ ), который является отношением интенсивностей максимумов исследуемого и эталонного образцов.

Еще одной, тоже очень важной характеристикой люминофорного соединения, является *время послесвечения*, т.е. время, в течение которого после прекращения возбуждения продолжается испускание света. В зависимости от продолжительности послесвечения различают *флуоресценцию* ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  секунд) и *фосфоресценцию* ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  секунд).

Для каждого конкретного применения люминесцентных материалов большое значение имеют его специфические свойства (устойчивость к свету, небольшое или наоборот, большое время послесвечения, свечение люминофора в тонких слоях, способность к определенному типу самоорганизации и т. д.).

Для понимания фотофизических процессов, происходящих в органических люминесцентных материалах, требуется установление взаимосвязи этих свойств с особенностями их электронного и молекулярного строения и влияния на них межмолекулярных взаимодействий. В последнее время такая проблема актуальна для класса органических люминофоров. Это заставляет ученых работать в данном направлении, разрабатывая синтезы новых люминесцентных соединений с требуемыми характеристиками. Так за последние 20 лет значительно возрос уровень интереса к сопряженным системам [29–33], применяемым при разработке различных типов электронных устройств, некоторые из которых уже появились на рынке.

До настоящего времени в области органической электроники активно исследовались и исследуются, а также широко применяются полимерные люминесцентные соединения [23, 30, 34–37,

40, 41], наряду с люминесцентными материалами на основе немогенных малых молекул [7, 32, 33, 38, 39].

Исторически сопряженные полимеры представляют основной тип материалов, используемых в органической электронике: солнечных элементах, светодиодах, полевых транзисторах, сенсорах, лазерах и т.д. [40–55]. Параллельно с развитием органической электроники на полимерных материалах развивалась органическая электроника на малых молекулах, которые во многих случаях обеспечивают значительное улучшение эффективности и производительности устройств [7, 32, 33, 38, 39, 56].

У тех и других материалов имеются как преимущества, так и недостатки [30]. Так, преимуществом полимеров следует считать их растворимость в различных растворителях. Поэтому для изготовления устройств могут быть использованы дешевые методы нанесения, такие как метод центробежного литья, трафаретной печати, струйной печати или рулонной обработки [30].

Напротив, пленки малых молекул, как правило, наносятся вакуумным осаждением, что является дорогой альтернативой методикам на основе растворов. В зависимости от применения и физических характеристик малой молекулы, этот затратный метод может быть допустимым. В этом случае органические полевые транзисторы представляют собой наглядный пример высокой производительности и высоких затрат. Лучшие малые молекулы (например, рубрен, пентацен и его производные) могут давать подвижность дырок в диапазоне  $1\text{--}20\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [57], тогда как лучшие полимерные материалы проявляют подвижности, по крайней мере, на порядок меньше [58]. Пентацены и их аналоги дороги в изготовлении, но их характеристики явно превосходят полимеры. В приложениях для органических светоизлучающих диодов (organic light-emitting diodes – OLEDs) малые молекулы являются универсальными и обычно используются в качестве дырочных или электронно-инжекционных слоев и синглетных или триплетных излучателей [30]. Одной из отличительных особенностей этих материалов является их точно определяемый уровень энергии НОМО (highest occupied molecule orbital – высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (lowest unoccupied molecular orbital – низшая вакантная молекулярная орбиталь), и, будучи однозначно четко идентифицируемыми соединениями, их

физические свойства полностью воспроизводимы от партии к партии. Также следует отметить, что по тем же причинам, что и выше, малые молекулы изучаются в качестве органических донорных и акцепторных материалов в органических солнечных элементах [60, 61].

В противоположность использованию в органической электронике полисопряженных линейных и сопряженных плоских малых молекул, широкое развитие получил молекулярный дизайн, синтез и применение звездообразных (олигомерных) соединений гетероциклической природы, которые наряду с люминесцентными свойствами, проявляют колончатый мезоморфизм [7, 9, 10, 12, 14, 16, 19, 29, 30, 62–64]. Способные излучать свет колончатые (Col) мезогены, образованные в результате самосборки дисков, поликатенарных или звездообразных молекул, важны при разработке будущих твердотельных дисплеев. С точки зрения экономики и окружающей среды колончатые (columnar – Col) мезогены обеспечивают дешевую и безопасную альтернативу неорганическим аналогам, используемым в светодиодах. Эти Col-мезогены формируют 1D-наноструктуры, которые приводят к эффективной миграции заряда и их рекомбинации для получения электролюминесценции. Но агрегационное тушение люминесценции является проблемой, которую необходимо преодолеть для реализации успешного применения этих упорядоченных Col-структур. Интересно, что современные молекулярные архитектуры обеспечивают высокоупорядоченные Col-структуры в большом диапазоне с усилением излучения.

В данном обзоре мы сосредоточимся на нескольких типах звездообразных соединений (ЗС), обсудим их дизайн, синтез, мезоморфизм и люминесцентные свойства, важные для применения в нанoeлектронике. Будет представлена картина влияния малых вариаций в молекулярном масштабе на проявление супрамолекулярной самосборки в Col-структуры, имеющая большое значение для понимания процессов самоорганизации. Также рассмотрено влияние гетероатомов и положения замещения периферическими алкильными цепями на самосборку и фотофизические свойства звездообразных молекул, что безусловно представляет интерес для научного сообщества, работающего в этой области супрамолекулярной химии и органической электроники.

## **1. Звездообразные люминесцентные гетероциклические соединения с возможным проявлением мезоморфизма**

### **1.1. Звездообразные гетероциклические сопряженные структуры**

В последние 20 лет активно исследуются разнообразные звездообразные структуры с различными системами ядер высокой симметрии, с  $\pi$ -сопряженными системами, а также их мезоморфизм и флуоресценция. Такие материалы актуальны для различных электронных и оптических приложений [30]. Здесь рассмотрена стратегия конструирования и синтеза звездообразных гетероароматических макромолекул [7, 30–33, 39, 62, 69, 70–73], в том числе разрабатываемая коллективом авторов этого обзора в течение последних лет [63–66]. Примеры таких структур приведены на рис. 3.

Гетероциклические структуры имеют определяющее значение в дизайне и синтезе новых органических полифункциональных материалов, где полярность, геометрия, люминесценция и другие свойства молекулы могут быть изменены путем введения различных гетероатомов. Двумерная  $\pi$ -сопряженная система допускает расширенное электронное взаимодействие. Включение атома азота в  $\pi$ -сопряженное ядро может улучшить оптические и электрические свойства, такие как перенос электронов и люминесценцию, а также приводит к более сильным межмолекулярным взаимодействиям. Гетероароматические соединения звездообразного строения с ЖК-свойствами являются перспективными для применения в качестве люминесцентных материалов [62]. Поиск закономерностей взаимосвязи молекулярного строения с Col-мезоморфизмом и люминесцентными свойствами у таких структур необходим при создании перспективных материалов для наноэлектроники.

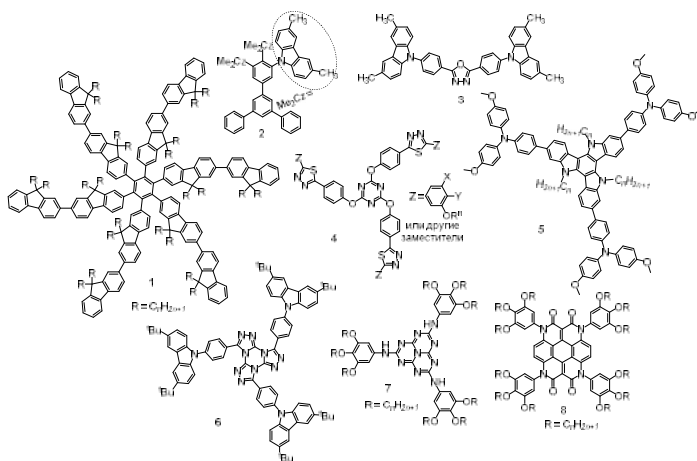


Рис. 3. Примеры гетероциклических люминесцентных соединений, содержащих хромофорные фрагменты: флуорена (**1** [32, 67]), карбазола (**2**, **3** [33]), триазины (**4** [62, 69, 70]), триазатруксена (**5** [71]), тристриазолотриазины (**6** [39, 62]), гептазины (**7** [72]) и гетерокоронены (**8** [73]), – с полифункциональными прикладными свойствами

Материалы, называемые здесь звездообразные структуры, имеют, как правило, центральный гетероароматический блок, который может обеспечивать или не обеспечивать сопряженные связи между ветвями, исходящими от него, и периферийными фрагментами. Центральные ядра задают высокий уровень симметрии всей структуры (рис. 4). Ядро не только контролирует форму молекул, но и определяет ее симметрию, при этом точечная группа всей молекулы является подгруппой симметрии ядра.

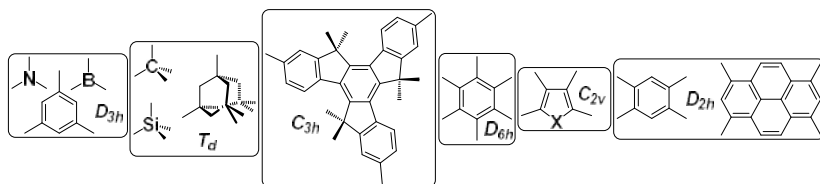


Рис. 4. Типичные гетероциклические центральные ядра, используемые для дизайна звездообразных структур, и их точечная симметрия [30]

Любая осевая симметрия молекулы с порядком  $> 2$ -х может придавать некоторые особенности электронной структуре, такие как вырождение уровней НОМО и LUMO, которые могут быть использованы для дизайна новых ЗС с практически значимыми свойствами для дальнейших применений в наноэлектронике. С другой стороны, звездообразные системы с четырьмя ветвями и симметрией ядра  $D_{2h}$  (рис. 4) обеспечивают перекрестное сопряжение ветвей различными путями через ядро, что облегчает электронную связь между ними. Такой тип перекрестного сопряжения создает дополнительный способ настройки ширины запрещенной зоны материалов, или увеличение размерности донорно-акцепторных (donor-acceptor – D-A) взаимодействий [30, 74]. Электронные свойства и другие характеристики (надмолекулярная организация, морфология материалов на объемном и наноразмерном уровнях) этих сложных структур часто значительно отличаются от составляющих их изолированных синтонов. Например, непосредственная близость ветвей внутри одной молекулы может вызвать внутримолекулярные взаимодействия между несопряженными или сопряженными связями через ядро. Степень межмолекулярных взаимодействий в ЗС может быть существенно изменена. Препятствуя агрегационным процессам за счет модификации молекулы можно достичь аморфной морфологии. В других случаях объемное твердое вещество может самоорганизоваться с образованием высокоупорядоченных ЖК-фаз или наноструктур с дальним порядком. Имея это в виду, ЗС являются исключительным явлением и представляют собой увлекательный и часто сложный предмет изучения [30].

По физическим свойствам звездообразные материалы могут заметно отличаться от их простых линейно-сопряженных аналогов, которые являются ветвями в «звезде». Эти различия заключаются в аномалиях характеристик поглощения/излучения, уровнях энергии электронов, тепловых свойствах и морфологии тонких пленок. Сравнение характеристик устройств на их основе с аналогичными линейными системами дает четкое свидетельство того, что ЗС являются важным и востребованным классом материалов в органической электронике. Более того, эти структуры представляют собой монодисперсные, четко определенные, дискретные молекулы со 100% синтетической воспроизводимостью,



обладают высокой степенью чистоты и превосходной растворимостью в обычных органических растворителях. Они имеют разнообразные характеристики пластичных материалов: хорошие пленкообразующие свойства, термическую стабильность, гибкость. Поэтому звездообразные материалы являются очень привлекательной альтернативой сопряженным полимерам. Однако процедуры их синтеза являются более сложными, чем для малых молекул и полимеров [30].

Существуют две основные стратегии синтеза ЗС с точно заданной структурой: дивергентная и конвергентная (рис. 5) [30]. Обе включают синтетические методы, обычно используемые в синтезе линейных сопряженных олигомеров и полимеров. В дивергентном подходе (рис. 5, сверху) используются повторяющиеся процедуры, такие как:

- (i) объединение мономерных звеньев «ветви» с ядром;
- (ii) терминальная функционализация ветвей;
- (iii) удлинение ветвей арил-арильным взаимодействием с ядром;
- (iv) конечная функционализация периферии молекулы;
- (v) удлинение ветвей звездообразного ядра за счет дальнейшего арил-арильного взаимодействия и т. д.

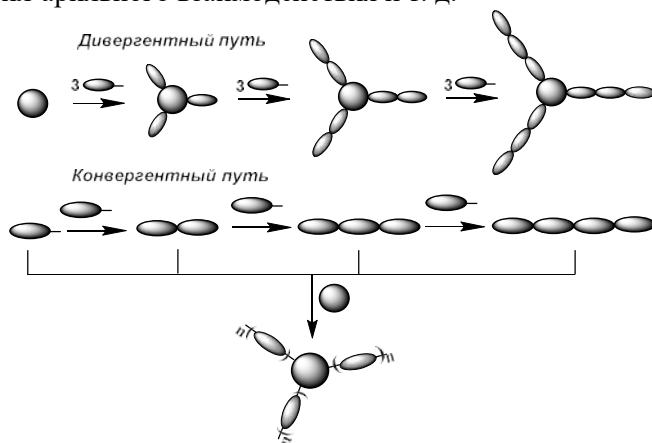


Рис. 5. Дивергентный и конвергентный подходы к синтезу звездообразных олигомеров

Эта стратегия преимущественного использования простого строительного блока мономера на каждой стадии присоединения. Однако для синтеза ЗС более высокой степени олигомеризации возрастает сложность отделения целевых звездообразных олигомеров от частично прореагировавших, «недостаточно дериватизированных» побочных продуктов на каждой из стадий реакции. Данный факт становится все более серьезной проблемой по мере развития высших олигомеров, поскольку свойства полностью и частично замещенных продуктов при увеличении молекулярной массы мало отличимы.

Напротив, конвергентная стратегия (рис. 5, снизу) создает ЗС за одну стадию синтеза путем присоединения к основной единице заранее подготовленных олигомерных синтонов [30]. Синтетические пути получения производных ветвей различной длины такие же, как и те, которые широко используются при синтезе линейных олигомеров. К достоинствам стратегии относятся:

- (i) возможность создания целевых звездообразных молекул за одну стадию путем связывания легко доступных линейных функционализированных олигомеров с соответствующим образом функционализированным ядром;
- (ii) использование путей синтеза нестабильного ядра по отношению к галогенированию.

По этим причинам конвергентная стратегия оказалась наиболее популярным методом, принятым для синтеза ЗС.

Еще один вариант конвергентной стратегии включает создание ядра в качестве заключительного шага, используя при этом соответствующим образом функционализированные ветви предшественников (рис. 6). Такая схема позволяет, например, синтезировать структуры шестикратной симметрии ( $D_6$ ) с одинаковыми «лучами» (ветвями), а также двумерные структуры ( $C_2$ ) с использованием разных «плеч». Этот же подход к созданию ядра конвергентным методом можно использовать для проектирования четырех- и восьмиконечных звездообразных систем посредством создания симметрично замещенных, например, порфиринов или фталоцианинов (схемы (d) и (e), рис. 6) [30].

Рассмотренные выше стратегии широко применяются для синтеза ЗС различного строения, в том числе и гетероциклических, которые будут представлены в настоящем обзоре.

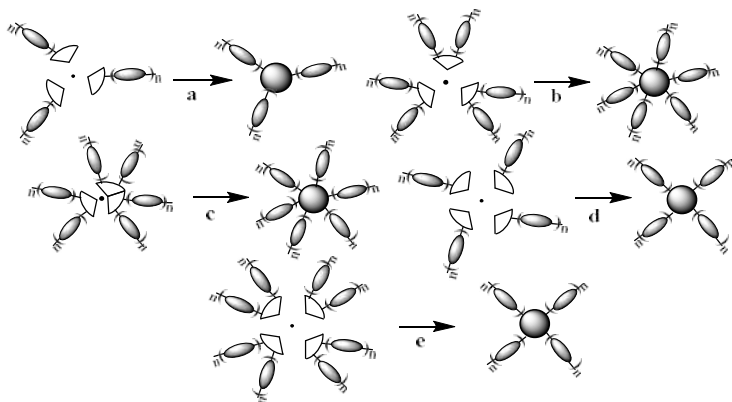


Рис. 6. Конвергентные пути синтеза звездообразных соединений

*Звездообразные сопряженные структуры, включающие синтоны оксадиазола.* Остановимся на некоторых из них. Так большой интерес вызывает разработка органических материалов для нелинейной оптики (nonlinear optics – NLO), в частности, материалов с большим поперечным сечением двухфотонного поглощения (Large two-photon absorption cross sections –  $\delta_{\text{TPA}}$ ) для широкого круга приложений, таких как флуоресцентная визуализация биологических объектов, ограничение оптической мощности, фотодинамическая терапия, трехмерное оптическое хранение данных и другие [30].

Октупольные молекулы, включающие оксадиазольные и др. полярные фрагменты, сочетающие звездообразную трехлучевую структуру с диполярными D-A ветвями (**9–12**), привлекают все большее внимание как материалы с хорошими характеристиками NLO и возможностью применения в оптических и оптоэлектронных устройствах [30]. Трифениламин, как сильный донор, широко используется в качестве основного элемента при проектировании 2D-октупольных NLO-форов. Примеры 2D-звездообразных олигомеров на основе трифениламинового ядра и фениленвиниленовых плеч показаны на рис. 7.

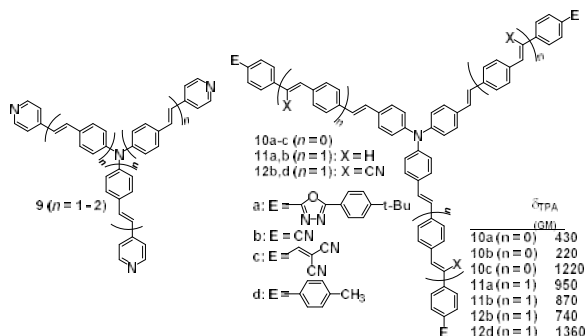


Рис. 7. Примеры 2D-звездообразных олигомеров на основе трифениламинового ядра и фениленвиниленовых плеч (9 – 12) [30]

Это семейство материалов имеет существенный октупольный характер и обладает NLO активностью (в частности, двухфотонным поглощением (two-photon absorption – TPA)), когда ответвления имеют акцепторный характер, благодаря включению электроноакцепторных групп в цепь, или функционализации электронно-дефицитными концевыми фрагментами. Но такие структуры не исследовались на мезоморфизм и, по всей вероятности, не будут его проявлять, поскольку не имеют на периферии достаточно длинных гидрофобных заместителей.

Полярное ЗС **9** ( $n=2$ ) (рис. 7) [30], имеющее на периферии электронодефицитные пиридиновые циклы, обнаруживает в спектрах излучения значительный сольватохромный эффект ( $\lambda_{\text{PL}}(\text{CHCl}_3) = 528 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{PL}}(\text{DMF}) = 582 \text{ нм}$ ). При увеличении полярности растворителя это в свою очередь приводит к увеличению Стоксова сдвига. Такое поведение указывает на более высокую полярность возбужденного состояния по сравнению с основным. Было установлено также, что соединение **9** является эффективным двухфотонным инициатором фотополимеризации. Звездообразные структуры **9** ( $n=1,2$ ) являются также хорошими хромофорами двухфотонного поглощения: TPA увеличивается с увеличением длины сопряжения в плечах ЗС. Такая корреляция была установлена на основании флуоресценции с двухфотонным возбуждением (two-photon excited fluorescence – TPEF) ( $\delta_{\text{TPA}} = 370$  и  $1037 \text{ GM}$ , для  $n=1$  и **2**, соответственно) и экспериментов с невырожденным TPA ( $\delta_{\text{TPA}} = 187$  и  $812 \text{ GM}$ ) [75].

Подобно соединениям **9**, у соединений **10a** ( $n=0$ ) и **11a** ( $n=1$ ) значения поперечного сечения ТРА увеличиваются с увеличением длины сопряжения и зависят от природы заместителя X (рис. 7) и концевых групп, достигая максимального значения  $\delta_{\text{TPA}} = 1360 \text{ GM}$  для производного **12d** ( $n=1$ ).

Ниже на примере ЗС **13a-e** (рис. 8) рассмотрено влияние введения группы оксадиазола на фотофизические свойства и показатели OLEDs, изготовленных из таких соединений [30, 76–78]. Кросс-сопряженные X-образные оксиполивинилены (oligophenylenevinylenes – OPV) **13a-e** с сопряженными системами различной симметрии были синтезированы, используя конвергентную стратегию [76].

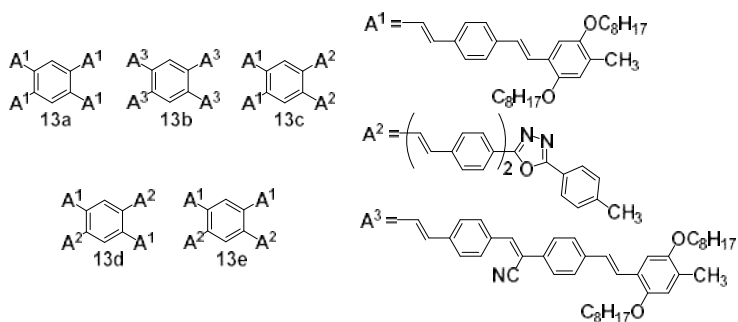


Рис. 8. Кросс-сопряженные X-образные оксиполивинилены с бензольным ядром **13a-e** [30]

В этой серии два соединения включают по четыре одинаковых ветви, присоединенных к центральному ядру (**13a**, **13b**) [76], тогда как для соединений **13c-e** ветви имеют различную природу [77]. Звездообразный олигомер **13a** с четырьмя ветвями OPV не обнаруживает признаков сильного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, тогда как соединения с фрагментами оксадиазола **13c,d** или циано-группой (**13b**) в каждой из ветвей молекулы имеют некоторую степень  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Все три соединения (**13b-d**) демонстрируют почти идентичные фотофизические свойства и уровни энергий HOMO – LUMO, что указывает на сходный механизм делокализации заряда. Однако различие в строении заместителей существенно влияет на их морфологию и далее на квантовый выход в OLEDs, изготовленных из олигомеров **13c-e**. Наилучшие характе-

ристики были достигнуты для **13c** ( $\phi_{EL}^{ext} = 0,46\%$  по сравнению с 0,28% и 0,10% для **13d** и **13e**, соответственно), пленки которого оказались более упорядоченными, напоминающими текстуры шевронного типа, обычно наблюдаемые для смектических ЖК [30]. Расчеты переноса заряда для этих систем показывают, что высокая подвижность носителей заряда может быть достигнута при переносе вдоль  $\pi$ - $\pi$  стопок олигомеров при малых углах взаимного закручивания [78].

*Звездообразные производные труксена и триазатруксена.* Замена небольшого бензольного ядра в ЗС типа **13**, **14** на более крупное труксеновое ядро (соединения **15-21**) (рис. 8, 9) приводит к небольшим батохромным сдвигам, как в спектрах поглощения, так и в спектрах излучения (уменьшение с увеличением  $n$ ), и к увеличению температуры стеклования  $T_g$  (63–116 °C) [79].

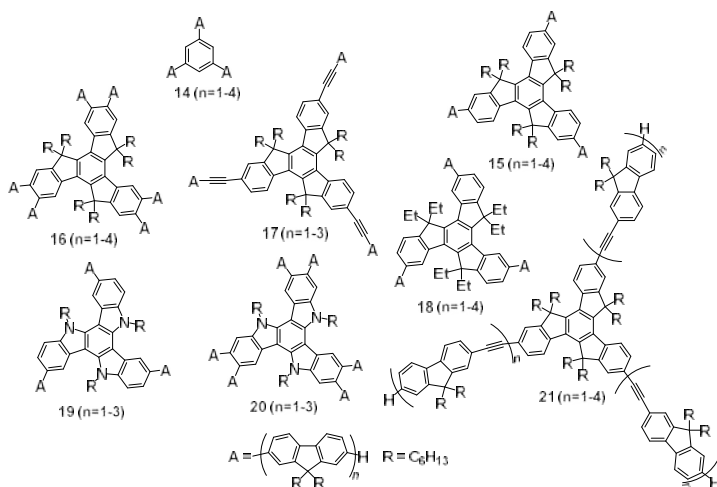


Рис. 9. Звездообразные представители труксенового ряда **15-21** с фрагментами флуорена и их аналог с бензольным центром (**14**) [79]

По сравнению с **14** труксены сохраняют высокую квантовую эффективность фотолюминесценции, высокую термическую стабильность и обратимые/квазиобратимые окислительно-восстановительные процессы [30, 79]. Молекулярные и электронные структуры олигомеров **15** были исследованы экспериментально с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

света и теоретически с помощью теории функционала плотности [80]. Обе серии звездообразных олигомеров продемонстрировали синюю электролюминесценцию [30, 81]. Олиготруксены такого строения обычно стеклуются без образования  $\text{CoI}$ -мезофаз. Наноразмерные олигофлуорен-труксены в последнее время используются в различных приложениях фотоники [82–84]. Олигомеры на основе труксена с шестью олигофлуореновыми ветвями **16** показывают ярко-синее излучение с высоким выходом флуоресценции ( $\Phi_{\text{фл.}} = 0,64\text{--}1,00$  в растворе и  $0,50\text{--}0,90$  в пленках). В то же время из-за стерических препятствий между ядром и ветвями (и, следовательно, более низкой степени сопряжения), они имеют смещение максимумов поглощения и эмиссии в голубую область спектра по сравнению с три-замещенными аналогами **15** [86]. На основе **16** ( $n = 3$ ) были созданы низкопороговые лазеры DFB ( $109 \text{ Вт/см}^2$ ), настраиваемые в области от 421 до 443 нм.

Другие звездообразные олигофлуорены **17** ( $n=1\text{--}3$ ) были синтезированы по конвергентной схеме с использованием реакции сочетания Соногашира три(этинил)труксена с 2-бром-олигофлуоренами [87]. В спектрах их растворов и твердотельных образцов наблюдаются незначительные батохромные сдвиги полос поглощения (на  $4\text{--}11 \text{ нм}$ ) по сравнению со спектрами их аналогов **15** ( $n=1\text{--}3$ ), а также и максимумов фотолуминесценции растворов. Спектры излучения твердотельных образцов демонстрируют существенный сдвиг в красную область (на  $45\text{--}67 \text{ нм}$ ), что авторы объясняют возможностью некоторого упорядочения в конденсированной фазе (агрегация и/или образование эксимеров). Подобное поведение также наблюдалось для звездообразных олигомеров труксенового ядра с олигоэтинил-флуореновыми ветвями **21** ( $n=1\text{--}4$ ) [88]. Более того, обе серии олигомеров, **17** и **21**, показывают необычную зависимость твердотельного излучения от длины ветви, включающей от 1 до 4-х единиц флуорена. Наблюдается ожидаемый красный сдвиг от мономера ( $n=1$ ) к димеру ( $n=2$ ), тогда как дальнейшее увеличение количества флуореновых единиц приводит к синему сдвигу  $\lambda_{\text{фл.}}$  и изменению формы спектров фотолуминесценции ( $\lambda_{\text{фл.}} = 447\text{--}470\text{--}462 \text{ нм}$  для **17** ( $n=1\text{--}3$ ) [87];  $\lambda_{\text{фл.}} = 442\text{--}468\text{--}467\text{--}451 \text{ нм}$  для **21** ( $n=1\text{--}4$ ) [88]). Подобно твердотельной флуоресценции, спектральные полосы

электролюминесценции для самых длинных олигомеров с  $n=4$  смещены в синюю область спектра по сравнению с более короткими плечами ( $n=2,3$ ) [30]. Природа этого явления пока не совсем понятна. Но можно предположить, что более длинные ветви в звездообразной архитектуре с гибкими этиниловыми спейсерами приводят к снижению упорядочения, тем самым, способствуя излучению в области более коротких длин волн, что является типичным для других олигомеров **14**, **15** с непосредственной связью олигофлуореновых фрагментов с центральным ядром. Три- и гекса(олигофлуорен)замещенные триазатруксены **19** и **20** были синтезированы группой авторов [89, 90] методом сочетания Сузуки-Мияра, используя конвергентный подход. Эти гетероаналоги олигомеров **15** и **16** показывают ярко-синее излучение с высокими квантовыми выходами (до 1,0 в растворах и до 0,9 в пленках), как и для других звездообразных и линейных олигофлуоренов. Полосы излучения слегка смещены в красную область на 30-50 нм по сравнению с олигомерами **15** и **16**. Электронодонорное ядро триазатруксена повышает уровень НОМО олигомеров, что приводит к улучшению свойств инжекции/переноса дырок. Однослойные OLEDs с использованием **19** дали хорошие характеристики устройствам, наилучшие – были достигнуты при использовании триазатруксена **19** ( $n=3$ ). Устройство показало довольно низкое напряжение включения (3,3 Вт), высокий КПД электролюминесценции (2,16%) и высокую яркость ( $7714 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$  при 10 Вт) [89]. При использовании смеси **20** ( $n=2$ ) с аналогом без полифлуорена авторами [91–94] было создано еще более эффективное устройство, у которого стабилизировано синее излучение ( $\phi_{\text{EL}} = 2,95\%$  и максимальная световая эффективность  $2,33 \text{ кд}\cdot\text{А}^{-1}$ ). Во время работы этого устройства не появляется зеленая полоса, как в других случаях. Несколько иных эффективных OLEDs различных конфигураций с усиленным спонтанным излучением были продемонстрированы при использовании звездообразных структур **20** ( $n=2,3$ ) [95].

Как отмечается в обзоре [30], отличные характеристики различных серий олигофлуоренов **15**, **16**, **20** указывают на большой потенциал звездообразных сопряженных архитектур для использования их в современных лазерах.



Звездообразные олиготиофены **22–27**, сочетающие в себе труксеновый центр и олиготиофеновые плечи, приведены на рис. 10. Для синтеза ЗС **22** ( $n=1-4$ ) была применена дивергентная стратегия с использованием итерационных процедур и реакций сочетания Сузуки и бромирования [96]. Олиготиофены труксена **22** ( $n=1-4$ ) были использованы для изготовления полевых транзисторов (organic field-effect transistors – OFETs) [98], которые показали для **22** ( $n=1$ ) максимальную подвижность дырок  $1,03 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Аналогичный подход, но с применением реакции сочетания Негиши, был реализован при синтезе **23** ( $n=1,2$ ) с этилендиокситиофеновыми звеньями в плечах звезды [98].

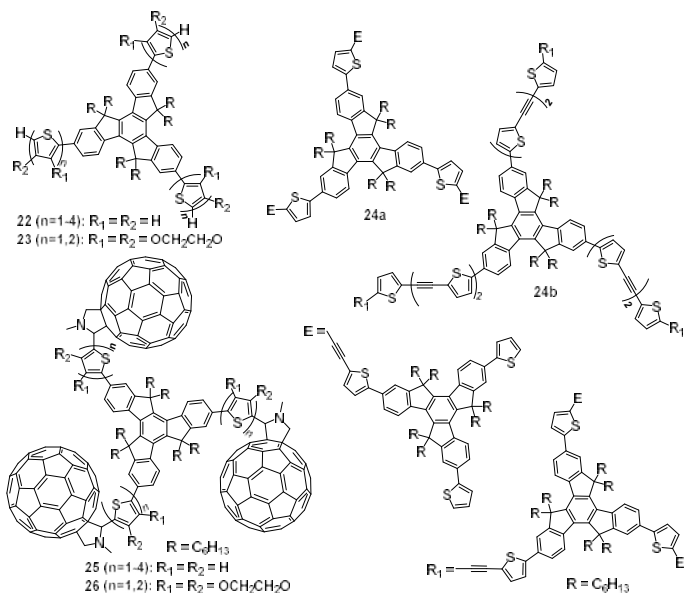


Рис. 10. Звездообразные олиготиофены **22–26** [97]

Шесть гексильных цепей в ядре труксена обеспечивали хорошую растворимость целевых соединений даже без дополнительных солюбилизующих групп. В дальнейшем ЗС **22** ( $n=1-4$ ) и **23** ( $n=1,2$ ) были модифицированы по периферии ветвей синтонами фуллерена  $\text{C}_{60}$  для создания D-A систем **24** ( $n=1-4$ ) и **25** ( $n=1,2$ ) (рис. 10) [97]. Исследование спектров флуоресценции показало, что максимумы полос олигомеров **24** ( $n=1-4$ ) смещаются в крас-

ную область спектра и их интенсивность уменьшается с увеличением длины спейсеров от 1 до 4. Это указывает на серьезное тушение фотолюминесценции для более длинных олигомеров [30]. О мезоморфизме таких структур ничего не сообщается. Эта же группа исследователей [97] использовала структурный фрагмент **22** ( $n=1$ ) для его расширения до дендритных структур **24a,b** с труксеновым ядром в качестве точки разветвления и ветвями тиениленэтинилена в качестве спейсеров. Такие соединения излучают синий свет в растворах ТГФ (444 и 468 нм для **24a** и **24b**, соответственно), а твердотельное излучение дает красный сдвиг на 23–33 нм с изменением формы спектров фотолюминесценции по сравнению с хорошо определенными колебательными структурами для образцов в растворе.

Используя реакции сочетания Стилле и Сузуки, были синтезированы тригональные звездообразные олигоотиофены с триенинобензольным ядром **27** наряду с их линейными аналогами **28** (рис. 11) [100]. Обнаружено, что ЗС **27** ( $n=1,2$ ) обладают более низкими потенциалами окисления и батохромно смещенными максимумами поглощения по сравнению с линейными структурами из-за значительной делокализации  $\pi$ -электронов. У ЗС **27** ( $n=1,2$ ) обнаружено повышение термической стабильности ( $T_d > 400$  °C). Это более чем на 200 °C выше, чем у линейных аналогов **28**. На основе ЗС **27** ( $n=1,2$ ) и **28** ( $n=1,2$ ) с применением N,N'-бис-(тридецил)перилендикарбоксиимида в качестве акцепторного компонента были изготовлены объемные фотоэлектрические элементы с гетеропереходом [101].

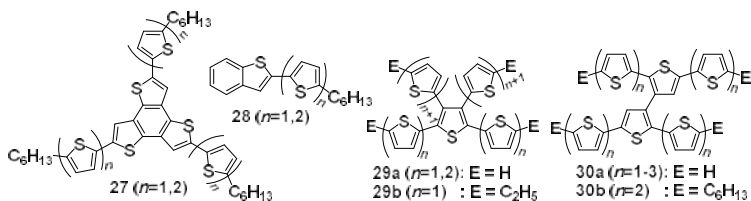


Рис. 11. Тригональные звездообразные олигоотиофены (**27**), их линейные аналоги (**28**) [100]; X-образные (**29**) [102] и поворотно-крестообразные (**30**) [103] олигоотиофены

Увеличение степени сопряжения в двумерных ЗС, а также преимущественная горизонтальная ориентация молекул в пленках способствовали эффективному поглощению падающего света. Это обеспечило значительное улучшение характеристик устройства: наблюдалось увеличение напряжения холостого хода  $V_{oc}$  с 0,74 В до 0,85–0,89 В, тока короткого замыкания  $J_{sc}$  с 94,2 до 969–1350  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  и коэффициента преобразования мощности  $Z$  с 0,04 до 0,57–0,78% (для **28** ( $n=2$ ) и **27** ( $n=2$ ), соответственно)[30].

Авторы работ [102, 103], используя дивергентный и конвергентный синтетические подходы, синтезировали на основе тιοфена и 3,3'-битиофеновых звеньев Х-образные (**29a,b**) [102] и поворотно-крестообразные (**30a,b**) олиготиофены (рис. 11) [103]. Спектры поглощения растворов **29a** ( $n=1,2$ ) и **29b** ( $n=1$ ) в ТГФ и пленок очень похожи, а сами полосы поглощения уширены из-за существующих различий путей конъюгации. Энергия оптической щели HOMO-LUMO уменьшается в порядке от **29a** ( $n=1$ ) > **29b** ( $n=1$ ) > **29a** ( $n=2$ ): 2,96; 2,89 и 2,47 эВ, соответственно. Соединения **29a** ( $n=1,2$ ) и **29b** ( $n=1$ ) показали максимумы излучения в ТГФ при 491, 494 и 547 нм. Спектры флуоресценции пленок были значительно смещены в синюю область спектра для **29a** ( $n=1$ : 464 нм) и **29b** ( $n=1$ : 473 нм), но для олигомера **29a** ( $n=2$ : 556 нм) спектр смещен в красную область на ~ 87 нм. Сравнительные исследования соединений **29a** ( $n=1,2$ ) и **29b** ( $n=1$ ) в фотоэлектрических элементах с объемным гетеропереходом в присутствии производного фуллерена  $\text{C}_{61}\text{-PCBM}$  ([6,6]-phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester – [6,6]-фенил- $\text{C}_{61}$ -метилловый эфир масляной кислоты) в качестве акцептора продемонстрировали повышение эффективности преобразования мощности ( $Z$ ) с 0,04 до 0,80%, малые токи в цепи ( $J_{sc}$ ) от 0,29 до 3,65  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  и максимальную эффективность падающего фотона по току с 4,2 до 31,6% при увеличении длины сопряжения в плечах звезды [104]. По сравнению с линейными незамещенными олиготиофенами типа **28** поворотно-крестообразные олигомеры **30a** показали улучшенную растворимость, достаточную для приготовления рабочих растворов для нанесения материала. При исследованиях олигомеров **30a** в полевых транзисторах соединение **30a** ( $n=2$ ) обеспечивало лучшие характеристики OFETs с полевой подвижностью зарядов

$\mu_{\text{FET}} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и отношением тока включения/выключения  $I_{\text{on/off}} = 2,5 \times 10^3$ . Намного более высокая подвижность была достигнута для его аналога с концевыми гексильными группами **30b** ( $n=2$ ):  $\mu_{\text{FET}} = 0,012 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $I_{\text{on/off}} = > 10^5$  [105].

Следует обратить внимание на ЗС **31** с шестью олиготиофеновыми ветвями и центральным бензольным ядром (рис. 12), синтезированные реакцией нуклеофильного замещения [106]. Авторы получали их как многообещающие сопряженные системы с одномерной проводимостью, ожидая проявления гексагонального Col-мезоморфизма, полагаясь на дискообразную форму молекулы.

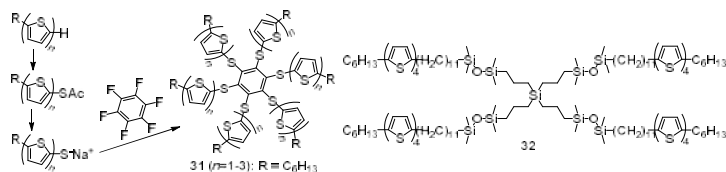


Рис. 12. Звездообразные структуры гексатибензола с олиготиофеновыми ветвями (**31**) [106] и производное карбоксилана (**32**) [107]

Однако у этих соединений был обнаружен мезоморфизм, характерный для каламитных мезогенов, тогда как форма молекулы **31**, казалось бы, имеет дископодобное строение. Для соединений **31** ( $n=1,2$ ) по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявлен только один переход из кристаллической в изотропную жидкую фазу. Для более длинного олигомера **31** ( $n=3$ ) наблюдались три ЖК-фазы с разными текстурами: SmC фаза (192–232 °C), SmA фаза (232–236 °C) и N фаза (236–250 °C). Рентгеноструктурный анализ (РСА), выполненный при 210 и 233 °C продемонстрировал дифракционные картины, характерные для двух смектических фаз с расстоянием между слоями 35,7 и 36,4 Å, соответственно. Это свидетельствует о том, что соединение **31** ( $n=3$ ) имеет конфигурацию цилиндрического типа, в которой шесть фрагментов тертиофена попеременно отклонены вверх и вниз относительно бензольного ядра. О люминесцентных свойствах **31** в работе [106] не сообщается. Такие же тиофеновые звенья, как у **31**, были встроены в другую звездообразную структуру

карбоксианов [107] (рис. 12). У них, так же как у **31**, было обнаружено образование высокоупорядоченной Sm-фазы. Используя соединения **32**, была изготовлена серия OFETs методом капельного лития и нанесением покрытия центрифугированием. Лучшие характеристики достигнуты для образца, полученного центрифугированием, и отожженного при 70 °C в вакууме (подвижность зарядов  $\mu_{\text{FET}} = 1 \times 10^2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и ток включения/выключения  $I_{\text{on/off}} = 10^6$ ) [30].

Олиготиофеновые синтоны были также использованы для построения D-A структур с порфириновыми фрагментами (рис. 13, структуры **33**, **34**). Так, авторы работы [108] провели реакцию четырехкратного присоединения тиофеновых ветвей с концевыми фрагментами антрацена к порфириновому ядру (рис. 13, соединение **33**).

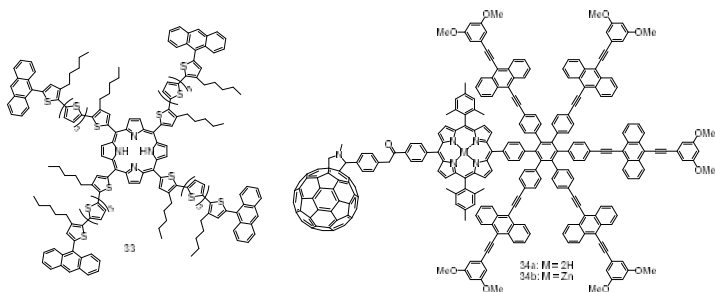


Рис. 13. Донорно-акцепторные структуры **33** [108] и **34** [30] с использованием порфиринового фрагмента

Было получено плоское донорно-акцепторное ЗС с целью исследования передачи энергии возбуждения в заданном направлении. Измерения стационарной и пикосекундной флуоресценции с временным разрешением показали, что избирательное возбуждение антраценовых донорных частей приводит к эффективному однонаправленному внутримолекулярному переносу энергии к излучающему порфириновому ядру через олиготиофеновые мостики (две типичные полосы излучения при  $\sim 650\text{--}800 \text{ нм}$ ). Установлено, что эффективность передачи энергии и флуоресцентные свойства не зависят от длины олиготиофеновой цепи. Заслуживают внимания и аналоги ЗС **33** гибридные мультихромоформные структуры **34a,b** [30, 109], содержащие ариленэтиниловые свето-

собирающие антенны, окружающие центральное гексафенилбензольное ядро и содержащие также порфирин-фуллереновый D-A блок. Материал был разработан как функциональная имитация комплексов: фотосинтетическая антенна – реакционный центр [109]. Общим с соединением **33** является наличие порфиринового макроцикла, который в случае структур **34** служит передатчиком энергии с одного блока соединения на другой. Соединения **34a,b** демонстрируют эффективное поглощение света пятью ариленэтиниловыми плечами-антеннами (при 430–480 нм), за которым следует удивительно быстрая (несколько пикосекунд) и эффективная (с квантовым выходом, близким к единице) синглетная передача энергии в блоке фуллерен C<sub>60</sub> – порфирин. Когда энергия возбуждения достигает порфиринового синтона **34a,b**, она формирует состояние с разделенными зарядами P<sup>+</sup>/–C<sub>60</sub> за счет фотоиндуцированного переноса электронов (процесс разделения зарядов происходит медленнее, и **34b** дает более высокие квантовые выходы по сравнению с **34a**: 96% и 80 %, соответственно). Измеренные скорости рекомбинации заряда составляют 8,9 нс для **34a** и 15,3 нс для **34b**.

В этом разделе нами представлено преимущественно одно семейство звездообразных соединений с сопряженными структурами. Анализ исследований по ним свидетельствует о широких возможностях применения новых необычных архитектур в органических устройствах и об их способности обеспечивать повышение производительности наноэлектроники. Также показаны конкретные преимущества по сравнению с простыми молекулярными и полимерными компонентами. Конформационные эффекты, внутримолекулярная передача заряда и передача энергии, самосборка (или ее отсутствие) и тепловое поведение – это особенности, которые имеют отличия от таковых у одномерных аналогов ЗС. По сравнению с полимерными материалами монодисперсные двумерные и трехмерные ЗС, представленные в этом обзоре, обеспечивают высокую степень воспроизводимости синтезируемых материалов и точные электронные характеристики. Кроме того, звездообразные сопряженные структуры часто берут лучшее от сопряженных полимеров (превосходные пленкообразующие свойства, технологичность раствора, совместимость в полимерных смесях и термическая стабильность). В ряду рас-

смотренных соединений особо следует выделить олигофлуорены из-за их жесткой квазипланарной структуры, относительно высокой эффективности люминесценции, хорошей термической стабильности и требуемых свойств носителей заряда. Однако низкие температуры стеклования ( $T_g$ ) все же ограничивают их использование в ориентированных пленках для поляризованного излучения. Следовательно, высокая эффективность и высокая подвижность зарядов по-прежнему остается большой проблемой для поляризационных устройств на основе подобных соединений. Поэтому заслуживают особого внимания гетероциклические ЗС, способные формировать Col-мезофазы и обладать люминесцентными свойствами. О них речь пойдет в следующем разделе.

### **1.2. Звездообразные окса- и тиadiaзолы с центральным бензольным ядром и колончатым мезоморфизмом**

В последнее время активно изучаются флуоресцентные ЖК-материалы, содержащие синтоны 1,3,4-окса- и тиadiaзола. Они, как правило, обладают фотолюминесцентными свойствами, высокими квантовыми выходами излучения и хорошими электроноакцепторными характеристиками. 1,3,4-Оксадиазол давно известен как превосходный излучатель синего цвета и имеет потенциальное применение в устройствах OLEDs. Производные 1,3,4-оксадиазола часто используются для получения электронотранспортных/дырочно-блокирующих материалов, которые применяются как светоизлучатели в электролюминесцентных диодах [7, 62, 111]. Практическая востребованность мезогенных окса- и тиadiaзолов побуждает глубже изучать влияние их структурных особенностей (природы и формы, количества и длины замещающих гибких цепей, способности к формированию водородных связей (BC), D-A взаимодействий) на проявление мезоморфизма и люминесцентные свойства [7, 62, 65], синтезируя все новые и новые модификации ЗС (рис. 14) [111–124, 127–129].

В 2014 году бразильские ученые школы проф. Х. Галлардо синтезировали по схеме 1 серию ЗС **35a-e** [112], содержащих в ветвях звезды фрагменты оксадиазола, и по периферии молекулы – гидрофобные заместители различного строения (рис. 14).

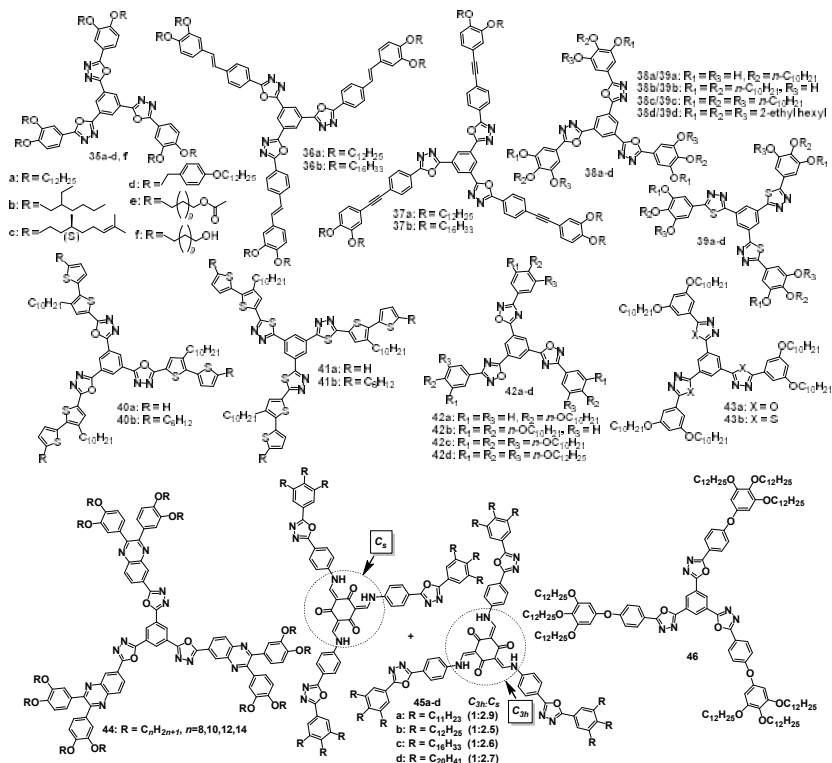


Рис. 14. Люминесцентные звездообразные структуры, включающие синтоны окса- и тиадизола [111–123], где для соединений серии 45 представлена смесь изомеров – C<sub>3h</sub>:C<sub>s</sub>

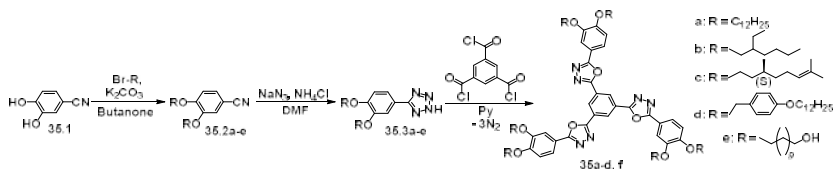


Схема 1. Стратегия синтеза звездообразных производных бензола **35a-e**, включающих синтоны оксадизола в плечах звезды [112]

Синтез включает четыре стадии. На первой стадии реакцией алкилирования синтезировали полупродукты **35.2a-e**. Тетразолы **35.3a-e** – основные реагенты для синтеза оксадизолов, – по-



лучали действием на нитрилы **35.2a-e** азидом натрия и хлоридом аммония в ДМФА. Целевые ЗС **35a-e** синтезированы из тетразолов **35.3a-e** и хлорангидрида-1,3,5-трикарбоновой кислоты при непосредственном смешении их в сухом пиридине и осторожном нагревании в инертной атмосфере [112].

*Мезоморфизм* этих соединений был изучен методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), ДСК и РСА. У четырех ЗС (**35a-d**) обнаружена Col<sub>h</sub>-мезофаза с достаточно высокой термостабильностью (табл. 1). Показано, что мезоморфные свойства во многом зависят от длины и природы алифатических цепей, связанных с жестким дискообразным ядром.

Таблица 1

**Температуры фазовых переходов (°C) для соединений с фрагментами оксадиазола (35a-d) [112]**

Соединение	первый нагрев	первое охлаждение
<b>35a</b>	Cr 103.1 Col <sub>h</sub> 183.7 Iso	Iso 181.0 Col <sub>h</sub> 77.7 Cr
<b>35b</b>	Cr 81.1 Col <sub>h</sub> 108.3 Iso	Iso 90.6 Col <sub>h</sub> 38.2 Cr
<b>35c</b>	Col <sub>h</sub> 116.1 Iso	Iso 104.9 Col <sub>h</sub> **
<b>35d</b>	ss 78.0 ss 132.0 Col 235.7 Iso	Iso 231.8 Col <sub>h</sub> **

\* – данные ДСК. \*\* – Col<sub>h</sub> не кристаллизуется при охлаждении до -50 °C. Cr – кристаллическая, Col<sub>h</sub> – колончатая гексагональная, Iso – изотропная, ss – мягкая Cr-фаза.

*Фотофизические свойства.* Все ЗС серии **35a-d** демонстрируют интенсивную голубую фотолюминесценцию в растворах и твердых пленках с квантовым выходом в интервале 0,47–0,63 (табл. 2).

Таблица 2

**Фотофизические свойства соединений 35a-d в растворе хлороформа (1×10<sup>-5</sup> M)**

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм	Стоксов сдвиг, нм	$\Phi_{\text{фл}}$ относительно сульфата хинина
<b>35a</b>	327	413	89	0,57
<b>35b</b>	329	411	82	0,63
<b>35c</b>	326	410	8	0,59
<b>35d</b>	323	406	83	0,47
<b>35e</b>	327	411	84	0,55

Мезоморфизм 1,3,4-оксадиазолов **36a,b** изучен методами ПОМ, ДСК и РСА [123]. У **36a,b** обнаружен энантиотропный Col-мезоморфизм в широком диапазоне температур.

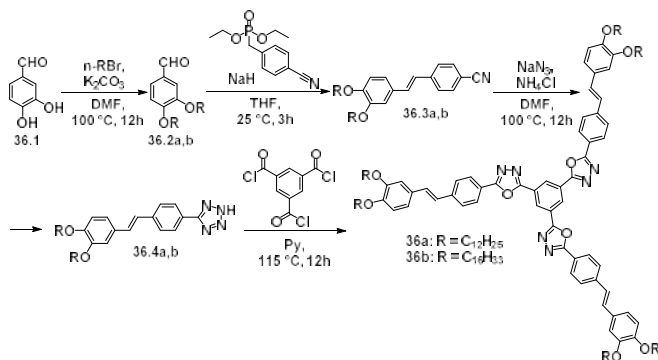


Схема 2. Стратегия синтеза звездообразных производных бензола **36a,b** [123, 126]

Сдвиг полосы Стокса колеблется в районе от 82 до 86 нм. Такие характеристики вместе с сильным перекрыванием  $\pi$ -молекулярных орбиталей делают эти материалы хорошими кандидатами для применения в органических электронных устройствах.

Синтез 1,3,4-оксадиазолов **36a,b** приведен на схеме 2 [123]. Методика получения **36a,b** аналогична, как и для соединений серии **35**, где целевые продукты были синтезированы по методу Хьюсгена [126].

Шестнадцатый гомолог (**36b**) при охлаждении переходит в застеклованную кристаллическую фазу при температуре близкой к комнатной [123]. Для образцов **36a** в неполярных растворителях было установлено, что происходит гелеобразование с формированием самоорганизующихся структурированных ансамблей. Отличительной особенностью данных молекул является отсутствие у них способности к межмолекулярному взаимодействию за счет образования водородных связей, которые обычно присутствуют в центральном ядре большинства дискотических молекулярных гелеобразователей, о которых сообщается, например, в [125]. В результате процесс самоорганизации управляется исключительно

$\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействиями и происходит это медленно в течение длительного периода времени. Рентгеновский спектральный анализ показал организацию молекул в волокнах геля в виде  $\text{Col}_h$ -упаковок, а по спектроскопическим исследованиям в самоорганизующихся структурах наблюдается образование агрегатов Н- и J-типа. При более низких концентрациях, где были видны наносферы, наблюдались преимущественно агрегаты Н-типа, тогда как в волокнах обнаружены преимущественно агрегаты J-типа. Столбчатая укладка молекул в волокнах обеспечивает эффективный путь миграции энергии возбуждения между агрегатами Н- и J-типа одного и того же хромофора. Способность формировать флуоресцентные нановолокна, в которых такие молекулы самоорганизуются в  $\pi$ -стопки, дает основание для дальнейшего изучения и создания на их основе молекулярных проводов и эмиттеров для будущих супрамолекулярных электронных устройств.

При замене стильбеновых звеньев в 1,3,4-оксадиазолах (**36a,b**) [123] толановыми группами (**37a,b**, рис. 14) были получены звездообразные ЖК соединения и гели из них, излучающие в дихлорметане синий цвет ( $\lambda_{\text{Em,max}} = 477 \text{ нм}$ ) [114], тогда как **36a,b** излучают в этом же растворителе голубовато-зеленый свет ( $\lambda_{\text{Em,max}} = 493 \text{ нм}$ ). Для соединений **37a,b** с толановыми группами в плечах звезды и синтонами 1,3,4-оксадиазола, как и для **36a,b**, установлено  $\text{Col}$  энантиотропное мезофазообразование в диапазоне температур от 50 до 190 °C ( $\Delta T_{\text{Col}} = 140 \text{ °C}$ ) [114]. Соединение **37a** при охлаждении из изотропного состояния до комнатной температуры превращается в очень прозрачную и стабильную стеклообразную пленку, в которой сохраняется упорядочение предшествующей ЖК-фазы [114]. Пленка люминесцирует синим цветом ( $\eta = 26\%$ ). Колончатое ЖК упорядочение у **37a** вместе с довольно хорошей синей эмиссией в застеклованном состоянии позволяет надеяться, по мнению авторов [114], что этот материал можно будет использовать для нелегированных голубых излучающих диодов и устройств отображения информации. По данным РСА оба производных формируют стабильные люминесцентные гели в декане с наклонным расположением молекул в колонках ( $\text{Col}_{\text{ob}}$ ). Было обнаружено также, что производные **37a,b**

агрегируют как с синим, так и с красным смещением полос излучения, что указывает на образование агрегатов Н- и J-типов. При этом экситонное взаимодействие намного сильнее для **37b**, что указывает на его гораздо более плотную упаковку в агрегированном состоянии. Также было установлено, что оптические свойства этих производных в гелеобразном состоянии зависят от длины алкильной цепи. Гель, полученный из **37a** в декане, показывает синюю эмиссию, тогда как **37b** в том же растворителе демонстрирует голубовато-зеленый цвет. Процессы самосборки подробно изучены с использованием электронных спектров поглощения и излучения в зависимости от времени и температуры. Обнаружено, что степень агрегации выше у **37b**, что видно по большему красному смещению, наблюдаемому в спектрах поглощения и испускания, по сравнению с другими производными.

*Синтез и мезоморфизм окса- и тиадиазолов (38–41).* При анализе данных [115 и 116] прослеживается влияние природы плеч, соединяющих жесткий центр с гибкой периферией, на ЖК и фотофизические свойства звездообразной молекулы при введении в них синтонов окса- и тиадиазола, модификации периферийного окружения центрального ядра молекулы (рис. 14, структуры **38a-d**, **39a-d**, **40a,b**, **41a,b**). Две серии ЗС с 1,3,4-оксадиазольным (**38a-d**, **40a,b**) и две - с 1,3,4-тиадиазольным (**39a-d**, **41a,b**) фрагментами и вариацией количества и природы периферийных гибких заместителей были синтезированы по схемам 3 [115] и 4 [116]. Изучены их мезоморфные, фотофизические и электрохимические свойства. Производные на основе 1,3,4-тиадиазола (**39a-d**) имеют более широкий диапазон существования мезофазы по сравнению с аналогами с фрагментами оксадиазола **38a-d**. Часть из них переходит в Col-мезофазу при температурах близких к комнатной. Многие стеклуются с сохранением Col-фазы, которая способствует одномерной проводимости. Количество и тип периферических углеводородных радикалов оказывают значительное влияние на стабилизацию жидкокристаллической фазы.

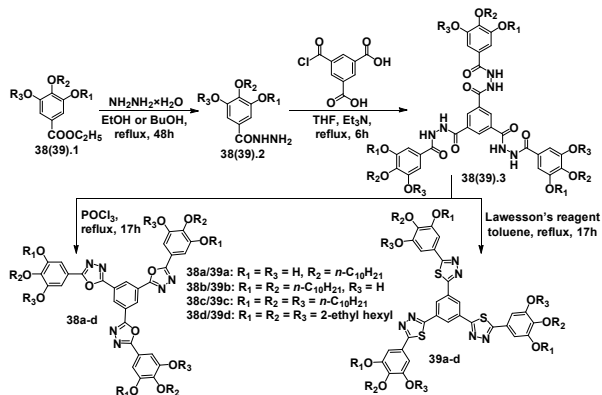


Схема 3. Стратегия синтеза звездообразных производных бензола, содержащих синтоны окса- и тиadiaзола **38a-d**, **39a-d** [115]

**Фотофизические свойства 38a-d, 39a-d** [115]. Звездообразные трис(оксадиазол)бензолы **38** демонстрируют в растворе темно-синюю эмиссию, тогда как производные тиadiaзола **39** – небесно-голубую. Количество и тип периферических заместителей не оказывают существенного влияния на положение максимумов поглощения, в то время как максимумы излучения имеют значительный сдвиг у этих соединений. У производных тиadiaзола **39** наблюдаются более низкие квантовые выходы по сравнению с производными оксадиазола **38**. Такие материалы, излучающие в синей области спектра, при объединении с другим примесным излучателем, технологически очень важны для точной настройки длины волны излучения в конструкциях белых органических светодиодов. Исследования циклической вольтамперометрии показали, что производные тиadiaзола **39** имеют меньшую ширину запрещенной зоны, чем их аналоги на основе оксадиазола **38**. В итоге, по мнению авторов [115], ЗС на основе 1,3,4-тиadiaзола **39**, также как и на основе 1,3,4-оксадиазола **38**, являются перспективными материалами для наноэлектроники. Это связано с относительной простотой синтеза, существованием гексагональной Col-мезофазы в широком диапазоне температур, возможностью настраивать излучение и малой шириной запрещенной зоны.

Синтез звездообразных аналогов **40a,b** и **41a,b** выполнен по схеме 4 [116] с целью создания перспективных материалов и строительных блоков для использования в оптоэлектронике и электрохромных устройствах.

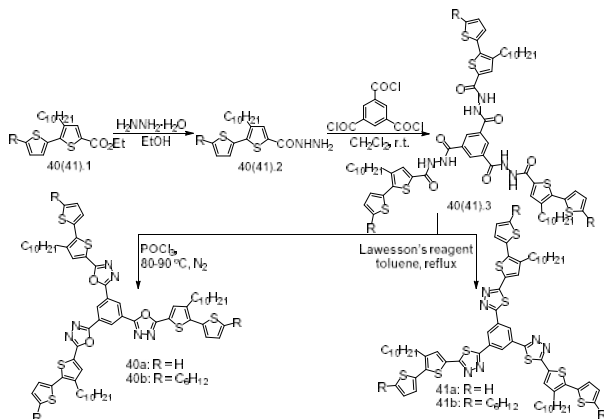


Схема 4. Стратегия синтеза звездообразных производных бензола, содержащих синтоны окса- и тиадиазола **40a,b**, **41a,b** [116]

*Фотофизические, электрохимические и другие свойства соединений **40a,b**, **41a,b**.* Показано, что их оптическая ( $E_{g-опт}$ ), а также электрохимическая ( $E_{g-электр}$ ) ширина запрещенной зоны зависят от типа спейсеров, соединяющих жесткий центр с гибкой периферией и количества солюбилизирующих алкильных заместителей. Производные оксадиазола **40a,b** показали  $E_{g(опт)} < 3$  эВ, что на 0,2 эВ больше, чем значения, определенные для соединений на основе тиадиазола. Наличие алкильных заместителей в ветвях дополнительно снижает ширину запрещенной зоны. Полученные соединения представляют собой эффективные электролюминофоры в светодиодах типа «гость/хозяин». Благодаря своей  $C_3$ -симметрии, совместимой с симметрией графенового слоя, они легко самоорганизуются в монослои, нанесенные на высокоориентированный пиролитический графит, о чем свидетельствует сканирующая туннельная микроскопия. Структурные исследования методом рассеяния рентгеновских лучей показали образование колончатых супрамолекулярных ансамблей, в которые были организованы молекулы. Соединения **40a,b** поддаются перера-

ботке и могут быть экструдированы в форме высокоупорядоченных волокон. Аналоги, у которых на конце тиофеновых колец отсутствуют алкильные заместители, могут электрохимически полимеризоваться с образованием полимерной сетки. Спектральные и электрохимические исследования в УФ/видимой и ближней ИК-области показали, что эти сетки проявляют обратимое электрохромное поведение в режимах окисления и восстановления.

Pathaka с соавторами сообщили [117] о новых звездообразных производных 1,2,4'-оксадиазола (рис. 14, **42a-d**), отличающихся от предыдущих соединений (рис. 14, **38a-c**) другим изомерным строением оксадиазольного кольца. Они так же, как и **38a-c**, формируют Col<sub>h</sub> мезофазы, но в более узком интервале температур (рис. 15). Температурный диапазон мезофазы **42a-d** увеличивается с увеличением числа алкильных цепей. Для стабилизации Col-фазы требуется наличие не менее шести углеводородных радикалов на периферии звездообразной молекулы.

*Фотофизические свойства 42a-d* [117]. ЗС **42a-d** слабо флуоресцируют в растворе, в отличие от твердого состояния, в котором эмиссия значительно сильнее. При излучении в твердом состоянии в спектре люминесценции у соединений **42a-d** обнаружено красное (батохромное) смещение полос с увеличением числа периферийных гидрофобных заместителей (табл. 3).

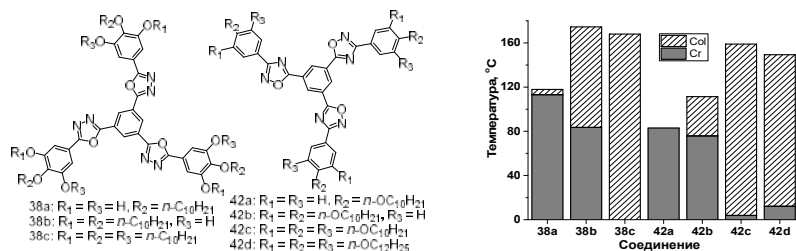


Рис. 15. Структуры региоизомеров **38a-c**, **42a-d** и гистограммы их термического поведения при первом охлаждении [115, 117]

Таблица 3

**Фотофизические и электрохимические свойства  
звездообразных соединений 42a-d [117]**

	В растворе, 10 <sup>-6</sup> М в ТГФ			В тонкой пленке		$\Delta E_g$ , eV	$E_{lox}$ , V	$E_{НОМО}$ , eV	$E_{LUMO}$ , eV
	$\lambda_{\text{макс погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс фл}}$ , нм	Стоксов сдвиг, нм	$\lambda_{\text{макс погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс фл}}$ , нм				
<b>42a</b>	278	299	21	294	410	4.23	1.97	-6.31	-2.08
<b>42b</b>	278	314	36	295	484	4.21	1.83	-6.17	-1.96
<b>42c</b>	279	311	32	294	502	4.22	1.97	-6.31	-2.09
<b>42d</b>	278	309	31	294	496	4.23	—	—	—

При более высокой концентрации соединение **42b** образует механически стабильный гель, поддающийся формованию. Другое технологически важное свойство **42b** состоит в том, что оно демонстрирует индуцированное агрегацией излучение синего света, которое в 12 раз превышает излучение мономера. Путем фотофизических исследований тонких пленок и гелей установлено, что в пленках оно образует J-агрегаты, а в гелях – H-агрегаты. Реологические исследования подтвердили тиксотропный характер геля. Флуоресцентная микроскопия показала, что сформированные сетки волокон геля флуоресцируют. С помощью ПОМ у пленок гелей обнаружена текстура двойного лучепреломления, что свидетельствует об анизотропной природе геля. Исследованием дифракции рентгеновских лучей установлено, что молекулы организованы в Col-мезофазу с прямоугольной симметрией. Принимая во внимание недостаток твердых органических материалов с широкой запрещенной зоной, излучающих синий свет, рассмотренные ЗС с изомерным кольцом оксадиазола имеют перспективу применения в области твердотельных излучателей [117]. По данным авторов [117] это первый пример звездообразного супергелеобразователя, формирующего самоподдерживающийся гель, в котором важную роль играют  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия.

Звездообразные производные окса- и тиадиазола **43a,b** (рис. 14), которые синтезированы авторами [118, 119] по схеме 5, отличаются от **38b** и **39b** (рис. 14), приведенных в [115] тем, что периферическое замещение бензольного кольца алкокси-



группами в звездообразном соединении проведено в положениях 3 и 5.

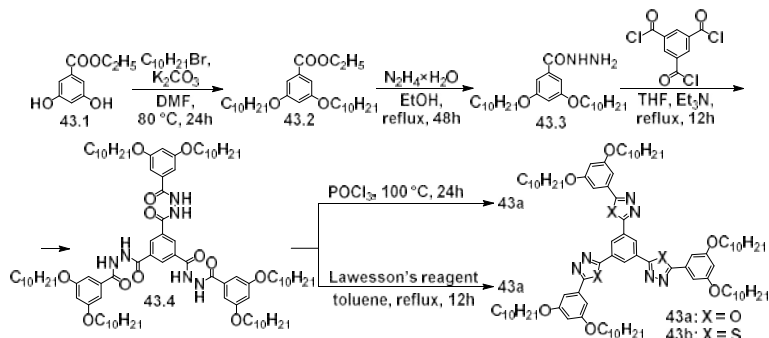


Схема 5. Стратегия синтеза трис(окса-/тиадиазол)бензолов **43a,b**

Эта замена оказывает значительное влияние на стабилизацию мезофазы и геля (рис. 16). Так, соединения с 3,4-замещением (**38b**, **39b**, рис. 16) стабилизируют мезоморфизм и гелеобразование в отличие от звездообразных молекул с замещением в положениях 3,5 (**43a,b**, рис. 16), в ряду которых только у производных с фрагментами оксидиазола наблюдался Col-мезоморфизм и гелеобразование.

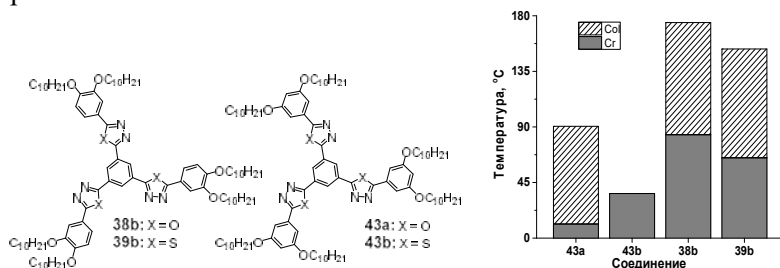


Рис. 16. Структуры и гистограммы производных оксидиазола и тиадиазола **38b**, **39b** [115] и **43a,b**, [118]

Необходимо подчеркнуть, что проявление мезоморфизма и фотофизические свойства таких молекул очень чувствительны к типу гетероатома, присутствующего в молекуле, и типу периферического замещения. Так, для соединений с 3,5-замещением у бензольных фрагментов (соединение **43a**, с оксидиазольным кольцом

с углом изгиба  $134^\circ$ ), мезофаза стабилизирована за счет лучшего заполнения пространства по сравнению с соединением **43b** (тиадиазольное кольцо с углом изгиба  $160^\circ$ ). Звездообразные молекулы с фрагментами оксадиазола **43a** способны к гелеобразованию при очень низкой их концентрации в длинноцепочечных углеводородных растворителях. Данное явление супергелеобразования в отсутствии притягивающих межмолекулярных взаимодействий за счет ВС является исключительным. Эффект влияния периферического замещения и типа гетероатома проявился также в эмиссионном поведении соединений в гелеобразном состоянии. Так, 3,5-замещенный звездообразный оксадиазол **43a** показывает значительное повышение излучения, вызванного агрегацией молекул, в то время как производное тиadiaзола **43b** не проявляет даже гелеобразования.

В таблице 4 представлены фотофизические свойства соединений **43a,b**. Соединение на основе тиadiaзола **43b** поглощает в более красной области спектра по сравнению с производным оксадиазола **43a**. Аналогичное красное смещение наблюдалось и в спектрах излучения **43b**. Наблюдаемый красный сдвиг производного тиadiaзола можно объяснить более высокой поляризуемостью и основностью синтона, содержащего атом серы.

Таблица 4

Фотофизические свойства соединений **43a,b** [118]

Растворы в ТГФ ( $c = 10^{-6}$ М)							Тонкие пленки
	$\lambda_{\text{макс погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс фл}}$ , нм	Стоксов сдвиг, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E_{\text{g,opt}}$	$\Phi$ относительно сульфата хи- нина	$\epsilon$ , $\text{М}^{-1}$ $\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс фл}}$ , нм
<b>43a</b>	298	402	8681.4	3.64	0.21	22 728	396
<b>43b</b>	321	434	8111.2	3.36	0.18	20 594	446

Наблюдаемое в несколько раз увеличение интенсивности люминесценции при гелеобразовании важно для применения в эмиссионных твердых дисплеях. В таких соединениях в стабилизации процессов гелеобразования и формирования Col-мезофаз помимо  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, важную роль также играет наносегрегация несовместимых молекулярных субъединиц, таких как гибкие

алифатические заместители и жесткие центральные фрагменты [118]. При исследовании ксерогелей с помощью АСМ и растровой электронной микроскопии была установлена фибриллярная сеть волокон длиной в несколько микрометров, подтверждающая самоорганизацию этих молекул на дальние расстояния. Обширные реологические исследования доказывают вязкоупругую и тиксотропную природу этих гелей.

Электрохимические исследования подтвердили, что периферическое замещение значительно влияет на энергетические уровни HOMO-LUMO и на ширину запрещенной зоны молекул. На приведенном выше примере видно насколько велико влияние небольших вариаций молекулярного строения на природу супрамолекулярной самосборки и дальнейшие излучательные процессы, что имеет большое значение для супрамолекулярной химии [118, 119].

Влияние введения хиноксалинового фрагмента в периферию звездообразного производного бензола с фрагментами 1,3,4-оксадиазола на мезоморфизм и люминесцентные свойства прослеживается на примере соединений **44** (рис. 14) [120]. Синтез соединений **44** выполнен по схеме 6 [120]. Производные **44** ( $n = 8, 10, 12, 14$ ) проявили Col-мезоморфизм. Они устойчивы до  $T_{\text{дестр.}} \sim 420^\circ\text{C}$ . По данным PCA они обладают диморфизмом, т. е. наряду с Col<sub>h</sub> они формируют мезофазу с прямоугольной решеткой [120].

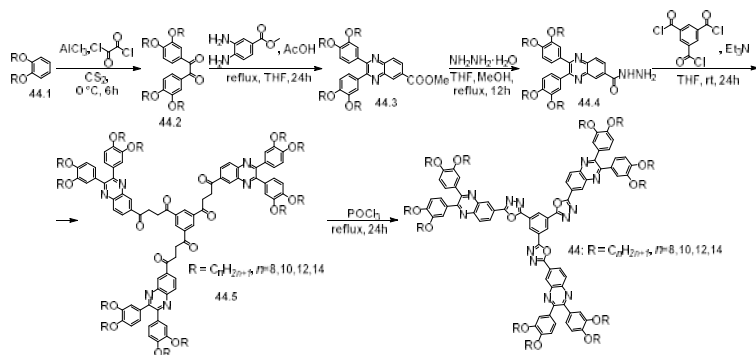


Схема 6. Синтез звездообразных производных бензола, содержащих синтоны оксадиазола и хиноксалина **44** [120]

Фазовый переход между мезофазами в таких трис-(1,3,4-оксадиазол)бензолах авторы [120] связывают с кинетически нестабильными конформациями, возникающими из-за массивных хиноксалинов, присоединенных по периферии вокруг центрального ядра. От рассмотренных выше звездообразных структур с фрагментами оксадиазола, у которых в мезофазе наблюдается только одна  $Col_h$  упаковка (**35a-d**, **37**, **38a-d**, **40b**, **42a-d**, **43a**, рис. 14), соединения **44** отличаются наличием диморфизма.

*Спектральные исследования соединения **44d** ( $n = 12$ ) в растворе дихлорметана при комнатной температуре показали, что максимумы поглощения находятся в области  $\sim 342$  и  $403\text{--}410$  нм [120]. Они были отнесены к  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам в структуре фрагментов 1,3,4-оксадиазола и хиноксалина. В спектре флуоресценции (возбуждение при 342 нм) наблюдается один интенсивный и широкий пик излучения при  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм, слегка смещенный в красную область. За данное фотолюминесцентное излучение отвечают хиноксалиновые фрагменты [120]. Квантовый выход для **44** составляет 33% (в качестве стандарта использован антрацен в растворе гексана с  $\phi_{\text{фл.}} = 27\%$ , при длине возбуждения 342 нм). В данном контексте и хиноксалин, и 1,3,4-оксадиазол рассматриваются как  $\pi$ -акцепторы и флуорофоры, а красное смещение при излучении приписывается D-A переносу.*

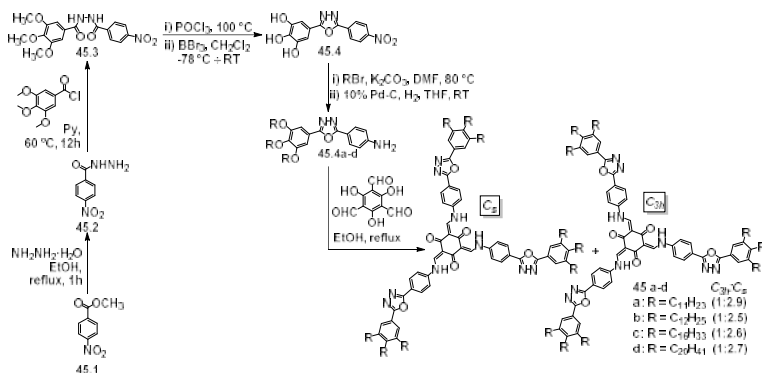


Схема 7. Синтез звездообразных соединений **45a-d**, содержащих синтоны оксадиазола и трис-(N-салицилиденанилина)

*Синтез люминесцентных производных оксадиазола 45a-d*, отличающихся от предыдущих серий циклической несопряженной природой центрального ядра, осуществили Yelamagad et al. [121] (рис. 14, схема 7) [62, 111, 121]. Стратегия синтеза **45a-d** включает образование в качестве ключевых предшественников производных анилина на основе оксадиазола **45.4a-d**. Последние получали опосредованной циклизацией 3,4,5-триметокси-N'-(4-нитробензоил)бензогидразида **45.3** взаимодействием с POCl<sub>3</sub> и дальнейшим последовательным деметилированием, О-алкилированием и восстановлением.

Взаимодействием анилинов **45.4a-d** с 1,3,5-триформилфлороглюцином при кипячении в этаноле получали производные трис-(N-салицилиденанилина) **45a-d** [121]. Спектральные исследования **45a-d** показывают наличие двух неразделимых изомеров кето-енаминов с симметрией C<sub>3h</sub> и C<sub>s</sub> (рис. 14).

*Мезоморфизм 45a-d* проявляется в широком диапазоне температур (от 100 до 200 °С и более). У соединений этой серии обнаружен энантиропный Col<sub>h</sub>-мезоморфизм и стеклование Col-мезофазы при T<sub>комн.</sub> с сохранением ее структуры.

*Спектральные свойства* были изучены на примере соединения **45c** в растворе тетрагидрофурана и застеклованной пленке. В растворе наблюдается синяя флуоресценция. В застеклованной пленке сохраняются характеристики излучения и двумерный колончатый порядок, что облегчает движение зарядов вдоль колонн (табл. 5).

Таблица 5

Фотофизические свойства соединения **45c** [121]

Состояние	$\lambda_{\text{погл.}}^{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{фл.}}^{\text{макс}}$ нм	Стоксов сдвиг, нм
раствор (10 <sup>-6</sup> М в ТГФ)	353, 438	474, 498 <sub>пл.</sub>	36
пленка застеклованная (T <sub>комн.</sub> )	350, 418	545 <sub>пл.</sub> , 610	192

Далее рассмотрено влияние объемных заместителей по периферии на примере трис(оксадиазол)бензола **46**.

*Синтез* и исследование фотофизических свойств соединения **46** (рис. 14, схема 8), показало существенное влияние объемного фрагмента производного галловой кислоты на периферии

молекулы на проявление Sol-мезоморфизма и люминесценцию [113].

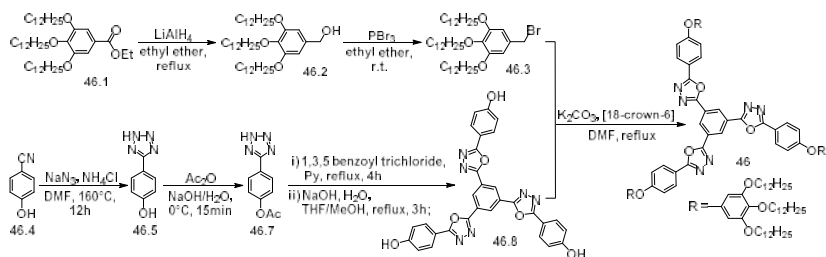


Схема 8. Синтез звездообразного трис(оксадиазол)бензола **46** [113]

Для получения соединения **46** ключевой стадией была реакция фенилтетразола с 1,3,5-бензоилтрихлоридом с последующим отщеплением ацетильной группы и получением трис(оксадиазол)фенола **46.8**. Целевой продукт **46** был синтезирован О-алкилированием трисфенола **46.8** с использованием 3,4,5-трис-(додецилокси)бензилбромида **46.3**.

*Мезоморфизм трис(оксадиазол)бензола 46.* Звездообразное соединение **46** устойчиво до  $T_{\text{дест.}} = 450^\circ\text{C}$ . Оно формирует кубическую фазу монотропно в интервале от 108 до  $54^\circ\text{C}$  [113]. Т.е., структура мезофазы данного соединения отличается от выше рассмотренных ЗС с синтонами оксадиазола, у которых наблюдалась  $\text{Col}_h$  мезофаза (**35 a-d**, **37**, **38a-d**, **40b**, **42a-d**, **43a**, рис. 14).

*Фотофизические свойства.* В электронном спектре поглощения соединения **46** в растворе дихлорметана наблюдается одна полоса поглощения с максимумом при 315 нм. Она относится к разрешенному по спине  $\pi$ - $\pi^*$ -переходу в сопряженной системе с участием фенилоксадиазольного фрагмента ( $\epsilon_{\text{max}} > 40 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Высота полосы нечувствительна к длине и количеству углеводородных заместителей. Это свидетельствует об индуктивном вкладе углеводородных радикалов: они действуют как доноры электронов для центрального ядра. В спектре флуоресценции **46**, снятом в растворе хлороформа, наблюдается слабая полоса излучения при 381 нм в синей области спектра с квантовым выходом 43% относительно стандартного 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола ( $\phi_{\text{фл.}} = 0.55$ ). Стоксов сдвиг составил 66 нм. Слабая

флуоресценция соединения **46** может быть связана с нарушением сопряжения из-за деформации плоскостной структуры, поскольку три ветви с оксадиазольными кольцами не лежат в одной плоскости [122, 123].

Кратко остановимся на некоторых четырехлучевых звездообразных структурах и особенностях их мезоморфизма и люминесцентных свойствах. На основе диизофталевой кислоты было синтезировано соединение **47** (схема 9). В центре этой звезды имеется азо-группа, чувствительная к *цис-транс* изомеризации, а ветви содержат четыре фрагмента оксадиазола. Соединение **47** проявляет Col-мезоморфизм в широком диапазоне температур ( $\Delta T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [127].

Позднее нами были синтезированы другие гомологи этого ряда (**47**,  $n = 8, 10$ ) и показано, что они также мезогенны, но в более узком интервале температур [128, 129]. Температурный диапазон существования Col-мезофазы соединений **47** увеличивается с удлинением алифатических заместителей:  $\Delta T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 8$ ) >  $\Delta T = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 10$ ) >  $\Delta T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 12$ ).

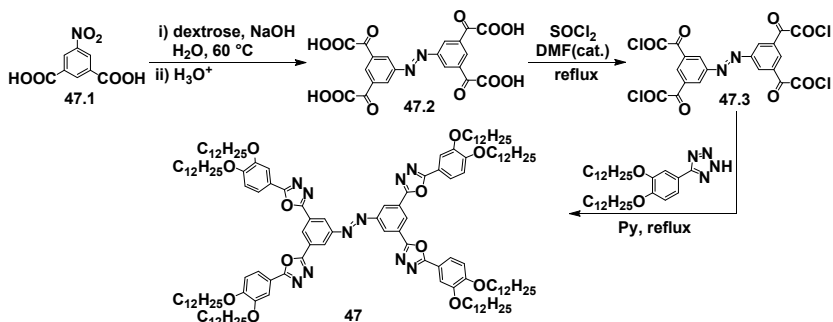


Схема 9. Стратегия синтеза четырехлучевых звездообразных производных азобензола с оксадиазольными группами **47** [127]

Здесь необходимо обратить внимание на то, что синтез подобных структур предвлялся прогнозом Col-мезоморфизма [130]. Прогноз осуществлялся по методике, разработанной нами и успешно применяемой для различных дискообразных и звездообразных структур [63–66, 131–133]. Результаты прогноза хорошо

согласуются с данными эксперимента. Следует отметить, что несмотря на присутствие оксадиазольных фрагментов, соединения **47** ( $n = 8, 10, 12$ ) не проявляют люминесцентных свойств. Возможно, этому связано с типом молекулярной симметрии ( $D_{2h}$ ) и наличием аза-группы в центре молекулы.

Четырехлучевые производные 2,3,5,6-бензол-тетракарбоновой кислоты **48**, содержащие фрагменты оксадиазола синтезированы по схеме 10 [64, 65].

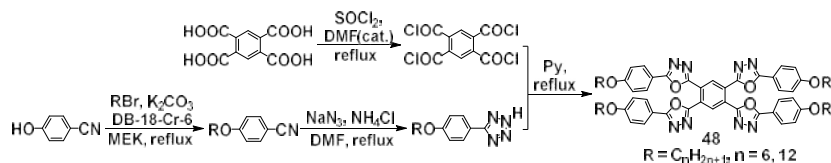


Схема 10. Стратегия синтеза четырехлучевых производных 2,3,5,6-бензол-тетракарбоновой кислоты **48** с фрагментами оксадиазола

Гомологи **48** ( $n = 6$  и  $12$ ) плавятся при  $160$  и  $153$  °С, соответственно, не формируя мезофазы. Полученные данные об отсутствии ЖК-свойств совпадают с результатами отрицательного прогноза Col-мезоморфизма у этих соединений [65]. Интересно отметить, что в растворе хлороформа они люминесцируют синеголубым цветом. Более подробные исследования будут проведены позднее.

В целом, данные по люминесценции соединений **47** и **48** коррелируют с ранее полученными результатами по производным бензола, замещенным в *орто*- и *мета*-положениях фрагментами оксадиазола, **24a-e** (рис. 8) и **38b, 39b, 43a,b** (рис. 16).

В данной части обзора рассмотрены трех- и четырехлучевые звездообразные соединения с бензольным и азобензольным центральными фрагментами с окса- и/или тиadiaзольными синтонами. Проанализировано влияние вариации молекулярной структуры (длины, числа и местоположения углеводородных радикалов, региоизомеризации, объемных заместителей, азо-группы, окса- и тиadiaзольных спейсеров, соединяющих центр с периферией) на проявление колончатого мезоморфизма и фотофизические свойства. Выявлены особенности молекулярной структуры, способствующие проявлению мезоморфных и люми-



несцентных свойств данными соединениями. Показана возможность тонкой настройки оптических свойств молекул в мягких органических материалах путем структурной модификации молекул.

### Заключение

С точки зрения химика-синтетика, обнадеживающе видеть, что разработка новых материалов для органической электроники активно развивается параллельно с прогрессом в таких областях науки и техники, как обработка материалов, физика твердого тела, фотоника и приборостроение. Некоторые ученые отмечают, что дизайн материалов достиг своего предела и что основные достижения в производительности и эффективности устройств могут быть получены благодаря инновациям только в обработке и архитектуре устройств. В противоположность такому аргументу следует заметить, что новые материалы и молекулярный дизайн продолжают преподносить сюрпризы и по форме, и по функциям. Звездообразные соединения находятся на переднем крае исследований в области органических наноматериалов наряду с другими типами материалов.

Следует отметить также, что ряд важных ограничений затрудняют широкое применение колончатых ЖК-материалов для органической электроники:

- сложности достижения определенной ориентации и размера мономеров при создании тонкопленочных материалов;
- сложность молекулярного дизайна, учитывающего желаемые оптические, электронные (сродство к электрону, потенциал окисления, энергии электронного возбуждения и т.д.), межмолекулярные взаимодействия, самоорганизацию и мезоморфные свойства, а также химическую и термическую стабильность целевых материалов;
- многостадийность и трудоемкость синтеза целевых продуктов.

И в этом направлении предстоит еще очень большая работа.

*Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского гос. университета на 2020–2022 (Грант*

*№ FZZM-2020-0006), и частично поддержана грантом № 02-21-Г ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет».*

### Список литературы

1. Luminescent materials and applications / Ed. Adrian Kitai. WILEY, Wiley series in materials for electronic & optoelectronic applications, 2008. 294 p.
2. Безбородов В. С., Лапаник В. И., Минько А. А., Сосновский Г. М., Тимофеев С. Н., Луговский А. П., Ольховик В. К., Калечиц Г. В. Люминесцентные жидкокристаллические материалы, излучающие в красной области спектра // Вестник БГУ. Серия 1: Физика. Математика. Информатика. 2012. № 1. С. 24–28.
3. Han J., Wang F.-L., Liu Y.-X., Zhang F.-Y., Meng J.-B., He Z.-J. Calix[4]arene-based 1,3,4-oxadiazoles: novel fluorescent chemosensors for specific recognition of  $\text{Cu}^{2+}$  // Chem. Plus. Chem. 2012. Vol. 77. № 3. P. 196–200.
4. Zheng C., Yuan A., Zhang Z., Shen H., Bai S., Wang H. Synthesis of pyridine-based 1,3,4-oxadiazole derivative as fluorescence turn-on sensor for high selectivity of  $\text{Ag}^+$  // J. Fluorescence. 2013. Vol. 23. № 4. P. 785–791.
5. Ma Z., Wang Z., Teng M., Xu Z., Jia X. Mechanically induced multicolor change of luminescent materials // Chem. Phys. Chem. 2015. Vol. 16. № 9. P. 1811–1828.
6. Fritzen D. L., Giordano L., Rodrigues L. C. V., Monteiro J. H. S. K. Opportunities for persistent luminescent nanoparticles in luminescence imaging of biological systems and photodynamic therapy // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. № 10. 2015 (36 p).
7. Wang Y., Shi J., Chen J., Zhu W., Baranoff E. Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission // J. Mater. Chem. C. 2015. Vol. 3. № 31. P. 7993–8005.
8. Knyazev A. A., Krupin A. S., Haase W., Galyametdinov Yu. G. Polarized luminescence of aligned films based on nematic blends of PFO and lanthanidomesogen // Liq. Cryst. and their Appl. 2016. Vol. 16. № 4. P. 22–26.
9. Vinayakumara D. R., Ulla H., Kumar S., Satyanarayan M. N. and Adhikari A. V. New fluorescent columnar mesogens derived from phenanthrene-cyanopyridone hybrids for OLED application // Mater. Chem. Front. 2018. Vol. 2. № 12. P. 2297–2306.
10. De J., Gupta S. P., Swayamprabha S. S., Dubey D. K., Bala I., Sarkar I., Dey G., Jou J.-H., Ghosh S., Pal S. K. Blue luminescent OLED devices of a

new class of star-shaped columnar mesogens exhibiting  $\pi$ - $\pi$  driven Supergelation // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122. № 41. P. 23659–23674.

11. Tan H., Wang T., Shao Y., Yu C., Hu L. Crucial breakthrough of functional persistent luminescence materials for biomedical and information technological applications // *Front. Chem.* 2019. Vol. 7. № 387. P. 1–12.

12. Sharma V. S., Sharma A. S., Shah A. P., Shah P. A., Shrivastav P. S., Athar M. New class of supramolecular bowl-shaped columnar mesogens derived from thiacalix[4]arene exhibiting gelation and organic light-emitting diodes applications // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. № 14. P. 15862–15872.

13. Hu J., Xiao Y., Chang Q., Gao H., Cheng X. Effect of the linkages on the self-assembly and photophysical properties of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole-based luminescent polycatenars // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 286. P. 110844 (9 p).

14. Bader K., Gündemir R., Frey W., Ehni P., Molard Y., Baro A., Laschat S. Novel luminescent diazafluorenone liquid crystals // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. № 8. P. 4436–4452.

15. Kim H.-J., Gierschner J., Park S. Y. Tricolor fluorescence switching in a single component mechanochromic molecular material // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. № 22. P. 7417–7421.

16. Bala I., Singh N., Yadav R. A. K., De J., Gupta S. P., Singh D. P., Dubey D. K., Jou J.-H., Douali R., Pal S. K. Room temperature perylene based columnar liquid crystals as solid-state fluorescent emitters in solution-processable organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. № 36. P. 12485–12494.

17. Santos de S. A. B., Giroto E., Salla C. A. M., Malvestiti I., Falcão E. H. L., Bechtold I. H., Gallardo H. Columnar mesomorphism from a new luminescent thiazolo[5,4-d]thiazole-based core // *Liq. Cryst.* 2020. Vol. 48. № 2. P. 182–189.

18. Vishwakarma V. K., Adupa V., Reddy K. A., Sudhakar A. A. Experimental and theoretical investigations of acid sensing properties of pyrazino[2,3-g]quinoxaline derivatives // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1225. 129120 (7 p).

19. Santos A. B. S., Manfredi A. M., Salla C. A. M., Farias G., Giroto E., Eccher J., Westphal E., Curcio S. F., Cazati T., Malvestiti I., Falcão E. H. L., Bechtold I. H., Gallardo H. Highly luminescent liquid crystals by connecting 1,3,4-oxadiazole with thiazolo[5,4-d]thiazole units // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 321. №. 1. 114887 (10 p).

20. Xu Y., Xu R., Wang Z., Zhou Y., Shen Q., Ji W., Dang D., Meng L., Tang B. Z. Recent advances in luminescent materials for super-resolution imaging via stimulated emission depletion nanoscopy // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. № 1. P. 667–690.

21. Ghosh A. P., Gerenser L. J., Jarman C. M., Fornalik J. E. Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 22. P. 413–415.
22. Сорокин В. М., Коломзаров Ю. В., Маслак-Гудима Н. П. Органические светоизлучающие структуры-технологии XXI века // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2009. № 1. С. 1–9.
23. Zhu J.-C., Han T., Guo Y., Wang P., Xie H.-L., Meng Z.-G., Yu Z.-Q., Tang B. Z. Design and synthesis of luminescent liquid crystalline polymers with “jacketing” effect and luminescent patterning applications // *Macromolecules.* 2019. Vol. 52. № 10. P. 3668–3679.
24. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М: Химия, 1984. 336 с.
25. Люминесценция: метод. Указания к лаб. работам / В. А. Горюнов, В. Я. Гришаев, Е. В. Никишин. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. 48 с.
26. Уточникова В. В. Люминесценция органических, металл-органических и координационных соединений // 2018. 64 с. ISBN 978-5-4493-5022-0.
27. Галяметдинов Ю. Г., Князев А. А., Селиванова Н. М. Металлсодержащие жидкие кристаллы. Казань: КНИТУ, 2018. 268 с.
28. Титова Т. Ю., Морозова Ю. П., Жаркова О. М. Спектрально-люминесцентные свойства флуоресцентных зондов лаурдана и продана. Томск: Изд. дом Томского гос. ун-та, 2017. 112 с.
29. Detert H., Lehmann M., Meier H. Star-shaped conjugated systems // *Materials.* 2010. Vol. 3. № 5. P. 3218–3330.
30. Kanibolotsky A. L., Perepichka I. F., Skabara P. J. Star-shaped  $\pi$ -conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. № 7. P. 2695–2728.
31. Eichhorn S. H., Chen S., Ahmida M., Demenev A., Kayal H., Raad F. S., Kaafarani B. R., Patwardhan S., Grozema F. C., Siebbeles L. D. A., Taerum T., Perepichka D. F., Klenkler R. A combined study of mesomorphism, optical, and electronic properties of donor-acceptor columnar liquid crystals // *Conference: Proc. SPIE 2011. Liq. Cryst. XV.* Vol. 8114. 811402 (7).
32. Jeong H., Shin H., Lee J., Kim B., Park Y.-I., Yook K. S., An B.-K., Park J. Recent progress in the use of fluorescent and phosphorescent organic compounds for organic light-emitting diode lighting // *J. Photon. Energy.* 2015. Vol. 5. № 1. 057608 (24).
33. Volz D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays // *J. Photon. Energy.* 2016. Vol. 6. № 2. 020901 (13).

34. Otsuka T., Chujo Y. Blue emission from polymer nanocomposites: preparation and application of multicolored luminescent materials // *Polymer J.* 2011. Vol. 43. № 2. P. 352–357.
35. Facchetti A.  $\pi$ -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. № 3. P. 733–758.
36. Wang T., Su X., Zhang X., Huang W., Huang L., Zhang X., Sun X., Luo Y., Zhang G. A combinatorial approach towards the design of organic polymer luminescent materials // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7. № 32. P. 9917–9925.
37. Bauri K., Saha B., Banerjee A., De P. Recent advances in the development and applications of nonconventional combinatorial approach towards organic polymer luminescent materials design luminescent polymers // *Polym. Chem.* 2020. Vol. 11. № 46. P. 7293–7315.
38. Song X., Xu H. Pure-organic phosphine oxide luminescent materials // *J. Inform. Display.* 2020. Vol. 21. № 3. P. 149–172.
39. 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. № 8. P. 2862–2871.
40. Cheng Y.-J., Yang S.-H., Hsu C.-S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. № 11. P. 5868–5923.
41. Helgesen M., Sondergaard R., Krebs F. C. Advanced materials and processes for polymer solar cell devices // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. № 1. P. 36–60.
42. Facchetti A.  $\pi$ -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. № 3. P. 733–758.
43. Wang M., Baek P., Akbarinejad A., Barker D., Trivas-Sejdic J. Conjugated polymers and composites for stretchable organic electronics // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7. № 19. P. 5534–5552.
44. Li X., Zhao H., Gao L., Xie X., Zhang W., Wang M., Wu Y., Miao Y., Wang H., Xu B. Synthesis and properties of hyperbranched polymers for white polymer light-emitting diodes // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. № 62. P. 36058–36065.
45. Perepichka D. F., Perepichka I. F., Meng H., Wudl F. Organic light-emitting materials and devices, ed. Z. R. Li, H. Meng. CRC Press. Boca Raton. FL. 2006. Ch. 2. P. 45–293.
46. Allard S., Forster M., Souharce B., Thiem H., Scherf U. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. № 22. P. 4070–4098.

47. Samuel I. D. W., Turnbull G. A. Organic semiconductor lasers // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. № 4. P. 1272–1295.
48. Beaujuge P. M., Reynolds J. R. Color control in  $\pi$ -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. № 1. P. 268–320.
49. Perinot A., Kshirsagar P., Malvindi M. A., Pompa P. P., Fiammengio R., Caironi M. Direct-written polymer field-effect transistors operating at 20 MHz // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. 38941 (9).
50. Tang W., Huang Y., Han L., Liu R., Su Y., Guo X., Yan F. Recent progress in printable organic field effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7. № 4. P. 790–808.
51. Rebollar E., Castillejo M. Laser interactions with organic/polymer materials. In: Sugioka K. (eds) *Handbook of laser micro- and nanoengineering*. 2020. Springer. Cham. 49 p.
52. Ji D., Li L., Fuchs H., Hu W. Engineering the interfacial materials of organic field-effect transistors for efficient charge transport // *Acc. Mater. Res.* 2021. Vol. 2. № 3. P. 159–169.
53. Brooke R., Edberg J., Crispin X., Berggren M., Engquist I., Jonsson M. P. Greyscale and paper electrochromic polymer displays by UV patterning // *Polymers*. 2019. Vol. 11. № 2. P. 265–267.
54. Chua M. H., Zhu Q., Shah K. W., Xu J. Electroluminochromic materials: from molecules to polymers // *Polymers*. 2019. Vol. 11. № 1. P. 98(1)–(36).
55. John S. V., Iwuoha E. Electrochromic polymers for solar cells. In: Jafar Mazumder M., Sheardown H., Al-Ahmed A. (eds) *Functional polymers. Polymers and polymeric composites: A reference series*. 2019. Springer. Cham. pp. 789–823.
56. Parr Z. S., Rashid R. B., Paulsen B. D., Poggi B., Tan E., Freeley M., Palma M., Abrahams I., Rivnay J., Nielsen C. B. Semiconducting small molecules as active materials for p - type accumulation mode organic electrochemical transistors // *Adv. Electronic Mater.* 2020. Vol. 6. № 6. P. 2000215(1)–(9).
57. Braga D., Horowitz G. High-performance organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. № 14–15. P. 1473–1486.
58. Arias A. C., MacKenzie J. D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. Materials and applications for large area electronics: solution-based approaches // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. № 1. P. 3–24.
59. Ilmi R., Haque A., Khan M. S. High efficiency small molecule-based donor materials for organic solar cells // *Org. Electronics*. 2018. Vol. 58. P. 53–62.

60. Riede M., Mueller T., Tress W., Schueppel R., Leo K. Small-molecule solar cells – status and perspectives // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. № 42. P. 4001(1)–(12).
61. Hong L., Yao H., Cui Y., Ge Z., Hou J. Recent advances in high-efficiency organic solar cells fabricated by eco-compatible solvents at relatively large-area scale // *APL Mater.* 2021. Vol. 8. № 12. P. 120901(1)–(12).
62. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Бумбина Н. В., Ковалева М. И. База данных: «Звездообразные дискотические соединения». 2017. Свид. о гос. рег. БД № 2017620388.
63. Аكوпова О. Б., Смирнова А. И., Жарникова Н. В., Бумбина Н. В., Усольцева Н. В. Создание новых звездообразных и поликатенарных соединений с прогнозируемым типом мезоморфизма и чувствительностью к световым воздействиям // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2019. 376 с. (Гл. 5. С. 112-151).*
64. Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Прогноз, синтез и самоорганизация гетероциклических звездообразных дискотических соединений // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / Под ред. В. Ф. Разумова и М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. 516 с. (Гл. 9, С. 259-322).*
65. Usol'tseva N. V., Akopova O. B., Smirnova A. I., Kovaleva M. I., Bumbina N. V., Zharnikova N. V. Star-shaped discotic compounds with aryltetrazole and oxadiazole fragments // *Phase Transitions*. 2017. Vol. 90. № 8. P. 800–807.
66. Аكوпова О. Б., Ковалёва М. И., Усольцева Н. В., Капралова Т. С., Онучак Л. А. Использование молекулярных параметров в прогнозировании мезоморфизма звездообразных дискотических производных трифенилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016, Т. 16. № 4. С. 91–98.
67. Zou Y., Zou J., Ye T., Li H., Yang C., Wu H., Ma D., Qin J., Cao Y. Unexpected propeller-like hexakis(fluoren-2-yl)benzene cores for six-arm star-shaped oligofluorenes: highly efficient deep-blue fluorescent emitters and good hole-transporting materials // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. № 14. P. 1781–1788.
68. Iino H., Usui T. Hanna Ji. Liquid crystals for organic thin-film transistors // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 6828(1)–(8).
69. Pradhan B., Pathak S. K., Gupta R. K., Gupta M., Pal S. K., Achalkumar A. S. Star-shaped fluorescent liquid crystals derived from s-

triazine and 1,3,4-oxadiazole moieties // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4. № 25. P. 6117–6130.

70. Olate F. A., Ulloa J. A., Vergara J. M., Sánchez S. A., Barberá J., Parra M. L. Columnar liquid crystalline tris-(ether)triazines with pendant 1,3,4-thiadiazole groups: synthesis, mesomorphic, luminescence, solvatofluorochromic and electrochemical properties // *Liq. Cryst.* 2016. Vol. 43. № 6. P. 811–827.

71. 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. Amer. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. № 51. P. 16172–16178.

72. Bala I., Ming L., Yadav R. A. K., De J., Dubey D. K., Kumar S., Singh H., Jou J.-H., Kailasam K., Pal S. K. Deep-blue OLED fabrication from heptazine columnar liquid crystal based AIE-active sky-blue emitter // *Chem. Select.* 2018. Vol. 3. № 27. P. 7771–7777.

73. De J., Bala I., Gupta S. P., Pandey U. K., Pal S. K. High hole mobility and efficient ambipolar charge transport in heterocoronene-based ordered columnar discotics // *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. № 47. P. 18799–18805.

74. Kanibolotsky A. L., Forgie J. C., McEntee G. J., Talpur M. M. A., Skabara P. J., Westgate T. D. J., McDouall J. J. W., Auinger M., Coles S. J., Hursthouse M. B. Controlling the conformational changes in donor-acceptor [4]-dendralenes through intramolecular charge-transfer processes // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. № 43. P. 11581–11593.

75. Bhaskar A., Ramakrishna G., Lu Z., Twieg R., Hales J. M., Hagan D. J., Van Stryland E. and Goodson T. Investigation of two-photon absorption properties in branched alkene and alkyne chromophores // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. № 36. P. 11840–11849.

76. Niazimbetova Z. I., Christian H. Y., Bhandari Y. J., Beyer F. L., Galvin M. E. Design and development of novel 2-D oligomers for electroactive device application // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. № 25. P. 8673–8681.

77. Christian-Pandya H. K., Niazimbetova Z. I., Beyer F. L., Galvin M. E. Role of symmetry and charge delocalization in two-dimensional conjugated molecules for optoelectronic applications // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. № 5. P. 993–1001.

78. Fratiloiu S., Senthilkumar K., Grozema F. C., Christian-Pandya H., Niazimbetova Z. I., Bhandari Y. J., Galvin M. E., Siebbeles L. D. A. Two-dimensional charge delocalization in X-shaped phenylenevinylene oligomers // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. № 8. P. 2118–2129.



79. Kanibolotsky A. L., Berridge R., Skabara P. J., Perepichka I. F., Bradley D. D. C., Koeberg M. Synthesis and properties of monodisperse oligofluorene-functionalized truxenes: highly fluorescent star-shaped architectures // *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. № 42. P. 13695–13702.
80. Oliva M. M., Casado J., López Navarrete J. T., Berridge R., Skabara P. J., Kanibolotsky A. L., Perepichka I. F. Electronic and molecular structures of trigonal truxene-core systems conjugated to peripheral fluorene branches. Spectroscopic and theoretical study // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111. № 16. P. 4026–4035.
81. Omer K. M., Kanibolotsky A. L., Skabara P. J., Perepichka I. F., Bard A. J. Electrochemistry, spectroscopy, and electrogenerated chemiluminescence of some star-shaped truxene-oligofluorene compounds // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111. № 24. P. 6612–6619.
82. Wu M., Gu E., Zarowna A., Kanibolotsky A. L., Kuehne A. J. C., Mackintosh A. R., Edwards P. R., Rolinski O. J., Perepichka I. F., Skabara P. J., Martin R. W., Pethrick R. A., Birch D. J. S., Dawson M. D. Star-shaped oligofluorene nanostructured blend materials: controlled micro-patterning and physical characteristics // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2009. Vol. 97. P. 119–123.
83. Wu M., Gong Z., Kuehne A. J. C., Kanibolotsky A. L., Chen Y. J., Perepichka I. F., Mackintosh A. R., Gu E., Skabara P. J., Pethrick R. A., Dawson M. D. Hybrid GaN/organic microstructured light-emitting devices via ink-jet printing // *Opt. Express.* 2009. Vol. 17. № 19. P. 16436–16443.
84. Scanlan K., Kanibolotsky A. L., Breig B. Tetrathiafulvalene-oligofluorene star-shaped systems: new semiconductor materials for fluorescent moisture indicators // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7. № 22. P. 6582–6591.
85. Winter A., Egbe D. A. M., Schubert U. S. Rigid  $\pi$ -conjugated mono-, bis-, and tris-(2,2':6',2''-terpyridines) // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. № 12. P. 2345–2348.
86. Lai W.-Y., Xia R., He Q.-Y., Levermore P. A., Huang W., Bradley D. D. C. Enhanced solid-state luminescence and low-threshold lasing from starburst macromolecular materials // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 355–360.
87. Chen Q.-Q., Liu F., Ma Z., Peng B., Wie W., Huang W. Synthesis and optical properties of ethynylene-linked starburst oligofluorene based on hexahexyltruxene // *Synlett.* 2007. № 20. P. 3145–3148.
88. Yuan S.-C., Sun Q., Lei T., Du B., Li Y.-F., Pei J. Star-shaped oligo(fluorene ethynylene)-functionalized truxene derivatives: synthesis, characterization, and their size effects // *Tetrahedron.* 2009. Vol. 65. № 21. P. 4165–4172.

89. Lai W.-Y., He Q.-Y., Zhu R., Chen Q.-Q., Huang W. Kinked star-shaped fluorene/triazatruxene co-oligomer hybrids with enhanced functional properties for high-performance, solution-processed, blue organic light-emitting diodes // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. № 2. P. 265–276.
90. Lai W.-Y., Zhu R., Fan Q.-L., Hou L.-T., Cao Y., Huang W. Monodisperse six-armed triazatruxenes: microwave-enhanced synthesis and highly efficient pure-deep-blue electroluminescence // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. № 11. P. 3707–3709.
91. List E. J. W., Guentner R., de Freitas P. S., Scherf U. The Effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. № 5. P. 374–378.
92. Gong X., Iyer P. K., Moses D., Bazan G. C., Heeger A. J., Xiao S. S. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: elimination of fluorenone defects // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13. № 4. P. 325–329.
93. Romaner L., Pogantsch A., de Freitas P. S., Scherf U., Gaal M., Zojer E., List E. J. W. The origin of green emission in polyfluorene-based conjugated polymers: on-chain defect fluorescence // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13. № 8. P. 597–601.
94. Sims M., Bradley D. D. C., Ariu M., Koeberg M., Asimakis A., Grell M., Lidzey D. G. Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidized poly(9,9-dioctylfluorene): the essential role of inter-chain/inter-segment interactions // *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14. № 8. P. 765–781.
95. Levermore P. A., Xia R., Lai W., Wang X. H., Huang W., Bradley D. D. C. Deep-blue light emitting triazatruxene core/oligo-fluorene branch dendrimers for electroluminescence and optical gain applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. № 7. P. 1896–1901.
96. Pei J., Wang J. L., Cao X. Y., Zhou X. H., Zhang W. B. Star-shaped polycyclic aromatics based on oligothiophene-functionalized truxene: synthesis, properties, and facile emissive wavelength tuning // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. № 33. P. 9944–9945.
97. Wang J.-L., Duan X.-F., Jiang B., Gan L.-B., Pei J., He C., Li Y.-F. Nanosized rigid  $\pi$ -conjugated molecular heterojunctions with multi[60]fullerenes: facile synthesis and photophysical properties // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71. № 12. P. 4400–4410.
98. Sun Y. M., Xiao K., Liu Y. Q., Wang J. L., Pei J., Yu G., Zhu D. B. Oligothiophene-functionalized truxene: star-shaped compounds for organic field-effect transistors // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15. № 5. P. 818–822.
99. Wang J.-L., Luo J., Liu L.-H., Zhou Q.-F., Ma Y., Pei J. Nanosized gradient  $\pi$ -conjugated thienylethynylene dendrimers for light harvesting: synthesis and properties // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. № 11. P. 2281–2284.

100. Nicolas Y., Blanchard P., Levillain E., Allain M., Mercier N., Roncali J. Planarized star-shaped oligothiophenes with enhanced  $\pi$ -electron delocalization // *Org. Lett.* 2004. Vol. 6. № 2. P. 273–276.
101. Narita T., Takase M., Nishinaga T., Iyoda M., Kamada K., Ohta K. Star-shaped oligothiophenes with unique photophysical properties and nanostructured polymorphs // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. № 40. P. 12108–12113.
102. De Bettignies R., Nicolas Y., Blanchard P., Levillain E., Nunzi J.-M., Roncali J. Planarized star-shaped oligothiophenes as a new class of organic semiconductors for heterojunction solar cells // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. № 22. P. 1939–1943.
103. Bilge A., Zen A., Forster M., Li H., Galbrecht F., Nehls B. S., Farrell T., Neher D., Scherf U. Swivel-cruciform oligothiophene dimers // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. № 31. P. 3177–3182.
104. Sun X., Zhou Y., Wu W., Liu Y., Tian W., Yu G., Qiu W., Chen S., Zhu D. X-shaped oligothiophenes as a new class of electron donors for bulk-heterojunction solar cells // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. № 15. P. 7702–7707.
105. Zen A., Bilge A., Galbrecht F., Alle R., Meerholz K., Grenzer J., Neher D., Scherf U., Farrell T. Well-defined chiral spiro iridium/phosphine-oxazoline cationic complexes for highly enantioselective hydrogenation of imines at ambient pressure // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. № 39. P. 3914–3915.
106. Inoue S., Nishiguchi S., Murakami S., Aso Y., Otsubo T., Vill V., Mori A., Ujiie S. Hexakis(terthiophenylthio)benzene as a new class liquid crystalline molecule // *J. Chem. Res. (S)*. 1999. № 10. P. 596–597.
107. Ponomarenko S. A., Tatarinova E. A., Muzaфарov A. M., Kirchmeyer S., Brassat L., Mourran A., Moeller M., Setayesh S., de Leeuw D. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: flexible aliphatic spacers approach // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. № 17. P. 4101–4108.
108. Vollmer M. S., Würthner F., Effenberger F., Emele P., Meyer D. U., Stümpfig T., Port H., Wolf H. C. Anthrylloligothiienylporphyrins: energy transfer and light-harvesting systems // *Chem. Eur. J.* 1998. Vol. 4. № 2. P. 260–269.
109. Kodis G., Terazono Y., Liddell P. A., Andreasson J., Garg V., Hambourger M., Moore T. A., Moore A L., Gust D. Energy and photoinduced electron transfer in a wheel-shaped artificial photosynthetic antenna-reaction center complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. № 6. P. 1818–1827.

110. Leriche P., Piron F., Ripaud E., Frere P., Allain M., Roncali J. Star-shaped triazine-thiophene conjugated systems // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. № 40. P. 5673–5676.
111. Акопова О. Б., Ковалёва М. И., Молекулярный дизайн и синтез звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14. № 2. С. 21–57.
112. Girotto E., Eccher J., Vieira A. A., Bechtold I. H., Gallardo H. Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. № 20. P. 3355–3360.
113. Frizon T. E., Dal-Bó A. G., Lopez G., da Silva Paula M. M., da Silva L. Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole // *Liquid Crystals.* 2014. Vol. 41. № 8. P. 1162–1172.
114. Prabhu D. D., Kumar N. S. S., Sivadas A. P., Varghese S., Das S. Trigonal 1,3,4-oxadiazole-based blue emitting liquid crystals and gels // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 116. № 43. P. 13071–13080.
115. Pathak S. K., Gupta R. K., Nath S., Rao D. S. S., Prasad S. K., Achalkumar A. S. Columnar self-assembly of star-shaped luminescent oxadiazole and thiadiazole derivatives // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. № 12. P. 2940–2952.
116. Kotwica K., Kostyuchenko A. S., Data P., Marszalek T., Skorka L., Jaroch T., Kacka S., Zagorska M., Nowakowski R., Monkman A. P., Fisyuk A. S., Pisula W., Pron A. Star - shaped conjugated molecules with oxa - or thiadiazole bithiophene side arms // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. № 33. P. 11795–11806.
117. Pathak S. K., Pradhan B., Gupta R. K., Gupta M., Pal S. K., Achalkumar A. S. Aromatic  $\pi$ - $\pi$  driven supergelation, aggregation induced emission and columnar self-assembly of star-shaped 1,2,4-oxadiazole derivatives // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4. № 27. P. 6546–6561.
118. Nath S., Pathak S. K., De J., Pal S. K., Achalkumar A. S. Star-shaped  $\pi$ -gelators based on oxadiazole and thiadiazoles: a structure–property correlation // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2017. Vol. 2. № 4. P. 478–489.
119. Nath S., Pathak S. K., De J., Pal S. K., Achalkumar A. S. Correction: Star-shaped  $\pi$ -gelators based on oxadiazole and thiadiazoles: a structure–property correlation // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2019. Vol. 4. № 4. P. 984–985.
120. Lin K.-T., Lai C. K. Phase crossover in columnar tris-(1,3,4-oxadiazoles) with pendant quinoxalines // *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72. № 47. P. 7579–7588.
121. Yelamagga C. V., Achalkumar A. S., Rao D. S. S., Prasad S. K. Luminescent, liquid crystalline tris(N-salicylideneaniline)s: synthesis and characterization // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. № 8. P. 3168–3171.

122. Roy B., De N., Majumdar K. C. Advances in metal-free heterocycle-based columnar liquid crystals // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. № 46. P. 14560–14588.
123. Varghese S., Kumar N. S. S., Krishna A., Rao D. S. S., Prasad S. K., Das S. Formation of highly luminescent supramolecular architectures possessing columnar order from octupolar oxadiazole derivatives: hierarchical self-assembly from nanospheres to fibrous gels // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. № 13. P. 2064–2073.
124. Wöhrle T., Wurzbach I., Kirres J., Kostidou A., Kapernaum N., Litterscheidt J., Haenle J. C., Staffeld P., Baro A., Giesselmann F., Laschat S. Discotic liquid crystals // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. № 3. P. 1139–1241.
125. Babu S. S., Praveen V. K., Ajayaghosh A. Functional  $\pi$ -gelators and their applications // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. № 4. P. 1973–2129.
126. Huisgen R., Sturm H. J., Seidel M. Ring opening of azoles. V. Tetrazoles and electrophilic reagents // *Chem. Ber.* 1961. Vol. 94. P. 1555–1562.
127. Westphal E., Bechtold I. H., Gallardo H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photoisomerizable discotic liquid crystals // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43. № 3. P. 1319–1328.
128. Бумбина Н. В., Акопова О. Б., Жарникова Н. В., Смирнова А. И. Сравнительный анализ данных прогноза и синтеза звездообразных азо-производных диизо- и дифталевых кислот // Материалы Национальной научно-практ конф. «Российский университет в неустойчивом мире: глобальные вызовы и национальные ответы» Иваново: Изд. ИВГУ, 5-8 февраля 2019 г. Ч. 2. С. 17–23.
129. Бумбина Н. В., Акопова О. Б., Смирнова А. И., Жарникова Н. В., Усольцева Н. В. Прогноз, синтез и мезоморфизм производных азобензолтетракарбоновой кислоты с фрагментами оксадиазола // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете – 2020 [Электронный ресурс]: тезисы докладов научных конференций Международного научно-практического фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых, Иваново, 15-29 апреля 2020 г. – Электрон. дан. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2020. ISBN 978-5-7807-1343-2. С. 117.
130. Акопова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола. I. Влияние вариации молекулярной структуры производных азодифталевых кислот на проявление мезоморфизма по данным прогноза // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19. № 3. С. 8391.
131. Акопова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Моделирование звездообразных производных тристриа-

золотриазина и прогноз их колончатого мезоморфизма. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2019. Т. 19. № 1. С. 33–41.

132. Аكوпова О. Б., Смирнова А. И., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Усольцева Н. В. Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола. III. Информативность разработанных для звездообразных соединений молекулярных параметров при прогнозе колончатого мезоморфизма у поликатенарных молекул // Жидк. крист. и их практич. использ. 2020. Т. 20. № 2. С. 45–54.

## Оглавление

Предисловие.....	3
Глава 1. Перовскитные солнечные батареи: текущий статус исследований и перспективы (А. Ф. Акбулатов, Л. А. Фролова, П. А. Трошин).....	5
Введение.....	5
1. Открытие гибридных органо-неорганических комплексных галогенидов с перовскитной структурой...	6
2. Основные характеристики солнечных батарей.....	8
3. Основные архитектуры перовскитных солнечных батарей .....	9
3.1. Электролитные перовскитные солнечные батареи...	9
3.2. Классические перовскитные солнечные батареи с мезопористой структурой.....	10
3.2.1. Методы формирования фотоактивного перовскитного слоя.....	11
3.2.2. Вариация химического состава перовскитных фотоактивных материалов.....	14
3.2.3. Зарядово-транспортные материалы вперовскитных солнечных батареях с мезопористой структурой.....	14
3.3. Классические перовскитные солнечные батареи планарной конфигурации.....	21
3.4. Инвертированные перовскитные солнечные батареи.....	24
4. Проблема стабильности перовскитных солнечных батарей.....	30
4.1. Внешние факторы, способствующие деградации перовскитных материалов.....	31
4.1.1. Гидролиз комплексных галогенидов свинца.....	31
4.1.2. Влияние кислорода воздуха на стабильность комплексных галогенидов свинца.....	33
4.1.3. Влияние активных примесей на стабильность перовскитных солнечных батарей.....	35
4.1.4. Инкапсуляция как эффективный метод защиты фотоактивного слоя солнечных батарей от воздействия внешних факторов.....	39
4.2. Внутренние факторы, ограничивающие стабильность перовскитных солнечных батарей.....	41

4.2.1. Электрическое поле. Механизм электрохимической деградации и основные продукты разложения перовскитных материалов.....	41
4.2.2. Нагрев. Механизм и основные продукты термической деградации перовскитных материалов.....	44
4.2.3. Солнечный свет. Механизм и основные продукты фотохимической деградации перовскитных материалов.	48
5. Подходы, используемые для повышения электрохимической, термической и фотохимической стабильности перовскитных солнечных батарей.....	50
5.1. Оптимизация химического состава и кристаллической структуры перовскитных пленок.....	50
5.2. Введение модифицирующих добавок в перовскитный слой.....	54
5.3. Оптимизация архитектуры перовскитных солнечных батарей.....	57
5.3.1. Разработка зарядово-транспортных материалов с улучшенными изоляционными характеристиками.....	59
5.3.2. Разработка инертных электродных материалов.....	64
Заключение.....	65
Список литературы.....	66
<b>Глава 2. Металлорганические каркасные полимеры как перспективные электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов (О. В. Ярмоленко, К. Г. Хатмуллина).....</b>	<b>88</b>
1. Номенклатура MOF.....	93
2. Дизайн MOF для металл-ионных аккумуляторов.....	95
2.1. Дизайн исходных MOF .....	95
2.1.1. Дизайн металлических центров исходных MOF....	96
2.1.2. Дизайн органических лигандов исходных MOF....	97
2.1.3. Примеры электродов на основе исходных MOF....	97
2.2. Дизайн композитов MOF.....	100
2.3. Дизайн производных MOF.....	102
3. Наноструктурирование материалов на основе MOF...	103
4. Выводы и дальнейшая перспектива.....	105
Список литературы.....	106
<b>Глава 3. Фотопереключатели и логические вентили на основе гибридных органо-неорганических наносистем (М. Ф. Будыка).....</b>	<b>111</b>
Заключение.....	127
Список литературы.....	128



<b>Глава 4. Свойства углеродного материала с площадью поверхности по БЭТ более 3000 м<sup>2</sup>/г (Ю. М. Шульга, Е. Н. Кабачков, Н. Ю. Шульга, Ю. М. Вольфович)</b>	131
<i>Введение</i>	131
1. Исследуемый материал	133
2. Используемое оборудование	133
3. Метод эталонной контактной порометрии	135
4. Электрохимические методы	135
5. Результаты	137
5.1. Элементный анализ	137
5.2. Метод БЭТ (удельная поверхность, суммарный объем пор)	137
5.3. Метод МЭКП	138
5.4. СЭМ	140
5.5. ПЭМ	141
5.6. Рентгенограммы	142
5.7. Спектры КР	143
5.8. РФЭС	146
5.9. СПЭЭ	148
6. Электрохимические исследования	151
6.1. ЦВФ кривые	151
6.2. Измерения импеданса	153
6.3. Кулонометрические измерения (метод гальваностатического разряда)	154
<i>Заключение</i>	157
<i>Список литературы</i>	159
<b>Глава 5. Химический дизайн и функциональные свойства магнитных пинцетов на основе FeCoB-DyPr микропроводов для детектирования и микроманипулирования магнитными частицами и магнитомеченными клетками (О. В. Коплак)</b>	166
<i>Введение</i>	166
1. Микроманипулирование живыми объектами с помощью ферромагнитных наночастиц	169
2. Морфометрия магнитомеченных биологических клеток	181
3. Позиционирование магнитомеченных клеток с помощью магнитных пинцетов	186
4. Функциональные свойства FeCoB-DyPr микропроводов	192

5. Химический дизайн магнитных пинцетов на основе PrDyFeCoB и определение силы притяжения.....	201
6. Манипулирование магнитными частицами и биологическими объектами с помощью магнитных пинцетов.....	206
<i>Заключение</i> .....	210
<i>Список литературы</i> .....	211
<b>Глава 6. Модельные пластичные смазочные системы с углеродными наноструктурами (Н. В. Усольцева, А. И. Смирнова, М. А. Шилов, А. А. Бурков, А. С. Парфенов, Е. В. Березина, Д. Н. Столбов, Р. В. Азиев, С. В. Савилов, Н. Н. Рожкова).....</b>	
<i>Введение</i> .....	216
1. Трибологические характеристики композиций, содержащих дисперсии известных УНС с базовой основой «вазелин медицинский».....	219
1.1. Трибологические испытания.....	220
1.2. Анализ спектров СВЧ $Mn^{+2}$ как показателей взаимодействия шунгитового углерода с поверхностью металла.....	225
1.3. Моделирование деформационных процессов углеродных нанотрубок.....	227
2. Реологические исследования.....	229
2.1. Влияние различных типов и концентраций УНС в качестве присадок к VM на напряжение сдвига в условиях сдвигового теста.....	230
2.2. Гистерезис систем.....	233
3. Трибологические исследования пластичных смазочных материалов с функционализированными малослойными графенами.....	237
<i>Выводы</i> .....	244
<i>Список литературы</i> .....	246
<b>Глава 7. Плавающие слои соединений с дискотической и каламитной формой молекул на различных субфазах (Е. Г. Глуховской, А. И. Смирнова, В. Н. Миронюк, Н. Н. Беглецова, А. Ж. К. Аль Алвани, А. В. Ежов, В. А. Кулёв, Н. И. Гиричева, Н. В. Усольцева).....</b>	
<i>Введение</i> .....	249
1. Экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфирина $A_3B$ -типа	252

1.1. Экспериментальные спектры поглощения.....	256
1.2. Геометрическое строение и граничные орбитали смешанно-замещенных порфиринов А <sub>3</sub> В-типа.....	257
1.3. Анализ экспериментальных и рассчитанных электронных спектров поглощения.....	264
2. Формирование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра на основе наночастиц меди: влияние температуры и концентрации.....	271
2.1. Формирование плавающих слоев Гиббса и Ленгмюра.....	274
3. Особенности формирования ленгмюровских монослоев производными порфирина на поверхности водных растворов наночастиц меди.....	281
4. Влияние состава и температуры субфазы на формирование и поверхностный потенциал плавающих монослоев мезогенного цианобифенила 8СВ.....	289
<i>Заключение</i> .....	295
<i>Список литературы</i> .....	296
<b>Глава 8. Органические люминесцентные наноматериалы гетероциклической природы и колончатый мезоморфизм (О. Б. Аكوпова, Н. В. Жарникова, А. И. Смирнова, Н. В. Бумбина, Н. В. Усольцева).....</b>	
<i>Введение</i> .....	307
1. Звездообразные люминесцентные гетероциклические соединения с возможным проявлением мезоморфизма...	313
1.1. Звездообразные гетероциклические сопряженные структуры.....	313
1.2. Звездообразные окса- и тиadiaзолы с центральным бензольным ядром и колончатым мезоморфизмом.....	330
<i>Заключение</i> .....	348
<i>Список литературы</i> .....	349

*Научное издание*

**ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ**

*Под редакцией члена-корреспондента РАН В. Ф. Разумова,  
доктора химических наук, профессора М. В. Клюева*

Директор издательства *Л. В. Михеева*  
Технический редактор *И. С. Сибирева*  
Компьютерная верстка *Н. А. Магдалиновой*

*Издается в авторской редакции*

Подписано в печать 27.07.2021 г.  
Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага писчая. Печать плоская.  
Усл. печ. л. 21,4. Уч.-изд. л. 13,5. Тираж 500 экз. Заказ 13.  
Издательство «Ивановский государственный университет»  
153025 Иваново, ул. Ермака, 39  
(4932)93-43-41. E-mail: [publisher@ivanovo.ac.ru](mailto:publisher@ivanovo.ac.ru)  
ООО «Принткарт»  
153045 Иваново, м. Афанасово, ул. Новосельская, 5