

## 2.3. ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

УДК 544, 54-1

DOI/10.48612/spbrc/ztkm-37un-pp53

**Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН:  
международный год стекла**

***Т.В. Антропова, Р.С. Бубнова, О.Ю. Голубева, А.Г. Иванова, Т.А. Кочина,  
И.Ю. Кручинина, Т.П. Масленникова, В.Л. Столярова, Г.А. Сычёва,  
О.А. Шилова***

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук  
199034, Санкт-Петербург, Набережная Макарова, дом 2

В настоящей статье представлены основные результаты ИХС РАН в области исследования: строения и свойств стеклообразного состояния вещества; пористых стекол и композиционных материалов на их основе; многокомпонентных систем на основе оксидов Hf, Zr и редкоземельных элементов при температурах до 3 000 К; матриц для красноизлучающих люминофоров, разработанных на основе боратов; протонных ионных жидкостей на основе биологически активных солей бис(2-гидроксиэтил)аммония и трис(2-гидроксипропил)аммония для радиомечения биомолекул изотопом 68-галлия; фотокаталитически активных наночастиц оксидов титана и композитов на их основе, перспективных для сельского хозяйства. Проведены исследования нанокompозитных материалов с ионной проводимостью для энергетики и силикатных сорбентов медицинского назначения. Разработаны новые материалы для альтернативной энергетики.



Институт химии силикатов, являясь признанным международной общественностью научной организацией, продолжает традиции исследований стеклообразного состояния вещества, заложенные академиками И.В. Гребенщиковым, М.М. Шульцем.

Поскольку Организация Объединенных Наций объявила 2022 год международным годом стекла, ИХС РАН совместно с СПбНЦ РАН организовали в

День российской науки 8 февраля 2022 г. открытие года стекла для научной общественности Санкт-Петербурга. На базе ИХС РАН после продолжительного перерыва был восстановлен научный семинар «Физическая химия стекла и стеклообразующих расплавов» под эгидой РХО им. Д.И. Менделеева.

В настоящее время в ИХС РАН ведутся научные исследования по широкому спектру направлений фундаментальной и прикладной науки в области химического материаловедения. Ниже приведены результаты научных исследований работ в 2021-2022 годов.

### **Исследование влияния скорости изменения температуры на стеклование различных по составу стекол**

В лаборатории строения и свойств стекла под руководством к.х.н. Сычевой Г.А. были получены новые данные при изучении влияния скорости изменения температуры на температуру стеклования ( $T_g$ ) и ширину интервала стеклования ( $\delta T_g$ ) на различных по фазовому составу стеклах [1-3]. Эксперименты показывают, что  $T_g$  увеличивается, а  $\delta T_g$  уменьшается с увеличением начальной плотности стекла. Рассматривая время структурной релаксации как функцию температуры и плотности, была разработана теоретическая модель, которая успешно описывает как изменения плотности стекла при отжиге, так и изменения температуры стеклования и ширины интервала стеклования при последующем нагревании (сплошные линии на рисунке). Полученные результаты важны для понимания отжига стекла и его влияния на расстекловывание при последующем нагревании – двух явлений, имеющих фундаментальное значение как для глубокого понимания природы стеклообразного состояния, так и для технологии стекла при получении новых стеклокристаллических материалов.

### **Новые разработки в области получения силикатных пористых стекол и композиционных материалов на их основе**

В лаборатории физической химии стекла, возглавляемой д.х.н. Антроповой Т.В., были проведены исследования, направленные на получение новых знаний о процессах фазового разделения в стеклообразующей системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , легированной оксидами никеля или железа, и химической устойчивости двухфазных стекол (ДФС). Разработаны способы получения новых пористых стекол (ПС) и создания новых функциональных композиционных материалов (КМ) на основе ПС-матриц. Выявлена структурная реорганизация никельсодержащих ДФС, как результат конкуренции между оксидами никеля и  $\text{VO}_4$  за компенсацию заряда щелочным катионом. Показано, что в ДФС формируются кристаллические соединения со структурой шпинели вследствие образования

нестехиометрических соединений  $Ni_xO_y$  (кластеры наночастиц). Обнаружен антиферромагнитный отклик NiO в ДФС, обогащенных  $B_2O_3$ , а также в полученных из них ПС в отличие от стекол, обогащенных  $SiO_2$ , которые проявляют свойства парамагнетиков [4]. Сформулирован физико-химический критерий получения магнетитсодержащих ПС путём селективного химического травления железосодержащих ДФС [5, 6], согласно которому, помимо двухкаркасной ликвационной структуры и кристаллизации магнетита, в исходном стекле должно быть  $\geq 65$  мол. %  $SiO_2$  и  $\geq 6$  мол. %  $Fe_2O_3$ . При этом молярное соотношение  $R = [Na_2O]/[B_2O_3] < 0,5$ , а ионы трехвалентного железа, не входящие в магнетит, должны иметь октаэдрическую координацию по кислороду. С учетом этого предложен способ изготовления магнитных ПС, перспективных для микроэлектроники и мембранных технологий, позволивший уменьшить на 70 % энергозатраты на их получение.

## **Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов**

Впервые в лаборатории высокотемпературной химии гетерогенных процессов, возглавляемой академиком В.Л. Столяровой, на основе комплексного физико-химического изучения многокомпонентных систем на основе оксидов гафния, циркония и редкоземельных элементов при температурах до 3 000 К с использованием разработанной единой концепции испарения и прогнозирования термодинамических свойств оксидных систем выявлены образцы керамики с наименьшей летучестью, рекомендованные для дальнейшей разработки материалов с заданными физико-химическими свойствами, в частности, высокотемпературных защитных покрытий [7]. Впервые рассмотрена возможность применения полуэмпирических методов Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона, а также обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) для расчёта термодинамических свойств трехкомпонентных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов в концентрационных областях, представляющих интерес для разработки керамики высшей огнеупорности. Показано, что экспериментальные данные, впервые полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, об активностях оксидов лантаноидов в исследованных образцах рассматриваемых систем хорошо коррелируют с результатами, полученными на основе подхода ОРТАР по данным для соответствующих бинарных систем [8-10].

Корректность структурного и термодинамического описания изученных систем проиллюстрирована с привлечением результатов метода высокотемпературной масс-спектрометрии и обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [9, 10]. Подтверждена корреляция между найденными впервые значениями избыточной энергии Гиббса при температурах 2 373 и 2 500 К в системе  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  и

изменениями относительных чисел связей, образующихся с учетом второй координационной сферы, в конденсированной фазе рассматриваемой системы.

Впервые разработана люминесцентная стеклокерамика высокой прочности, стабильная при длительной эксплуатации до температур 1 273 К [11].

### **Кристаллохимический критерий выбора матрицы для люминофоров**

В лаборатории структурной химии оксидов под руководством д.х.н. Р.С. Бубновой проводится направленный поиск новых боратов – матриц для красно излучающих люминофоров. Люминесцентные свойства материалов зависят не только от природы и типа иона-активатора, но и от химического состава и кристаллической структуры матрицы.

На основании исследования заполнения независимых позиций ионами-активаторами в структуре матрицы и оптических свойств новых люминофоров, разработанных на основе новых боратов ( $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}$  [12];  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}$  [13];  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}$  [14];  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  [15];  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}:\text{Eu}$  [16]) установлено, что в случае если матрица люминофора содержит несколько систем кристаллографически неэквивалентных позиций (2-3), пригодных для иона-активатора, то заполнение этих позиций будет происходить последовательно, если позиции различаются по размеру полиэдров (объем, средняя длина связи, пр.). Предлагается кристаллохимический критерий поиска матрицы для люминофоров среди соединений, в которых содержится несколько позиций, различных по размеру [16]. Расстояние между центрами фотолюминесценции сохраняется подходящим для проявления излучательных переходов, если ионы-активаторы занимают наиболее подходящую по размерам позицию независимо от их количества в кристаллической структуре. Это влияет на концентрационное тушение. Как только ионы-активаторы начинают занимать менее подходящие по размеру позиции, расстояние между активными центрами будет сокращаться, что приводит к концентрационному тушению.

### **Органосиликатные покрытия**

Значительные успехи в исследованиях органо-неорганических покрытий различного функционального назначения достигнуты под руководством д.х.н. Шиловой О.А. В лаборатории кремнийорганических соединений и материалов под руководством д.х.н. Кочиной Т.А.

Разработаны защитные органо-силикатные покрытия, устойчивые при высоких (800 °С) и низких (-60 °С) температурах, с высокими механическими характеристиками, обладающие высокой коррозионной стойкостью и стойкостью к биодеструкции [17]. На основе системы  $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ , модифицированной

углеродсодержащими материалами, при температуре 1 000-1 300°C на воздухе получены композиты и покрытия. Модифицированные материалы могут быть использованы для защиты графита от окисления, а также для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия.

Открыты новые буферные агенты – протонные ионные жидкости на основе биологически активных солей бис(2-гидроксиэтил)аммония и трис(2-гидроксипропил)аммония для радиомечения биомолекул изотопом  $^{68}\text{Ga}$ -галлия. Проведен анализ конформации гидроксиалкиламмониевых катионов [18], термической стабильности и противомикробной активности. Синтез  $^{68}\text{Ga}$ -меченных радиофармпрепаратов в присутствии синтезированных буферов, как в высокотемпературных, так и в низкотемпературных условиях, продемонстрировал их эффективность над широко используемым цвиттер-ионным буферным агентом NEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота). Применение алканолламмониевых ионных жидкостей в клиническом производстве радиофармпрепаратов заслуживает более широкого изучения.

### **Золь-гель технология**

В Лаборатории неорганического синтеза получены фотокаталитически активные наночастицы оксидов титана и композиты на их основе, перспективные для использования в сельском хозяйстве в качестве реагентов, способствующих повышению роста растений, а также в качестве материалов, способных оказывать фунгицидное действие.

Показано, что водные суспензии на основе синтезированного высокопористого нанопорошка  $\text{TiO}_2$  с высокоразвитой поверхностью обладают слабоосновной реакцией, благодаря доминирующему процессу гидролиза с образованием бренстедовских основных групп ( $=\text{Ti}(\text{OH})_2$ ), что благоприятно для обработки семян и проростков растений. Водные суспензии нанопорошков  $\text{TiO}_2$  с концентрацией 0,3 г/л вне зависимости от их фазового состава оказывают положительное влияние на всхожесть семян белокачанной капусты сорта *Penca de Povoá* при предпосевной обработке семян [19]. При этом суспензия высокопористого плохо окристаллизованного синтезированного анатаза оказывает положительное влияние на рост проростков капусты в концентрации 0,3 г/л и проявляет более высокие фитопротекторные свойства в концентрации 3,0 г/л при выращивании семян капусты в грунте, зараженном заболеванием «Черная ножка», по сравнению с суспензией высокофотокаталитического  $\text{TiO}_2$  смешанного фазового состава в концентрации 0,3 г/л. Последнее может быть связано с угнетением роста растений в связи с выделением большего количества синглетного кислорода.

Модификация поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  (анатаза) кремнеземом способствует резкому увеличению генерации синглетного кислорода и, следовательно, повышению фотокаталитической активности под воздействием ультрафиолетового света [20]. Увеличение фотокаталитической активности обусловлено уменьшением размера частиц, двукратным увеличением удельной площади поверхности, а также изменением функционального состава поверхности (от кислотных центров Льюиса, соответствующих наличию на поверхности катионов  $\text{Ti}^{2+}$ , что характерно для исходных частиц  $\text{TiO}_2$ , до кислотных центров Бренстеда, характерных для медленно диссоциирующих гидроксильных групп – для композитных частиц  $\text{TiO}_2@SiO_2$ ). Эти эффекты усиливаются за счет развитой поверхности с высокой фрактальной размерностью, а также в результате увеличения значений дзета-потенциала наночастиц (до 30 мВ) и гидродинамического диаметра агрегатов вследствие увеличения толщины гидратной оболочки.

### **Физико-химическое конструирование новых материалов**

В Лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов под руководством член-корр. РАН В.В. Гусарова и к.х.н. Т.П. Масленниковой проводятся работы по изучению синтетической предыстории нанопластин  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , где  $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}$ , которая может существенным образом отразиться на распределении по размерам полученных из пластин наносвитков и их морфологии. При формировании поликристаллических нанопластин увеличивается доля «дефектных» наносвитков при синтезе из них гидросиликатов  $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ,  $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}$ . Морфологические особенности наносвитков сказываются на их термической устойчивости. Увеличение доли наносвитков с «дефектной» морфологией» понижает их термическую устойчивость на 5-15 °С [21, 22].

Получены образцы керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ , перспективных как в качестве иммобилизующих матриц так и в качестве тепловых барьеров роторов высокоскоростных турбогенераторов для альтернативной энергетики. Показано, что все они имеют высокую термическую стойкость (не ниже 1600 °С), высокую микротвердость по Виккерсу (до 30 Гпа) и низкую теплопроводность, особенно при низких концентрациях оксида алюминия [23, 24].

Исследуются материалы с высокой ионной проводимостью, а также сорбенты и керамические катализаторы нового поколения на основе двух тройных систем:  $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}'_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ;  $\text{Me}' = \text{Cr}, \text{Fe}$  и  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}'\text{O}-\text{TiO}_2$ , где  $\text{Me} = \text{Cs}, \text{K}$ ,  $\text{Me}' = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}$ . Изучена фотокаталитическая активность композиционных твердых электролитов, формирующихся в частных разрезах  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{BiFeO}_3$  системы  $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для образцов, полученных

пиролизом цитратно-нитратных композиций, наблюдалось увеличение фотокаталитической активности при уменьшении содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для полученных калиевых и цезиевых голландитов изучена электропроводность в среде воздуха и аргон-водородной смеси в интервале температур 200–800 °С. Она возрастает для всех изученных образцов в присутствии водорода, что позволяет их отнести к хеморезистивным материалам. Установлено, что калиевые голландиты, содержащие Mg и Ni, показывают чувствительность  $R_{\text{air}}/R_{\text{Ar}/5\%\text{H}_2} \approx 300-400$ , а цезиевые до  $R_{\text{air}}/R_{\text{Ar}/5\%\text{H}_2} \approx 600$ , (в смеси Ar/H<sub>2</sub> с содержанием H<sub>2</sub> – 5 об. %). Полученные материалы перспективны в качестве сенсорных материалов и электродов водородных топливных элементов [25].

### **Разработка силикатных сорбентов медицинского назначения**

В лаборатории химии силикатных сорбентов под руководством д.х.н. О.Ю. Голубевой разработан экономичный одностадийный способ получения нового класса неорганических материалов – алюмосиликатных наногубок со структурой каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [26]. Наногубки были получены в ходе гидротермальной обработки алюмосиликатных гелей в кислой среде (pH = 2,6) при 220°C без использования сшивающих органических агентов, таких как циклодекстрин, полимеры или др. Исследования сорбционных свойства полученных наногубок и их биологической активности показали, что по своим сорбционным характеристикам синтезированный наногубчатый алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и ряд известных промышленных сорбентов, а также не обладают токсичностью. Перспективность синтезированных наногубок для разработки на их основе очевидна как для новых эффективных сорбентов, так и для носителей лекарственных препаратов с pH-контролируемым выходом активного вещества. В ИХС РАН ранее были разработаны подходы к получению целой линейки пористых алюмосиликатов с различной морфологией – каркасных алюмосиликатов (цеолиты различных структур), слоистых силикатов различного химического состава, а также алюмосиликатов со сферической, нанотрубчатой и наногубчатой морфологиями. Исследования цитотоксичности и гемолитической активности синтетических образцов алюмосиликатов показали отсутствие у них токсичности, характерной для природных минералов, что свидетельствует о перспективности исследования возможности их использования в качестве медицинских сорбентов [27]. Исследования сорбционной способности алюмосиликатов различной морфологии по отношению к органическим красителям, ионам тяжелых металлов и ряду лекарственных препаратов показывают значительный потенциал синтетических алюмосиликатов для их использования в

качестве энтеро- и гемосорбентов [28], в том числе селективных, превосходящим по своим характеристикам активированные угли.

## **Материалы для альтернативной энергетики**

В лаборатории химических проблем энергетики под руководством д.т.н. И.Ю. Кручининой разработаны катионпроводящие гибридные мембраны «ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС» на основе сшитого фурфуролом (ФУР) поливинилового спирта (ПВС), модифицированного аминосульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС), пригодные для эксплуатации в водородно-воздушном твердополимерном топливном элементе (ВВ ТПТЭ) в расширенном температурном диапазоне от 20 до 180 °С. Максимум ионной проводимости разработанных мембран ( $1,5 \cdot 10^{-3}$ – $2,4 \cdot 10^{-2}$  См/см при 90–120 °С) сопоставим с максимумом ионной проводимостью коммерческой мембраны Нафион-115 ( $1,4 \cdot 10^{-2}$  См/см при 55 °С) [29]. Эксплуатация ВВ ТПТЭ с разработанными мембранами при более высоких температурах (> 80 °С) будет способствовать увеличению скорости электродных реакций и повышению его производительности, при этом габаритные размеры такого ТПТЭ могут стать меньше, габаритных размеров ТПТЭ, работающего в температурном диапазоне 40–60 °С.

Группой под руководством д.т.н. В.Н. Антипова предложены новые конструктивные решения электрогенерирующего оборудования, в том числе новый патентно-защищенный способ размещения криостата в магнитной системе сверхпроводникового синхронного генератора и патентно-защищенный вариант электрического генератора с поперечным магнитным потоком для ветроэнергетики.

Численным моделированием магнитного поля в поперечном сечении генератора мощностью 10 МВт при различных режимах подтверждены преимущества новой конструкции: уменьшается коэффициент рассеяния обмотки возбуждения, увеличивается магнитный поток воздушного зазора, что позволит сэкономить до 750–800 м сверхпроводника [30, 31].

Используя критерий максимума коэффициента мощности разработана оригинальная методика выбора основных размеров генераторов с поперечным потоком и параметров обмотки, что позволит снизить значение номинального тока и потери в меди и повысить КПД и вращающий момент машины.

Членом-корреспондентом РАН Л.И. Чубраевой предложена оригинальная конструкция энергетической установки, перспективной для применения в Арктическом регионе.

## Литература

1. Юрицын Н.С. Температурная зависимость плотности стабилизированного натриевооборотного стекла при температурах ниже температуры стеклования // Физика и химия стекла, 2020, том 46, № 4. С. 349–357.
2. Fokin V.M. *et.al.* Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses (author: Fokin V.M., Abyzov A.S., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P., E. D. Zanotto) // *Acta Materialia*, 2021, vol. 203, N. 116472. P. 1-13.
3. Yuritsyn N.S. *et.al.* Annealing effects on the glass transition: Experiment and theory (author: Yuritsyn N.S., Fokin V.M., Schmelzer J.W.P., Abyzov A.S., Rodrigues A.M.) // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, V. 204. P. 121669.
4. Cizman A. *Et.al.* Comprehensive studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide (author: A. Cizman, K. Idczak, M. Krupinski, M. Girsova, A. Zarzycki, E. Rysiakiewicz-Pasek, E. Zielony, P. Staniorowski, P. Wrzesinska, I. Perlikowski, E. Jach, L. Ermakova, T. Antropova) // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 558. P. 149891-1 – 149891-10.
5. Konon M. *et.al.* Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses (author: Konon M., Polyakova I., Stolyar S., Simonenko N., Simonenko T., Zolotov N., Semenova E., Antropova T.) // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104. P. 3149–3157.
6. Konon M. *et.al.* Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses (author: Konon M., Antropova T., Zolotov N., Simonenko T., Simonenko N., Brazovskaya E., Kreisberg V., Polyakova I.) // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. V. 584. P. 121519.
7. Stolyarova V.L. *et al.* The Potential of the Wilson Method in the Calculation of the Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures (author: Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A.) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Luxembourg: Springer, 2021, V. 66, N. 9. P. 1396-1404.
8. Stolyarova V.L. *et al.* High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements (author: Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A.) // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. Luxembourg: Springer, 2022, V. 56, N. 4. P. 600–608.
9. Kablov E.N. *et al.* High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> system (author: Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N.) // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* Chichester: Wiley-Blackwell, 2022, V. 36, N. 7. P. e9238.
10. Kablov E.N. *et al.* Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> system at high temperatures (author: Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I.,

Shugurov S.M.) // Rapid Commun. Mass Spectrom. Chichester: Wiley-Blackwell, 2022, V. 36, N. 13. P. e9306.

11. Патент РФ № 2781090 С1; МКИ G01J 1/58. Широкополосный селективный сенсор УФ излучения / Заявка от 02.12.2021; опубликован 05.10.2022.

12. *Kolesnikov I.E. et al.* Europium-activated phosphor  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ : influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties (author: Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K.) // Cer. Int. 2021, V. 47, N. 6. P. 8030–8034.

13. *Shablinskii A.P. et al.* Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties (author: Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K.) // Solid St. Sci. 2017, V. 70. P. 93–100.

14. Патент на изобретение 2722343 С1. Красноизлучающий термически стабильный фотолюминофор  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  для чипов светодиодов / Заявка № 2019141216 от 11.12.2019; опубликован 29.05.2020.

15. *Shablinskii A.P. et al.* Novel red-emitting color-tunable phosphors  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0-0.40$ ): Study of the crystal structure and luminescence (author: Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Ya.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K.) // JSSC. 2022, V. 307. P. 122837.

16. *Bubnova R.S. et al.* Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors  $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$  ( $x = 0.02-0.2$ ) (author: Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K.) // Cer. Int. 2022, V. 48, N. 11. P. 15966–15974.

17. *Баньковская И.Б. и др.* Высокотемпературные защитные стеклокерамические покрытия для неметаллических материалов (авторы: Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.). – Изд-во ВВМ. 2022. 118 с.

18. *Kondratenko Y. A. et al.* Synthesis, crystal structure and properties of tris(2-hydroxypropyl)ammonium based protic ionic liquids and protic molten salts (author: Kondratenko Y.A., Antuganov D.O., Kadnikova O.Yu., Zolotarev A.A., Ugolkov V.L., Nadporojskii M. A., Kochina T. A.) // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 324. P. 114717.

19. *Khamova T.V. et al.* The Structure and Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanopowders for Use in Agricultural Technologies (author: Khamova T.V., Kopitsa G.P., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S., Panova G.G., Udalova O.R., Zhuravleva A.S., Gorshkova Yi.E., Chelibanov V.P., Chelibanov I.V., Baranchikov A.E., Tsvigun N.V., Pipich V., Shilova O.A.) // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2021. V. 11. N. 4. P. 12285-12300.

20. *Shilova O.A. et al.* Surface and photocatalytic properties of sol-gel derived  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles (author: Shilova O.A., Kovalenko A.S.,

Nikolaev A.M., Mjakin S.V., Sinelnikov A.A., Chelibanov V.P., Gorshkova Yu.E., Tsvigun N.V., Ruzimuradov O.N., Kopitsa G.P.) // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2022.

21. *Масленникова Т.П. и др.* Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация (авторы: Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Котова М.Е., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.) // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1-11.

22. *Kotova M.E. et.al.* Formation, structure, composition in the dispersed state, and behavior of nanoparticles heated in the  $Mg(OH)_2-Ni(OH)_2$  system (author: Kotova M.E., Maslennikova T.P., Ugolkov V.L., Gusarov V.V.) // Nanosystems: Phys. Chem. Math., 2022, V. 13. N. 5. P. 514–524.

23. *Мезенцева Л.П. и др.* Керамические композитные матрицы на основе системы  $LaPO_4-ZrO_2$ : Получение и свойства (авторы: Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Акатов А.А., Коптелова Л.А.) // Физ. Хим. стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 44–51.

24. *Мезенцева Л.П. и др.* Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: Получение и свойства (авторы: Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кручинина И.Ю., Иванова П.И., Хамова Т.В., Любимцев А.С.) // Физ. Хим. стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 307-324.

25. *Ershov D.S. et.al.* Synthesis and Research of the Phase Formation of Solid Solutions of Bismuth Chromates in the Triple Systems  $MeO-Cr_2O_3-Bi_2O_3$  (author: Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinelshchikova O.Yu.) // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. N. 6. P. 683–690.

26. *Golubeva O. Yu. Et.al.* Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects (author: Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khamova T.V., Vladimirova El.V., Shamova O. V.) // Inorg. Chem. 2021, V. 60. № 22. P. 17008–17018.

27. *Golubeva O. Yu. Et.al.* Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group (author: Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y.) // Nanomaterials (Basel). 2022. V. 12. P. 2559.

28. *Golubeva O. Yu. Et.al.* Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluids (author: Golubeva O.Yu., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y., Vasilenko N.M.) // Chemengeneering. 2022. V. 6. N. 5. P. 78.

29. *Lezova O.S. et.al.* Study of the composition and structure of ion-conducting membranes based on polyvinyl alcohol by  $^1H$  NMR spectroscopy (author: Lezova O.S., Myasnikov D.V., Selivanov S.I., Shilova O.A., Ivanova A.G.) // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 47. Iss. 7. P. 4846-4853.

30. *Antipov V.N. et al.* Novel model of rotor design to increase the air gap flux of superconducting generator (author: Antipov V.N., Ivanova A.V., Grozov A.D.) // COMPEL. 2022, vol. 41, N. 4, pp. 1181-1194.

31. Патент РФ 2761864. Синхронный сверхпроводниковый ветрогенератор / Заявка от 06.04.2021; опубликован 13.12.2021. Бюллетень №35.